

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Ciências
ULisboa**

**Estudo de entalpias de sublimação em compostos
organometálicos**

Mariana Trindade de Donato

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professor Manuel Eduardo Ribeiro Minas da Piedade
Doutor Carlos Eduardo Sabino Bernardes

2017

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao professor Manuel Minas da Piedade e ao Doutor Carlos Bernardes por toda a ajuda e orientação ao longo deste ano, que me permitiram desenvolver as competências necessárias dentro do laboratório que, de outra forma, não seria possível. Aos meus colegas de laboratório Abhinav Joseph, Ricardo Simões, Rafael Bento, Miguel Rendas, Catarina António, Joana Alves e Pedro Melo e, em particular, à Cátia Lopes por todos os momentos divertidos que tivemos dentro e fora do laboratório.

Ao Laboratório de Cristalografia do IST-UL e à professora Fátima Piedade, pelas estruturas que me resolveu. Ao professor Hermínio Diogo pelas análises elementares e pelos estudos de HSM.

Aos Só Fixes Vanessa Morgado, Patrícia Gírio, Maria João Martins, Frederico Martins, Filipe Gaspar e Gonçalo Brás Gomes por todas as gargalhadas e momentos de descontração.

À minha família, aos meus pais e às minhas irmãs, pela oportunidade e por me apoiarem mesmo quando as coisas não corriam bem. Por me mostrarem que estão sempre disponíveis para me ajudar e que, com esforço e dedicação, tudo é possível.

Obrigada a todos por tornarem esta experiência melhor.

Resumo

A validação de potenciais intermoleculares (campos de força) capazes de modelar convenientemente interações entre moléculas é de extrema importância para a interpretação das propriedades macroscópicas de um sistema recorrendo a métodos teóricos, tais como simulações por Dinâmica Molecular. Na literatura podem ser encontradas diversas parametrizações adequadas utilizadas, por exemplo, em compostos orgânicos. No entanto, este tipo de dados é escasso para moléculas contendo metais de transição e, para além disso, de uma forma geral, os valores disponíveis não correspondem a determinações sistemáticas e consistentes.

Um dos procedimentos mais promissores para a validação de campos de força envolve a comparação de dados energéticos e volumétricos, como entalpias de sublimação e volumes de células unitárias de estruturas cristalinas, obtidos experimentalmente, com os previstos por modelos teóricos. Este tipo de parâmetros pode ser encontrado na literatura para, por exemplo, compostos organometálicos. No entanto, verifica-se que, de uma forma geral, a forma cristalina à qual se referem os valores de entalpias de sublimação experimentais é desconhecida, inviabilizando a sua utilização neste tipo de procedimentos. Neste contexto, o principal objetivo desta tese foi a determinação de entalpias de sublimação para compostos organometálicos com estrutura cristalina conhecida, para posterior utilização de referência no estabelecimento de potenciais intermoleculares para este tipo de substâncias.

Foram selecionados vários compostos contendo metais das três séries de transição: metiltrioxorénio (VII) ($\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$), decacarbonilo de di-rénio ($\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$), acetilacetato de ferro (III) ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$), acetilacetato de platina (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$), tetrametil heptanodionato de zinco (II) ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$), acetilacetato de zircónio (IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$), acetilacetato de níquel (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}$), acetilacetato de cobre (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cu}$), acetilacetato de háfnio (IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Hf}$), acetilacetato de cobalto (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Co}$) e metóxido de tântalo (V) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{Ta}$). A escolha destas substâncias foi realizada com base nos seguintes critérios: *i*) são substâncias acessíveis comercialmente; *ii*) a maioria pertence a famílias quimicamente semelhantes; *iii*) têm estruturas cristalinas conhecidas; *iv*) quando existem, os valores de entalpias de sublimação publicados não estão associadas a qualquer estrutura cristalina conhecida e, em muitos casos, apresentam discrepâncias consideráveis entre si.

De forma a cumprir o objetivo mencionado, as amostras foram purificadas por sublimação e, posteriormente, caracterizadas em termos de pureza química por análise elementar, espectroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT), ressonância magnética nuclear de protão (^1H -RMN) e de carbono (^{13}C -RMN) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Em termos de pureza de fase, foram realizados estudos de difração de raios-X de cristal único e de pós e calorimetria diferencial de varrimento. Os estudos de DSC permitiram verificar se ocorriam transições de fase sólido-sólido que era necessário ter em conta na determinação de entalpias de sublimação e na sua atribuição a uma fase cristalina específica. Após caracterização das amostras, foram determinadas as respetivas entalpias de sublimação padrão, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$, a uma dada temperatura por microcalorimetria Calvet. A correção dos valores de $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$ da temperatura de trabalho para 298,15 K foi efetuada com recurso às capacidades caloríficas determinadas por DSC e por métodos de termodinâmica estatística. A exatidão do procedimento usado para determinar as entalpias de sublimação foi verificada comparando os resultados obtidos para o ácido benzóico com valores existentes na literatura. Os valores de entalpia de sublimação para os compostos a 298,15 K foram: $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}) = 70,2 \pm 0,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2) = 97,4 \pm 0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}) = 140,3 \pm 3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}) = 123,6 \pm 0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$

$(\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}) = 117,9 \pm 0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verificou-se que as restantes substâncias se decompunham durante o processo de sublimação, inviabilizando a determinação. Este resultado sugere que as discrepâncias entre os valores de $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$ reportados na literatura para estes compostos podem ter origem em problemas de decomposição não reportados. Este facto reforça a ideia de que a escolha de entalpias de sublimação publicadas na validação e desenvolvimento de campos de força deve ser realizada com extremo cuidado.

Palavras-chave: microcalorimetria Calvet, entalpia de sublimação, difração de raios-X, organometálicos, acetilacetato.

Abstract

The validation of intermolecular potentials (force fields) capable of conveniently modeling interactions between molecules is of extreme importance on the interpretation of the macroscopic properties of a system using theoretical methods, such as Molecular Dynamics simulations. On the literature several parameterizations can be found for organic compounds. However, this type of data is scarce for molecules containing transition metals and, besides, generally speaking, most of them do not correspond to systematic and consistent determinations.

One of the most promising methods for the validation of force fields involves the comparison of energetic and volumetric data, such as the enthalpy of sublimation and unitary cell volumes of crystalline structures, experimentally obtained, with the ones predicted by theoretical models. This type of parameters can be found on the literature for, for example, organometallic compounds. However, it appears that, in a general way, the crystalline structure to which the experimental values of enthalpies of sublimation refer to is unknown, which makes it impossible to use them in this type of procedure. In this context, the main objective of this thesis was the determination of enthalpies of sublimation for organometallic compounds with a known crystalline structure, for later reference use in the establishment of intermolecular potentials for this type of compounds.

Several compounds containing metals from the three transition series were selected: methyltrioxorhenium (VII) ($\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$) decacarbonyl dirhenium ($\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$), iron (III) acetylacetonate ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$), platinum (II) acetylacetonate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$), zinc (II) tetramethyl heptanodionate ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$), zirconium (IV) acetylacetonate ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$), nickel (II) acetylacetonate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}$), copper (II) acetylacetonate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cu}$), hafnium (IV) acetylacetonate ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Hf}$), cobalt (II) acetylacetonate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Co}$) and tantalum (V) methoxide ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ta}$). The choice of these substances was based on the following criteria: *i*) they are commercially available substances; *ii*) most of them belong to chemically similar families; *iii*) they have known crystal structures; *iv*) they have several values of enthalpies of sublimation on the literature that, besides not being associated to known crystalline structures, in most cases, present considerable discrepancies among them.

In order to fulfil the mentioned objective, the samples were purified by sublimation and, then, characterized in terms of chemical purity by elemental analysis, diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT), proton and carbon nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$) and differential scanning calorimetry (DSC). In terms of phase purity, single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction and DSC studies were carried out. The DSC studies allowed to verify the existence of solid-solid phase transitions that needed to be taken into account on the determination of enthalpies of sublimation and in its assignment to a specific crystalline phase. After the samples were characterized, the respective enthalpies of sublimation, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$, were determined at a given temperature by Calvet microcalorimetry. The correction of the values of $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$ from the work temperature to 298.15 K was done with the heat capacities determined by DSC and by statistical thermodynamics methods. The accuracy of the procedure used to determine the enthalpy of sublimation was verified by comparing the obtained results for benzoic acid with values from the literature. The values of enthalpies of sublimation for the compounds at 298.15 K were: $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}) = 70.2 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2) = 97.4 \pm 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}) = 140.3 \pm 3.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}) = 123.6 \pm 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}) = 117.9 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. For the other studied substances we verified decomposition problems during the sublimation process, making the determination impossible. This result indicated that the discrepancies between the values of $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$ reported on the literature for these compounds can be caused by

decomposition problems, which were not reported. This fact enhances the idea that the choice of enthalpies of sublimation published for the validation and development of force fields must be done extremely carefully.

Keywords: Calvet microcalorimetry, enthalpy of sublimation, X-ray diffraction, organometallics, acetylacetonate.

Índice

Agradecimentos.....	II
Resumo.....	III
Abstract.....	V
Índice de figuras.....	VIII
Índice de tabelas.....	X
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	XII
1. Introdução.....	1
2. Material e métodos.....	3
2.1. Materiais.....	3
2.2. Métodos gerais.....	3
2.3. Microcalorimetria Calvet.....	5
2.4. Calorimetria diferencial de varrimento.....	8
2.4.1. Determinação das capacidades caloríficas no estado sólido.....	11
2.5. Detalhes computacionais.....	12
3. Resultados e Discussão.....	13
3.1. Testes com ácido benzóico.....	14
3.2. Estudos estruturais e energéticos dos compostos organometálicos.....	15
3.2.1. Metiltrioxorénio (VII).....	16
3.2.2. Decacarbonilo de di-rénio.....	20
3.2.3. Acetilacetonato de ferro (III).....	24
3.2.4. Acetilacetonato de platina (II).....	29
3.2.5. Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zinco (II).....	32
3.2.6. Estudos de decomposição.....	35
4. Conclusões.....	42
5. Bibliografia.....	43
Informação Suplementar.....	i
A) Temperaturas e entalpias de fusão e de transição de fase.....	i
B) Caracterização dos compostos.....	vii
C) Capacidades caloríficas.....	xi

Índice de figuras

- Figura 1.1.** Esquema dos compostos estudados ao longo deste trabalho.2
- Figura 2.1.** Esquema do microcalorímetro Calvet utilizado neste trabalho: microcalorímetro DAM Calvet (1), elemento calorimétrico (2), célula de medida (3), termopar (4), tubo de *Teflon* (5), cilindro de latão (6), resistência de fio de manganina (7), célula de vidro (8), conexão à linha de vácuo/azoto (9), forno (10), funil (11).6
- Figura 2.2.** Esquema ilustrativo das experiências que se obtêm no Calvet: I, experiência de branco; II, introdução de azoto no sistema; III, pico correspondente à introdução da amostra no calorímetro e subsequente aquecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura da sublimação; IV, sublimação do composto após evacuação do ar do sistema; V, calibração elétrica da célula calorimétrica.7
- Figura 2.3.** Imagem dos aparelhos de DSC utilizados ao longo deste trabalho: (a) DSC 7 da *Perkin-Elmer* e (b) DSC 204 FI *Phoenix* da *Netzsch*.9
- Figura 2.4.** (a) Esquema do calorímetro da *Perkin-Elmer* (adaptado da referência ³²): célula (1), forno da amostra (2), forno da referência (3), cadinho da amostra (4), cadinho da referência (5) e sensores de temperatura (6) e (b) imagem dos fornos no DSC 7.9
- Figura 2.5.** (a) Esquema do calorímetro da *Netzsch* (adaptado da referência ³²): forno em bloco (1), discos de suporte (2) e (3), cadinho da amostra (4), cadinho da referência (5) e sensor de fluxo de calor (6) e (b) imagem do forno em bloco.10
- Figura 2.6.** Representação esquemática das três experiências necessárias para determinar as capacidades caloríficas por DSC. Nesta figura, a curva a azul representa o branco, a curva a verde a experiência com a referência de safira e a curva a vermelho a com a amostra em estudo; a linha tracejada a preto representa o programa de temperaturas aplicado, que é o mesmo para o branco, a referência de safira e a amostra.11
- Figura 3.1.** Imagens de microscopia ótica dos cristais de $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ obtidos após as experiências de sublimação (duas ampliações).16
- Figura 3.2.** Sobreposição do difratograma obtido para o $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) a 296 K com o de cristal único (linha a azul) obtido a 167 K.17
- Figura 3.3.** Termograma do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ para $m = 3,1792$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.19
- Figura 3.4.** Sobreposição do difratograma obtido para o $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).21
- Figura 3.5.** Termograma do $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ para $m = 5,472$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.22
- Figura 3.6.** Imagens de microscopia com variação de temperatura (a) antes e (b) depois da transição de fase no $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ (100x).22
- Figura 3.7.** Comparação do espectro de DRIFT obtido para o $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$ após purificação com o do resíduo da sublimação.24

Figura 3.8. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{15}H_{21}O_6Fe$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).	25
Figura 3.9. Termograma do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ para $m = 1,489$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.	26
Figura 3.10. Ciclos de temperatura do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ para $m = 1,642$ mg. As curvas foram previamente normalizadas considerando a massa da amostra.	27
Figura 3.11. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{10}H_{14}O_4Pt$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados a 200 K (linha a azul).	29
Figura 3.12. Termograma do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ para $m = 3,556$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.	31
Figura 3.13. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{22}H_{38}O_4Zn$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).	32
Figura 3.14. Termograma do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ para $m = 4,602$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.	33
Figura 3.15. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).	37
Figura 3.16. Termograma do $C_{20}H_{28}O_8Zr$ para $m = 2,713$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.	38
Figura 3.17. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ após purificação e dos resíduos da sublimação.	38
Figura 3.18. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{10}H_{14}O_4Ni$ do frasco e do composto após purificação.	39

Índice de tabelas

- Tabela 2.1.** Listagem dos compostos estudados neste trabalho, com o respetivo número CAS, condições de purificação e pureza inicial e final (fração mássica).4
- Tabela 3.1.** Comparação das entalpias de sublimação dos compostos a 298,15 K obtidas neste trabalho com os valores previamente publicados na literatura. Nesta tabela encontram-se também discriminados os métodos utilizados para obter os valores da literatura.13
- Tabela 3.2.** Entalpia de sublimação mássica do ácido benzóico a 349,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.15
- Tabela 3.3.** Dados das estruturas cristalinas e dos parâmetros de refinamento do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por difracção de raios-X de cristal único a 167 K, 214 K e 296 K. A tabela só está completa para as temperaturas de 167 K e 214 K porque a 296 K deixou de se verificar difracção para o composto.17
- Tabela 3.4.** Indexação do padrão de difracção de raios-X de pós para a amostra de $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Cmc21$, $a = 7,560 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 10,397 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 5,097 \pm 0,008 \text{ \AA}$18
- Tabela 3.5.** Entalpia de sublimação mássica do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ a 298,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.19
- Tabela 3.6.** Indexação do padrão de difracção de raios-X de pós para a amostra de $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $I2/a$, $a = 14,618 \pm 0,058 \text{ \AA}$, $b = 7,092 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $c = 14,820 \pm 0,070 \text{ \AA}$ e $\beta = 105,800 \pm 0,495^\circ$21
- Tabela 3.7.** Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ a 333,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.23
- Tabela 3.8.** Indexação do padrão de difracção de raios-X de pós para a amostra de $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbca$, $a = 15,438 \pm 0,011 \text{ \AA}$, $b = 13,594 \pm 0,015 \text{ \AA}$ e $c = 16,569 \pm 0,011 \text{ \AA}$25
- Tabela 3.9.** Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$ a 388,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.28
- Tabela 3.10.** Indexação do padrão de difracção de raios-X de pós para a amostra de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura triclinica, grupo espacial P_1 , com $a = 5,731 \pm 0,037 \text{ \AA}$, $b = 7,048 \pm 0,049 \text{ \AA}$, $c = 7,964 \pm 0,037 \text{ \AA}$, $\alpha = 80,950 \pm 0,496^\circ$, $\beta = 70,190 \pm 0,386^\circ$ e $\gamma = 66,330 \pm 0,443^\circ$30
- Tabela 3.11.** Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ a 404,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.31
- Tabela 3.12.** Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$ a 378,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.34
- Tabela 3.13.** Comparação das entalpias de sublimação da literatura para os compostos estudados neste trabalho. Nesta tabela encontram-se também discriminados os métodos utilizados para obter os valores da literatura.35

Tabela 3.14. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{20}H_{28}O_8Zr$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $I2/c$, $a = 19,850 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 8,360 \pm 0,000 \text{ \AA}$, $c = 14,140 \pm 0,010 \text{ \AA}$ e $\beta = 102,830^\circ$**37**

Tabela 3.15. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{20}H_{28}O_8Hf$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $C2/c$, $a = 21,645 \pm 0,041 \text{ \AA}$, $b = 8,364 \pm 0,021 \text{ \AA}$, $c = 14,006 \pm 0,027 \text{ \AA}$ e $\beta = 116,560^\circ$**40**

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

$^1\text{H-RMN}$	Acrónimo português para Ressonância Magnética Nuclear de próton
$^1\text{C-RMN}$	Acrónimo português para Ressonância Magnética Nuclear de carbono
DRIFT	Acrónimo inglês para Refletância Difusa de Infravermelho com Transformada de Fourier
DSC	Acrónimo inglês para Calorimetria Diferencial de Varrimento
HSM	Acrónimo inglês para Microscopia com Variação de Temperatura
SCXRD	Acrónimo inglês para Difração de Raios-X de Cristal Único
TGA	Acrónimo inglês para Análise Termogravimétrica
XRPD	Acrónimo inglês para Difração de Raios-X de Pós
ε	Constante de calibração
λ	Comprimento de onda da radiação
δ	Acrónimo inglês para vibrações de <i>bending</i> no plano numa experiência de DRIFT
ν	Acrónimo inglês para vibrações de <i>stretching</i> numa experiência de DRIFT
$\tilde{\nu}$	Número de onda
$\Delta\Phi$	Variação do fluxo de calor numa experiência de DSC
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\circ}$	Entalpia de fusão molar padrão
$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^{\circ}$	Entalpia de sublimação molar padrão
$\Delta_{\text{sub}}h$	Entalpia de sublimação mássica ou específica
$\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m}}^{\circ}$	Entalpia de transição de fase molar padrão
A	Área da experiência de sublimação determinada por microcalorimetria Calvet
A_b	Área do branco numa experiência de microcalorimetria Calvet
A_c	Área da calibração numa experiência de microcalorimetria Calvet
$C_{p,m}^{\circ}$	Capacidade calorífica molar padrão a pressão constante
m	Massa da amostra
M	Massa molar do composto
T	Temperatura
T_{on}	Temperatura de início de fusão
T_{max}	Temperatura do máximo do pico de um dado evento térmico numa experiência de DSC
$h k l$	Índices de Miller
a	Vetor a da célula unitária
b	Vetor b da célula unitária
c	Vetor c da célula unitária
α	Ângulo formado pelos vetores b e c da célula unitária
β	Ângulo formado pelos vetores a e c da célula unitária
γ	Ângulo formado pelos vetores a e b da célula unitária
V	Volume da célula unitária
Z	Número de moléculas na célula unitária
Z'	Número de moléculas na unidade assimétrica da célula unitária do cristal

1. Introdução

A capacidade de prever propriedades macroscópicas de sistemas químicos tem sido um objetivo comum de cientistas e engenheiros, visto que reduz, por exemplo, o custo e o tempo de desenvolvimento de materiais. Um dos métodos mais promissores para atingir este objectivo envolve a realização de simulações de Dinâmica Molecular, que tanto permitem avaliar o comportamento de moléculas isoladas, como estudar sistemas complexos constituídos, por exemplo, por vários milhares de moléculas. Este tipo de simulações é baseado em potenciais intermoleculares (campos de força) capazes de modelar convenientemente as interações numa substância. Por esse motivo, é importante validar uma dada parametrização por comparação de previsões teóricas com dados experimentais. Na literatura podem ser encontradas várias parametrizações de potenciais intermoleculares para este tipo de estudos em compostos orgânicos. No entanto, verifica-se que não existem campos de força desenvolvidos de forma consistente para compostos contendo metais de transição, os quais podem ser extremamente importantes na modelação de proteínas (já que apresentam, muitas vezes, centros ativos com metais de transição), na previsão de entalpias de sublimação e vaporização, que são necessárias para o desenvolvimento de processos de deposição de metais por vaporização,¹⁻³ ou para racionalizar os mecanismos de reações catalíticas que envolvem a clivagem ou a formação de ligações metal-carbono e metal-hidrogénio.^{1,4} Como exemplo das potencialidades deste tipo de estudos, no caso de experiências de *docking* em proteínas, é possível estudar teoricamente a interação de um centro activo com um vasto conjunto de moléculas e verificar as que apresentam interações molécula-proteína mais favoráveis.^{5,6} Desta forma, é possível reduzir o número substâncias a serem estudadas experimentalmente em testes laboratoriais.

Para desenvolver e validar adequadamente potenciais intermoleculares, pode avaliar-se a capacidade de um conjunto de parâmetros em reproduzir a energia de coesão dos materiais - que pode ser obtida a partir da entalpia de sublimação ou de vaporização - e o arranjo espacial das moléculas - densidade ou estrutura cristalina. Desta forma, as entalpias de sublimação/vaporização são uma medida das forças intermoleculares,^{7,8} enquanto a densidade e a organização em fase condensada dão informação sobre a ocupação espacial dos átomos de cada molécula. Para estabelecer um campo de forças abrangendo metais de transição, podem ser utilizados resultados deste tipo, por exemplo, para compostos organometálicos. No entanto, apesar de existirem dados de entalpias de sublimação para compostos organometálicos na literatura,⁹⁻¹¹ estes apresentam limitações para que possam ser usados como padrões de validação. A principal razão está relacionada com o facto de a grande maioria das entalpias de sublimação publicadas não corresponderem a amostras caracterizadas do ponto de vista de pureza de fase. Neste sentido, é impossível relacionar os valores de energia de rede com uma estrutura cristalina bem definida.^{1,12} Isto levanta incertezas relacionadas com a possível existência de polimorfismo uma vez que diferentes formas cristalinas de um mesmo composto podem apresentar propriedades físicas, tais como temperatura e entalpia de fusão ou energia de rede, significativamente diferentes.¹³

De forma a colmatar a necessidade de dados relacionando energia de rede e estrutura para o desenvolvimento de campos de força para compostos contendo metais de transição, foi iniciado um projecto dentro do grupo da Energética Molecular (Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa), com o objectivo de estabelecer uma base de dados de referência para compostos organometálicos. Até ao momento foram já estudadas várias substâncias que contêm metais das três séries de transição: crómio, ferro, níquel¹² e manganês¹⁴ (primeira série); molibdénio e ruténio¹² (segunda série); e tungsténio¹² (terceira série de transição). Para alargar esta base de dados foram estudados, neste trabalho, os seguintes compostos (Figura 1.1): metiltrioxorénio (VII)

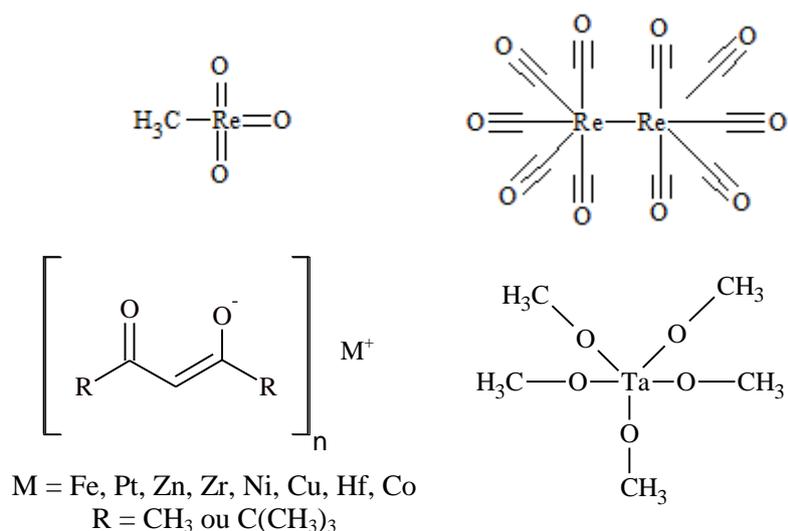


Figura 1.1. Esquema dos compostos estudados ao longo deste trabalho.

($\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$), decacarbonilo de di-rénio ($\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$), acetilacetonato de ferro (III) ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$), acetilacetonato de platina (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$), tetrametil heptanodionato de zinco (II) ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$), acetilacetonato de zircónio (IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$), acetilacetonato de níquel (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}$), acetilacetonato de cobre (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cu}$), acetilacetonato de háfnio (IV) ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Hf}$), acetilacetonato de cobalto (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Co}$) e metóxido de tântalo (V) ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ta}$). A escolha destas substâncias foi baseada no facto de *i*) conterem metais ainda não incluídos na base de dados, *ii*) estarem acessíveis comercialmente ou, *iii*) existirem valores de entalpias de sublimação na literatura discrepantes e/ou sem indicação da fase cristalina a que se referem.

Os estudos realizados envolveram as seguintes etapas: *i*) inicialmente, procedeu-se à purificação dos compostos; *ii*) os materiais obtidos foram seguidamente caracterizados de pontos de vista químico (por análise elementar, refletância difusa de infravermelho com transformada de Fourier, DRIFT, ressonância magnética nuclear de protão, ^1H -RMN, e de carbono, ^{13}C -RMN), e de fase (por difração de raios-X de pós e de cristal único); *iii*) recorrendo ao método de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), foi avaliada a existência de transições de fase sólido-sólido entre a temperatura ambiente e a temperatura de determinação das entalpias de sublimação; *iv*) seguidamente, foram determinadas as entalpias de sublimação; *v*) finalmente, para corrigir os valores de entalpia obtidos a uma dada temperatura para a temperatura de referência de 298,15 K, foi determinada a capacidade calorífica dos diferentes compostos em função da temperatura utilizando DSC.

Existem vários métodos que podem ser usados na determinação de entalpias de sublimação. Estes podem ser divididos em indiretos e diretos.¹⁵⁻¹⁷ Os primeiros baseiam-se na medição de pressões de vapor a diferentes temperaturas e na utilização da equação de Clausius-Clapeyron.⁷ Um exemplo deste tipo é o método de efusão de Knudsen, particularmente adequado ao estudo de sólidos.¹⁷ Os métodos diretos recorrem a calorímetros para determinar entalpias de sublimação a temperaturas fixas. A microcalorimetria Calvet, utilizada nesta tese, descrito em detalhe no Capítulo 2.3, cai dentro desta categoria. Comparando os dois tipos de procedimentos, verifica-se que a calorimetria Calvet necessita de quantidades de amostra muito menores (menos de 50 mg) do que o método de efusão de Knudsen (tipicamente entre 200 a 500 mg)¹⁸ e, para além disso, o primeiro é muito mais rápido e simples, sendo adequado para a medição de baixas quantidades de calor.

2. Material e métodos

Neste capítulo é apresentada a caracterização inicial dos materiais utilizados, posteriormente aprofundada no Capítulo 3, bem como uma descrição detalhada das técnicas experimentais e dos aparelhos que permitiram realizar as medidas calorimétricas.

2.1. Materiais

Os compostos estudados na presente tese estão listados na Tabela 2.1. Nesta tabela é indicado o fornecedor, o número atribuído pelo *Chemical Abstracts Service* (CAS), as condições de purificação por sublimação e as purezas inicial e final. Na tabela encontram-se também dados relativos ao ácido benzóico, que foi utilizado em testes no microcalorímetro Calvet. Em vários casos não é apresentada a pureza após purificação, uma vez que os compostos se decompunham durante o processo de sublimação dentro do calorímetro. Este problema é discutido em detalhe nos capítulos seguintes.

2.2. Métodos gerais

As análises elementares (C, H) dos compostos foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, utilizando o aparelho *Fisons Instruments EA1108*. As análises foram efetuadas em duplicado e os valores reportados corresponderam à média de duas determinações. As incertezas foram consideradas como o dobro do desvio médio.

Os resultados de ressonância magnética nuclear de protão ($^1\text{H-RMN}$) e de carbono ($^{13}\text{C-RMN}$) foram obtidos à temperatura ambiente num instrumento *Bruker Ultrashield 400 MHz*. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3 , Acrös Organics, 0,998% D) com 1% (v/v) de TMS.

As análises de difração de raios-X de cristal único (SCXRD) foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, CQE-IST-UL, pela professora Fátima Piedade. As experiências foram feitas a 167 K, 214 K e 296 K num difratómetro *Bruker AXS-KAPPA APEX II* com um detetor de área *D8 Quest*. Foi utilizada radiação de molibdénio ($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite. O gerador de raios-X estava regulado para 50 kV e 30 mA e a aquisição de dados foi efetuada usando o programa *APEX2*.¹⁹ Todos os dados foram corrigidos em termos de efeito Lorentziano, polarização e absorção usando os programas *Bruker SAINT*²⁰ e *Bruker SADABS*.²¹ As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com o programa *Bruker SHELXS-97*²² e refinadas por mínimos quadrados em F^2 com o programa *SHELXL-97*,²³ ambos incluídos no pacote *WINGX-Version 1.80.05*.²⁴ Todos os átomos, com exceção do hidrogénio, foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Os átomos de hidrogénio foram localizados num mapa de Fourier e os parâmetros das suas posições e deslocamentos isotrópicos, $U_{\text{iso}}(\text{H})$, refinados livremente. As representações gráficas foram realizadas com recurso ao programa *Mercury 3.9*.²⁵

Tabela 2.1. Listagem dos compostos estudados neste trabalho, com o respetivo número CAS, condições de purificação e pureza inicial e final (fração mássica).

Composto	CAS	Fornecedor	Pureza inicial ^a	Condições de purificação		Pureza final ^b
				Pressão/ Pa	Temperatura/ K	
Ácido benzóico (C ₇ H ₆ O ₂)	65-85-0	Chem-Lab	0,999			
Metiltrioxorénio (VII) (CH ₃ O ₃ Re)	70197-13-6	Acros Organics	0,98	1,33	318,15	1,01±0,00
Decacarbonilo de di-rénio (C ₁₀ O ₁₀ Re ₂)	14285-68-8	Sigma-Aldrich	0,98	1,33	333,15	1,01±0,08
Acetilacetonato de ferro (III) (C ₁₅ H ₂₁ O ₆ Fe)	14024-18-1	Sigma-Aldrich	0,999	-	-	-
Acetilacetonato de platina (II) (C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt)	15170-57-7	Alfa Aesar	0,97	1,33	403,15	0,99±0,26
Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zinco (II) (C ₂₂ H ₃₈ O ₄ Zn)	14363-14-5	Alfa Aesar	0,999	1,33	378,15	0,99±0,12
Acetilacetonato de zircónio (IV) (C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Zr)	17501-44-9	Sigma-Aldrich	0,97	1,33	398,15	1,01±0,08
Acetilacetonato de níquel (II) (C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ni)	3264-82-2	Alfa Aesar	0,95	1,33	373,15	-
Acetilacetonato de cobre (II) (C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Cu)	13395-16-9	Alfa Aesar	0,98	1,33	393,15	-
Acetilacetonato de háfnio (IV) (C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Hf)	17475-67-1	Alfa Aesar	0,97	1,33	378,15	-
Acetilacetonato de cobalto (II) (C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Co)	14024-48-7	Sigma Aldrich	0,97	1,33	373,15	-
Metóxido de tântalo (V) (C ₅ H ₁₅ O ₅ Ta)	865-35-0	Alfa Aesar	0,996	1,33	383,15	-

^a Valores dados pelo fornecedor.

^b Fração mássica. Valores obtidos a partir dos dados de análise elementar.

Os difratogramas das análises de difração de raios-X de pós (XRPD) foram obtidos num aparelho *Philips X'Pert PRO* com um goniómetro vertical (PW 3050/60). O aparelho estava equipado com um detetor *X'Celerator* com aquisição automática de dados (*X'Pert Data Collector, v2.0b, software*). A fonte de radiação utilizada foi de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A voltagem do tubo era de 40 kV e a amperagem de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos na gama de $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ e a uma temperatura de cerca de $293 \pm 2 \text{ K}$. Os dados foram recolhidos em modo contínuo, com um passo de $0,017^\circ$ (2θ) e uma duração de 20 s por passo. As amostras foram preparadas num porta amostras de alumínio. A indexação dos padrões de difração e a determinação dos índices de Miller (h, k, l) foi realizada com recurso ao programa *Cellref*.²⁶

Os estudos de microscopia foram realizados num microscópio *Olympus BX51* com uma câmara de *wide zoom Olympus C5060*. Os estudos de microscopia ótica com variação de temperatura foram realizados pelo professor Hermínio Diogo do IST e o microscópio estava equipado com um crióstato *Linkam LTS360* arrefecido com azoto líquido e um controlador de temperatura programável *Linkam TMS94*. As imagens obtidas para o $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ foram gravadas a temperaturas selecionadas com ampliações de 100x. Para tal, a amostra foi colocada entre duas lâminas e aquecida a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 313 K até 438 K. As imagens de microscopia ótica da microestrutura do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ foram obtidas através do programa *Cell 2.6*.

Os espectros de infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT), foram obtidos num espectrómetro Nicolet 6700 (*Thermo Electron Corp., Madison, WI*) equipado com um detetor de sulfato de triglicina deuterada ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e um kit de *Smart Diffuse Reflectance* (*Thermo Electron Corp.*). O espectro do branco foi realizado com KBr (Aldrich, FTIR grade) e as amostras foram preparadas misturando KBr com o composto nas proporções adequadas à aplicabilidade da transformada de *Kubelka-Munk*.²⁷ Foram realizados 528 varrimentos por espectro, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no aparelho TGA 7 da *Perkin-Elmer*. Foi utilizado azoto (*Linde*, fração volúmica 0,99999) como gás de purga da amostra ($22,5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) e da câmara da balança ($38 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). A escala de massa do instrumento foi calibrada com um padrão de 100 mg e a calibração da temperatura a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ foi baseada na medição da temperatura de Curie (T_C) do níquel (*Perkin-Elmer*, fração de massa 0,9999, $T_C = 628,45 \text{ K}$) e de uma liga de alumel (*Perkin-Elmer*, $T_C = 427,35 \text{ K}$).

2.3. *Microcalorimetria Calvet*

As entalpias de sublimação dos compostos organometálicos estudados foram determinadas por microcalorimetria Calvet, utilizando o aparelho representado na Figura 2.1. A instrumentação consiste num microcalorímetro de fluxo de calor *DAM Calvet*, previamente descrito na literatura.^{28,29} O aparelho, **1**, pode ser usado desde a temperatura ambiente até cerca de 473 K e é composto por dois pares de células, cada uma contendo um elemento de medida, que funcionam diferencialmente, **2**. A temperatura é controlada com uma precisão superior a $\pm 0,1 \text{ K}$ por um termóstato *Eurotherm 2404 PID*, e medida com uma precisão superior a $\pm 0,01 \text{ K}$ por um termómetro de resistência de platina *Tecnis 100 Ω* inserida num dos poços não utilizado nas experiências, e que se encontra ligado a quatro fios a um multímetro *Agilent 34970A*. No par de poços utilizado nas experiências, são introduzidas duas células idênticas, **3**, uma delas usada como referência e a outra para a amostra. A diferença de fluxo de calor através dos termopares, **4**, é medida por um nanovoltímetro *Hewlett-Packard 34420A*. As células consistem num tubo de *Teflon* (17 mm de diâmetro externo x 600 mm de

altura), **5**, que termina num cilindro de latão (17 mm de diâmetro externo x 100 mm de altura), **6**, com uma resistência de fio de manganina de 200 Ω , **7**. Esta resistência encontra-se enrolada à volta de uma peça de latão ajustada na parte inferior do cilindro e é usada na calibração elétrica do aparelho por efeito de Joule. No interior do tubo de *Teflon* e do cilindro de latão encontra-se uma célula de vidro (10 mm de diâmetro externo x 800 mm de altura), **8**, no interior da qual, por sua vez, decorre todo o processo de sublimação. Para melhorar o contacto térmico entre o cilindro, **6**, e a célula de vidro, **8**, é utilizada uma pasta de silicone (*Sidevan*). Dentro da célula de vidro, a atmosfera é controlada por ligação, através da entrada **9**, a uma linha de vácuo/azoto e que permite baixar a pressão através de um sistema de vácuo primário ou secundário ou manter uma atmosfera de N_2 (*Linde*, fração volúmica 0,99999). O sistema de vácuo primário é constituído por uma bomba rotatória *Edwards E2M2* e permite baixar a pressão até valores na ordem de 10^{-3} Pa. O sistema de vácuo secundário apresenta uma bomba difusora de óleo *Edwards E02*, à qual se encontra associado um sistema de refrigeração com água e uma *trap* de azoto líquido, atingindo-se pressões da ordem de 10^{-5} Pa.

Em cima da célula de vidro, **8**, está um forno mais pequeno, **10**, onde o capilar com a amostra pode ser deixado em equilíbrio térmico antes de cair para a célula, através do funil **11**. No entanto, nas experiências calorimétricas deste trabalho não foi utilizado, visto que as sublimações foram todas iniciadas em condições de equilíbrio.

Para medir a temperatura no interior do calorímetro, foi utilizado um sensor de resistência de platina, calibrado usando como referência um segundo sensor que, por sua vez, foi calibrado de acordo

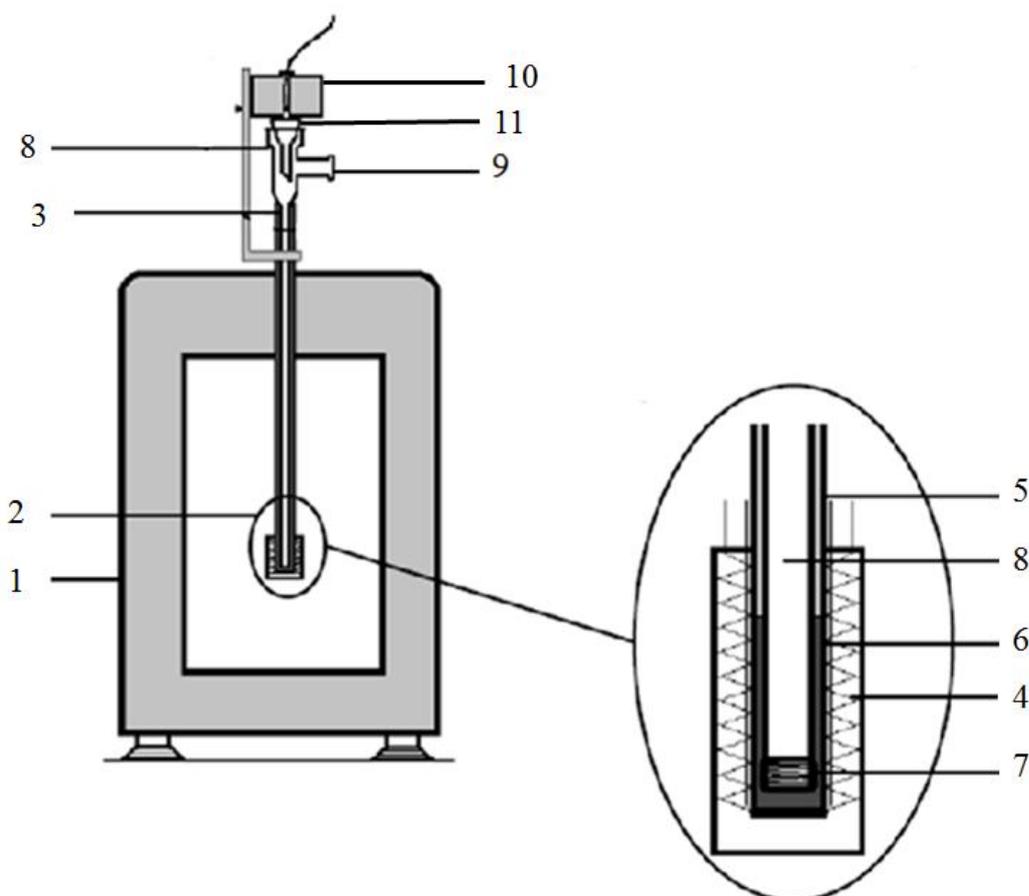


Figura 2.1. Esquema do microcalorímetro Calvet utilizado neste trabalho: microcalorímetro DAM Calvet (1), elemento calorimétrico (2), célula de medida (3), termopar (4), tubo de *Teflon* (5), cilindro de latão (6), resistência de fio de manganina (7), célula de vidro (8), conexão à linha de vácuo/azoto (9), forno (10), funil (11).

com a norma ITS-90 numa instalação acreditada. A sonda de temperatura encontra-se conectada, numa configuração de quatro fios, a um multímetro *Agilent 34970A*.

A aquisição dos dados e a calibração elétrica foram controladas por um computador através do programa CBCAL 1.0.³⁰ O resultado é apresentado como uma diferença entre o fluxo de calor da célula calorimétrica de referência e a que contém a amostra ($\Delta\Phi$) em função do tempo (t).

Na Figura 2.2 está representado um esquema das experiências que é possível obter no microcalorímetro Calvet. De notar que as experiências não precisam de ser realizadas sequencialmente. Nesta figura, o processo I corresponde à evacuação do sistema que continha azoto, ou seja, a uma experiência de branco que contabiliza o efeito da remoção de N_2 do interior das células calorimétricas. O evento II corresponde à introdução de azoto no sistema, o que permite colocar a célula calorimétrica em condições de receber amostra. Após o capilar com a amostra atingir o fundo do elemento calorimétrico observa-se o processo III, que corresponde ao aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até à temperatura a que se encontra o aparelho. Após o retorno do fluxo de calor para a linha de base, procede-se à evacuação do sistema, IV, correspondente à sublimação do composto. O evento V corresponde a uma calibração elétrica, que é efetuada em vácuo.

Numa experiência típica, após a introdução de azoto no sistema e a recolha de uma linha de base inicial, o capilar de vidro *Pyrex* (diâmetro e altura variáveis) contendo a amostra, previamente pesado numa ultra-micro balança *Mettler XPU2* com uma precisão de $\pm 0,1 \mu\text{g}$, é deixado cair para o interior da célula de vidro e deixado a equilibrar à temperatura do calorímetro, T . Seguidamente, o sistema é evacuado e inicia-se a sublimação do composto, originando uma curva voltagem-tempo com uma área A . A entalpia de sublimação do composto é calculada a partir da seguinte equação:

$$\Delta_{\text{sub}} h_m(T) = \frac{A - A_b}{m \cdot \varepsilon} \quad (2.1)$$

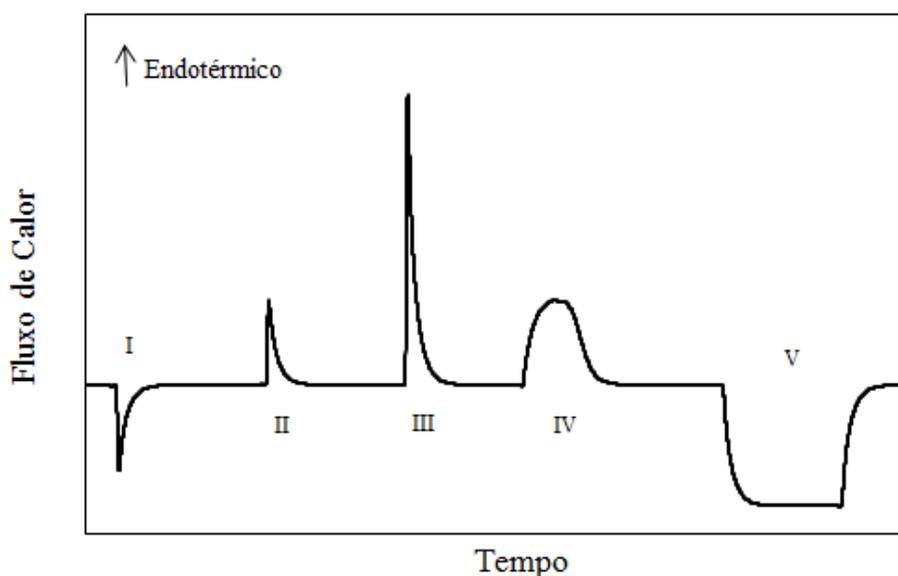


Figura 2.2. Esquema ilustrativo das experiências que se obtêm no Calvet: I, experiência de branco; II, introdução de azoto no sistema; III, pico correspondente à introdução da amostra no calorímetro e subsequente aquecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura da sublimação; IV, sublimação do composto após evacuação do ar do sistema; V, calibração elétrica da célula calorimétrica.

onde m é a massa do composto, A_b é a área do branco, e ε a constante de calibração do sistema. As determinações do branco e as calibrações foram realizadas à temperatura das experiências principais. Os valores de ε foram determinados pelo efeito de Joule, com recurso à equação:

$$\varepsilon = \frac{A_c}{V \cdot I \cdot t} \quad (2.2)$$

onde V e I são a voltagem e a intensidade de corrente, respetivamente, aplicados à resistência de manganina durante um determinado tempo t e A_c a área da curva obtida na calibração.

As entalpias de sublimação molar padrão foram obtidas, para cada composto, à respetiva temperatura de trabalho através da equação:

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T) = \langle \Delta_{\text{sub}} h \rangle \cdot M \quad (2.3)$$

onde $\langle \Delta_{\text{sub}} h \rangle$ é a média dos valores de entalpia de sublimação específica e M a massa molar do respetivo composto. No final de cada experiência, a célula calorimétrica foi aberta e os capilares retirados de forma a verificar a existência de resíduos.

A correção dos valores das entalpias de sublimação da temperatura de medida, T , para 298,15 K, foi efetuada de acordo com a equação:

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T) + \int_T^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{cr})] dT \quad (2.4)$$

onde $C_{p,m}^\circ(\text{g})$ e $C_{p,m}^\circ(\text{cr})$ correspondem, respetivamente, às capacidades caloríficas molar padrão do composto no estado gasoso (obtida com recurso à termodinâmica estatística) e no estado sólido (determinada por DSC).

2.4. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi utilizada para *i*) determinar capacidades caloríficas em função da temperatura, *ii*) determinar temperaturas de fusão e *iii*) verificar a ocorrência de eventos térmicos, tais como transições de fase sólido-sólido. Foram utilizados dois calorímetros ao longo deste trabalho, que se encontram na Figura 2.3: o DSC 7 da *Perkin-Elmer* (Figura 2.3a), no qual foram estudados a maior parte dos compostos, com exceção do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ e do $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ que foram analisados no DSC 204 FI *Phoenix* da *Netzsch* (Figura 2.3b).

O DSC 7 da *Perkin-Elmer* baseia-se no princípio de compensação de potência.³¹ Este aparelho está ligado a uma unidade TAC 7/DX, que é controlada através do *software Pyris* da *Perkin-Elmer*. Para além disso, o programa referido anteriormente foi também utilizado para analisar os resultados. Na Figura 2.4 está representado um esquema do DSC 7 acima mencionado, que é constituído por uma célula, **1**, onde se encontram dois fornos, **2** e **3**, que contêm os cadinhos da amostra, **4**, e da referência, **5**, respetivamente. Os fornos são idênticos e estão equipados com sensores de temperatura, **6**. A monitorização da temperatura dos fornos é feita através de dois sistemas: o controlador da temperatura

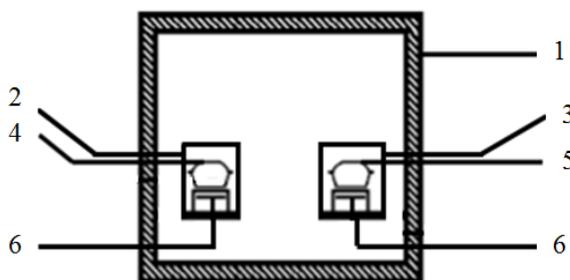


(a)



(b)

Figura 2.3. Imagem dos aparelhos de DSC utilizados ao longo deste trabalho: (a) DSC 7 da *Perkin-Elmer* e (b) DSC 204 FI *Phoenix* da *Netzsch*.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Esquema do calorímetro da *Perkin-Elmer* (adaptado da referência ³²): célula (1), forno da amostra (2), forno da referência (3), cadinho da amostra (4), cadinho da referência (5) e sensores de temperatura (6) e (b) imagem dos fornos no DSC 7.

média e o controlador da temperatura diferencial. O primeiro sistema garante que as temperaturas médias da amostra e da referência aumentam a uma dada taxa β . Assim, se a amostra sofrer um evento térmico (como uma fusão ou uma cristalização) ou uma alteração na capacidade calorífica, é desenvolvida uma diferença, ΔT , entre a temperatura do forno que contém a amostra e o que contém a referência. O segundo sistema ajusta a energia fornecida a cada forno de forma a manter ΔT tão pequena quanto possível durante a experiência. Assim, o sinal obtido do calorímetro durante a experiência é proporcional à diferença entre os fluxos de calor, $\Delta\phi$, fornecidos à amostra e à referência.

A escala de temperaturas deste aparelho é calibrada periodicamente por medidas das temperaturas e entalpias de fusão do índio (*Perkin-Elmer*; fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 429,75$ K) e do chumbo (*Goodfellow*; fração de massa 0,99995; $T_{\text{on}} = 600,61$ K). A calibração da escala de fluxo de

calor é baseada na área do pico de fusão do índio. As experiências de DSC foram efetuadas sob um fluxo de azoto (*Linde*, fração volúmica 0,99999) de cerca de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e as amostras estavam seladas em cadinhos de alumínio.

O calorímetro DSC 204 FI *Phoenix* da *Netzsch* é do tipo fluxo de calor e em forma de disco. Encontra-se ligado a um computador e opera através do *software Netzsch Proteus Analysis* da versão 6.1.0, que é também usado para analisar os resultados. Na Figura 2.5 está representado um esquema do aparelho (a) e uma imagem do forno (b). O DSC é constituído por um forno em bloco, **1**, onde se encontram dois discos de suporte, **2** e **3**, que contêm os cadinhos da amostra, **4**, e da referência, **5**, respetivamente. Neste sistema, a temperatura é controlada por um computador e, quando a amostra sofre um evento térmico, é desenvolvida uma diferença na temperatura entre os cadinhos **4** e **5**. A diferença de temperatura é medida por um sensor de fluxo de calor, **6**, que se encontra nos discos de suporte e é convertida numa diferença entre a taxa do fluxo de calor da amostra e da referência.^{32,33}

Neste aparelho, as escalas de fluxo de calor e de temperatura são calibradas periodicamente por medidas de temperatura e de entalpia de fusão e de transição de padrões fornecidos pela *Netzsch* (*kit* 6.239.2-91.3.00): adamantano (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 208,65 \text{ K}$, $\Delta_{\text{trs}}h = 22,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), índio (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 429,75 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 28,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), estanho (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 505,05 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 60,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), bismuto (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 544,55 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 53,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), zinco (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 692,65 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 107,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) e cloreto de cézio (fração de massa 0,99999; $T_{\text{on}} = 749,15 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 17,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). As experiências de DSC foram efetuadas sob um fluxo de azoto (*Linde*, fração volúmica 0,99999) de cerca de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e as amostras seladas em cadinhos de alumínio.

Numa experiência típica de estudo de temperaturas de fusão por DSC, o cadinho foi pesado numa ultra-micro balança *Mettler XPU2* com uma precisão de $\pm 0,1 \mu\text{g}$. Após o calorímetro estar equilibrado, iniciou-se a experiência, a $\sim 298,15 \text{ K}$, até cerca de 15 K acima do ponto de fusão do composto, obtendo-se curvas de fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura. Nestes casos, utilizou-se uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. A análise destas curvas permitiu determinar as temperaturas do início (T_{on}) e do máximo (T_{max}) dos picos de transição de fase (fusão e mudanças de fase sólido-sólido) da amostra e a entalpia associada aos eventos térmicos.

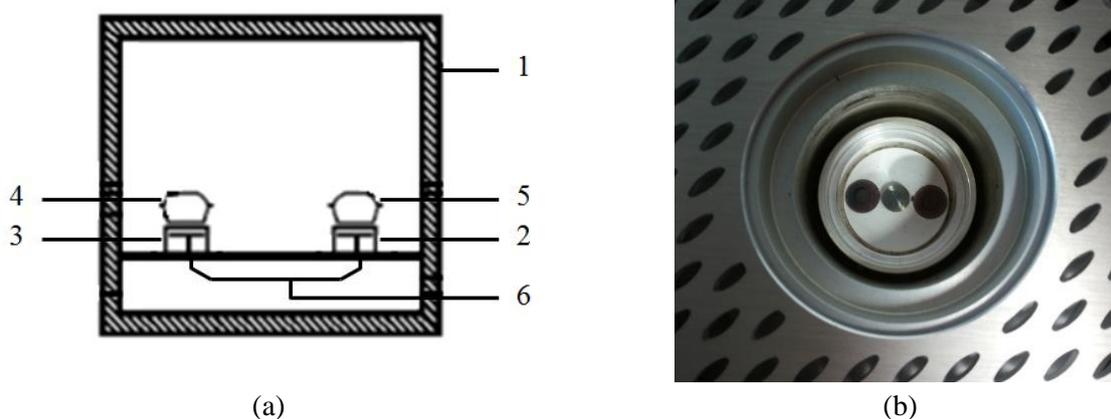


Figura 2.5. (a) Esquema do calorímetro da *Netzsch* (adaptado da referência ³²): forno em bloco (1), discos de suporte (2) e (3), cadinho da amostra (4), cadinho da referência (5) e sensor de fluxo de calor (6) e (b) imagem do forno em bloco.

2.4.1. Determinação das capacidades caloríficas no estado sólido

Como já foi mencionado anteriormente, as entalpias de sublimação foram corrigidas da temperatura de trabalho para 298,15 K. Para tal, calcularam-se as capacidades caloríficas dos compostos no estado sólido por calorimetria diferencial de varrimento em função da temperatura e no estado gasoso com recurso à termodinâmica estatística. Todos os ensaios foram realizados no DSC 7.

Uma experiência típica de determinação de capacidades caloríficas no estado sólido envolve a realização de três experiências, esquematizadas na Figura 2.6: uma de branco, uma com a referência e outra com o composto em estudo. A experiência de branco consiste em colocar um conjunto de dois cadinhos com tampa vazios e com uma diferença de massa na ordem de 0,01 mg para que as condições sejam o mais semelhantes possível. Na segunda experiência coloca-se uma referência de safira (pastilha de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NIST RM-720) no cadinho da amostra. Na terceira experiência enche-se o cadinho com composto. Os conjuntos de cadinhos são previamente pesados numa ultra-micro balança Mettler XPU2 com uma precisão de $\pm 0,1 \mu\text{g}$. A realização das experiências envolve a utilização de um programa de temperatura adequado, que tem três etapas (Figura 2.6): *i*) linha de base inicial de 15 minutos à temperatura de 298,15 K, *ii*) aquecimento com uma taxa de aquecimento/ arrefecimento de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até à temperatura utilizada nas experiências de microcalorimetria Calvet e *iii*) nova linha de base de 15 minutos à temperatura final.

A capacidade calorífica molar padrão da amostra a uma dada temperatura, $C_{p,m}^\circ$, é calculada através da equação:³¹

$$C_{p,m}^\circ = k \frac{M}{m\beta} \Delta\Phi \quad (2.5)$$

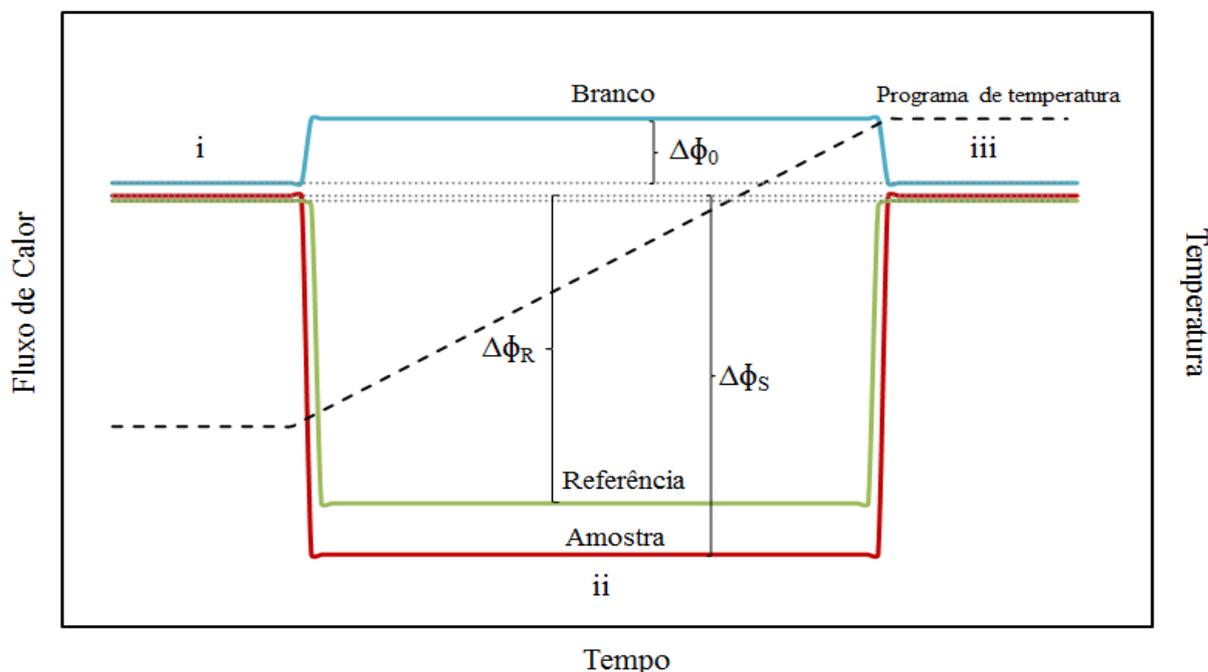


Figura 2.6. Representação esquemática das três experiências necessárias para determinar as capacidades caloríficas por DSC. Nesta figura, a curva a azul representa o branco, a curva a verde a experiência com a referência de safira e a curva a vermelho a com a amostra em estudo; a linha tracejada a preto representa o programa de temperaturas aplicado, que é o mesmo para o branco, a referência de safira e a amostra.

onde m e M são a massa e a massa molar do composto, respectivamente, $\Delta\Phi$ a diferença entre os fluxos de calor obtidos na experiência de branco (Φ_o) e na experiência com o composto (Φ_s), β a taxa de aquecimento/arrefecimento e k o fator de calibração. Os valores dos fluxos de calor do branco e do composto foram obtidos à mesma temperatura. O valor de k foi determinado com recurso à equação:

$$k = \frac{C_{p,m}^o(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_L}{C_{p,m}^o(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_R} \quad (2.6)$$

onde $C_{p,m}^o(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_L$ corresponde à capacidade calorífica da safira reportada na literatura por Archer³⁴ e $C_{p,m}^o(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_R$ à capacidade calorífica da safira obtida experimentalmente assumindo um $k = 1$ na equação (2.5), na qual $\Delta\Phi = \Delta\Phi_o - \Delta\Phi_R$, onde $\Delta\Phi_R$ é a diferença de fluxo de calor da referência de safira.

2.5. *Detalhes computacionais*

As capacidades caloríficas dos compostos no estado gasoso foram determinadas com recurso a métodos de termodinâmica estatística,³⁵ utilizando frequências calculadas com base no modelo da teoria do funcional de densidade (conhecidos pelo acrónimo em inglês, DFT), B3PW91,^{36,37} com as funções base SDDAll.^{38,39} A escolha do nível de teoria para estes cálculos baseia-se em estudos anteriores,⁴⁰ onde foi verificado que este modelo apresenta uma boa relação custo computacional/exatidão, quando aplicado ao estudo de propriedades de compostos organometálicos. Todos os cálculos de frequências foram executados partindo de geometrias moleculares otimizadas ao nível de teoria B3PW91/SDDAll, que correspondiam a mínimos globais. Para tal, várias conformações iniciais foram consideradas para cada molécula estudada e, posteriormente, otimizadas. A geometria à qual correspondia a menor energia eletrónica foi, então, utilizada no cálculo de frequências. As frequências vibracionais foram escaladas com um fator de 0,957⁴¹ e, finalmente, utilizadas no cálculo da capacidade calorífica em fase gasosa em função da temperatura, utilizando o programa THERMOCAL 1.0.⁴² Todos os cálculos DFT referidos neste trabalho foram executados pelo Dr. Carlos Bernardes.

3. Resultados e Discussão

O principal objetivo desta tese foi a determinação da entalpia de sublimação molar padrão dos compostos organometálicos mencionados anteriormente. As massas atômicas padrão recomendadas pela IUPAC em 2013⁴³ foram utilizadas no cálculo das quantidades molares dos compostos.

Inicialmente, de forma a aferir a precisão e exatidão do método de microcalorimetria Calvet, foram realizados testes de determinação da entalpia de sublimação molar padrão do ácido benzóico. Seguidamente, foram determinadas as entalpias de sublimação molar padrão dos compostos. No entanto, apenas para o metiltrioxorênio (VII), o decacarbonilo de di-rênio, o acetilacetato de ferro (III), o acetilacetato de platina (II) e o tetrametil heptanodionato de zinco (II) foram determinadas as entalpias, visto que, para os restantes compostos estudados neste trabalho foram verificados problemas de decomposição durante o processo de sublimação que inviabilizaram a determinação das suas entalpias. Os resultados obtidos neste trabalho para os compostos contendo rênio foram utilizados no desenvolvimento de campos de força.⁴⁴ Na Tabela 3.1 encontra-se uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os publicados na literatura. Todos os resultados da tabela foram convertidos da temperatura de trabalho para 298,15 K com recurso às capacidades caloríficas molar padrão do estado sólido (determinadas, neste trabalho, por DSC) e do estado gasoso (determinadas, neste trabalho, com recurso à termodinâmica estatística).³⁵

Tabela 3.1. Comparação das entalpias de sublimação dos compostos a 298,15 K obtidas neste trabalho com os valores previamente publicados na literatura. Nesta tabela encontram-se também discriminados os métodos utilizados para obter os valores da literatura.

Composto	$\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K)/ kJ·mol ⁻¹	Método	Referência
CH ₃ O ₃ Re	70,2±0,4	Microcalorimetria Calvet	Este trabalho
C ₁₀ O ₁₀ Re ₂	97,4±0,9	Microcalorimetria Calvet	Este trabalho
	135,2	Calorimetria	45
	83,0	Manómetro de mercúrio	46
	104,7	Calorimetria	47
C ₁₅ H ₂₁ O ₆ Fe	140,3±3,7	Microcalorimetria Calvet	Este trabalho
	132,4±0,9	Efusão de Knudsen	48
	122,7±3,8	Lâmpada de sublimação	49
	108,1±0,8	Calorimetria	50
	124,1	Análise Termogravimétrica	51
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt	123,6±0,9	Microcalorimetria Calvet	Este trabalho
	132,5±9,0	Efusão de Knudsen	53
C ₂₂ H ₃₈ O ₄ Zn	117,9±0,3	Microcalorimetria Calvet	Este trabalho
	121,4	Efusão de Knudsen	54

3.1. Testes com ácido benzóico

O ácido benzóico é um composto amplamente estudado, sendo um dos padrões mais recomendados para aferir a exatidão e precisão de métodos de determinação de entalpias de sublimação.^{29,55} Os resultados da determinação da entalpia de sublimação do ácido benzóico a 349,15 K, obtidos neste trabalho encontram-se na Tabela 3.2, onde A_b representa a área do ensaio de branco, ε a constante de calibração, m a massa de amostra, A a área da experiência e $\Delta_{\text{sub}}h$ a entalpia de sublimação mássica. São também apresentados os valores médios das grandezas referidas com os respetivos erros. O erro associado à entalpia de sublimação mássica, determinado a partir da Equação (3.1), corresponde ao desvio-padrão da média das determinações.

$$\sigma = \langle x \rangle \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^n \langle x_i \rangle}{\sigma(\langle x_i \rangle)} \right] \quad (3.1)$$

onde $\langle x \rangle$ e x_i correspondem à média das determinações e aos valores das experiências individuais, respetivamente.

Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{\text{sub}}h = 721,280 \pm 3,350 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, pela massa molar do ácido benzóico ($M = 122,123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), obtém-se $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(349,15 \text{ K}) = 88,1 \pm 0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O erro associado à entalpia de sublimação molar padrão, determinado a partir da Equação (3.2), corresponde ao desvio-padrão determinado anteriormente, considerando o erro da calibração. O erro global corresponde ao dobro do desvio-padrão ($u=2 \sigma'$) determinado pela equação seguinte:

$$\sigma' = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n(n-1)} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

A entalpia de sublimação foi convertida para 298,15 K com recurso à seguinte equação:

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T) + \int_T^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{cr})] dT \quad (3.3)$$

A correção anterior foi realizada de acordo com os seguintes ajustes:

$$C_{p,m}^\circ(\text{cr}) = 6,36 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 4,24 \cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 1,47 \cdot 10^1 \quad (3.4)$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{g})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -2,38 \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 5,31 \cdot 10^{-1} (T/\text{K}) - 1,05 \cdot 10^1 \quad (3.5)$$

Tabela 3.2. Entalpia de sublimação mássica do ácido benzóico a 349,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/ \text{mV}\cdot\text{s}$	$\varepsilon/ \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}$	m/ mg	$A/ \text{mV}\cdot\text{s}$	$\Delta_{\text{sub}}h/ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
3,514	64,506	1,838	83,115	730,570
3,432	64,597	2,368	106,797	721,820
3,550	64,530	3,315	151,196	723,170
3,562	64,572	3,967	181,132	721,140
3,588	64,525	2,467	109,463	709,690
	64,529			
$\langle A_b \rangle = -3,529 \pm 0,027 \text{ mV}\cdot\text{s}$	$\langle \varepsilon \rangle = 64,543 \pm 0,014 \text{ mV}\cdot\text{W}^{-1}$			$\langle \Delta_{\text{sub}}h \rangle = 721,280 \pm 3,350 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

sendo a Equação (3.4) baseada nos resultados obtidos por Furukawa *et al.*⁵⁶ na gama de temperaturas de 280 K a 375 K que foram, por sua vez, ajustados a uma equação polinomial de segundo grau. Os resultados utilizados para obter a Equação (3.5) foram determinados com recurso a métodos de termodinâmica estatística.³⁵

Obteve-se, assim, $\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K) = 89,0±0,8 kJ·mol⁻¹ que se encontra em excelente acordo com o resultado recomendado como referência na literatura ($\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K) = 89,7±0,5 kJ·mol⁻¹).^{55,57}

3.2. *Estudos estruturais e energéticos dos compostos organometálicos*

Neste Subcapítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos compostos em termos de pureza química e de fase, bem como os resultados das entalpias de sublimação das amostras. Para averiguar a pureza química dos compostos foram realizadas análises elementares, estudos de RMN, DRIFT e DSC. De forma a concluir acerca da pureza de fase, foram realizados estudos de DSC, nos quais se procedeu à determinação das temperaturas de fusão, e estudos de difração de raios-X de cristal único e de pós. Após confirmação da pureza química e física das amostras, foi determinada a sua entalpia de sublimação molar padrão e, quando necessário, todos os valores corrigidos para a temperatura de referência de 298,15 K. Finalmente, para cada composto, foi realizada uma comparação dos dados obtidos com os existentes na literatura.

Para o caso do acetilacetato de cobre (II) não vão ser apresentados resultados na discussão visto que o composto se decompôs na fase de purificação.

3.2.1. Metiltrioxorênio (VII)

Após a purificação do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. Os resultados da análise elementar revelaram C $4,88 \pm 0,00$ % e H < 2 % (média de duas determinações), em bom acordo com os resultados esperados (C 4,82%, H 1,21%). Com base nestes resultados foi possível calcular uma fração mássica para a amostra de $1,01 \pm 0,00$ (Tabela 2.1).

Os estudos de ^1H -RMN revelaram a existência de um singuleto a 2,63 ppm, correspondente ao próton do CH_3 .

As experiências de purificação por sublimação permitiram obter cristais (Figura 3.1) com dimensões adequadas para resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X de cristal único. Os valores dos parâmetros de malha para o cristal único, obtidos a três temperaturas diferentes (167 K, 214 K e 296 K), são apresentados na Tabela 3.3. Na Figura 3.2 encontra-se uma comparação dos difratogramas obtidos por difração de raios-X de cristal único e de pós, sendo possível verificar que os valores obtidos pelas duas técnicas se encontram em bom acordo. De notar que o difratograma de raios-X de pós foi comparado com o de cristal único a uma temperatura de 167 K e não de 296 K, visto que se verificou que o composto não difratava o suficiente para uma resolução completa da estrutura a 296 K. Observou-se também que os picos do difratograma de raios-X de pós estavam desviados para a esquerda devido a efeitos térmicos. Para evitar transições de fase sólido-sólido que podem ocorrer se a amostra for triturada, os cristais foram analisados como preparados. Dessa forma, podem surgir orientações preferenciais pelo que não existe uma boa correspondência entre as intensidades obtidas experimentalmente e as de cristal único. O padrão de raios-X de pós foi indexado como ortorrômbico do grupo espacial $Cmc21$ e com $a = 7,560 \pm 0,010$ Å, $b = 10,397 \pm 0,007$ Å e $c = 5,097 \pm 0,008$ Å (Tabela 3.4).

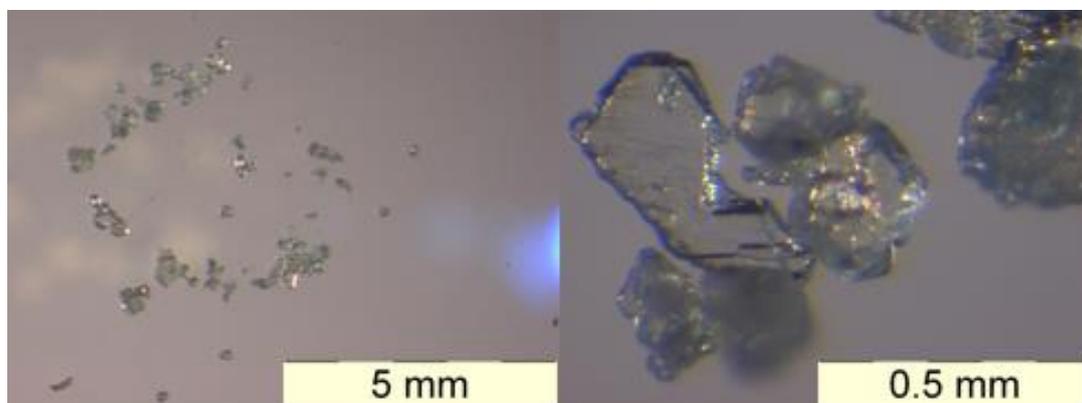


Figura 3.1. Imagens de microscopia ótica dos cristais de $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ obtidos após as experiências de sublimação (duas ampliações).

Tabela 3.3. Dados das estruturas cristalinas e dos parâmetros de refinamento do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por difração de raios-X de cristal único a 167 K, 214 K e 296 K. A tabela só está completa para as temperaturas de 167 K e 214 K porque a 296 K deixou de se verificar difração para o composto.

T/ K	167	214	296
Tamanho do cristal/ mm	$0,30 \times 0,30 \times 0,20$	$0,50 \times 0,35 \times 0,25$	$0,50 \times 0,35 \times 0,25$
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo espacial	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
$a/ \text{Å}$	7,4540 (13)	7,5029 (13)	7,59 (4)
$b/ \text{Å}$	10,3550 (18)	10,3731 (18)	10,35 (6)
$c/ \text{Å}$	5,0420 (10)	5,0664(8)	5,11 (3)
$V/ \text{Å}^3$	389,17(12)	394,31(12)	401 (7)
Z	4	4	
Z'	0,5	0,5	
$\rho / \text{g.cm}^{-3}$	4,664	4,198	
μ / mm^{-1}	31,075	30,647	
$F_{(000)}$	480	432	
Limites de $\theta / ^\circ$	3,368 - 26,229	3,351 - 27,069	
Índices Limitantes	$-9 \leq h \leq 8$	$-9 \leq h \leq 7$	
	$-7 \leq k \leq 12$	$-9 \leq k \leq 13$	
	$-4 \leq l \leq 5$	$-6 \leq l \leq 5$	
Reflexões recolhidas / únicas	653 / 310	828 / 398	
	$[R(\text{int}) = 0,0170]$	$[R(\text{int}) = 0,0289]$	
Totalidade de $\theta / \%$	93,4	98,6	
Dados/Restrições/ Parâmetros	310 / 1 / 29	398 / 1 / 29	
Bondade em F^2	1,209	1,077	
R Finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0189;$ $wR_2 = 0,0457$	$R_1 = 0,0260;$ $wR_2 = 0,0601$	
R Finais (todos os dados)	$R_1 = 0,0191;$ $wR_2 = 0,0457$	$R_1 = 0,0270;$ $wR_2 = 0,0604$	
Parâmetro estrutura absoluta	0,46(7)	0,34(7)	
Densidade eletrônica final máxima e mínima/ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,703 e -1,470	2,274 e -1,518	

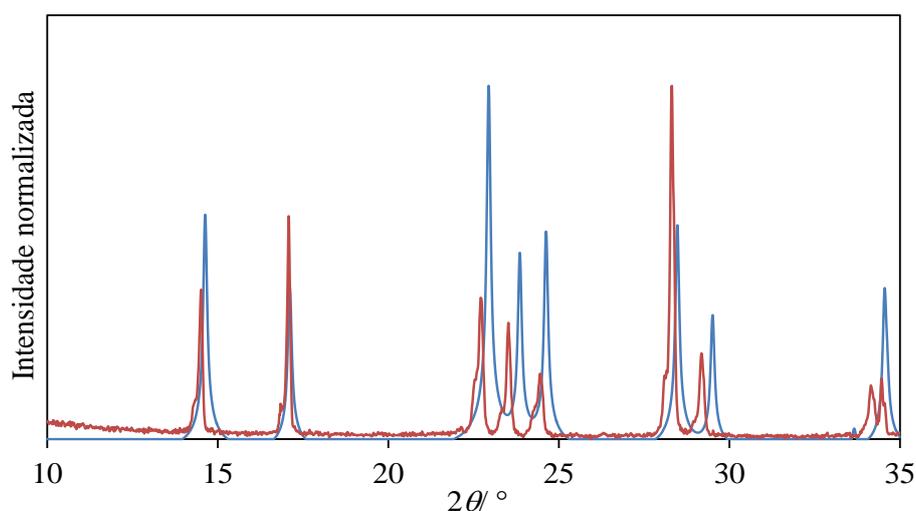


Figura 3.2. Sobreposição do difratograma obtido para o $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) a 296 K com o de cristal único (linha a azul) obtido a 167 K.

Tabela 3.4. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Cmc21$, $a = 7,560 \pm 0,010$ Å, $b = 10,397 \pm 0,007$ Å e $c = 5,097 \pm 0,008$ Å.

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
1	1	0	14,52	0,04
0	2	0	17,09	0,04
1	1	1	22,71	0,02
2	0	0	23,52	0,01
0	2	1	24,45	0,01
1	3	0	28,30	-0,00
2	2	0	29,18	-0,01
2	2	1	34,14	-0,03
0	4	0	34,46	-0,02

As análises de DSC permitiram obter a temperatura e entalpia de fusão do composto. Nestas experiências, utilizaram-se amostras com massas de 3 - 6 mg e uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Figura 3.3 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar que não foram detetadas transições de fase entre 305 K e a temperatura de fusão. Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 1) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 1 da Informação Suplementar. As temperaturas médias do início (T_{on}) e máximo (T_{max}) do pico de fusão foram, respetivamente, $T_{\text{on}} = 385,74 \pm 0,04$ K e $T_{\text{max}} = 388,6 \pm 0,1$ K e a entalpia de fusão média correspondente foi $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^\circ = 19,8 \pm 0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de três determinações independentes. O valor da temperatura de fusão obtida neste trabalho foi superior ao reportado na literatura $T_{\text{fus}} = 381,15$ K,⁵⁸ pelo que se conclui que o composto estudado neste trabalho se encontra mais puro que os anteriormente estudados.

A entalpia de sublimação foi determinada pela primeira vez neste trabalho, por microcalorimetria Calvet. Todas as experiências foram executadas a 298,15 K. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.5, onde A_b representa a área do ensaio de branco, ε a constante de calibração, m a massa de amostra, A a área da experiência e $\Delta_{\text{sub}} h$ a entalpia de sublimação mássica. São também apresentados os valores médios das grandezas referidas com os respetivos erros. Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{\text{sub}} h = 281,799 \pm 0,766 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, pela massa molar do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ ($M = 249,243 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), obtém-se $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^\circ (298,15 \text{ K}) = 70,2 \pm 0,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O erro associado foi determinado de forma análoga à explicada anteriormente para o ácido benzóico.

Estes resultados foram utilizados no desenvolvimento de campos de força, sendo que os cálculos de Dinâmica Molecular conduziram a desvios de 0,4 % para este composto.⁴⁴

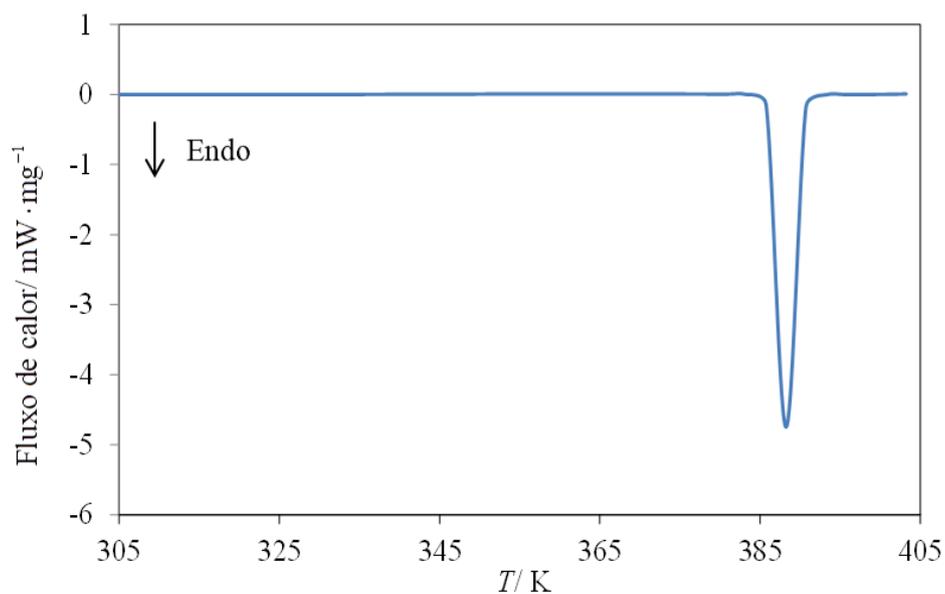


Figura 3.3. Termograma do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ para $m = 3,1792$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

Tabela 3.5. Entalpia de sublimação mássica do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ a 298,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/ \text{mV} \cdot \text{s}$	$\varepsilon/ \text{mV} \cdot \text{W}^{-1}$	m/ mg	$A/ \text{mV} \cdot \text{s}$	$\Delta_{\text{sub}} h/ \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
2,296	63,433	4,425	75,791	280,170
2,963	63,503	5,884	103,370	284,530
2,348	63,417	8,407	148,152	282,980
3,273	63,505	10,540	185,437	281,400
2,962	63,326	7,104	124,945	283,480
2,926	63,335	9,131	160,232	281,390
3,359	63,499	1,585	25,093	278,640
2,865	64,353			
3,152	63,406			
3,506	63,491			
	63,446			
<hr/>				
$\langle A_b \rangle = -2,965 \pm 0,125 \text{ mV} \cdot \text{s}$	$\langle \varepsilon \rangle = 63,519 \pm 0,086 \text{ mV} \cdot \text{W}^{-1}$		$\langle \Delta_{\text{sub}} h \rangle = 281,799 \pm 0,766 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$	

3.2.2. Decarbonilo de di-rénio

Após a purificação do $C_{10}O_{10}Re_2$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. O resultado da análise elementar revelou C $18,65 \pm 0,08$ % (média de duas determinações), em bom acordo com o esperado (C 18,41%). Com base neste resultado foi possível calcular uma fração mássica para a amostra de $1,01 \pm 0,08$ (Tabela 2.1).

Os estudos de ^{13}C -RMN revelaram a existência de um singuleto a 191 ppm, correspondente aos carbonos do CO, tal como verificado por Peterson *et al.*⁵⁹ para carbonilos de rénio análogos.

De forma a verificar que a amostra não tinha sofrido decomposição, foram realizadas análises de DRIFT que confirmaram a existência do grupo CO: $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 1930, 1949, 2000, 2029, 2070, 2100$ (ν_{CO}). As atribuições basearam-se nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 1 da Informação Suplementar e está de acordo com os reportados na literatura.^{60,61}

O processo de purificação do $C_{10}O_{10}Re_2$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. Na Figura 3.4 encontra-se uma comparação do difratograma obtido por difração de raios-X de pós com o simulado a partir dos dados de cristal único publicados.^{62,63} É de notar que os picos do difratograma de raios-X de pós se encontram desviados para a esquerda devido a efeitos térmicos. O padrão de raios-X de pós foi indexado como monoclinico do grupo espacial $I2/a$ e com $a = 14,618 \pm 0,058$ Å, $b = 7,092 \pm 0,013$ Å, $c = 14,820 \pm 0,070$ Å e $\beta = 105,800 \pm 0,495$ ° (Tabela 3.6). Estes valores encontram-se em bom acordo com $a = 14,658$ Å, $b = 7,112$ Å, $c = 14,815$ Å e $\beta = 105,800$ °, previamente obtidos à temperatura ambiente por difração de raios-X de cristal único.^{62,63}

As análises de DSC permitiram obter a temperatura e entalpia de fusão do composto. Nestas experiências utilizaram-se amostras com massas de 1 - 6 mg e uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 K \cdot min^{-1}$. Na Figura 3.5 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar a existência de uma transição de fase antes da fusão. A transição de fase ocorreu a $T_{on} = 366,8 \pm 0,5$ K e $T_{max} = 369,1 \pm 1,0$ K e apresenta uma entalpia correspondente de $\Delta_{trs} H_m^o = 15,3 \pm 0,1$ kJ·mol⁻¹. As incertezas correspondem ao dobro do desvio-padrão da média de seis determinações independentes. Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 2) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 2 e Tabela A. 3 da Informação Suplementar. O pico de fusão ocorreu a $T_{on} = 455,2 \pm 1,3$ K e $T_{max} = 458,1 \pm 0,8$ K e apresenta uma entalpia de fusão média correspondente de $\Delta_{fus} H_m^o = 4,2 \pm 0,9$ kJ·mol⁻¹. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de seis determinações independentes. O valor da temperatura de fusão obtida neste trabalho foi superior ao reportado na literatura $T_{fus} = 443,15$ K,⁶⁴ o que pode indicar que o composto estudado neste trabalho se encontra mais puro que os anteriormente estudados. Os estudos de DSC sugerem que a transição de fase que ocorre para este composto à temperatura referida é de cristal para cristal líquido ou cristal plástico. Foram, seguidamente, realizados estudos de microscopia com variação de temperatura (HSM), nos quais foram obtidas imagens dos cristais antes e depois da transição de fase (Figura 3.6). No entanto, os resultados de HSM não sugerem que a transição de fase seja da natureza indicada pelos estudos de DSC, pelo que não se conseguiu concluir acerca do tipo de transição de fase observada. Apesar disso, como a transição de fase ocorre a uma temperatura bastante superior à usada na sublimação do composto, os resultados não têm implicação no estudo da entalpia de sublimação. Os resultados relativos à transição de fase estão de acordo com os previamente reportados: $T_{trs} = 366,15$ K,⁶⁴ $\Delta_{trs} H_m^o = 15,9 \pm 0,1$ kJ·mol⁻¹.⁶⁵

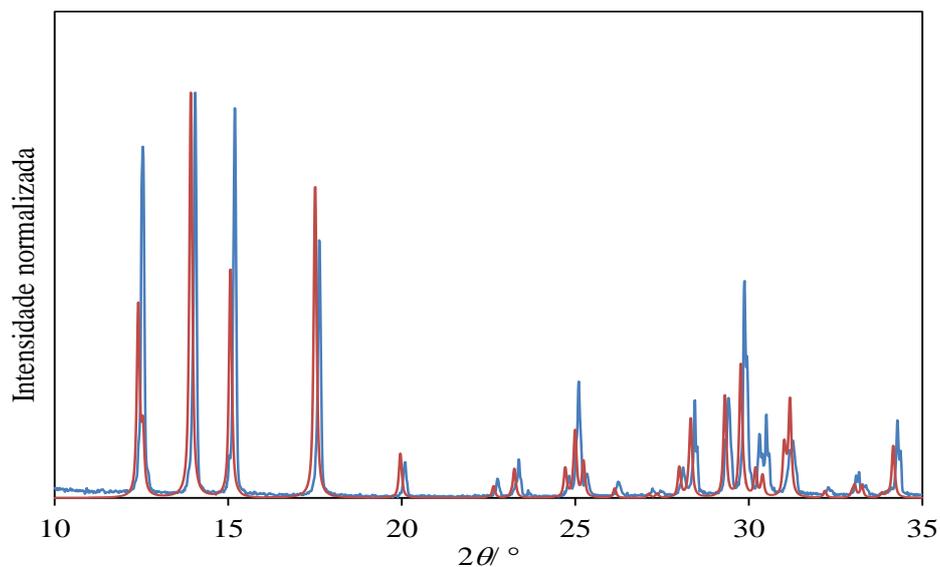


Figura 3.4. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{10}O_{10}Re_2$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).

Tabela 3.6. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{10}O_{10}Re_2$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $I2/a$, $a = 14,618 \pm 0,058$ Å, $b = 7,092 \pm 0,013$ Å, $c = 14,820 \pm 0,070$ Å e $\beta = 105,800 \pm 0,495$ °.

h	k	l	$2\theta_{obs}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
2	0	0	12,53	-0,05
1	1	0	14,06	0,08
-2	0	2	15,20	0,12
-1	1	2	17,63	0,09
2	0	2	20,09	0,10
3	1	0	22,76	0,04
-3	2	1	23,38	0,07
-2	0	4	24,81	0,10
0	2	0	25,10	0,01
-4	0	0	25,35	0,04
-1	2	1	26,25	0,01
-1	1	4	27,23	0,09
-4	1	1	27,49	0,05
0	2	2	28,11	0,02
3	1	2	28,44	0,05
-2	2	2	29,32	-0,09
-3	1	4	29,87	0,06
1	1	4	29,97	-0,25
-4	0	4	30,31	-0,13
4	0	2	31,28	0,03
2	2	2	32,29	0,00
1	2	3	33,09	-0,04
-5	1	2	33,18	-0,18
5	1	0	34,28	0,02

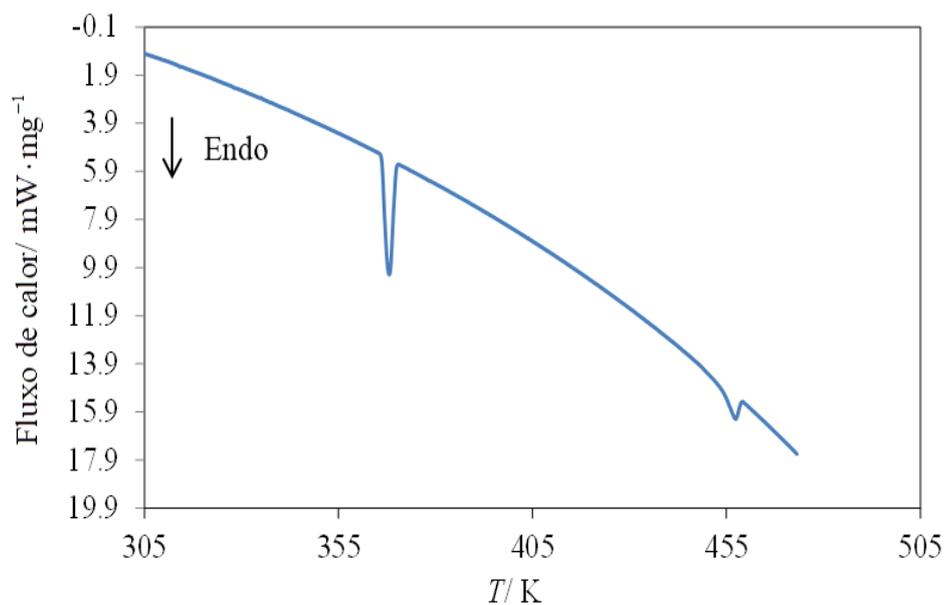


Figura 3.5. Termograma do $C_{10}O_{10}Re_2$ para $m = 5,472$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

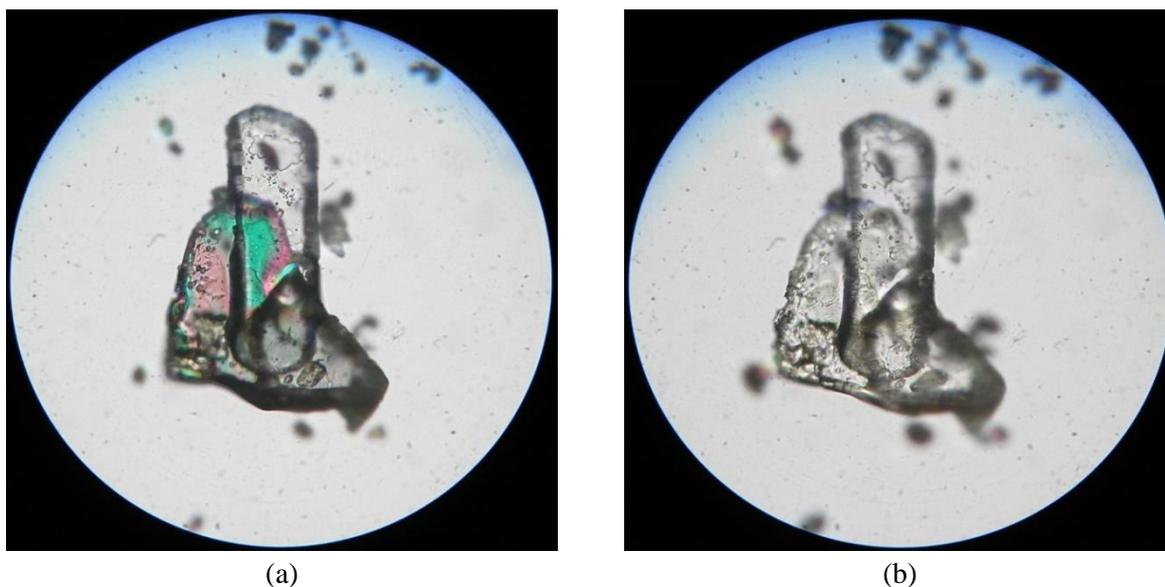


Figura 3.6. Imagens de microscopia com variação de temperatura (a) antes e (b) depois da transição de fase no $C_{10}O_{10}Re_2$ (100x).

A entalpia de sublimação foi obtida por microcalorimetria Calvet a 333,15 K e os resultados encontram-se na Tabela 3.7. Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{\text{sub}}h = 147,195 \pm 0,685 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, pela massa molar do $C_{10}O_{10}Re_2$ ($M = 652,514 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), obtém-se $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(333,15 \text{ K}) = 96,1 \pm 0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O erro associado foi determinado de forma análoga à explicada anteriormente para o ácido benzóico. A entalpia de sublimação foi corrigida para 298,15 K de acordo com os seguintes ajustes:

$$C_{p,m}^\circ(\text{cr})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -2,69 \cdot 10^{-3}(T/\text{K})^2 + 2,55(T/\text{K}) - 1,30 \cdot 10^2 \quad (3.6)$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{g})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -9,62\cdot 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 1,03(T/\text{K}) + 1,39\cdot 10^2 \quad (3.7)$$

sendo a Equação (3.6) baseada nos resultados obtidos neste trabalho por DSC (Tabela C. 1 e Figura C. 1 da Informação Suplementar) que foram, por sua vez, ajustados a uma equação polinomial de segundo grau. Os resultados utilizados para obter a Equação (3.7) foram determinados com recurso a métodos de termodinâmica estatística.³⁵

Obteve-se, assim, $\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}(298,15\text{ K}) = 97,4\pm 0,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor encontra-se bastante discrepante relativamente aos valores encontrados na literatura (Tabela 3.1), verificando-se uma variação de cerca de $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De notar, para além disso, que mesmo os valores previamente publicados são bastante diferentes entre si, havendo uma amplitude de cerca de $50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para as entalpias de sublimação deste composto.^{45,46}

Os resultados obtidos foram utilizados no desenvolvimento de campos de força, sendo que os cálculos de Dinâmica Molecular conduziram a desvios de 2,4 % para este composto.⁴⁴

Tabela 3.7. Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ a 333,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/\text{mV}\cdot\text{s}$	$\varepsilon/\text{mV}\cdot\text{W}^{-1}$	m/mg	$A/\text{mV}\cdot\text{s}$	$\Delta_{\text{sub}}h/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
3,3477	64,012	3,745	31,129	146,640
4,1781	63,920	4,371	37,780	149,440
4,1115	64,380	5,953	51,389	145,440
3,8731	63,992	2,743	21,625	146,090
4,5519	63,821	3,349	27,948	149,150
	63,919	2,191	16,515	146,410
	63,893			
	63,757			
	64,149			
	64,030			
	64,059			
	63,877			
<hr/>				
$\langle A_b \rangle = -4,012\pm 0,199\text{ mV}\cdot\text{s}$	$\langle \varepsilon \rangle = 63,984\pm 0,048\text{ mV}\cdot\text{W}^{-1}$		$\langle \Delta_{\text{sub}}h \rangle = 147,195\pm 0,685\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	

3.2.3. Acetilacetato de ferro (III)

Após a purificação do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. Os resultados da análise elementar revelaram C $50,48 \pm 0,01$ % e H $6,22 \pm 0,04$ % (média de duas determinações), em bom acordo com os resultados esperados (C 51,01% e H 5,99%).

De forma a verificar que a amostra não tinha sofrido decomposição, foram realizadas análises de DRIFT, tendo-se obtido os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2994, 2961, 2920$ (ν_{CH}); 1572 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1525 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1423 (δ_{CH}); 1390, 1369, 1360 (ν_{CH_3}); 1274 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1190 (δ_{CH}); 1023 (δ_{CH_3}); 929 (ν_{CCH_3} e $\nu_{\text{C=O}}$); 801, 771 (δ_{CH}); 666, 654 ($\nu_{\text{M-O}}$). As atribuições basearam-se nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura 3.7 e está de acordo com os reportados na literatura.^{60,61}

O processo de purificação do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. Na Figura 3.8 encontra-se uma comparação do difratograma obtido por difração de raios-X de pós com o simulado a partir dos dados de cristal único publicados.^{63,66} O padrão de raios-X de pós foi indexado como ortorrômbico do grupo espacial *Pbca*, com $a = 15,438 \pm 0,011$ Å, $b = 13,594 \pm 0,015$ Å e $c = 16,569 \pm 0,011$ Å (Tabela 3.8). Estes valores encontram-se em bom acordo com $a = 15,471$ Å, $b = 13,577$ Å e $c = 16,565$ Å, previamente obtidos à temperatura ambiente nas experiências de difração de raios-X de cristal único.^{63,66} Como se pode verificar pelos dados da Tabela 3.8 e da Figura 3.8, todos os picos do difratograma de pós foram indexados com base nos dados de cristal único.

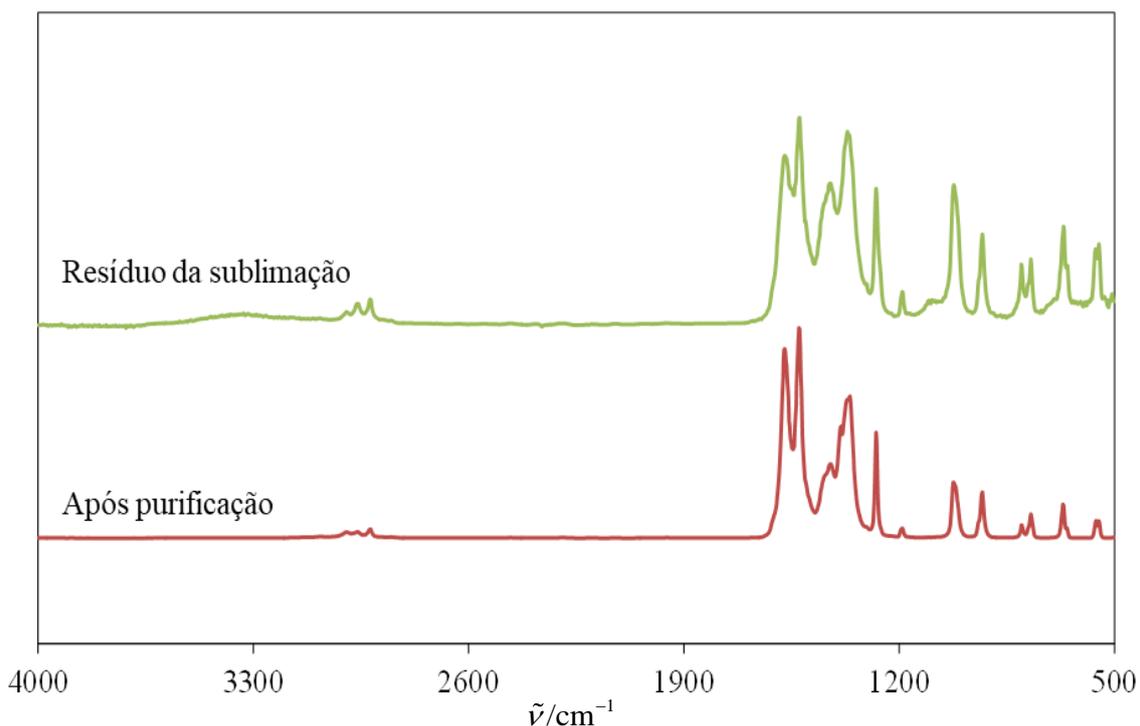


Figura 3.7. Comparação do espectro de DRIFT obtido para o $C_{15}H_{21}O_6Fe$ após purificação com o do resíduo da sublimação.

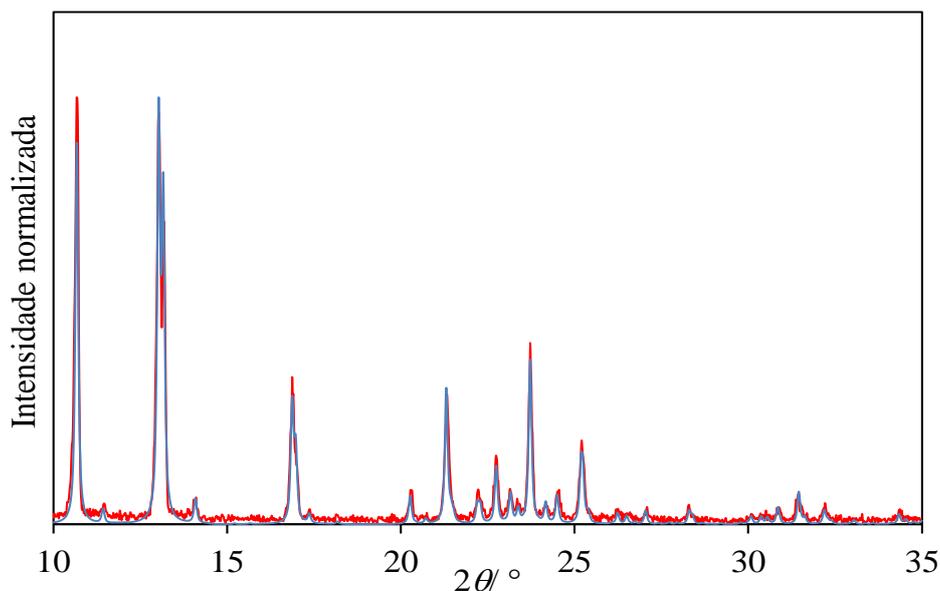


Figura 3.8. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{15}H_{21}O_6Fe$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).

Tabela 3.8. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{15}H_{21}O_6Fe$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbca$, $a = 15,438 \pm 0,011$ Å, $b = 13,594 \pm 0,015$ Å e $c = 16,569 \pm 0,011$ Å.

h	k	l	$2\theta_{obs}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
0	0	2	10,69	0,02
2	0	0	11,46	0,00
0	2	0	13,04	0,02
0	2	1	14,09	0,01
0	2	2	16,89	0,03
3	0	2	20,31	0,01
3	1	2	21,34	0,00
3	2	1	22,24	-0,07
2	3	0	22,75	0,01
1	1	4	23,16	-0,00
2	2	3	23,73	0,00
3	2	2	24,18	-0,01
4	1	1	24,53	-0,03
2	1	4	25,21	-0,04
4	1	2	26,38	0,09
4	2	1	27,07	-0,02
1	1	5	28,30	0,00
4	3	1	30,89	0,00
2	3	4	31,42	-0,03
2	2	5	32,20	0,01
4	2	4	34,38	0,02

As análises de DSC permitiram obter a temperatura e entalpia de fusão do composto. Nestas experiências utilizaram-se amostras com massas de 1 - 2 mg e uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de 5 K·min⁻¹. Na Figura 3.9 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar a existência de uma transição de fase antes da fusão. O pico de fusão ocorreu a $T_{on} = 452,2 \pm 1,6$ K e $T_{max} = 456,2 \pm 0,7$ K e apresenta uma entalpia média de $\Delta_{fus}H_m^o = 19,5 \pm 3,6$ kJ·mol⁻¹. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de quatro determinações independentes. A temperatura de fusão obtida neste trabalho foi superior à reportada na literatura $T_{fus} = 454,15$ K⁵⁰ e o valor da entalpia de fusão molar padrão também se encontra de acordo com o previamente reportado $\Delta_{fus}H_m^o = 22,65 \pm 0,49$ kJ·mol⁻¹.^{67,68} As temperaturas médias da transição de fase foram $T_{on} = 429,4 \pm 0,4$ K e $T_{max} = 434,7 \pm 0,5$ K e a entalpia média correspondente foi $\Delta_{trs}H_m^o = -16,7 \pm 3,8$ kJ·mol⁻¹. O valor da entalpia de transição de fase molar padrão encontra-se em excelente acordo com o previamente publicado $\Delta_{trs}H_m^o = -16,3$ kJ·mol⁻¹.⁶⁹ Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 3) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 4 e Tabela A. 5 da Informação Suplementar. De forma a avaliar o possível impacto da transição de fase nos estudos da entalpia de sublimação foram realizados ciclos de temperatura, nos quais a amostra foi aquecida até ocorrer transição de fase, e depois arrefecida. Analisando a Figura 3.10 é possível verificar a existência de um pico exotérmico no aquecimento do primeiro ciclo, a cerca de 434 K, correspondente à transição de fase. Observou-se que, depois de a amostra atingir a nova fase, não volta à fase inicial (arrefecimento e aquecimento do segundo ciclo). Conclui-se, assim, que o acetilacetato de ferro (III) apresenta um polimorfo que é termodinamicamente mais estável que o composto inicial. Aquecendo posteriormente a amostra até uma temperatura superior à dos primeiros dois ciclos, observa-se um pico endotérmico correspondente à fusão ($T = 454$ K). Como a transição de fase ocorre a uma temperatura muito superior à temperatura de sublimação do composto, há a garantia de que a fase estudada neste trabalho se mantém a mesma durante o processo de sublimação. Assim, os resultados obtidos para a transição de fase não influenciam o estudo da entalpia de sublimação.

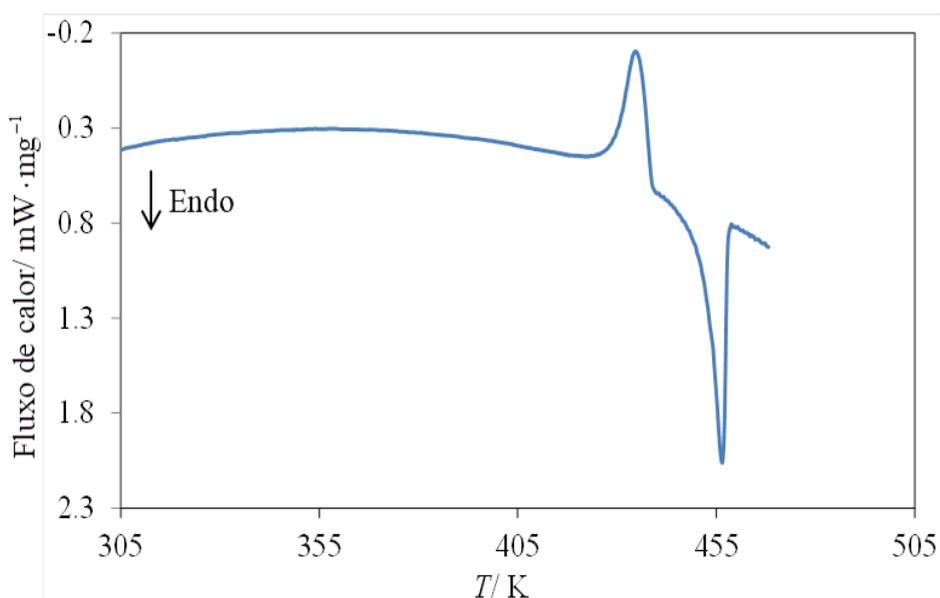


Figura 3.9. Termograma do C₁₅H₂₁O₆Fe para $m = 1,489$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

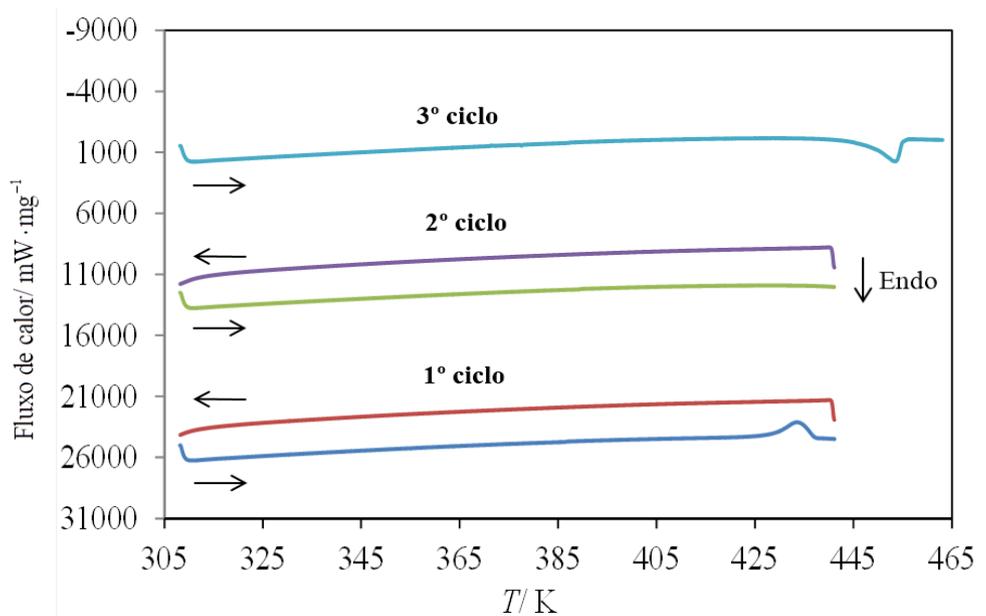


Figura 3.10. Ciclos de temperatura do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ para $m = 1,642$ mg. As curvas foram previamente normalizadas considerando a massa da amostra.

As experiências de sublimação por microcalorimetria Calvet foram realizadas a 388,15 K. As sublimações não foram limpas e os resíduos obtidos no final das experiências foram analisados por DRIFT para que o espectro obtido pudesse ser comparado com o espectro do composto sublimado, ou seja, após purificação. A análise dos espectros do composto sublimado e dos resíduos dos capilares da Figura 3.7 permitiu concluir que não houve decomposição do composto durante a sublimação. Os resultados sugerem que, provavelmente, ocorreu um processo de sinterização que impediu que o composto continuasse a sublimar, deixando resíduo no fundo do capilar. Para que os resultados obtidos fossem reproduzíveis, os capilares foram pesados no final de cada experiência e os respectivos resíduos descontados para o cálculo da entalpia de sublimação. No entanto, só para este composto foi possível adotar este procedimento visto que não houve decomposição do acetilacetonato de ferro (III), havendo apenas sinterização. Os resultados obtidos após esta correção encontram-se na Tabela 3.9. Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{sub}h = 364,830 \pm 5,168 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, pela massa molar do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ ($M = 353,172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), obtém-se $\Delta_{sub}H_m^\circ (388,15 \text{ K}) = 128,9 \pm 3,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O erro associado foi determinado de forma análoga à explicada anteriormente para o ácido benzóico. A entalpia de sublimação foi convertida para 298,15 K de acordo com os seguintes ajustes:

$$C_{p,m}^\circ(\text{cr})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -2,21 \cdot 10^{-3}(T/\text{K})^2 + 2,33(T/\text{K}) - 6,04 \cdot 10^1 \quad (3.8)$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{g})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3,83 \cdot 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 1,16(T/\text{K}) + 9,86 \cdot 10^1 \quad (3.9)$$

sendo a Equação (3.8) baseada nos resultados obtidos neste trabalho por DSC (Tabela C. 2 e Figura C. 2 da Informação Suplementar) que foram, por sua vez, ajustados a uma equação polinomial de segundo grau. Os resultados utilizados para obter a Equação (3.9) foram determinados com recurso a métodos de termodinâmica estatística.³⁵

Obteve-se, assim, $\Delta_{sub}H_m^\circ (298,15 \text{ K}) = 140,3 \pm 3,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Verificou-se que o valor obtido neste trabalho se encontra bastante discrepante relativamente aos previamente publicados (ver Tabela 3.1), havendo uma diferença, face ao valor mais baixo, de mais de $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.⁵² Para além disso, a

amplitude observada entre os valores da literatura apresenta-se bastante acentuada (cerca de 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^{48,52} É de notar que, apesar de serem conhecidas várias fases para este composto, os valores encontrados na literatura foram todos determinados abaixo da temperatura à qual ocorre transição de fase, pelo que os valores mostrados na tabela mencionada correspondem todos à fase estudada neste trabalho.

Tabela 3.9. Entalpia de sublimação mássica do $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$ a 388,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/ \text{mV}\cdot\text{s}$	$\varepsilon/ \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}$	$m_{\text{amostra}}/ \text{mg}$	$m_{\text{resíduo}}/ \text{mg}$	$m_{\text{sublimada}}/ \text{mg}$	$A/ \text{mV}\cdot\text{s}$	$\Delta_{\text{sub}}h/ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
2,452	63,415	1,102	0,042	1,059	21,330	365,520
2,902	64,815	1,103	0,018	1,086	22,730	376,980
3,046	62,956	0,993	0,009	0,984	18,398	346,660
3,047	63,237	1,359	0,023	1,336	26,898	355,370
5,700	63,597	2,265	0,044	2,221	48,110	364,330
4,076	63,480	2,933	0,038	2,894	66,582	380,100
2,697	63,197					
2,891	63,257					
2,929	63,338					
2,749	63,670					
	63,326					
	63,421					
	63,653					
	63,253					
	63,571					
$\langle A_b \rangle = -3,249 \pm 0,304 \text{ mV}\cdot\text{s}$	$\langle \varepsilon \rangle = 63,479 \pm 0,108 \text{ mV}\cdot\text{W}^{-1}$					$\langle \Delta_{\text{sub}}h \rangle = 364,830 \pm 5,168 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

3.2.4. Acetilacetonato de platina (II)

Após a purificação do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. Os resultados da análise elementar revelaram C $30,48 \pm 0,10$ % e H $3,52 \pm 0,24$ % (média de duas determinações), em bom acordo com os resultados esperados (C 30,54% e H 3,59%). Com base nestes resultados foi possível calcular uma fração mássica para a amostra de $0,99 \pm 0,26$ (Tabela 2.1).

De forma a verificar que a amostra não tinha sofrido decomposição, foram realizadas análises de DRIFT, tendo-se obtido os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3000, 2960, 2920$ (ν_{CH}); 1560 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1530 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1410 (δ_{CH}); 1360 (ν_{CH_3}); 1280 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1200 (δ_{CH}); 1020 (δ_{CH_3}); 936 (ν_{CCH_3} e $\nu_{\text{C=O}}$); 775 (δ_{CH}); 709, 687 ($\nu_{\text{M-O}}$). As atribuições basearam-se nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 2 da Informação Suplementar e está de acordo com os reportados na literatura.^{60,61}

O processo de purificação do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. Na Figura 3.11 encontra-se uma comparação do difratograma obtido por difração de raios-X de pós com o simulado a partir dos dados de cristal único publicados.^{63,70} De notar que os picos do difratograma de raios-X de pós se encontram desviados para a esquerda devido a efeitos térmicos. Verificam-se, também, diferenças nas intensidades dos picos, pelas razões explicadas anteriormente. O padrão de raios-X de pós foi indexado como triclinico do grupo espacial P_{-1} e com $a = 5,731 \pm 0,037$ Å, $b = 7,048 \pm 0,049$ Å, $c = 7,964 \pm 0,037$ Å, $\alpha = 80,950 \pm 0,496$ °, $\beta = 70,190 \pm 0,386$ ° e $\gamma = 66,330 \pm 0,443$ ° (Tabela 3.10). Estes valores encontram-se em bom acordo com $a = 5,724$ Å, $b = 7,075$ Å, $c = 7,942$ Å, $\alpha = 81,001$ °, $\beta = 70,010$ ° e $\gamma = 66,231$ °, previamente obtidos a 200 K nas experiências de difração de raios-X de cristal único.^{63,70}

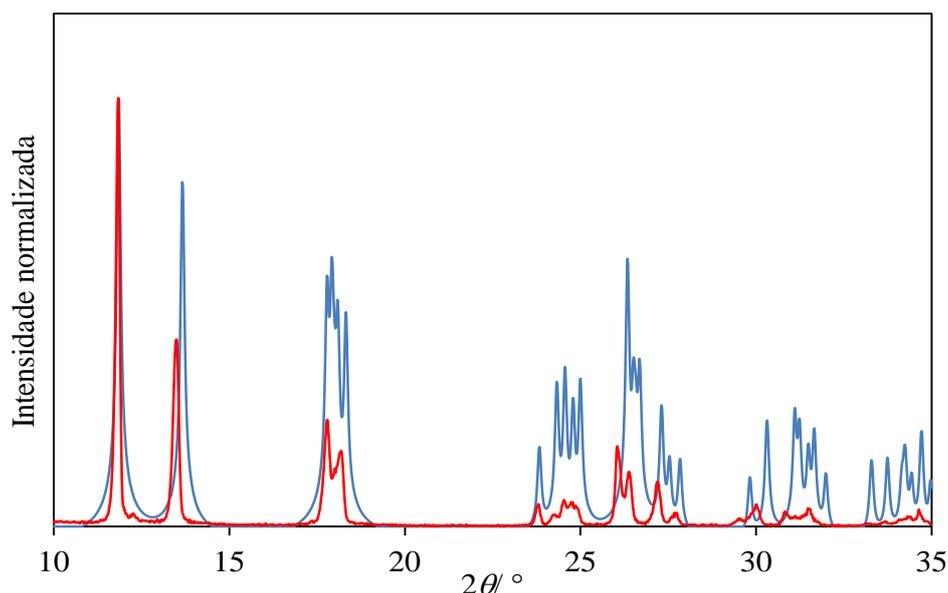


Figura 3.11. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{10}H_{14}O_4Pt$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados a 200 K (linha a azul).

Tabela 3.10. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{10}H_{14}O_4Pt$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura triclinica, grupo espacial P_{-1} , com $a = 5,731 \pm 0,037 \text{ \AA}$, $b = 7,048 \pm 0,049 \text{ \AA}$, $c = 7,964 \pm 0,037 \text{ \AA}$, $\alpha = 80,950 \pm 0,496^\circ$, $\beta = 70,190 \pm 0,386^\circ$ e $\gamma = 66,330 \pm 0,443^\circ$.

h	k	l	$2\theta_{obs}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
0	0	1	11,85	0,04
0	1	0	13,53	-0,19
1	0	0	17,80	0,07
1	0	1	18,22	0,15
0	0	2	23,81	0,07
-1	0	1	24,23	0,01
-1	-1	1	24,54	0,03
1	0	2	24,93	-0,04
-1	1	0	26,40	0,09
0	1	2	27,19	-0,03
0	-1	2	27,74	-0,07
0	2	1	30,01	0,15
-1	1	1	30,81	-0,19
1	2	2	31,50	-0,01
2	1	0	33,19	-0,02
2	1	2	33,66	-0,06
-1	-1	2	34,36	0,04
1	1	3	34,64	0,01

As análises de DSC permitiram obter a temperatura de fusão do composto. Nestas experiências utilizaram-se amostras com massas de 1 - 5 mg e uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Figura 3.12 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar a existência de uma transição de fase antes da fusão. O pico de fusão ocorreu a $T_{on} = 521,3 \pm 0,2 \text{ K}$ e $T_{max} = 522,9 \pm 0,2 \text{ K}$. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de seis determinações independentes. As temperaturas médias da transição de fase foram $T_{on} = 490,2 \pm 2,1 \text{ K}$ e $T_{max} = 494,1 \pm 1,7 \text{ K}$ e a entalpia média correspondente foi $\Delta_{trs}H_m^\circ = -13,7 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 4) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 6 e Tabela A. 7 da Informação Suplementar. Apesar de ter sido detetada uma transição de fase, esta ocorre a uma temperatura muito superior à temperatura de sublimação do composto, pelo que não influencia o estudo da entalpia de sublimação.

A entalpia de sublimação foi obtida por microcalorimetria Calvet a $404,15 \text{ K}$ e não deixou resíduo, pelo que não houve decomposição do composto durante o processo. Este facto é evidenciado no espectro de DRIFT da Figura B. 2 que se encontra na Informação Suplementar. Os resultados obtidos durante o estudo da entalpia de sublimação encontram-se na Tabela 3.11. Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{sub}h = 303,060 \pm 1,134 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, pela massa molar do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ ($M = 393,302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), obtém-se $\Delta_{sub}H_m^\circ(404,15 \text{ K}) = 119,2 \pm 0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O erro associado foi determinado de forma análoga à explicada anteriormente para o ácido benzóico. A entalpia de sublimação foi convertida para $298,15 \text{ K}$ de acordo com os seguintes ajustes:

$$C_{p,m}^\circ(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -1,51\cdot 10^{-3}(T/\text{K})^2 + 1,63(T/\text{K}) - 3,93\cdot 10^1 \quad (3.10)$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{g})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -2,67\cdot 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 7,97\cdot 10^{-1}(T/\text{K}) + 5,76\cdot 10^1 \quad (3.11)$$

sendo a Equação (3.10) baseada nos resultados obtidos neste trabalho por DSC (Tabela C. 3 e na Figura C. 3 da Informação Suplementar) que foram, por sua vez, ajustados a uma equação polinomial de segundo grau. Os resultados utilizados para obter a Equação (3.11) foram determinados com recurso a métodos de termodinâmica estatística.³⁵

Obteve-se, assim, $\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K) = 123,6±0,9 kJ·mol⁻¹. Comparando este valor com o encontrado na literatura⁵³ (ver Tabela 3.1) verifica-se que os valores estão concordantes dentro do erro experimental, apesar de um erro experimental de 9 kJ·mol⁻¹ ser considerado bastante grande.

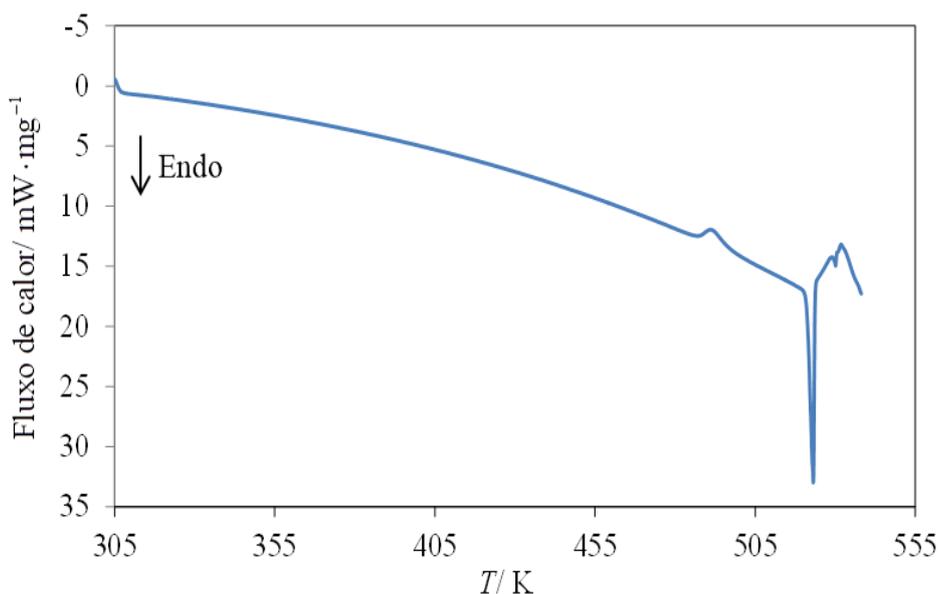


Figura 3.12. Termograma do C₁₀H₁₄O₄Pt para $m = 3,556$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

Tabela 3.11. Entalpia de sublimação mássica do C₁₀H₁₄O₄Pt a 404,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/$ mV·s	$\epsilon/$ mV·W ⁻¹	$m/$ mg	$A/$ mV·s	$\Delta_{\text{sub}}h/$ J·g ⁻¹
-3,711	63,203	3,134	56,183	304,390
-4,208	63,149	2,158	37,517	305,130
-4,112	63,166	2,430	42,132	301,110
-4,059	63,055	2,100	36,454	305,520
-4,138	63,458	1,829	31,015	303,840
-4,240	63,139			
-4,172	63,120			
	63,163			
$\langle A_b \rangle = -4,091 \pm 0,067$ mV·s	$\langle \epsilon \rangle = 63,182 \pm 0,042$ mV·W ⁻¹			$\langle \Delta_{\text{sub}}h \rangle = 303,060 \pm 1,134$ J·g ⁻¹

3.2.5. Bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zinco (II)

Após a purificação do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. Os resultados da análise elementar revelaram C $60,75 \pm 0,10$ % e H $8,69 \pm 0,10$ % (média de duas determinações), em bom acordo com os resultados esperados (C 61,18% e H 8,87%). Com base nestes resultados foi possível calcular uma fração mássica para a amostra de $0,99 \pm 0,12$ (Tabela 2.1).

De forma a verificar que a amostra não tinha sofrido decomposição, foram realizadas análises de DRIFT, tendo-se obtido os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960, 2928, 2903, 2987$ (ν_{CH}); 1398, 1357 (ν_{CH_3}); 1395 ($\nu_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$); 1018 (δ_{CH_3}); 933 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 767 (δ_{CH}); 642, 601 ($\nu_{\text{M-O}}$). As atribuições basearam-se nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 3 da Informação Suplementar e está de acordo com os reportados na literatura.^{60,61}

Os estudos de $^1\text{H-RMN}$ revelaram a existência de três singletos: um a 2,63 ppm, correspondente aos prótons do CH_3 e dois a 5,73 e 5,77 ppm correspondentes aos dois prótons livres.

O processo de purificação do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. Na Figura 3.13 encontra-se uma comparação do difratograma obtido por difração de raios-X de pós com o simulado a partir dos dados de cristal único publicados.^{55,70} Como se pode verificar, a comparação mostra que a estrutura deste trabalho é diferente da obtida na literatura, o que sugere a existência de um novo polimorfo. Nesse sentido, não irão ser apresentados os dados da indexação. Existe, neste momento, uma tentativa de obter a estrutura de cristal único do composto para esta nova fase, para que seja possível fazer a indexação correta.

As análises de DSC permitiram obter a temperatura e entalpia de fusão do composto. Nestas experiências utilizaram-se amostras com massas de 1 - 5 mg e uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Na Figura 3.14 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar que não foram detetadas transições de fase entre 305 K e a temperatura de

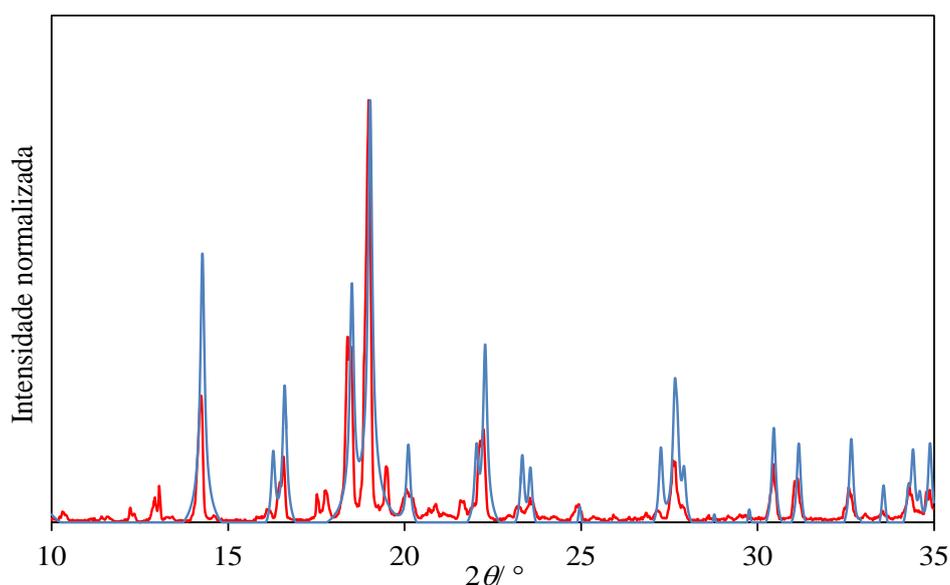


Figura 3.13. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{22}H_{38}O_4Zn$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).

fusão. Para além disso, o pico de fusão não mostra evidências de haver outra fase, o que sugere que o composto se apresenta puro do ponto de vista de fase. O pico de fusão ocorreu a $T_{on} = 415,1 \pm 0,6$ K e $T_{max} = 416,9 \pm 0,5$ K e apresenta uma entalpia média de $\Delta_{fus} H_m^\circ = 29,3 \pm 1,2$ kJ·mol⁻¹. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de sete determinações independentes. Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 5) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 8 da Informação Suplementar.

A entalpia de sublimação foi obtida por microcalorimetria Calvet a 378,15 K e não deixou resíduo, pelo que não houve decomposição térmica do composto. Este facto é evidenciado no espetro de DRIFT da Figura B. 3 que se encontra na Informação Suplementar. Os resultados obtidos no estudo da entalpia de sublimação encontram-se na Tabela 3.12. Multiplicando a média da entalpia de sublimação mássica, $\Delta_{sub} h = 258,480 \pm 0,279$ J·g⁻¹, pela massa molar do C₂₂H₃₈O₄Zn ($M = 431,924$ g·mol⁻¹), obtém-se $\Delta_{sub} H_m^\circ$ (378,15 K) = 111,6 ± 0,3 kJ·mol⁻¹. O erro associado foi determinado de forma análoga à explicada anteriormente para o ácido benzóico. A entalpia de sublimação foi convertida para 298,15 K de acordo com os seguintes ajustes:

$$C_{p,m}^\circ(\text{cr})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3,95 \cdot 10^{-3}(T/\text{K})^2 + 3,49(T/\text{K}) - 4,15 \cdot 10^1 \quad (3.12)$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{g})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -4,67 \cdot 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 1,71(T/\text{K}) + 8,24 \cdot 10^1 \quad (3.13)$$

sendo a Equação (3.12) baseada nos resultados obtidos neste trabalho por DSC (Tabela C. 4 e Figura C. 4 da Informação Suplementar) que foram, por sua vez, ajustados a uma equação polinomial de segundo grau. Os resultados utilizados para obter a Equação (3.13) foram determinados com recurso a métodos de termodinâmica estatística.³⁵

Obteve-se, assim, $\Delta_{sub} H_m^\circ$ (298,15 K) = 117,9 ± 0,3 kJ·mol⁻¹, que está bastante próximo do valor reportado na literatura⁵⁴ (ver Tabela 3.1). No entanto, os valores não se encontram concordantes quando se considera o erro experimental.

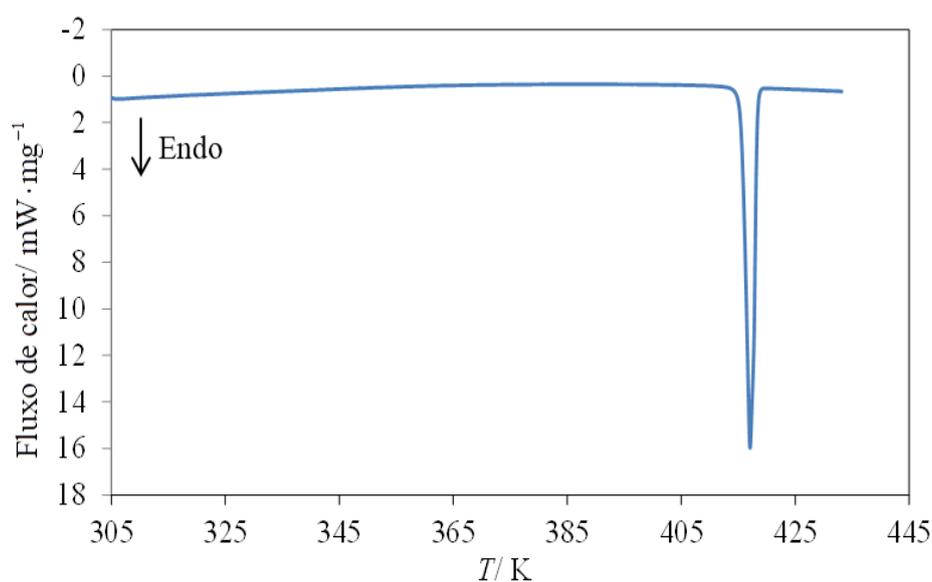


Figura 3.14. Termograma do C₂₂H₃₈O₄Zn para $m = 4,602$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

Tabela 3.12. Entalpia de sublimação mássica do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ a 378,15 K determinada por microcalorimetria Calvet.

$-A_b/$ mV·s	$\varepsilon/$ mV·W ⁻¹	$m/$ mg	$A/$ mV·s	$\Delta_{sub}h/$ J·g ⁻¹
-3,016	63,693	2,158	33,289	259,540
-2,857	63,890	1,755	26,492	258,280
-2,906	63,839	2,316	35,743	258,490
-2,993	63,592	2,187	33,558	257,970
-1,548	63,893	3,876	61,340	258,110
-1,910	63,638			
-1,868	63,342			
-1,932	63,602			
$\langle A_b \rangle = -2,379 \pm 0,218$ mV·s	$\langle \varepsilon \rangle = 63,686 \pm 0,066$ mV·W ⁻¹			$\langle \Delta_{sub}h \rangle = 258,480 \pm 0,279$ J·g ⁻¹

3.2.6. Estudos de decomposição

Neste Subcapítulo irão ser apresentados os resultados dos compostos cuja decomposição inviabilizou a determinação das entalpias de sublimação: acetilacetato de zircónio (IV), acetilacetato de níquel (II), acetilacetato de háfnio (IV), acetilacetato de cobalto (II) e metóxido de tântalo (V). Apesar disso, os compostos mencionados apresentam valores de entalpias de sublimação molar padrão na literatura. Na Tabela 3.13 encontra-se uma comparação dos valores existentes na literatura para os compostos referidos. É possível verificar que os valores se apresentam bastante discrepantes, mesmo nos casos em que foram determinados pelo mesmo método ou à mesma temperatura. Observando o exemplo do acetilacetato de cobre (II), verifica-se uma diferença de quase 50 kJ·mol⁻¹ para a mesma temperatura de 298,15 K. Apesar de alguns dos valores da tabela não se encontrarem à mesma temperatura, a diferença que se iria observar aquando da correção dos mesmos, por exemplo, para 298,15 K não iria justificar a discrepância observada, já que se verificou que uma correção na gama de 100 K resulta numa diferença de 4 a 6 kJ·mol⁻¹ na entalpia de sublimação molar padrão. Os resultados que irão ser apresentados nos Subcapítulos seguintes indicam

Tabela 3.13. Comparação das entalpias de sublimação da literatura para os compostos estudados neste trabalho. Nesta tabela encontram-se também discriminados os métodos utilizados para obter os valores da literatura.

Composto	T/ K	$\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Método	Referência
C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Zr	428	126	Termogravimetria	51
	418	138,8±2	Sensor de pressão com membrana de sílica	71
	463	132,0±6,8	-	72
	-	116±34	-	11
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ni	298	126,4±4,4	Efusão de Knudsen	10
	298	155±80	Calorimetria	73
	298	132±10	Efusão de Knudsen	53
	381	127,7±10	Efusão de Knudsen	53
	400	95,4	-	10
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Cu	298	127,0±1,2	-	74
	298	115,1±2,1	-	10
	298	127,5±3,2	-	73
	298	154±22	-	53
	298	109,9±3,4	Calorimetria	75
	387	122,5±1,2	Torção Efusão	74
	387	122,6±0,7	Efusão de Knudsen	74
	393	122,3±1,1	Efusão de Knudsen	74
	400	109±6	-	10
	403	121,6±1,4	Efusão de Knudsen	76
C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Hf	420	138,7±7,4	Transpiração	77
	425	130,4±6,1	-	78
	-	150,6±4,2	-	11
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Co	298	118,7±2,2	-	73
	298	130,1±6,3	Efusão de Knudsen	10
C ₅ H ₁₅ O ₅ Ta	-	88,3±13,4	Efusão de Knudsen	10

que as discrepâncias observadas podem dever-se a problemas de decomposição não detetados pelos autores depois da realização das experiências. Para além disso, se os compostos apresentarem polimorfos, estes irão ter pressões de vapor muito diferentes. Muitos dos valores de entalpias de sublimação da literatura foram determinados pelo método de efusão de Knudsen, que se baseia na determinação de pressões de vapor para obter a entalpia de sublimação. Se os valores determinados por este método corresponderem a diferentes polimorfos podem ser, de facto, muito discrepantes entre si.

3.2.6.1. Acetilacetato de zircónio (IV)

Após a purificação do $C_{20}H_{28}O_8Zr$ por sublimação, foi realizada a caracterização da amostra obtida. Os resultados da análise elementar revelaram C $48,78 \pm 0,04$ % e H $6,01 \pm 0,05$ % (média de duas determinações), em bom acordo com os resultados esperados (C 49,26% e H 5,79%). Com base nestes resultados foi possível calcular uma fração mássica para a amostra de $1,01 \pm 0,08$ (Tabela 2.1).

De forma a verificar se houve decomposição da amostra, foram realizadas análises de DRIFT, tendo-se obtido os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2992, 2961, 2920$ (ν_{CH}); 1590 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1530 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1420 (δ_{CH}); 1350 (ν_{CH_3}); 1278 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1192 (δ_{CH}); 1020 (δ_{CH_3}); 930 (ν_{CCH_3} e $\nu_{\text{C=O}}$); 773 (δ_{CH}). As atribuições basearam-se nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 4 da Informação Suplementar e está de acordo com os reportados na literatura.^{60,61}

O processo de purificação do $C_{20}H_{28}O_8Zr$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. Na Figura 3.15 encontra-se uma comparação do difratograma obtido por difração de raios-X de pós com o simulado a partir dos dados de cristal único publicados.^{55,65} De notar que se verificam diferenças nas intensidades dos picos, pelas razões explicadas anteriormente. O padrão de raios-X de pós foi indexado como monoclinico do grupo espacial $I2/c$ e com $a = 19,850 \pm 0,010$ Å, $b = 8,360 \pm 0,000$ Å, $c = 14,140 \pm 0,010$ Å e $\beta = 102,830^\circ$ (Tabela 3.14). Estes valores encontram-se em bom acordo com $a = 19,860$ Å, $b = 8,380$ Å, $c = 14,140$ Å e $\beta = 102,830^\circ$, previamente obtidos à temperatura ambiente em experiências de difração de raios-X de cristal único.^{63,79}

As análises de DSC permitiram obter a temperatura de fusão do composto. Nestas experiências utilizaram-se amostras com massas de 2 - 5 mg e uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Na Figura 3.16 encontra-se um exemplo de um termograma obtido para este composto, onde é possível verificar que não foram detetadas transições de fase entre 305 K e a temperatura de fusão. No entanto, nessas experiências foi possível observar a decomposição do composto após a fusão. O pico de fusão ocorreu a $T_{\text{on}} = 464,0 \pm 0,5$ K e $T_{\text{max}} = 465,7 \pm 0,4$ K. As incertezas correspondem ao dobro do desvio médio de seis determinações independentes. Os valores obtidos estão muito diferentes do reportado na literatura $T_{\text{fus}} = 472,15$ K,⁸⁰ o que evidencia que o composto estudado neste trabalho pertence a uma fase diferente do estudado na referência mencionada. Os restantes termogramas encontram-se na Informação Suplementar (Figura A. 6) e os dados utilizados para os obter encontram-se na Tabela A. 9 da Informação Suplementar.

A sublimação por microcalorimetria Calvet deixou resíduo e os resultados das entalpias de sublimação não se mostraram reprodutíveis. Esta discrepância dos valores obtidos pode ser devida à decomposição térmica do composto, facto que justifica também a diferença de resultados encontrados

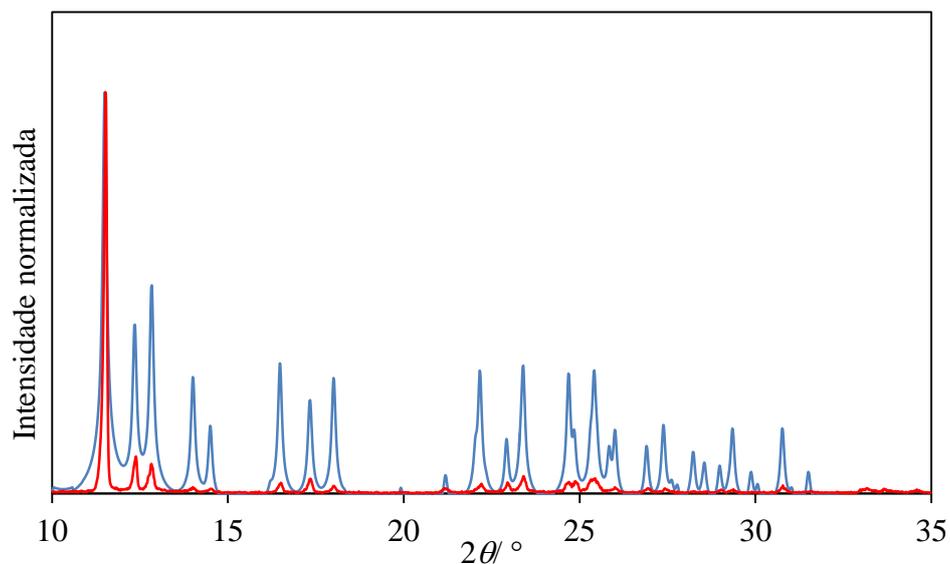


Figura 3.15. Sobreposição do difratograma obtido para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ a 296 K por difração de raios-X de pós (linha a vermelho) com o simulado a partir dos dados de cristal único previamente publicados à temperatura ambiente (linha a azul).

Tabela 3.14. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{20}H_{28}O_8Zr$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $I2/c$, $a = 19,850 \pm 0,010$ Å, $b = 8,360 \pm 0,000$ Å, $c = 14,140 \pm 0,010$ Å e $\beta = 102,830^\circ$.

h	k	l	$2\theta_{obs}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
2	0	0	9,15	0,02
1	1	0	11,53	0,01
0	1	1	12,39	0,02
0	0	2	12,84	0,01
-2	0	2	14,02	0,01
-2	1	1	14,53	0,00
-1	1	2	16,52	0,02
3	1	0	17,35	0,00
1	1	2	18,02	-0,01
-2	1	3	22,22	0,04
1	2	1	22,96	-0,02
3	1	2	23,41	0,00
4	0	2	24,66	-0,04
0	2	2	24,88	-0,01
-2	0	4	25,30	-0,11
-5	1	2	26,02	0,00
3	2	1	26,94	-0,01
-1	1	4	27,45	0,06
-6	1	1	29,04	0,03
2	0	4	29,37	0,02
5	1	2	30,77	-0,02
4	1	3	31,54	0,02
5	2	1	33,20	0,00
-2	3	1	33,67	-0,01
-1	3	2	34,62	0,00

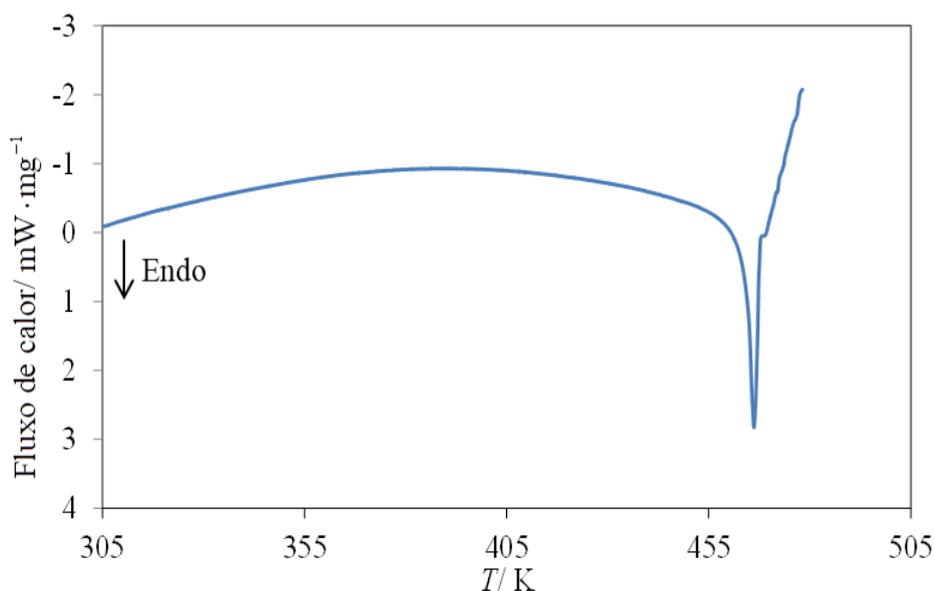


Figura 3.16. Termograma do $C_{20}H_{28}O_8Zr$ para $m = 2,713$ mg. A curva foi previamente normalizada considerando a massa da amostra.

na literatura (variação de $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ = 116 \pm 34$ a $138,8 \pm 2,0$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).⁸¹ Após as experiências de sublimação, recolheram-se os resíduos que foram analisados por DRIFT. O espectro obtido foi comparado com o resultado da análise de DRIFT do composto após purificação por sublimação (ver Figura 3.17), o que permitiu concluir que houve, de facto, decomposição térmica do composto. Este resultado está em concordância com o reportado por A. M. Al-Otaibi *et al.*⁸²

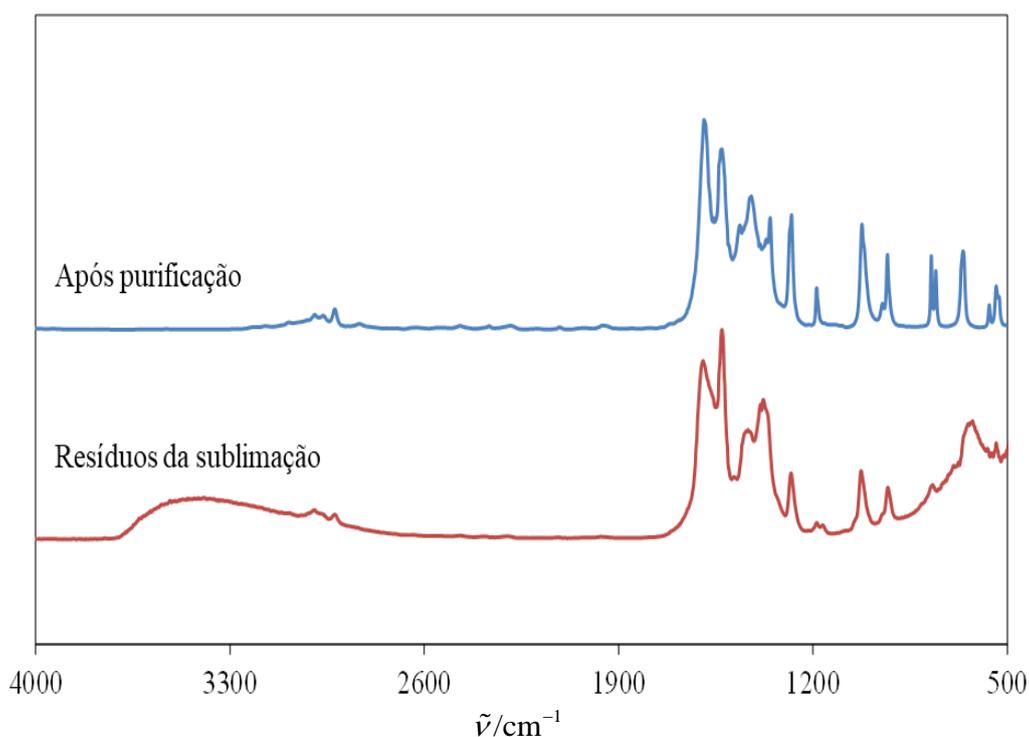


Figura 3.17. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ após purificação e dos resíduos da sublimação.

3.2.6.2. Restantes compostos

Outro composto para o qual se verificaram problemas de decomposição foi o acetilacetonato de níquel (II). Inicialmente, o composto sublimado foi analisado por DRIFT e comparado com o composto do frasco, tendo-se identificado os seguintes picos principais (Figura 3.18): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3340$ (ν_{OH} centro da banda); 2995, 2920 (ν_{CH}); 1588 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1520 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1393 (ν_{CH_3}); 1261 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1196 (δ_{CH}); 1020 (δ_{CH_3}); 927 (ν_{CCH_3} e $\nu_{\text{C=O}}$); 767 (δ_{CH}). As atribuições basearam-se em dados da literatura^{60,61} e nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. Comparando os espectros, é possível verificar uma diferença na gama de 3100–3700 cm^{-1} que corresponde ao grupo OH, pelo que se conclui que o composto já não é o acetilacetonato de níquel (II) mas um óxido do mesmo. Para os compostos que ainda não foram discutidos, os espectros de DRIFT encontram-se na Informação Suplementar (Figura B. 5, Figura B. 6 e Figura B. 8). O facto de haver decomposição inviabiliza a determinação da entalpia visto que o processo de sublimação iria incluir não só a componente energética da sublimação do composto como a da sua decomposição, obtendo-se um valor muito superior ao real. A decomposição aqui descrita pode ser uma das razões para os valores da literatura publicados para este composto estarem tão discrepantes. Comparando os valores da Tabela 3.13 observa-se uma variação de cerca de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para determinações à temperatura de 298,15 K e uma variação de cerca de 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para resultados obtidos a temperaturas muito próximas. É de notar também que alguns valores reportados apresentam erros muito grandes (80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para o caso do acetilacetonato de háfnio (IV) foram realizadas análises de DRIFT e de difração de raios-X de pós. Nas experiências de DRIFT observaram-se os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2990, 2967, 2922$ (ν_{CH}); 1593 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1530 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1419 (δ_{CH}); 1369, 1354 (ν_{CH_3});

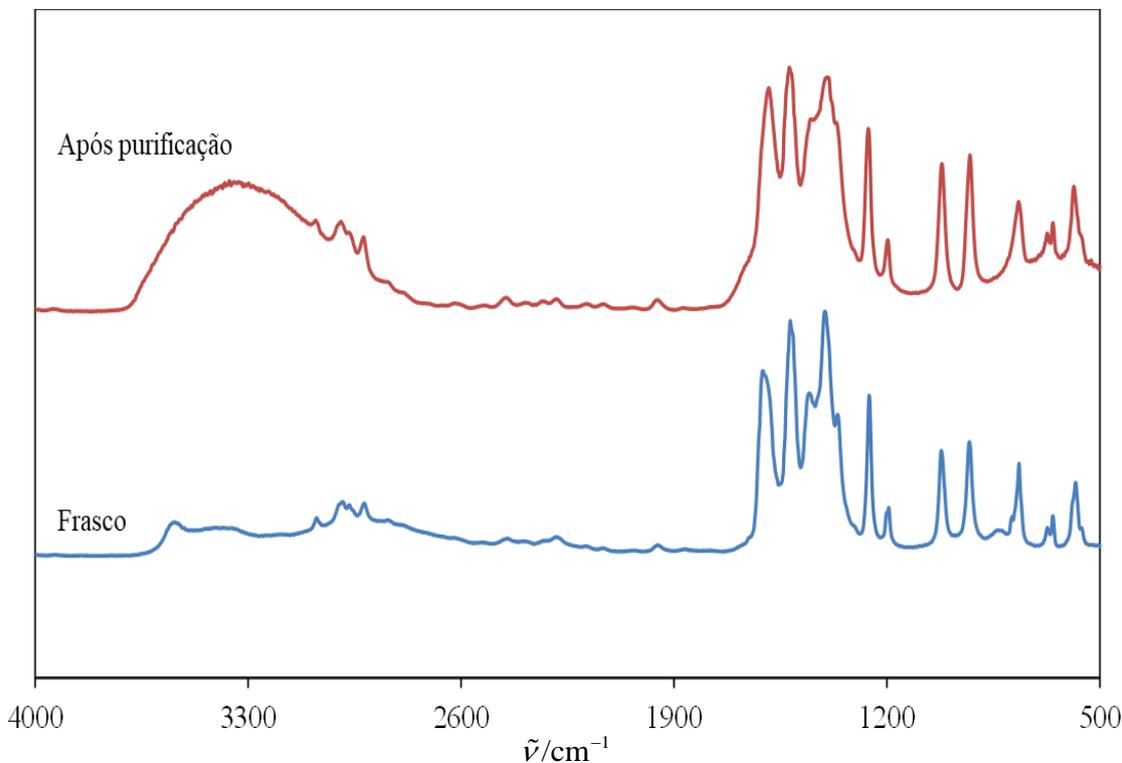


Figura 3.18. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}$ do frasco e do composto após purificação.

1279 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1187 (δ_{CH}); 1025 (δ_{CH_3}); 933 (ν_{CCH_3} e $\nu_{C=O}$); 773 (δ_{CH}); 655 (ν_{M-O}). As atribuições basearam-se em dados da literatura^{60,61} e nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT para este composto está disponível na Figura B. 5 da Informação Suplementar.

O processo de purificação do $C_{20}H_{28}O_8Hf$ por sublimação permitiu obter uma amostra cristalina que foi analisada por difração de raios-X de pós de forma a averiguar a sua pureza de fase. O padrão de raios-X de pós foi indexado como monoclinico do grupo espacial $C2/c$ e com $a = 21,645 \pm 0,041$ Å, $b = 8,364 \pm 0,021$ Å, $c = 14,006 \pm 0,027$ Å e $\beta = 116,560^\circ$ (Tabela 3.15). Estes valores encontram-se em bom acordo com $a = 21,549$ Å, $b = 8,367$ Å, $c = 13,991$ Å e $\beta = 116,555^\circ$, previamente obtidos a 293 K nas experiências de difração de raios-X de cristal único.⁶³

Apesar de a indexação se ter demonstrado correta, verificou-se a decomposição do composto por sublimação, pelo que se obtiveram valores de entalpias de sublimação muito discrepantes entre si. O processo de sublimação deixou resíduo, que foi analisado por DRIFT (ver Figura B. 5), verificando-se uma banda correspondente ao grupo OH na gama 3100-3700 cm^{-1} , tal como observado

Tabela 3.15. Indexação do padrão de difração de raios-X de pós para a amostra de $C_{20}H_{28}O_8Hf$ preparada neste trabalho na gama de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$, a uma estrutura monoclinica, grupo espacial $C2/c$, $a = 21,645 \pm 0,041$ Å, $b = 8,364 \pm 0,021$ Å, $c = 14,006 \pm 0,027$ Å e $\beta = 116,560^\circ$.

h	k	l	$2\theta_{obs}/^\circ$	$\Delta 2\theta/^\circ$
2	0	0	9,05	-0,08
1	1	0	11,47	-0,05
-1	1	1	12,33	-0,07
-2	0	2	12,78	-0,16
0	0	2	13,97	-0,16
1	1	1	14,49	-0,06
-3	1	1	16,44	0,20
3	1	0	17,23	-0,12
-3	1	2	18,24	0,14
-3	1	3	22,17	-0,03
-2	2	1	23,11	0,13
-5	1	2	23,34	-0,12
-6	0	2	24,64	-0,09
5	1	0	25,32	-0,01
-2	0	4	25,86	0,19
3	1	2	26,04	-0,06
-4	2	1	26,86	-0,09
-3	1	4	27,55	-0,07
-1	1	4	28,88	0,09
2	2	2	29,33	-0,01
-4	2	3	29,91	-0,10
-7	1	2	31,01	0,20
1	1	4	32,62	-0,09
-8	0	2	33,12	-0,04
-2	2	4	33,58	0,04
-7	1	4	34,12	0,15
-3	3	1	34,49	0,01

anteriormente para o acetilacetato de níquel (II). Este resultado pode estar na origem da discrepância de valores de entalpias de sublimação obtidos neste trabalho e apresentados na literatura (ver Tabela 3.13).

O acetilacetato de cobalto (II) foi também analisado por DRIFT, tendo-se identificado os seguintes picos principais no espectro: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3315$ (ν_{OH} centro da banda); 2995, 2968, 2920 (ν_{CH}); 1588, 1580 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1516 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1395, 1362 (ν_{CH_3}); 1260 (ν_{CC} e ν_{CCH_3}); 1195 (δ_{CH}); 1018 (δ_{CH_3}); 923 (ν_{CCH_3} e $\nu_{\text{C=O}}$); 769 (δ_{CH}). As atribuições basearam-se em dados da literatura^{60,61} e nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 6 da Informação Suplementar e evidencia a decomposição do composto. Comparando os espectros de DRIFT do composto do frasco com o do composto após purificação, é possível verificar uma banda na gama de 3100 – 3800 cm^{-1} em ambos os espectros, que corresponde ao grupo OH. A existência dessa banda indica que, provavelmente, o acetilacetato de cobalto (II) do frasco já se encontrava decomposto antes da sublimação.

O processo de purificação do $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Co}$ por sublimação não permitiu obter uma amostra cristalina. O padrão de raios-X de pós mostrou que o acetilacetato de cobalto (II) se apresentava amorfo (ver Figura B. 7 da Informação Suplementar). É de extrema importância que os compostos estudados apresentem cristalinidade para que seja possível atribuir a respetiva entalpia de sublimação a uma fase bem caracterizada em termos de pureza química e de fase. Nesse sentido, o composto foi lentamente dissolvido em etanol, sob agitação com um fluxo de azoto e a uma temperatura de 50 °C. No entanto, a tentativa de recristalização do composto não foi bem-sucedida, visto que o acetilacetato de cobalto (II) é fotossensível⁸³ e se decompõe por ação da luz.

Finalmente, foram realizadas experiências de DRIFT do metóxido de tântalo (V), cujo espectro apresentou os seguintes picos principais: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3265$ (ν_{OH} centro da banda); 2842, 2828 (ν_{CH}); 1634 (δ_{CH}); 1454 ($\delta_{\text{O-CH}_3}$); 1051, 1033, 1011 (δ_{CH_3}). As atribuições basearam-se em dados da literatura^{60,61,84} e nas frequências vibracionais previamente calculadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 2.5. O espectro de DRIFT está disponível na Figura B. 8 e evidencia a decomposição do composto. É possível verificar uma banda na gama de 3100–3700 cm^{-1} que corresponde ao grupo OH, pelo que se conclui que o composto já não é o metóxido de tântalo (V).

Verificou-se a decomposição do composto por sublimação no microcalorímetro Calvet, sendo que esse processo deixou resíduo nos capilares e os valores retirados das experiências de microcalorimetria se apresentaram bastante discrepantes entre si. Desistiu-se, assim, do estudo da sublimação do metóxido de tântalo (V).

4. Conclusões

Na sequência de estudos com o objetivo de desenvolver potenciais intermoleculares para metais de transição, procedeu-se à determinação de entalpias de sublimação molar padrão para uma série de compostos organometálicos. Apesar de, em alguns casos, existirem valores publicados, verificou-se que estes são bastante discrepantes entre si e não estão, muitas vezes, associados a uma estrutura cristalina bem conhecida, pelo que se achou pertinente a sua redeterminação.

De forma a concretizar o objetivo proposto foi, inicialmente, testada a exatidão das medidas calorimétricas utilizando ácido benzóico. A sua entalpia de sublimação foi determinada a 349,15 K e, posteriormente, corrigida para 298,15 K, tendo-se obtido $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 89,0 \pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor encontra-se em excelente acordo com um valor de referência previamente publicado ($\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 89,7 \pm 0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).⁵⁵

Seguidamente, foram determinadas as entalpias de sublimação molar padrão dos compostos organometálicos estudados, o que permitiu aferir a exatidão dos valores existentes na literatura e a realização de estudos computacionais de forma a prever as propriedades dos compostos dependendo do metal de transição que estes contêm. Nesse sentido, os resultados obtidos neste trabalho para os compostos contendo rénio (metiltrioxorénio (VII) e decarbonilo de di-rénio) foram utilizados no desenvolvimento de campos de força. Os estudos revelaram-se bastante promissores, sendo que os cálculos de Dinâmica Molecular conduziram a desvios de 0,4 % para o $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ e 2,4 % para o $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$.⁴⁴ Estes resultados foram recentemente comunicados em formato de poster e sugerem que os potenciais utilizados para o tungsténio¹² podem ser utilizados para compostos de rénio, que são também da terceira série de transição. No entanto, não foi encontrada nenhuma relação entre as entalpias de sublimação dos outros compostos estudados neste trabalho e a série de transição à qual o metal pertence nem entre a entalpia de sublimação dos compostos e os ligandos que os constituem.

Para os compostos que se decompueram durante o processo de sublimação, as suas entalpias não foram determinadas. No entanto, analisando a literatura, verifica-se que existem valores de entalpias de sublimação, apesar de bastante discrepantes, publicados para estes compostos. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que essas discrepâncias podem dever-se a problemas de decomposição não detetados pelos autores depois da realização das experiências. Conclui-se, assim, que os valores da literatura para compostos organometálicos podem apresentar problemas e não ser muito fiáveis, pelo que a utilização desses dados deve ser realizada de forma crítica e os valores devem, preferencialmente, ser verificados experimentalmente antes de serem utilizados no ajuste de campos de forças.

5. Bibliografia

- (1) C. M. Lousada; S. S. Pinto; J. N. Canongia Lopes; M. F. Minas da Piedade; M. E. Minas da Piedade; H. P. Diogo; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2977-2987.
- (2) H. P. Diogo; M. E. Minas da Piedade; J. M. Gonçalves; M. J. S. Monte; M. A. V. Ribeiro da Silva; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 257-262.
- (3) M. J. Hampden-Smith; T. T. Kodas; *The Chemistry of Metal CVD (Chap. 5)*. 1994.
- (4) J. A. Martinho Simões; J. L. Beauchamp; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- (5) D. K. Gehlhaar; G. M. Verkhivker; P. A. Rejto; C. J. Sherman ; D. B. Fogel; L. J. Fogel; S. T. Freer; *Chemistry & Biology* **1995**, *2*, 317-324.
- (6) A. C. Anderson; *Chemistry & Biology* **2003**, *10*, 787-797.
- (7) L. M. N. B. F. Santos; B. Schröder; O. O. P. Fernandes; M. A. V. Ribeiro da Silva; *Therm. Acta* **2004**, *415*, 15-20.
- (8) F. Gharagheizi; M. Sattari; B. Tirandazi; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2482-2486.
- (9) C. R. Groom; I. J. Bruno; M. P. Lightfoot; S. C. Ward; *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- (10) W. E. Acree; J. S. Chickos; *J. Phys. Chem.* **2016**, *45*, 1-565.
- (11) W. E. Acree; J. S. Chickos; *J. Phys. Chem.* **2017**, *46*, 1-532.
- (12) C. E. S. Bernardes; M. E. Minas da Piedade; J. N. Canongia Lopes; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11107-11113.
- (13) D. Braga; F. Grepioni; *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 229-238.
- (14) R. Picciochi; J. N. Canongia Lopes; M. E. Minas da Piedade; H. P. Diogo; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10429-10434.
- (15) S. Dushman; J. M. Lafferty; S. C. Brown; *Am. J. Phys.* **1962**, *30*.
- (16) M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; *Thermochim. Acta* **1990**, *171*, 169-183.
- (17) A. R. R. P. Almeida; M. J. S. Monte; *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 1993-1997.
- (18) H. P. Diogo; M. E. Minas da Piedade; A. C. Fernandes; J. A. Martinho Simões; M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; *Thermochim. Acta* **1993**, *228*, 15-22.
- (19) *APEX2; Bruker Analytical Systems; Madison.*; 2005.
- (20) *SAINT, Area-detector Integration Software (Version 7.23), Bruker AXS Inc.: Madison, WI.*; 2004.
- (21) *SABADS, Area-detector Absorption Correction, Bruker AXS Inc.: Madison, WI.*; 2004.
- (22) G. M. Sheldrick; *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (23) G. M. Sheldrick; *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Göttingen: Germany.*; 1997.
- (24) L. J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- (25) C. F. Macrae; I. J. Bruno; J. A. Chrisholm; P. R. Edgington; P. McCabe; E. Pidcock; L. Rodriguez-Monge; R. Taylor; J. Van de Streek; P. A. Wood; *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*.
- (26) J. Laugier; B. Bochu; *Checkcell, LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-Ray Experiments.* ; 2004.
- (27) P. Kubelka; F. Munk; *An Article on Optics of Paint Layers.*; 1931.
- (28) C. E. S. Bernardes; M. E. Minas da Piedade; L. M. N. B. F. Santos; *Meas. Sci. Technol.* **2006**, *17*, 1405-1408.
- (29) T. Kiyobayashi; M. E. Minas da Piedade; *J. Chem. Thermodynamics* **2001**, *33*, 11-21.
- (30) C. E. S. Bernardes; *CBCAL 1.0: A program for calorimeter control and data acquisition.*; Universidade de Lisboa, 2008.

- (31) P. J. Haines; M. Reading; F. W. Wilburn In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: principles and practice (Cap. 5)*. Gallagher, P. K., Ed. 1998; Vol. 1, p 279-361.
- (32) J. A. Martinho Simões; M. E. Minas da Piedade. *Molecular Energetics. Condensed Phase Thermochemical Techniques.*; Oxford University Press: New York, 2008.
- (33) A. Joseph, *Studies of Polymorphs and Solvates of Molecular Organic Solids*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2016.
- (34) D. G. Archer; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 1441-1453.
- (35) K. K. Irikura; D. J. Frurid; *American Chemical Society* **1998**, 402-418.
- (36) A. D. Becke; *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- (37) J. P. Perdew; *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822-8824.
- (38) T. Leininger; A. Nicklass; H. Stoll; M. Dolg; P. Schwerdtfeger; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1052-1059.
- (39) T. H. Jr. Dunning; P. J. Hay *Modern Theoretical Chemistry.*; Plenum: New York, 1976; Vol. 3.
- (40) J. N. Canongia Lopes; P. Cabral do Couto; M. E. Minas da Piedade; *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13850-13856.
- (41) National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 2011.
- (42) C. E. S. Bernardes; *Thermocal 1.0.*; Universidade de Lisboa, 2008.
- (43) J. Meija; T. B. Coplen; M. Berglund; W. A. Brand; P. De Bièvre; M. Gröning; N. E. Holden; J. Irrgeher; R. D. Loss; T. Walczyk; T. Prohaska; *Pure Appl. Chem.* **2016**, 88, 265–291.
- (44) C. E. S. Bernardes, Unpublished results. 2017.
- (45) G. Pilcher; H. A. Skinner; In *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond.*; New York; F. R. Hartley, Patai, S., Eds.; Wiley: New York, 1982.
- (46) A. K. Baev; V. V. Dem'yanchuk; G. Mirzoev; G. I. Noikov; N. E. Kolobova; *Russ. J. Phys. Chem.* **1971**, 45, 777.
- (47) G. Al-Takhin; J. A. Connor; H. A. Skinner; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 313-320.
- (48) M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; *J. Chem. Thermodynamics* **1996**, 28, 413–419.
- (49) J. Sachinidis; J.O. Hill; *Thermochimica Acta* **1980**, 35, 59-66.
- (50) T. P. Melia; R. Merrifield; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2573-2579.
- (51) B. D. Fahlman; A. R. Barron; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, 10, 223-232.
- (52) E. W. Berg; J. T. Truemper; *Anal. Chim. Acta* **1965**, 32, 245-252.
- (53) P. M. Burkinshaw; C. T. Mortimer; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 75-77.
- (54) H. R. Brunner; B. J. Curtis; *Journal of Thermal Analysis* **1973**, 5, 111-115.
- (55) M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, 38, 778–787.
- (56) G. T. Furukawa; R. E. Mccoskey; G. J. King; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1951**, 47, 256-261.
- (57) R. Sabbah; A. Xu-wu; J. S. Chickos; M. L. P. Leitão; M. V. Roux; *Therm. Acta* **1999**, 331, 93-204.
- (58) W. A. Herrmann; R. M. Kratzer; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765-2767.
- (59) L. K. Peterson; R. S. Dhimi; F. Wada; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1983**, 13, 291-303.
- (60) D. L. Howard; H. G. Kjaergaard; J. Huang; M. Meuwly; *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 7980–7990.
- (61) K. Nakamoto; P. J. McCarthy; A. Ruby; A. E. Martell; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1066-1069.

- (62) M. R. Churchill; K. N. Amoh; H. J. Wasserman; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1609-1161
1601.
- (63) F. H. Allen; *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380-388.
- (64) M. Hamoudeha; H. Fessi; H. Mehierb; A. Al Faraj; A. Canet-Soulasc; *International Journal of Pharmaceutics* **2008**, *348*, 125–136.
- (65) R. G. Behrens; *J. Organom. Chem.* **1976**, *121*, C63-C65.
- (66) J. Iball; C. H. Morgan; *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 239-244.
- (67) J.P. Murray; *Thermochimica Acta* **1984**, *72*, 341-347.
- (68) J. Sabolovic; Z. Mrak; S. Kostrun; A. Janekovic; *J. Inorg. Chem.* **2004**, 8479–8489.
- (69) D. T. Farrar; M. M. Jones; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1717-1720.
- (70) K. Ha; *Z. Kristallogr. NCS* **2011**, *226*, 229-230.
- (71) N. B. Morozova; S. V. Sysoev; I. K. Igumenov; A. N. Golubenko; *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*, 1367-1373.
- (72) J. P. Murray; *Therm. Acta* **1987**, *109*, 391-396.
- (73) S. Murata; M. Sakiyama; S. Seki; *Therm. Acta* **1985**, *88*, 121-126.
- (74) M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; *J. Chem. Thermodynamics* **1995**, *27*, 175-
190.
- (75) M. A. V. Ribeiro Da Silva; M. D. M. C. Ribeiro Da Silva; A. P. S. M. C. Carvalho; M. J. Akello; G. Pilcher; *J. Chem. Thermodynamics* **1984**, *16*, 137-144.
- (76) M. A. Siddiqi; R. A. Siddiqui; B. Atakan; *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2795-2802.
- (77) N. B. Morozova; K. V. Zherikova; I. A. Baidina; S. V. Sysoev; P. P. Semyannikov; L. V. Yakovkina; T. P. Smirnova; N. V. Gelfond; I. K. Igumenov; G. Carta; G. Rossetto; *J. Phys. Chem. Sol.* **2008**, *69*, 673-679.
- (78) K. Zherikova; N. Morozova; L. Zelenina; S. Sysoev; T. Chusova; I. Igumenov; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *92*, 729.
- (79) J. L. Hoard; J. V. Silverton; *Am. Chem. Soc.* **1963**, *2*, 235-242.
- (80) F. Jasim; *J. Therm. Anal.* **1991**, *37*, 149-153.
- (81) W. E. Acree; James S. Chickos; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2010**, *39*, 1-942.
- (82) A. M. Al-Otaibi; A. I. Al-Wassil; M. R.H. Siddiqui; R. M. Mahfouz; **2012**, 342-351.
- (83) S. Yagi; K. Yamamoto; Y. Okugawa; Google Patents: 1984.
- (84) J. Coates; *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach.*; John Wiley & Sons Ltd.: Newtown, USA, 2000.

Informação Suplementar

A) Temperaturas e entalpias de fusão e de transição de fase

Na parte A da Informação Suplementar são apresentados os resultados das temperaturas e entalpias de fusão e de transição de fase dos compostos, discutidos ao longo do Capítulo 3 (Subcapítulo 3.2). Os dados foram obtidos a uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e estão resumidos na Tabela A. 1 a Tabela A. 9, onde m representa a massa da amostra, T_{on} e T_{max} representam, respetivamente, as temperaturas *onset* e máxima do pico de fusão ou de transição de fase, $\Delta_{\text{fus}}h^\circ$ a entalpia de fusão específica, $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$ a entalpia de fusão molar padrão, $\Delta_{\text{trs}}h^\circ$ a entalpia de transição de fase específica e $\Delta_{\text{trs}}H_m^\circ$ a entalpia de transição de fase molar padrão. As incertezas reportadas para m , T_{on} , T_{max} , $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$ e $\Delta_{\text{trs}}H_m^\circ$ correspondem ao dobro do desvio-padrão da média. Nesta secção encontram-se também os termogramas obtidos para os compostos com as respetivas massas, sendo que todas as curvas foram previamente normalizadas considerando a massa da amostra (Figura A. 1 a Figura A. 6).

Tabela A. 1. Dados da temperatura e entalpia de fusão obtidos para o $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ por DSC.

m/mg	T_{on}/K	T_{max}/K	$\Delta_{\text{fus}}h^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5,980	385,8	389,0	80,11	20,0
3,179	385,8	388,4	79,03	19,7
5,560	385,8	388,5	78,73	19,6

$$\begin{aligned}M &= 249,243 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \langle m \rangle &= 4,9 \pm 1,7 \text{ mg} \\ \langle T_{\text{on}} \rangle &= 385,8 \text{ K} \\ \langle T_{\text{max}} \rangle &= 388,6 \pm 0,4 \text{ K} \\ \langle \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ \rangle &= 19,8 \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

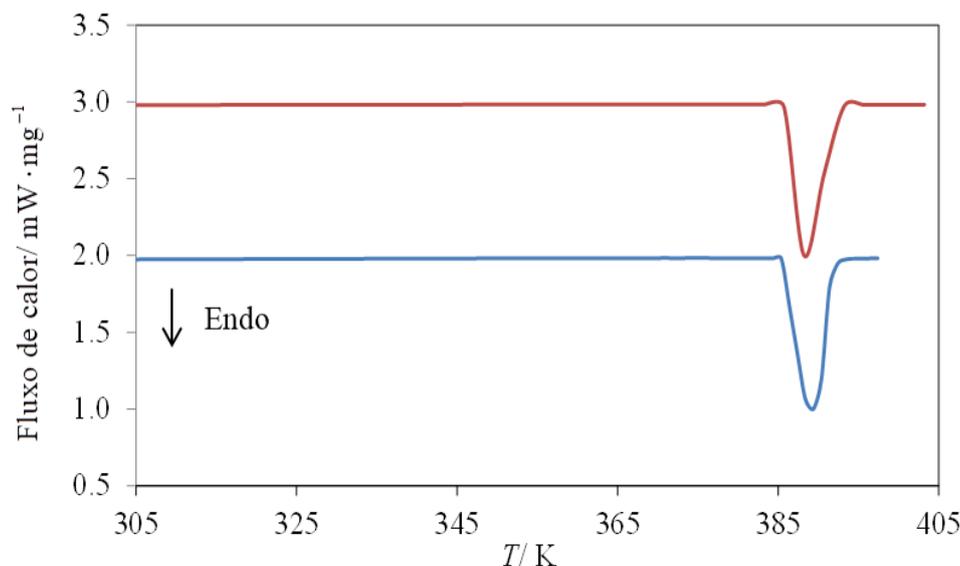


Figura A. 1. Termogramas do $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ para $m = 5,9804 \text{ mg}$ (curva a azul) e $m = 5,5599 \text{ mg}$ (curva a vermelho). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

Tabela A. 2. Dados da temperatura e entalpia de transição de fase obtidos para o $C_{10}O_{10}Re_2$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K	$\Delta_{trs} h^{\circ} / J \cdot g^{-1}$	$\Delta_{trs} H_m^{\circ} / kJ \cdot mol^{-1}$
1,210	367,9	371,2	23,8	-15,5
5,472	366,2	368,1	23,6	-15,4
5,158	366,6	368,7	23,6	-15,2
3,682	366,6	368,6	23,7	-15,2
2,074	366,7	368,3	22,8	-15,1
5,825	366,6	367,0	23,6	-15,3

$$M = 652,514 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 3,9 \pm 1,6 \text{ mg}$$

$$\langle T_{on} \rangle = 366,8 \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\langle T_{max} \rangle = 369,1 \pm 1,0 \text{ K}$$

$$\langle \Delta_{trs} H_m^{\circ} \rangle = -15,3 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela A. 3. Dados da temperatura e entalpia de fusão obtidos para o $C_{10}O_{10}Re_2$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K	$\Delta_{fus} h^{\circ} / J \cdot g^{-1}$	$\Delta_{fus} H_m^{\circ} / kJ \cdot mol^{-1}$
1,210	456,3	459,5	8,7	-5,7
5,472	454,1	457,2	6,4	-4,2
5,158	457,1	458,6	6,3	-3,0
3,682	456,2	458,7	5,8	-3,0
2,074	453,3	456,7	5,7	-4,9
5,825	454,1	457,7	7,9	-4,2

$$M = 652,514 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 3,9 \pm 1,6 \text{ mg}$$

$$\langle T_{on} \rangle = 455,2 \pm 1,3 \text{ K}$$

$$\langle T_{max} \rangle = 458,1 \pm 0,8 \text{ K}$$

$$\langle \Delta_{fus} H_m^{\circ} \rangle = -4,2 \pm 0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

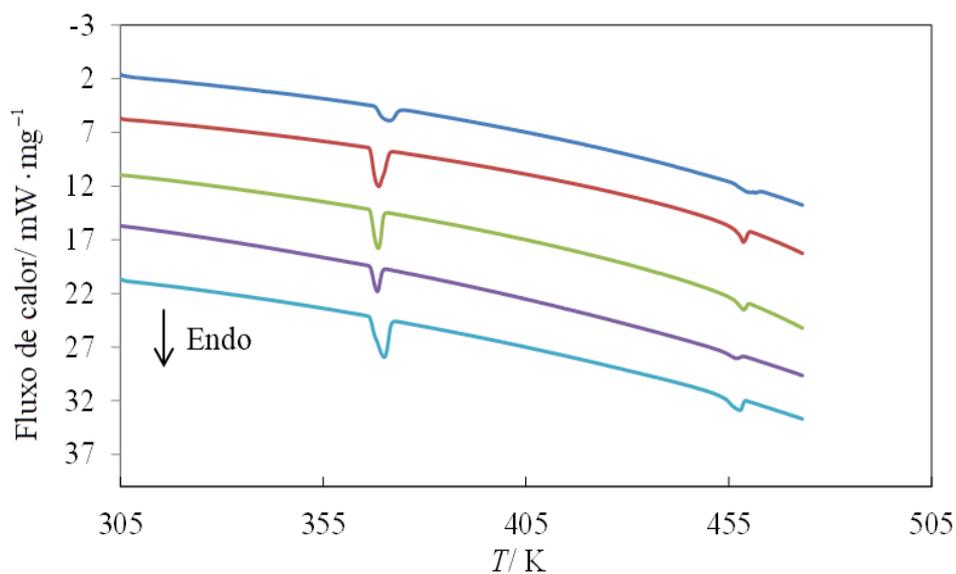


Figura A. 2. Termogramas do $C_{10}O_{10}Re_2$ para $m = 1,210$ mg (curva a azul escuro), $m = 5,158$ mg (curva a vermelho), $m = 3,682$ mg (curva a verde), $m = 2,074$ mg (curva a roxo) e $m = 5,825$ mg (curva a azul claro). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

Tabela A. 4. Dados da temperatura e entalpia de transição de fase obtidos para o $C_{15}H_{21}O_6Fe$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K	$\Delta_{tms} h^{\circ} / J \cdot g^{-1}$	$\Delta_{tms} H_m^{\circ} / kJ \cdot mol^{-1}$
1,489	429,6	435,0	43,7	15,4
1,557	429,9	434,2	35,9	12,7
1,403	429,2	434,3	48,4	17,1
1,249	429,0	435,2	61,4	21,7

$$M = 353,172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 1,4 \pm 0,1 \text{ mg}$$

$$\langle T_{on} \rangle = 429,4 \pm 0,4 \text{ K}$$

$$\langle T_{max} \rangle = 434,7 \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\langle \Delta_{tms} H_m^{\circ} \rangle = 16,7 \pm 3,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela A. 5. Dados da temperatura e entalpia de fusão obtidos para o $C_{15}H_{21}O_6Fe$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K	$\Delta_{fus} h^{\circ} / J \cdot g^{-1}$	$\Delta_{fus} H_m^{\circ} / kJ \cdot mol^{-1}$
1,489	452,6	456,5	61,2	21,6
1,557	453,8	456,8	44,3	15,6
1,403	452,4	456,2	66,5	23,5
1,249	449,9	455,2	49,3	17,4

$$M = 353,172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 1,4 \pm 0,1 \text{ mg}$$

$$\langle T_{on} \rangle = 452,2 \pm 1,6 \text{ K}$$

$$\langle T_{max} \rangle = 456,2 \pm 0,7 \text{ K}$$

$$\langle \Delta_{fus} H_m^{\circ} \rangle = 19,5 \pm 3,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

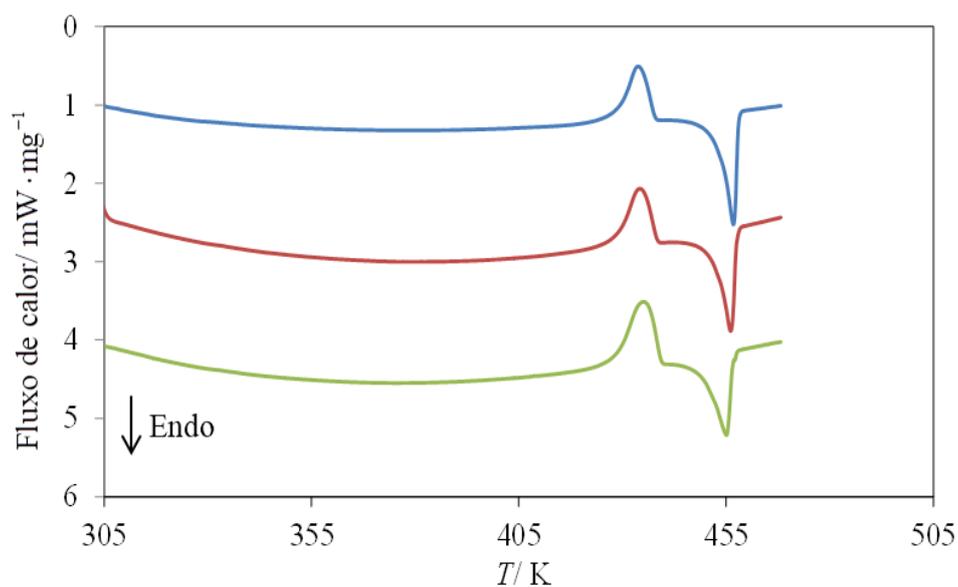


Figura A. 3. Termogramas do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ para $m = 1,557$ mg (curva a azul escuro), $m = 1,403$ mg (curva a vermelho) e $m = 1,249$ mg (curva a verde). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

Tabela A. 6. Dados da temperatura e entalpia de transição de fase obtidos para o $C_{10}H_{14}O_4Pt$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K	$\Delta_{trs} h^{\circ} /$ J·g ⁻¹	$\Delta_{trs} H_m^{\circ} /$ kJ·mol ⁻¹
3,556	487,2	491,6	27,4	10,8
2,930	490,7	494,7	34,8	13,7
2,752	491,9	495,5	37,2	14,6
2,596	490,9	494,7	39,7	15,6

$$\begin{aligned}
 M &= 393,302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 \langle m \rangle &= 3,0 \pm 0,4 \text{ mg} \\
 \langle T_{on} \rangle &= 490,2 \pm 2,1 \text{ K} \\
 \langle T_{max} \rangle &= 494,1 \pm 1,7 \text{ K} \\
 \langle \Delta_{trs} H_m^{\circ} \rangle &= 13,7 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Tabela A. 7. Dados da temperatura de fusão obtidos para o $C_{10}H_{14}O_4Pt$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K
3,556	521,4	523,2
2,930	521,3	522,6
2,752	521,3	522,9
4,236	521,2	523,2
2,596	520,8	522,7
1,967	521,5	523,1

$$\begin{aligned}
 M &= 393,302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 \langle m \rangle &= 3,0 \pm 0,6 \text{ mg} \\
 \langle T_{on} \rangle &= 521,3 \pm 0,2 \text{ K} \\
 \langle T_{max} \rangle &= 522,9 \pm 0,2 \text{ K}
 \end{aligned}$$

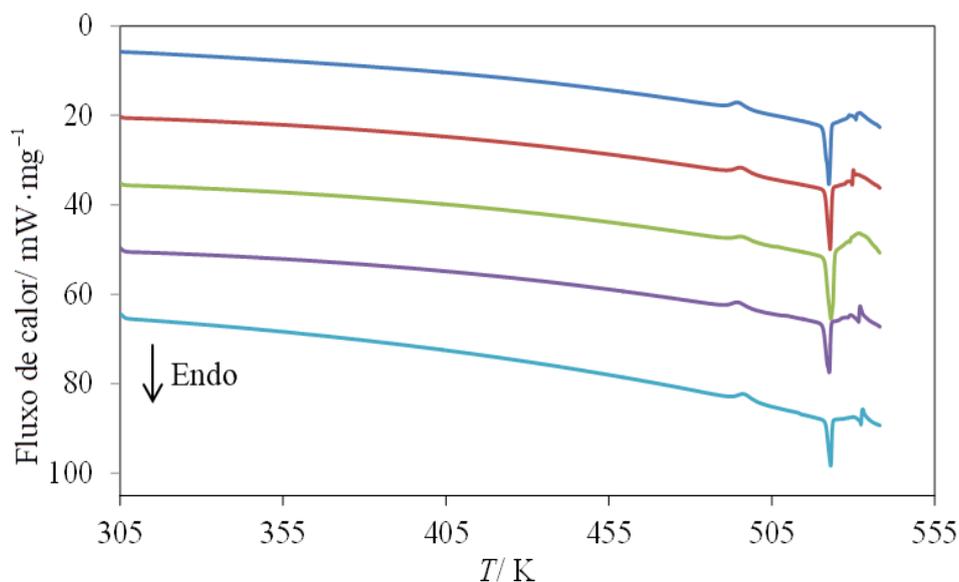


Figura A. 4. Termogramas do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ para $m = 2,930$ mg (curva a azul escuro), $m = 2,752$ mg (curva a vermelho), $m = 4,236$ mg (curva a verde), $m = 2,596$ mg (curva a roxo) e $m = 1,967$ mg (curva a azul claro). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

Tabela A. 8. Dados da temperatura e entalpia de fusão obtidos para o $C_{22}H_{38}O_4Zn$ por DSC.

m/ mg	T_{on}/ K	T_{max}/ K	$\Delta_{\text{fus}} h^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1,070	414,1	415,5	68,7	29,7
4,602	415,6	417,1	70,0	30,2
3,192	415,9	417,2	69,8	30,2
4,972	415,4	417,0	68,2	29,5
3,209	414,8	417,0	69,7	30,1
4,771	413,9	417,0	68,5	29,6
5,422	415,8	417,4	66,9	25,6

$$M = 431,924 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 3,9 \pm 1,1 \text{ mg}$$

$$\langle T_{\text{on}} \rangle = 415,1 \pm 0,6 \text{ K}$$

$$\langle T_{\text{max}} \rangle = 416,9 \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\langle \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ \rangle = 29,3 \pm 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

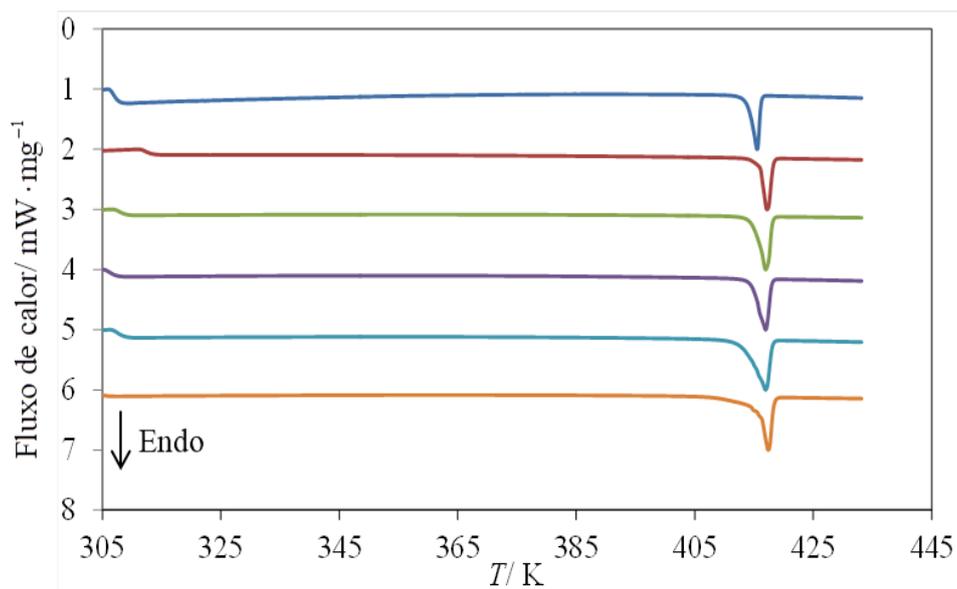


Figura A. 5. Termogramas do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ para $m = 1,070 \text{ mg}$ (curva a azul escuro), $m = 3,192 \text{ mg}$ (curva a vermelho), $m = 4,972 \text{ mg}$ (curva a verde), $m = 3,209 \text{ mg}$ (curva a roxo), $m = 4,771 \text{ mg}$ (curva a azul claro) e $m = 5,422 \text{ mg}$ (curva a cor-de-laranja). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

Tabela A. 9. Dados da temperatura de fusão obtidos para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ por DSC.

$m/$ mg	$T_{on}/$ K	$T_{max}/$ K
2,713	464,5	466,2
4,727	464,0	465,7
3,389	464,7	466,2
3,119	464,3	465,7
2,158	463,8	465,2
3,156	462,9	465,1

$$M = 487,660 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\langle m \rangle = 3,2 \pm 0,7 \text{ mg}$$

$$\langle T_{on} \rangle = 464,0 \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\langle T_{max} \rangle = 465,7 \pm 0,4 \text{ K}$$

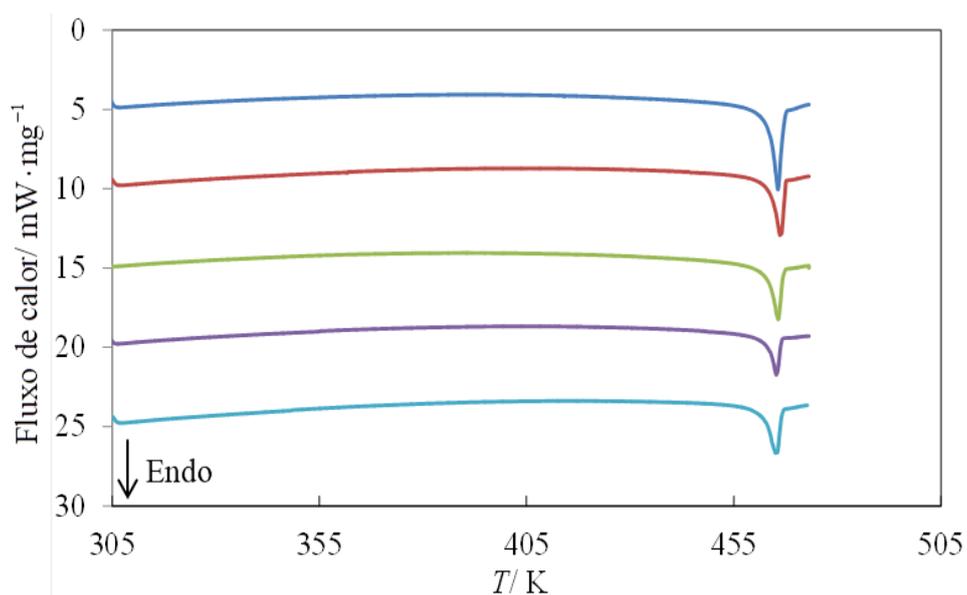


Figura A. 6. Termogramas do $C_{20}H_{28}O_8Zr$ para $m = 4,727$ mg (curva a azul escuro), $m = 3,389$ mg (curva a vermelho), $m = 3,119$ mg (curva a verde), $m = 2,158$ mg (curva a roxo) e $m = 3,156$ mg (curva a azul claro). As curvas foram previamente normalizadas considerando a respetiva massa da amostra.

B) Caracterização dos compostos

Na parte B da Informação Suplementar são apresentados os resultados de caracterização dos compostos, discutidos ao longo do Capítulo 3 (Subcapítulo 3.2). Na Figura B. 1 a Figura B. 6 e Figura B. 8 encontram-se os espectros de DRIFT dos compostos. Na Figura B. 8 é apresentado o difratograma de raios-X de pós do $C_{10}H_{14}O_4Co$.

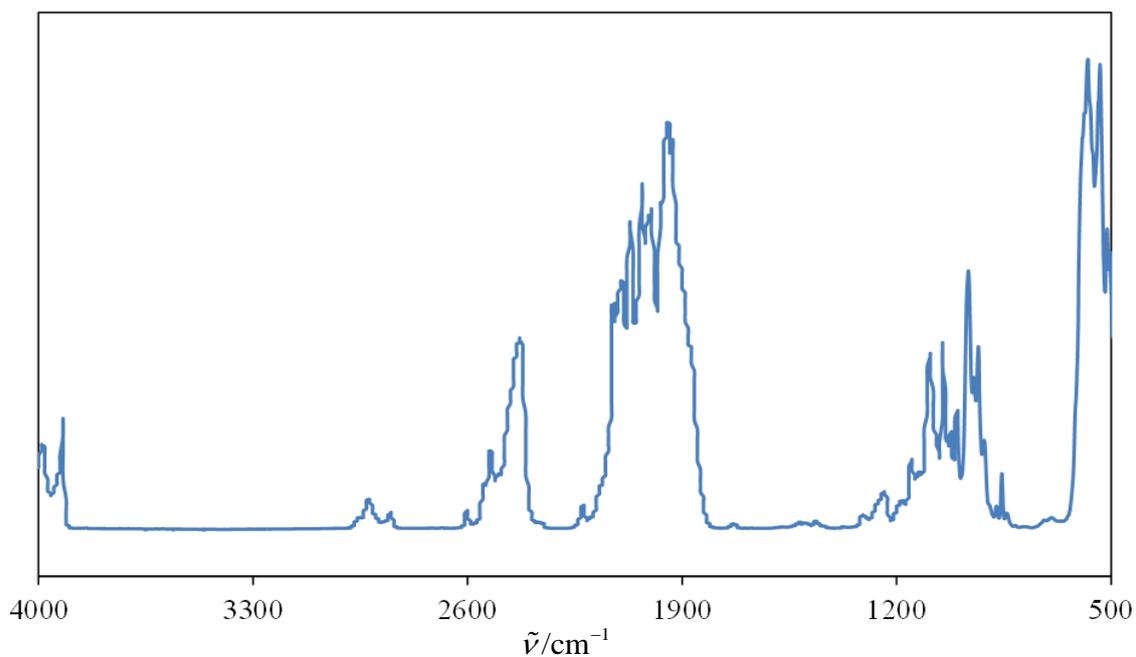


Figura B. 1. Espectro de DRIFT do $C_{10}O_{10}Re_2$ após purificação por sublimação.

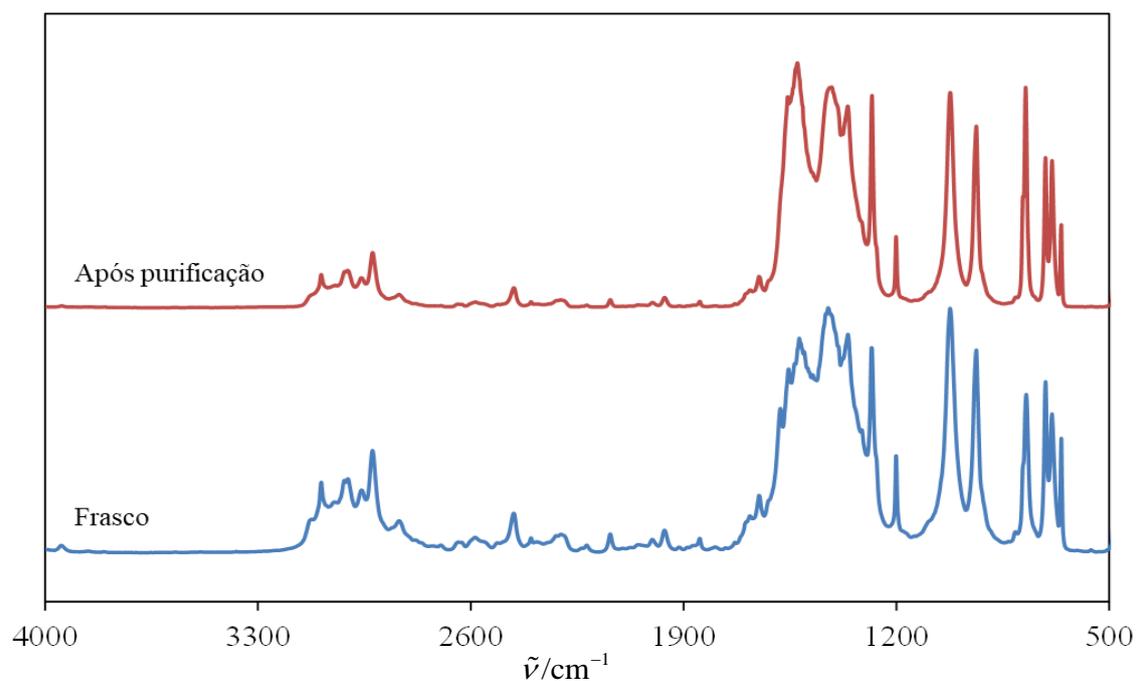


Figura B. 2. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{10}H_{14}O_4Pt$ do frasco e após purificação por sublimação.

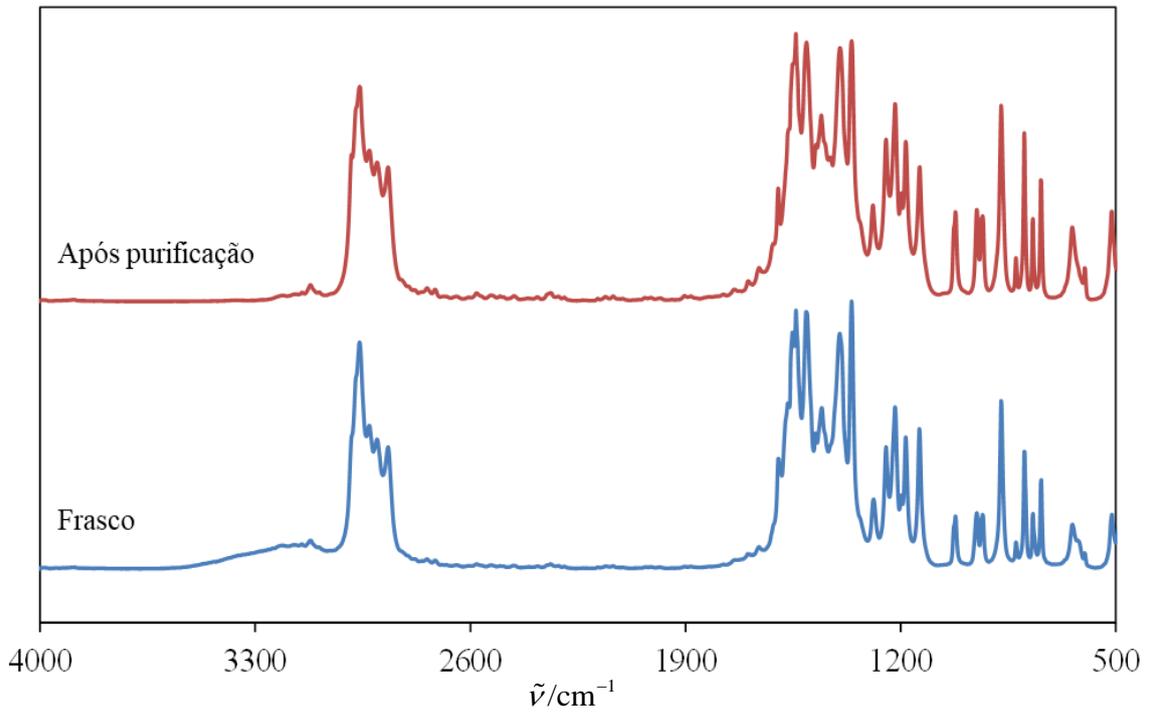


Figura B. 3. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{22}H_{38}O_4Zn$ do frasco e do composto após purificação.

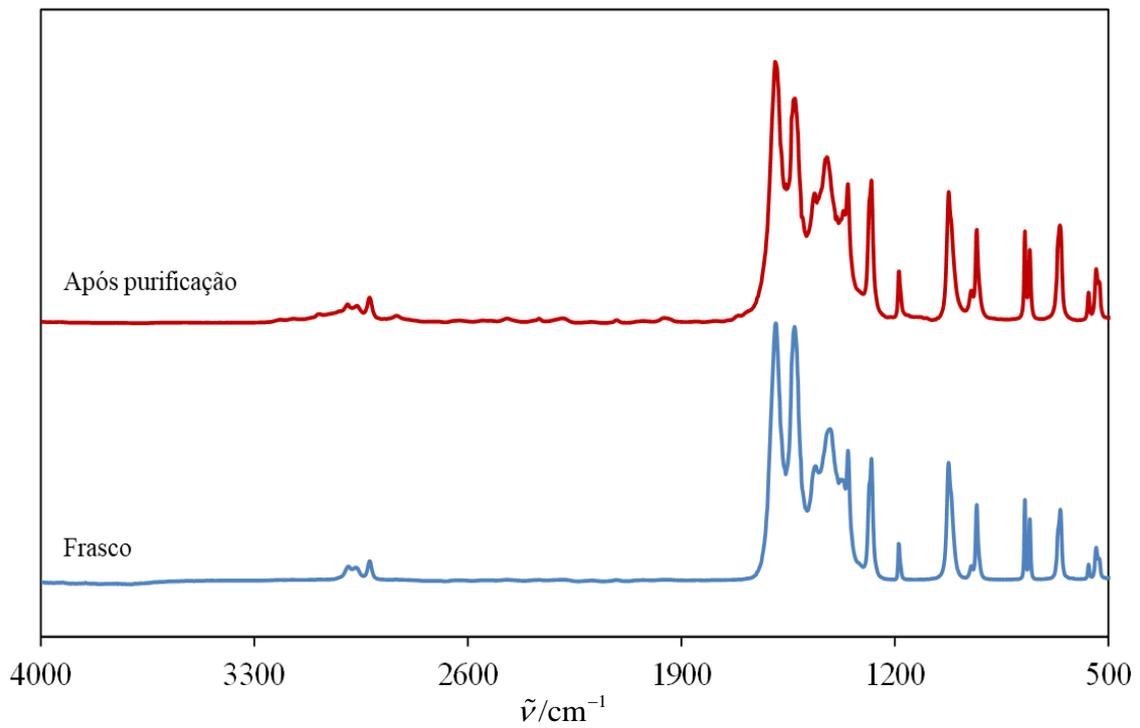


Figura B. 4. Comparação dos espectros de DRIFT obtidos para o $C_{20}H_{28}O_8Zr$ do frasco e após purificação por sublimação.

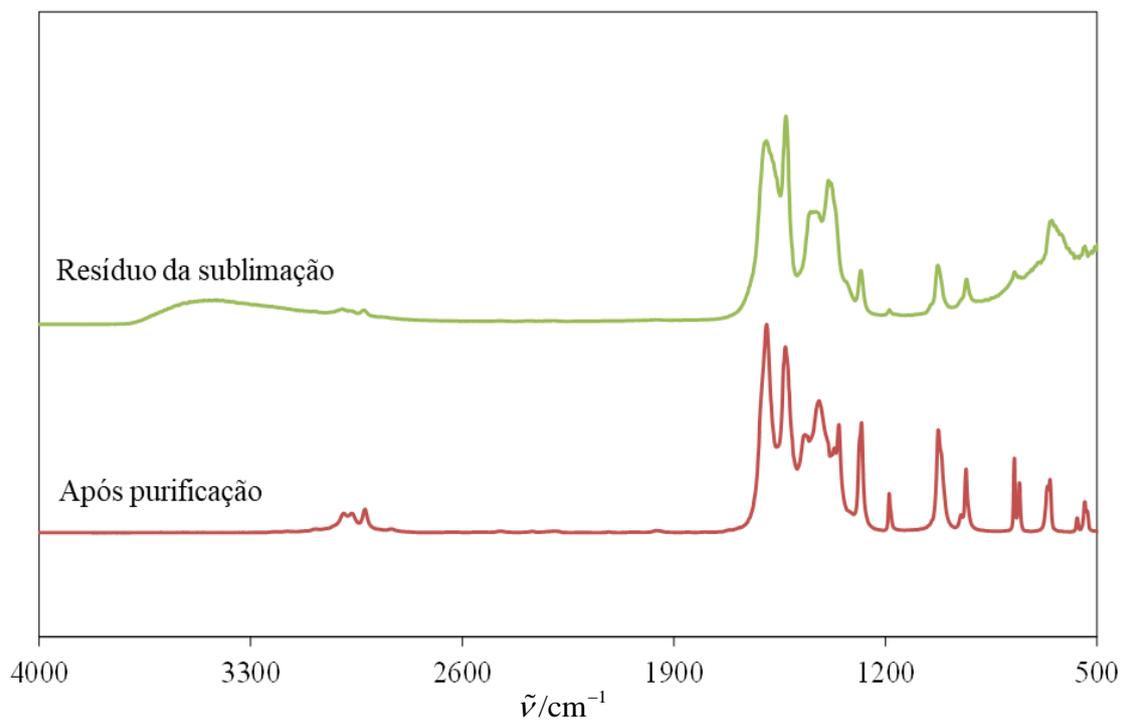


Figura B. 5. Comparação do espectro de DRIFT obtido para o $C_{20}H_{28}O_8Hf$ após purificação com o do resíduo da sublimação.

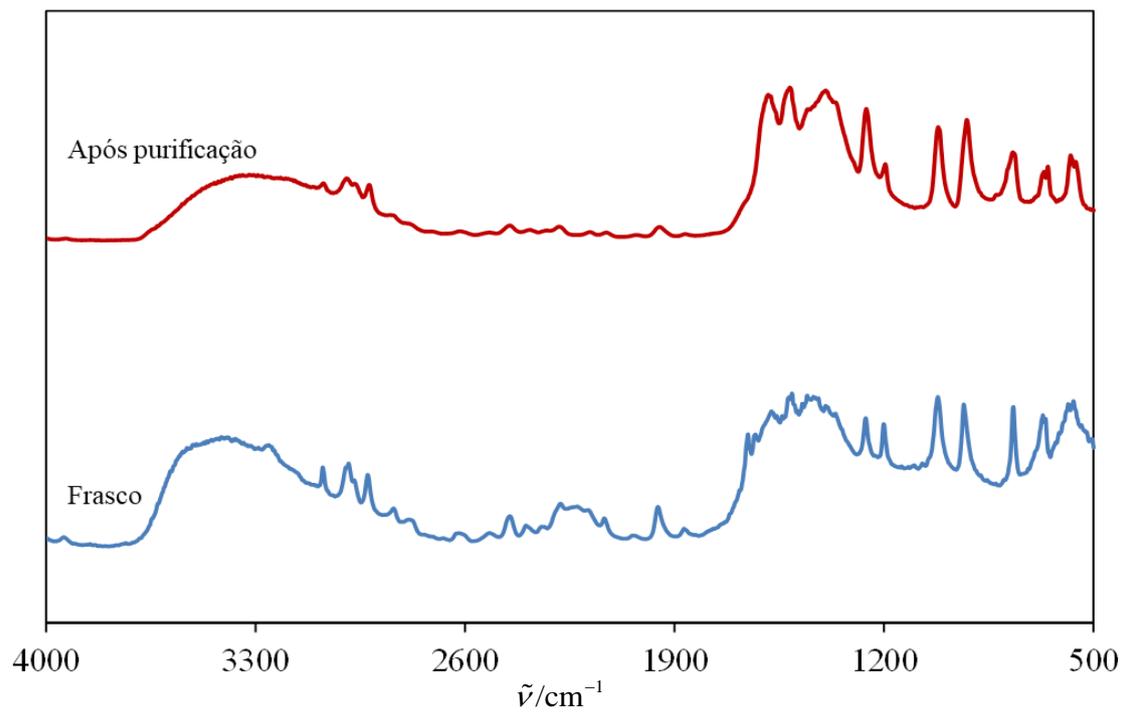


Figura B. 6. Comparação do espectro de DRIFT obtido para o $C_{10}H_{14}O_4Co$ do frasco com o do composto após purificação por sublimação.

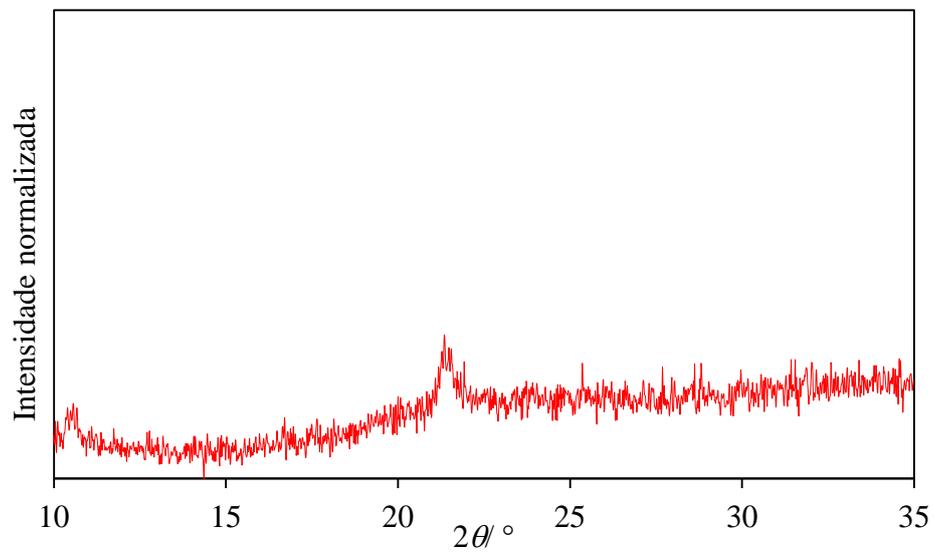


Figura B. 7. Difratoograma obtido para o $C_{10}H_{14}O_4Co$ por difração de raios-X de pós a 296 K.

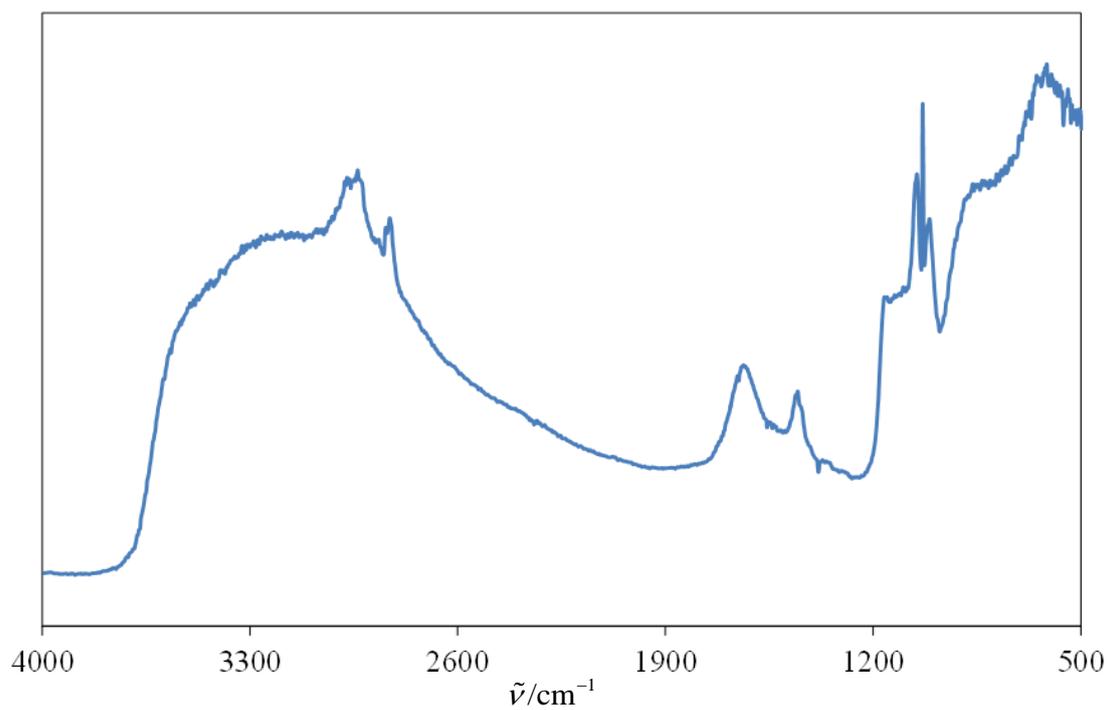


Figura B. 8. Espectro de DRIFT do $C_5H_{15}O_5Ta$ sublimado.

C) Capacidades caloríficas

Na parte C da Informação Suplementar são apresentados os resultados das capacidades caloríficas dos compostos, calculadas de acordo com o procedimento previamente descrito no Capítulo 2.4 e no Subcapítulo 2.4.1. Os dados foram obtidos a uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 K·min⁻¹ e encontram-se na Tabela C. 1 a Tabela C. 4, onde $C_{p,m}^o$ (cr) representa as capacidades caloríficas molar padrão do estado sólido e as incertezas reportadas correspondem ao dobro do desvio médio absoluto (σ), calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \langle x \rangle|}{n} \quad (\text{C.1})$$

onde $\langle x \rangle$ e x_i correspondem à média das determinações e aos valores das experiências individuais, respetivamente.

Nesta secção são também apresentadas as representações gráficas das capacidades caloríficas em função da temperatura para cada composto (Figura C. 1 a Figura C. 4).

Tabela C. 1. Medidas da capacidade calorífica molar padrão do C₁₀O₁₀Re₂ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 338,15 K.

T / K	$C_{p,m}^o$ (cr) / J K ⁻¹ mol ⁻¹				
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Média
298,15	404,8±6,5	368,1±11,9	373,3±9,3	421,1±14,6	391,8
303,15	409,5±6,5	375,0±10,8	378,2±9,2	423,5±13,5	396,5
308,15	414,0±6,5	381,7±9,7	382,9±9,1	425,7±12,3	401,1
313,15	418,3±6,4	388,3±8,6	387,5±9,0	427,9±11,2	405,5
318,15	422,6±6,4	394,8±7,5	392,0±8,9	429,9±10,0	409,8
323,15	426,6±6,3	401,0±6,4	396,2±8,8	431,7±8,9	413,9
328,15	430,5±6,3	407,2±5,3	400,4±8,7	433,4±7,8	417,9
333,15	434,4±6,3	413,2±4,3	404,5±8,7	435,1±6,6	421,8
338,15	438,0±6,2	419,2±3,2	408,4±8,6	436,6±5,5	425,5

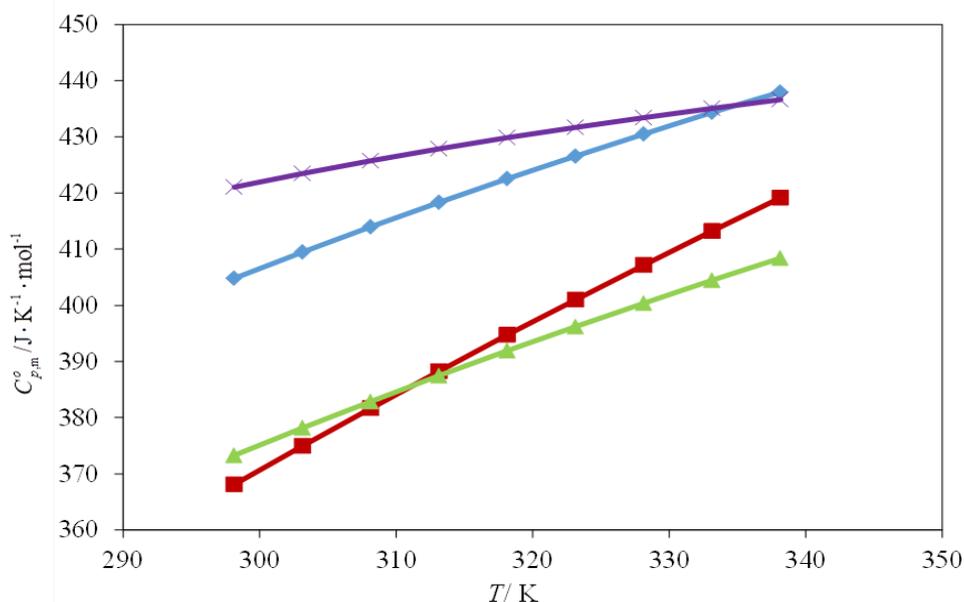


Figura C. 1. Representação gráfica das capacidades caloríficas molar padrão do $C_{10}O_{10}Re_2$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 338,15 K.

Tabela C. 2. Medidas da capacidade calorífica molar padrão do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 398,15 K.

T/K	$C_{p,m}^o(\text{cr}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		
	Exp 1	Exp 2	Média
298,15	467,4±57,5	409,8±57,5	438,6
303,15	471,8±55,9	416,0±55,9	443,9
308,15	476,1±54,3	421,8±54,3	448,9
313,15	480,2±52,7	427,6±52,7	453,9
318,15	484,1±51,0	433,1±51,0	458,6
323,15	487,9±49,4	438,5±49,5	463,2
328,15	491,6±47,8	443,8±47,8	467,7
333,15	495,2±46,2	449,0±46,2	472,1
338,15	498,5±44,5	454,0±44,5	476,3
343,15	501,7±42,8	458,9±42,8	480,3
348,15	504,9±41,2	463,7±41,2	484,3
353,15	507,9±39,6	468,3±39,6	488,1
358,15	510,8±37,9	472,9±37,9	491,9
363,15	513,7±36,3	477,4±36,2	495,5
368,15	516,4±34,6	481,8±34,6	499,1
373,15	519,1±33,0	486,1±33,0	502,6
378,15	521,7±31,4	490,2±31,4	505,9
383,15	524,2±29,9	494,3±29,9	509,3
388,15	526,7±28,3	498,4±28,3	512,5
393,15	529,1±26,6	502,4±26,6	515,8
398,15	531,5±25,1	506,4±25,1	518,9

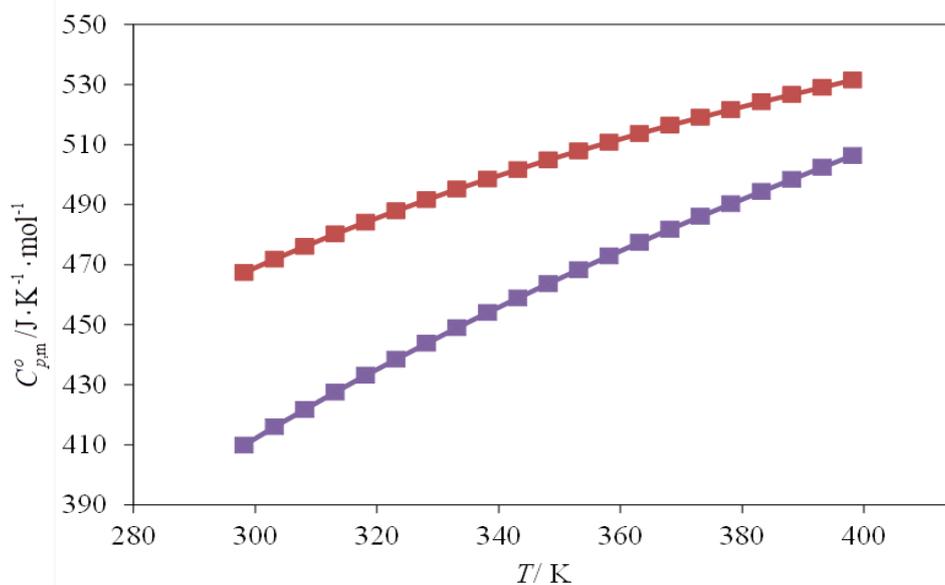


Figura C. 2. Representação gráfica das capacidades caloríficas molar padrão do $C_{15}H_{21}O_6Fe$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 398,15 K.

Tabela C. 3. Medidas da capacidade calorífica molar padrão do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 308,15 K a 403,15 K.

T / K	$C_{p,m}^o (cr) / J K^{-1} mol^{-1}$			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média
308,15	385,3±44,8	290,6±18,4	278,5±26,4	318,1
313,15	387,0±43,5	295,3±17,6	282,9±25,9	321,7
318,15	388,6±42,3	299,9±16,9	287,1±25,4	325,2
323,15	389,9±40,9	304,4±16,1	291,3±24,9	328,5
328,15	391,2±39,6	308,9±15,3	295,3±24,3	331,8
333,15	392,4±38,3	313,2±14,5	299,3±23,8	335,0
338,15	393,4±36,9	317,5±13,7	303,2±23,2	338,0
343,15	394,3±35,6	321,6±12,9	306,9±22,7	340,9
348,15	395,1±34,2	325,7±12,1	310,6±22,1	343,8
353,15	395,8±32,8	329,8±11,2	314,2±21,6	346,6
358,15	396,4±31,4	333,7±10,4	317,8±21,0	349,3
363,15	397,0±30,0	337,6±9,6	321,3±20,5	351,9
368,15	397,5±28,6	341,4±8,7	324,7±19,9	354,5
373,15	397,9±27,2	345,2±7,9	328,0±19,3	357,0
378,15	398,1±25,8	348,9±7,0	331,2±18,8	359,4
383,15	398,5±24,4	352,5±6,2	334,5±18,2	361,8
388,15	398,7±23,0	356,1±5,4	337,7±17,7	364,2
393,15	398,9±21,6	359,7±4,5	340,8±17,1	366,5
398,15	399,1±20,2	363,2±3,7	343,9±16,6	368,8
403,15	399,2±18,8	366,8±2,8	346,9±16,0	371,0

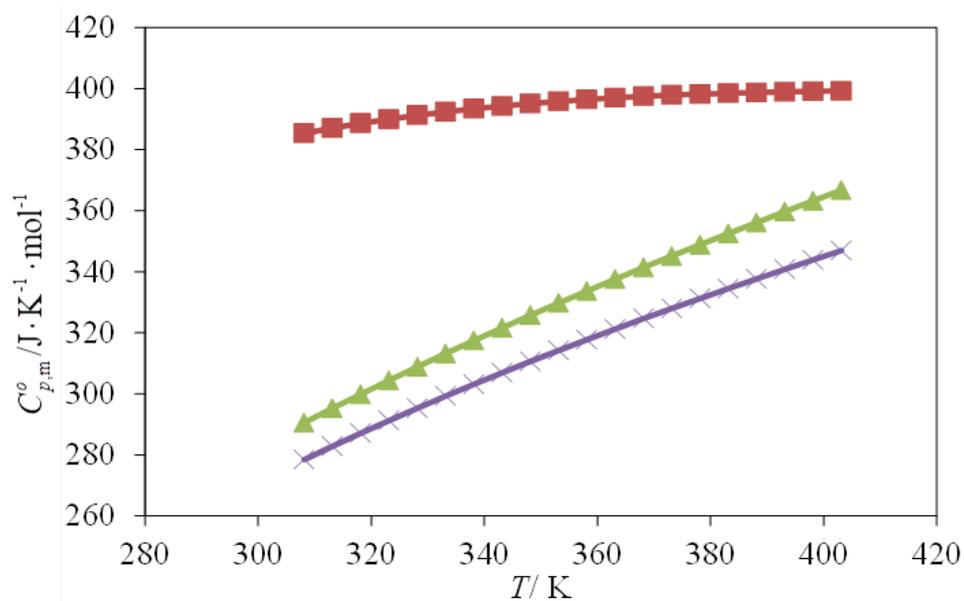


Figura C. 3. Representação gráfica das capacidades caloríficas molar padrão do $C_{10}H_{14}O_4Pt$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 308,15 K a 403,15 K.

Tabela C. 4. Medidas da capacidade calorífica molar padrão do $C_{22}H_{38}O_4Zn$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 383,15 K.

T / K	$C_{p,m}^o(cr) / J K^{-1} mol^{-1}$				Média
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	
298,15	646,6±1,2	585,0±32,0	611,0±19,0	753,4±52,2	649,0
303,15	655,1±0,1	592,1±31,4	615,9±19,5	756,5±50,8	654,9
308,15	663,3±1,4	599,1±30,7	620,4±20,0	759,3±49,4	660,5
313,15	671,2±2,7	605,8±30,0	624,7±20,6	761,7±47,9	665,8
318,15	678,9±4,0	612,4±29,3	628,8±21,1	763,9±46,4	671,0
323,15	686,3±5,3	618,5±28,6	632,4±21,6	765,5±44,9	675,7
328,15	693,5±6,6	624,6±27,8	635,9±22,2	767,1±43,4	680,3
333,15	700,5±7,9	630,6±27,0	639,2±22,7	768,3±41,8	684,6
338,15	707,4±9,3	636,3±26,2	642,1±23,3	769,3±40,3	688,8
343,15	714,0±10,7	641,9±25,4	644,8±23,9	770,0±38,6	692,7
348,15	720,5±12,0	647,3±24,6	647,5±24,5	770,5±37,0	696,4
353,15	726,8±13,4	652,5±23,7	649,8±25,1	770,8±35,4	700,0
358,15	732,9±14,8	657,6±22,9	652,1±25,6	770,8±33,7	703,3
363,15	738,8±16,1	662,7±22,0	654,1±26,2	770,9±32,1	706,6
368,15	744,7±17,5	667,5±21,1	656,0±26,9	770,7±30,5	709,7
373,15	750,4±18,9	672,3±20,2	657,8±27,5	770,4±28,8	712,7
378,15	756,0±20,3	676,9±19,3	659,3±28,1	769,8±27,2	715,5
383,15	761,4±21,6	681,4±18,4	660,8±28,7	769,2±25,5	718,2

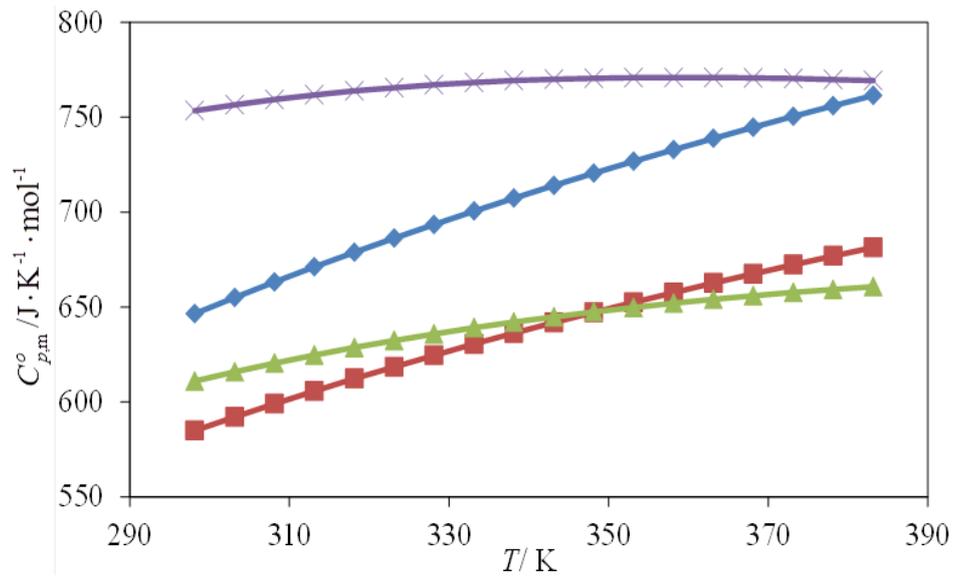


Figura C. 4. Representação gráfica das capacidades caloríficas molar padrão do $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Zn}$ obtidas no estado sólido por DSC na gama de temperaturas de 298,15 K a 383,15 K.