

COMUNICAÇÃO PRELIMINAR

INTERAÇÃO DE TIOAMIDAS COM METAIS. COMPLEXOS EM ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO

M. Molina, A. Del'Acqua, C.V. Melios,
F.A. Azevedo (*) e E. Trabuco (**).
Instituto de Química, UNESP,
C.P. 174, 14.800 - Araraquara, SP, Bra-
sil.

I. INTRODUÇÃO

Complexos de tioamidas com metais de transição foram isolados e caracterizados por Martin et al.^(1,2). Posteriormente, Glazneva et al.⁽³⁾ estudaram os complexos sólidos do íon cobre (II) com algumas tiopicolinânidas fenil-substituídas. Com a 2-tiopicolinânida (HL), os citados autores obtiveram um quelato de fórmula CuL_2 , que foi caracterizado a partir de dados espectroscópicos. Não constam da literatura estudos sobre equilíbrios em solução de sistemas envolvendo esse ligante; além disso, as pesquisas no campo desses complexos parecem estar paralizadas desde 1966.

Na presente comunicação relatam-se experiências preliminares.

(*) Endereço atual: Instituto de Energia Atômica, C.P. 11049, São Paulo, S.P.

(**) Bolsista de Iniciação Científica (FAPESP).

minares versando sobre complexos sólidos da 2-tiopicolinanilida com alguns sais metálicos, assim como sobre equilíbrios em solução dos sistemas correspondentes aos íons níquel (II), zinco (II) e cádmio (II) com o citado ligante.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II. 1. Materiais e soluções

A obtenção do ligante foi realizada através de uma síntese de Willgerodt (4), a partir de α -picolina, enxofre e anilina, conforme método estabelecido por Porter (5). A evolução da síntese foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, e a purificação do ligante realizou-se por cristalização fracionada e por cromatografia em coluna de sílica.

Todas as substâncias utilizadas no presente trabalho foram de pureza analítica. Os percloratos metálicos foram obtidos por reação de ácido perclórico com os correspondentes carbonatos, seguida de cristalizações e recristalizações em solvente adequado. O hidróxido de lítio foi obtido a partir de solução aquosa de cloreto de lítio, mediante passagem da mesma por coluna de troca iônica em forma de OH^- (permutador III - Merck ou Dowex 1-X8).

As soluções matriz de hidróxido de lítio foram padronizadas potenciometricamente usando-se ftalato ácido de potássio como padrão primário. As soluções matriz de percloratos metálicos, exceto o de lítio, foram padronizadas por via complexométrica. Soluções de perclorato de lítio foram padronizadas

através de procedimento idêntico ao empregado na padronização de perclorato de sódio (6). As soluções de ácido perclórico e de ácido acético foram padronizadas com soluções padronizadas de hidróxido de lítio.

O etanol utilizado nos estudos em solução foi purificado conforme procedimento descrito por Molina et al. (7).

II. 2 Aparelhos

As determinações de ponto de fusão foram realizadas com aparelho "Mettler", mod. FP-2.

As medidas de pH (=logh), onde h representa a concentração em íon hidrogênio, e de força eletromotriz foram efetuadas com o auxílio de aparelho "Orion", mod. 701, digital, com precisão de 0,001 unidades de pH ou de 0,1 mV.

As medidas de volume foram realizadas utilizando buretas de pistão "Metrohm", mod. E274, munidas de cilindros de 5,000 ou 20,00 ml., conforme a conveniência.

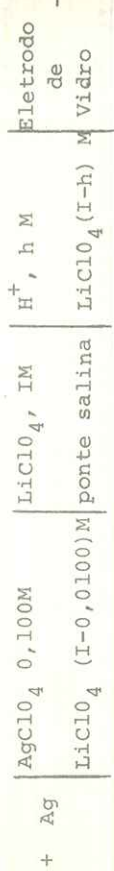
Os espectros de infravermelho dos complexos sólidos foram traçados em aparelhos "Perkin - Elmer", mods. 257 e 457 usando-se, conforme a conveniência, pastilhas de brometo de potássio ou suspensão de nujol. Espectros de NMR foram traçados com aparelho "Varian", mod. EM-360.

As computações foram executadas com o auxílio duma calculadora "Hewlett-Packard", mod. 9810A, mediante a aplicação de programas adequados.

II. 3. Métodos

As medidas potenciométricas necessárias ao estudo

dos equilíbrios em solução foram realizadas através do método descrito por Rossotti et al. (8-10). A cela usada foi a abaixo esquematizada:



em que I representa a força iônica.

Todas as medidas foram realizadas em meio de etanol-água 50% (m/m), a 25 ± 0,05°C e força iônica de 0,1000 M (LiClO₄). O referido método permite obter os dados necessários à determinação do produto iônico da água (K_w).

Uma das constantes de protonação do ligante (K₁^H) foi determinada conforme indicado por Rossotti et al. (10). Para a avaliação da constante K₂^H modificou-se o procedimento experimental citado substituindo-se, como titulante, o ácido perclórico pelo ácido acético.

As variáveis de concentração, \bar{n} (número médio de ligantes unidos ao átomo central) e [L] (concentração molar em ânion do ligante livre), foram determinadas conforme descrito por Rossotti et al. (10). A partir das referidas variáveis, as constantes de estabilidade foram computadas através do método das extrapolações sucessivas de Froneaus (11).

Complexos em estado sólido foram preparados misturando-se, a frio, o sal metálico e a 2-tiopicolinilida (TPA), ambos em solução metanólica, em proporção molar 1:2,3. Os complexos de cobre, zinco, cádmio e cobalto foram obtidos a partir

dos respectivos acetatos; o de mercúrio, a partir do cloreto. Os complexos formados foram separados por filtração e lavados várias vezes com metanol, sendo submetidos à secagem em pistola de Abderhalden sob vapor de etanol e à pressão reduzida (~2 mm Hg). A análise do teor em íon metálico ou ânion nesses complexos foi efetuada empregando-se métodos convencionais.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição dos complexos sólidos para alguns dos metais estudados, assim como certas características desses complexos, acham-se na Tabela I.

TABELA I. Complexos metálicos da 2-tiopicolinilida.

Composto	Cor	P.F. (°C)	Esperada	Encontrada
			% de metal	
Cu(TPA) ₂	marrom avermelhado	202-204	13,0	13,1
Co(TPA) ₃	marrom claro	>315	8,4	8,4
Zn(TPA) ₂	amarelo canário	268-270	13,3	13,0
Cd(TPA) ₂	amarelo	216-218	20,9	20,2
HgCl ₂ (TPA) ₂	amarelo tênue	aprox. 190	10,2*	10,5*

* - Corresponde à % em Cl⁻ no composto

O espectro de absorção da TPA, em estado sólido, na região do infravermelho, revela pico de absorção com máximo a 3160 cm⁻¹, característico do grupo N-H em tioamidas N-substituídas (12). Na região 1470-1613 cm⁻¹ aparecem três bandas in-

tensas com máximos de absorção a 1495, 1530 e 1590 cm^{-1} , atribuíveis à vibração da ligação C-N em $-\text{C}-\text{NHR}$ (1,3). Uma banda intensa, com pico a 1378 cm^{-1} , correspondente à frequência de estiramento da ligação C=S em tioureídeos (3,13), é detetada. As características citadas, em conexão com a ausência de bandas de absorção no intervalo 2600-2550 cm^{-1} (típicas do grupo S-H), evidenciam que a TPA, em estado sólido, encontra-se principalmente sob a forma de tiona, em concordância com o antecipado por Glazneva et al. (3). O espectro de NMR da TPA (em solução de tetracloreto de carbono, concentração 1M) apresentou sinal nítido a 11,81 ppm (o padrão interno foi ciclohexano, cujo deslocamento químico relativamente ao tetrametilsilano é de 1,44 ppm), muito provavelmente associado ao próton do grupo NH (3,14). Esse dado parece indicar a retenção da forma de tiona da TPA, mesmo em solução.

O complexo $\text{Cu}(\text{TPA})_2$, anteriormente isolado e caracterizado por Glazneva et al. (3), foi novamente obtido visando-se comparar suas propriedades com as dos outros complexos descritos nesta comunicação. Os dados analíticos e espectrais do produto isolado confirmaram essencialmente os resultados alcançados pelos autores supra citados. As propriedades apresentadas pelos complexos de zinco(II) e cádmio(II) revelam a analogia estrutural dos mesmos com o de cobre(II). A estequiometria metal: ligante de 1:3, revelada através de dados analíticos, para o complexo envolvendo cobalto, poderia ser explicada admitindo-se: a) oxidação do Co(II), originalmente presente em solução, a Co(III); b) um complexo de Co(II), em que três

moléculas de ligante se uniriam ao metal formando uma espécie quelatada aniônica, cuja carga estaria neutralizada por um íon hidrogênio. Cumpre salientar que o espectro de infravermelho do material obtido é análogo aos dos complexos de cobre(II), zinco(II) e cádmio(II), evidenciando a presença de ligações Co-S e ausência de grupos SH, NH e C=S.

O complexo envolvendo mercúrio (II) apresenta comportamento distinto dos demais: encerra o ânion do sal de partida e o seu espectro de infravermelho parece indicar que a coordenação realiza-se essencialmente através do nitrogênio piridínico, não envolvendo ligação Hg-S. Os dois últimos complexos citados serão objeto de estudo mais aprofundado a realizar-se neste laboratório.

No que se refere a estudos em solução, foram determinadas as constantes de protonação, K_1^H e K_2^H , do ligante correspondentes, respectivamente, aos equilíbrios:



cujos valores foram: $K_1^H = 1,549 \times 10^{11}$ ($\log K_1^H = 11,19$) e $K_2^H = 11,5$ ($\log K_2^H = 1,06$). As constantes de estabilidade (β_n) das espécies complexas binárias e mononucleares encontradas para os sistemas investigados, encontram-se na Tabela II.

TABELA II. Constantes de estabilidade dos sistemas binários da TPA com $Ni(ClO_4)_2$, $Zn(ClO_4)_2$ e $Cd(ClO_4)_2$

Sistema	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ni(II) - TPA	10,01	18,96	26,50
Zn(II) - TPA	8,00	16,0	24,7
Cd(II) - TPA	8,06	15,8	23,2

Nas condições experimentais fixadas, o valor encontrado para K_w foi de $7,017 \times 10^{-15}$ ($pK_w = 14,15$). Constatou-se boa compatibilidade entre as constantes de estabilidade que figuram na Tabela II e os correspondentes dados experimentais.

AGRADECIMENTO

Um dos autores (E.T.) agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de uma Bolsa que proporcionou-lhe a oportunidade de participar do trabalho aqui descrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., 80, 233 (1958).
2. F. Lions e K. V. Martin, *Ibid*, 80, 3858(1958).
3. G.V. Glazneva, E.K. Mamaeva e A.P. Zeif, J. Gen. Chem. (USSR) 36, 1503 (1966).
4. M. Carmack e M.A. Spielman, "Organic Reactions", Coll.

- Vol. III, Wiley, New York, 1946, p. 83.
5. H.D. Porter, J. Am. Chem. Soc., 76, 127 (1954).
 6. M. Molina, C. V. Melios e S. T. Viani, Eclét. Quím. 1, 129 (1976).
 7. M.Molina e S.Tabak, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2985 (1972).
 8. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, N. York, 1961.
 9. G. Faraglia, F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti, Inorg. Chim. Acta, 4, 488 (1970).
 10. H. Rossotti, Talanta, 21, 809 (1974).
 11. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
 12. D. Hadzi, J. Chem. Soc., 847 (1957).
 13. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 2a. Ed., 1958, pp. 355-357.
 14. N. S. Bacca, L. F. Johnson e Y. N. Shoolery, "NMR Spectra Catalog", Instrument Division of Varian Associates, Palo Alto, California, 1962.