

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANIDE
DERIVATIVES OF TRIS(HYDROXYMETHYL)-AMINOME-
THANDITHIOCARBAMIC ACID.

José Maria Barreto de Oliveira, José Everardo Xavier de Matos e Filomena Braga de Oliveira. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - Ce., Caixa Postal 3010 - CEP: 60.000

Recebido em 04/06/85

ABSTRACT - The synthesis of lanthanide derivatives of Tris-(Hydroxymethyl)-Aminomethanidithiocarbamic acid, is reported with corresponding conductometric and potentiometric titrations and IR-spectral data.

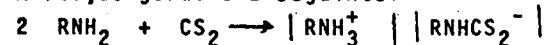
The study of the infrared spectra showed that the bond between the metallic ion and the ligand is achieved through the two sulfur atoms.

A reação entre aminas primárias ou secundárias, aromáticas ou alifáticas, com o dissulfeto de carbono tem como produto os ditio carbamatos, que tem sido utilizados como fungicidas, aceleradores na vulcanização de borracha e aditivos antioxidantes em lubrificantes. No entanto, a natureza dos substituintes da amina, confere propriedade bastante significativa aos compostos preparados. Este trabalho reporta a preparação dos complexos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio e túlio com ditio carbamatos derivados do ácido tris-(hidroximetil)-aminometanoditio carbâmico, já que a amina parente é possuidora de grupamentos hidrofílicos, que são as hidroxilas^{1,2}, como também, suas caracterizações, que foram feitas através de titulações condutométricas e potenciométricas, espectroscopia na região de absorção do infravermelho e micro-análise.

O sal de fórmula

$[(HOCH_2)_3CNH^+_3] [(HOCH_2)_3 CNHCS_2^-]$, foi preparado reagindo a amina com excesso de dissulfeto de carbono, segundo método citado na literatura^{3,4}, tendo como solvente o metanol.

A reação geral é a seguinte:



Os complexos do íon tris-(hidroximetil)-aminometanoditio carbâmico, com íons lantanídicos trivalentes, foram preparados segundo o método para a síntese de ditio carbamatos de elementos de transição⁵, que consiste em reagir uma mistura contendo a amina, dissulfeto de carbono em excesso e o sal metálico correspon-

dente.

Misturamos uma solução, contendo 3 moles de amina, com 2 moles do dissulfeto de carbono e 1 mol do brometo de lantânio, previamente dissolvido em metanol e trimetilortofor miato. O material assim preparado apresentou-se insolúvel na água e na maioria dos solventes orgânicos exceto em DMSO.

As percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, foram encontradas por microanálise, realizada no Center Nacional de La Recherche Scientifique, "Service Central 'D'Analyse" Vernaiso-France. A reação metal-ligante foi encontrada através de titulações condutométricas de soluções metanólicas do sal metálico (brometos) e soluções 1:1 DMSO/H₂O do ligante (THA-Dtc).

Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho, para o sal amínico e os complexos; na região de número de onda entre 4.000 e 200 cm⁻¹, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 283-B.

Os ditio carbamatos derivados do ácido tris-(hidroximetil)-aminometano, são insolúveis na água e na maioria dos solventes orgânicos exceto em DMSO. Seus pontos de fusão são superiores a 300° e até esta temperatura os compostos não apresentaram modificações visíveis.

Os resultados analíticos se encontram na tabela I, e são coerentes com as fórmulas propostas. Através da titulação condutométrica entre a solução metanólica do sal de terrarara, e solução 1:1 DMSO/H₂O, do ligante, verificamos que o ponto de inflexão da curva era consistente com uma relação metal-ligante de 1:3.

A estabilidade do íon ditio carbamato, depende dos grupos substituintes da amina, bem como da natureza ácida ou básica do meio. Assim é que ditio carbamatos provenientes de aminas primárias, que é o caso da tris-(hidroximetil)-aminometano, são instáveis em meio básico e conseqüentemente se convertem no isotiocianato correspondente^{5,6}. Portanto com base no ponto de equivalência da reação, podemos determinar qualitativamente e quantitativamente os grupos CS₂. Na titulação potenciométrica do derivado amínico, com hidróxido de sódio, constatamos que o volume do titulante no ponto de equivalência é coerente com a existência de um grupamento CS₂ por fórmula

nos compostos⁷.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho neste trabalho, foi dirigida com o intuito de atribuir a coordenação do metal através dos átomos de enxofre e não do de nitrogênio, já que tal fato seria possível, como também a inserção de um grupamento CS₂ na ligação N-H da amina. As absorções referentes a δ (CN) e δ (CS) nos ditiocarbamatos dependem bastante do arranjo dos átomos do metal. A estrutura dos ditiocarbamatos favorece um deslocamento nas bandas referentes a δ (CN) isto causado por uma possível deslocalização da dupla ligação existente entre o átomo de carbono e o de enxofre, para o átomo de nitrogênio^{3,8}.

A existência de somente uma absorção em torno de 950-1050cm⁻¹ é indício da formação do ditiocarbamato e que o mesmo é um ligante bidentado, ou seja a complexação está ocorrendo através dos dois átomos de enxofre, pois a mesma é atribuída a δ (CS)^{9,10,11}. Como no espectro do ligante e também dos complexos com íons lantanídicos trivalentes, encontramos bandas simples em 1230 a 1270 cm⁻¹ referentes a δ (CN) e em 980 a 1006 cm⁻¹ que correspondem a δ (CS), concluímos que este ligante possui um possível caráter bidentado segundo estudos realizados por SHARMA e colaboradores¹⁰, e que o grupamento CS₂ havia sido inserido na ligação NH da amina.

Com base nos dados fornecidos pelas análises (C,H,N e S) titulações condutométricas e potenciométricas e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, sugerimos que a fórmula dos compostos preparados por diferentes estequiometrias sejam as apresentadas neste trabalho, e que os substituintes nas aminas não influenciam radicalmente na preparação de ditiocarbamatos, a não ser que os mesmos diminuam consideravelmente o caráter básico da amina.

AGRADECIMENTO

Agradecemos as seguintes entidades pelo apoio financeiro: OEA e PR/PPG-UFCE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371-1392, 1967.
2. S. Akerstrons, *Arkiv for Kemi*, **14**, 35, 387-401, 1959.
3. K.J. Cavell, J.O.Hill & R.J. Magee, *J.Inorg. Nucl.Chem.*, **41**, 1277-1280, 1979.

4. D.C.Bradley & M.H.Gitlitz, *J.Chem.Soc.(A)*, 1152-1156, 1969.
5. D.Coucovanis, *Prog.Inorg.Chem.*, **11**, 233-371 1970.
6. L.E.Lopatecki & W.Newton, *Can. J. Botany*, **30**, 131-138, 1952.
7. A.Hulanicki, & L.Shishkova, *Talanta*, **12**, 485-490, 1965.
8. R.Kelner, & G.Nikolov, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **43**, 1183-1188, 1981.
9. K.Nakamoto, J.Fujita, R.A.Condrate & Y. Morimoto, *Chem.Phys.*, **39**, 1963.
10. C.P.Sharma, N.Kumar, M.C.Khandpal, S.Chandra, & V.G.Bhide, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **43**, 923-930, 1981.
11. D.A.Brown, W.K.Glass, & M.A.Burke, *SPECTROCHIMICA ACTA*, **A 32**, 137-143, 1976.

COMPLEXO	% CARBONO		% DE HIDROGÊNIO		% DE NITROGÊNIO	
	CAL	OBS	CAL	OBS	CAL	OBS
La	28,99	28,09	4,83	4,81	6,76	6,71
Ce	28,47	28,40	4,74	4,31	6,64	6,31
Pr	28,44	28,40	4,74	4,20	6,63	3,40
Nd	28,29	28,30	4,71	4,80	6,60	6,00
Gd	27,72	27,05	4,62	4,32	6,46	6,11
Tb	27,65	27,50	4,60	4,33	6,45	5,95
Dy	27,52	27,35	4,59	4,28	6,43	6,28
Ho	27,40	27,47	4,56	4,31	6,39	6,22
Tm	27,23	27,20	4,53	4,50	6,35	6,36

TABELA I - RESULTADOS MICROANALÍTICOS PARA OS COMPLEXOS.

COMPOSTO	ABSORÇÃO (CM ⁻¹)			
	δ (OH)	δ (NH ₃ ⁺)	ν (CN)	ν (CS)
(THA) ⁺ (THA-Dtc) ⁻	3.300	1610	1230	970
La(THA-Dtc) ₃	3.250	-	1240	1005
Ce(THA-Dtc) ₃	3.300	-	1250	1006
Pr(THA-Dtc) ₃	3.230	-	1235	985
Nd(THA-Dtc) ₃	3.290	-	1238	995
Gd(THA-Dtc) ₃	3.295	-	1235	987
Tb(THA-Dtc) ₃	3.280	-	1240	1000
Dy(THA-Dtc) ₃	3.300	-	1235	980
Ho(THA-Dtc) ₃	3.285	-	1220	975
Tm(THA-Dtc) ₃	3.310	-	1270	1005

TABELA II - PRINCIPAIS FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÕES OBSERVADAS NOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.