

**INTERAÇÃO ENTRE BIS (N,N-DIALQUIL-N'-BENZOILTIOURÉIA) Ni (II)
COM BASES NITROGENADAS. ESTUDOS EM SOLUÇÃO.**

Creusa Maieru M. Costa

Fundação Universidade Estadual de Maringá

Yoshitaka Gushikem

*Instituto de Química, Universidade Estadual
de Campinas, CP. 6154, 13100 – Campinas (SP).*

INTRODUÇÃO

Os ligantes do tipo R₂N-CS-NH-CO-Ph, bis (N,N-dialquil-N'-benzoiltiouréia), formam quelatos com os metais de transição através da ligação com os átomos de O e S¹. Os quelatos com Ni(II) são todos diamagnéticos (μ_{eff} entre 0,9 e 1,2 BM)¹ com estrutura planar. Uma característica é que estes quelatos reagem com bases nitrogenadas formando adutos que, no entanto, são pouco estáveis². Presumivelmente, este último fato está relacionado com a extensiva delocalização dos elétrons π pela coordenação do ligante com o metal. Em muitos casos, os complexos observados em solução não podem ser isolados no estado sólido. Torna-se então interessante que se determine as constantes de equilíbrio e os dados termoquímicos destas reações.

TABELA 1

**Constantes de equilíbrio acumulativas para os adutos
do quelato Ni(debt)₂ à 25°C em 1,2-dicloroetano.**

Compostos	β_1^a (a)	β_2^b (b)
Ni(debt) ₂ (py) ₂	2,31	10,79
Ni(debt) ₂ (β -pic) ₂	1,76	8,56
Ni(debt) ₂ (γ -pic) ₂	4,20	21,69
Ni(debt) ₂ (pip)	13,52	—
Ni(debt) ₂ (pirazol) ₂	6,65	9,54

^a Unidade de β_1 , $\ell \cdot \text{mol}^{-1}$

^b Unidade de β_2 , $\ell^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

Devido às características do sistema é relatada, neste trabalho, a utilização das técnicas calorimétricas e espectrofotométricas na determinação destas grandezas.

Parte Experimental

As medidas fotométricas foram feitas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, com os espectrofotômetros Zeiss PMQ II e Zeiss DMR-21 e o solvente usado foi o 1,2-dicloroetano.

As medidas calorimétricas foram feitas num calorímetro de precisão LKB-8700-2 com o vaso da reação termotatizado a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$. O método usado foi o da quebra de pequenas ampolas contendo o quelato no vaso calorimétrico cheio com o ligante dissolvido em 1,2-dicloroetano.

Cálculos

As constantes de equilíbrio globais (tabela 1) e os dados termodinâmicos (tabela 2) são escritos para as reações entre o quelato MA₂ (M = Ni (II) e A = N,N-dietil-N'-benzoiltiouréia = debt) e os ligantes B, onde B = piridina (py), β -picolina (β -pic), γ -picolina (γ -pic), piperidina (pip) e pirazol, de acordo com as equações I:

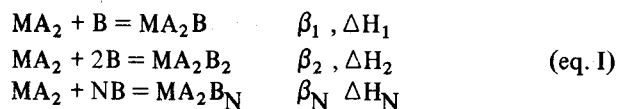


TABELA 2

Dados Termodinâmicos^(a) para os adutos do quelato Ni(debt)₂ à 25°C em 1,2-dicloroetano.

Compostos	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta S_t^b$	$-\Delta G_t^b$
Ni(debt) ₂ (py) ₂	$50,0 \pm 5,0$	$70,9 \pm 7,0$	386 ± 39	$5,89 \pm 0,6$
Ni(debt) ₂ (β -pic) ₂	$54,5 \pm 5,0$	$68,6 \pm 7,0$	395 ± 39	$5,31 \pm 0,5$
Ni(debt) ₂ (γ -pic) ₂	$22,1 \pm 2,0$	$77,8 \pm 8,0$	309 ± 30	$7,62 \pm 0,7$
Ni(debt) ₂ (pip)	$24,3 \pm 2,0$	—	60 ± 06	$6,45 \pm 0,6$
Ni(debt) ₂ (pirazol) ₂	$14,4 \pm 1,0$	$72,9 \pm 7,0$	274 ± 27	$5,58 \pm 0,6$

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

^b ΔS_t e ΔG_t são respectivamente entropia e energia livre totais.

onde:

$$\beta_N = \prod_{i=1}^N K_i \quad (\text{eq. II})$$

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

O quelato $Ni(\text{debt})_2$ em solução de 1,2 dicloroetano apresenta uma banda de absorção em 508 nm ($\epsilon = 187 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuída à transição entre orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} em um campo planar^{3,4}. Na presença de bases, a solução torna-se verde, com bandas de absorção entre 610-660 nm ($\epsilon = 13-23 \text{ l.mol}^{-1}$) nos complexos. Na fig. 1, mostramos como varia a intensidade da banda em 508 nm com diversas concentrações de piridina. Somente a altas concentrações da base, i.e., $|py|/|Ni(\text{debt})_2| = 2093$, quelato está na forma do complexo (curva d). A concentração do quelato livre, $[MA_2]$, pode ser determinada diretamente em 508 nm, ao passo que a concentração do ligante livre, $[B]$, tem que ser determinada através da aproximações sucessivas.

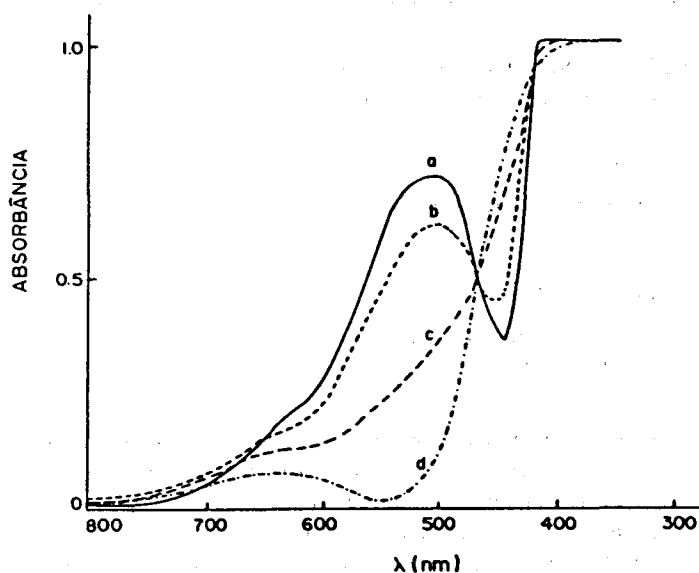


Fig. 1. Influência da concentração de piridina sobre os espectros de absorção do $Ni(\text{debt})_2$ em 1,2-dicloroetano. Quelato de $Ni(II)$ $3,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; piridina: (a) 0, (b) 0,08 M, (c) 0,28 M, (d) 6,28 M.

Para resolver este segundo problema, como é do conhecimento, supõe-se inicialmente que a concentração total da base $C_B \approx [B]$. Sabendo que a concentração total do quelato é:

$$C_{MA_2} = [MA_2] \left(1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [B]^j \right) \quad (\text{eq. III})$$

e escrevendo a função

$$X - 1 = \sum_{j=1}^N \beta_j [B]^j \quad (\text{eq. IV}),$$

podemos calcular o valor β_j o qual, substituído na eq. II, permite o cálculo de $[B]$.

A entalpia de reação pode ser determinada experimentalmente através do calor desenvolvido nas reações descritas na eq. (I).

O cálculo de ΔH_j (entalpia de reação para a formação de uma espécie MA_2B_j) envolve, entretanto, a solução simultânea da equação do tipo

$$Q_{\text{obs}(i)} = \sum_{j=1}^N n_{ij} \Delta H_j \quad (\text{eq. V})$$

onde n_{ij} representa o número de moles da espécie MA_2B_j e pode ser calculada desde que β_j seja conhecida, isto é,

$$n_{ij} = V \alpha_K [MA_2] \left(\sum_{j=1}^N \beta_j [B]^j + 1 \right) \quad (\text{eq. VI})$$

onde V é o volume de solução e α_K é o grau de formação da espécie MA_2B_j :

$$\alpha_K = [MA_2B_j] / C_{MA_2} \quad K = 0, 1, 2, \dots N; j = 1, 2, \dots N \quad (\text{eq. VII})$$

Os valores de α_K podem ser obtidos através da curva α_K vs $\log C_B$, que substituídos na eq. VI permitem obter os n_{ij} e finalmente, pelo uso da eq. V, obtém-se os ΔH_j . A fig. 2 representa as curvas de formação do sistema $Ni(\text{debt})_2(\beta\text{-pic})_2$.

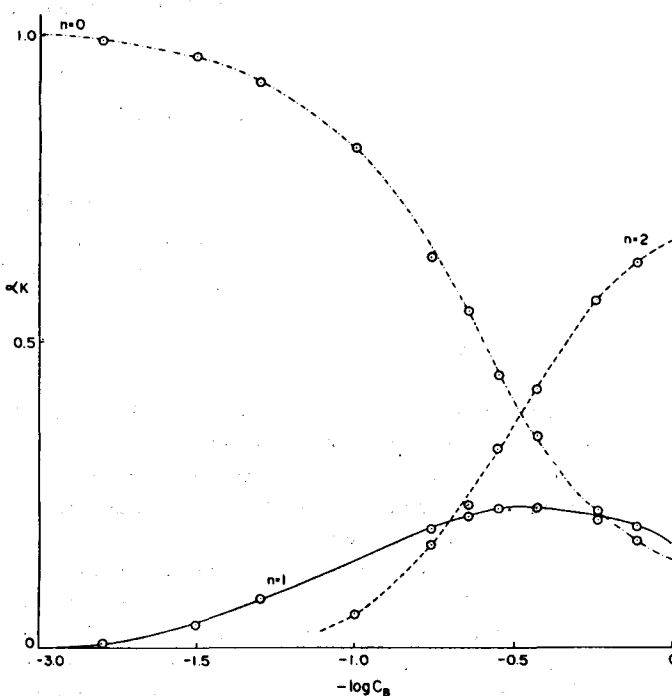


Fig. 2. Curvas de formação do sistema $Ni(\text{debt})_2(\beta\text{-pic})_2$.

Na eq. IV, quando $[B] \rightarrow 0$, o coeficiente angular fornece β_1 . Rearranjando a eq. IV na forma

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

quando $[B] \rightarrow 0$, o coeficiente angular fornece o valor de β_2 .

Discussão

Normalmente numa titulação calorimétrica pode-se determinar simultaneamente β e ΔH da reação⁵. Entretanto, no presente caso, o método de titulação não conduz a bons resultados devido a i) magnitude do calor envolvido em cada adição ii) a solução contendo a base não é estável por muito tempo, isto é, 1,2-dicloroetano reage lentamente com as bases.

O método da quebra de ampolas mostrou-se mais adequado, tendo em vista que em boas condições, uma medida pode ser efetuada em 1 hora ou menos.

Os dados termodinâmicos refletem a relutância que possuem estes quelatos em coordenar com mais uma ou duas bases. As estabilidades devem-se principalmente ao ΔH da reação tendo em vista que entropicamente as reações não são favorecidas.

Das cinco bases em questão, apenas a piperidina tem um comportamento diferente. Em solução foi detectada apenas a espécie MA_2B , mesmo em elevadas concentrações de

piperidina. No estado sólido, só foi possível isolar o composto $Ni(\text{debt})_2 \text{ pip}$. Como a coordenação do ligante ao metal se faz através de $Ni-Nsp^3$ comparado com $Ni-Nsp^2$ das demais bases, requisitos de natureza estérica parecem ser importantes para a formação da ligação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pela ajuda financeira e C.M.M.C. agradece à CAPES-PICD.

Referências Bibliográficas

- 1 L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann e J. Liebscher, *J. prakt. Chem.* 317, 829 (1975).
- 2 C.M.M. Costa e Y. Gushikem, *Inorg. Chim. Acta*, 90, 133-136 (1984).
- 3 O. Siiman e J. Fresco, *J. Am. Soc.*, 92, 2652 (1970).
- 4 T.N. Lockyer e R.L. Martin, "Progress in Inorganic Chemistry", 27, 223 (1980).
- 5 D.J. Eathough, J.J. Christensen e R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 3, 219 (1972).

ARTIGO

EMPREGO DE ELÉTRODO ÍON-SELETIVO NA DETERMINAÇÃO DE CLORETO AQUOSO ATÉ O NÍVEL DE 10^{-6} M (0,1 ppm)

Benedito Manoel Vieira

*Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial,
12.200 - São José dos Campos (SP).*

Marina Franco Maggi Tavares*

*Instituto de Pesquisas Espaciais, Conselho Nacional de
Desenvolvimento Científico e Tecnológico.*

1. INTRODUÇÃO

A determinação de cloreto em soluções diluídas pode ser feita satisfatoriamente por espectrofotometria^{1,2}. Este método, embora sensível e requerendo pequenas amostras (5 a 10 cm³), é trabalhoso, demorado e envolve as desagradáveis extrações com nitrobenzeno.

Por outro lado, as determinações potenciométricas com eletrodo íon-seletivo constituem uma técnica rápida e relativamente simples^{3,4,5}. Especificamente, o eletrodo íon-seletivo de cloreto encontra atualmente ampla faixa de aplicações^{3,6}. No entanto, alguns inconvenientes no emprego desse eletrodo devem ser mencionados. O procedimento usual de medida requer um volume apreciável de amostra, nem sempre disponível. Além disso o eletrodo íon-seletivo de cloreto não apresenta resposta nernstiana para concentrações menores que 1×10^{-4} molar desse ânion, o que impossibilita determinações potenciométricas com precisão desejável para amostras que apresentam concentrações inferiores a esse limite. Adicionalmente, nessa faixa de concentração, onde a resposta do eletrodo não é mais

nernstiana, é requerida a preparação de um maior número de padrões, para melhor definir o trecho da curva, além do que os cálculos tornam-se mais complexos, pois envolvem ajuste de funções não lineares.

O presente trabalho procura contornar estas limitações que têm restringido a aplicabilidade do método a faixas de concentração superiores ao limite nernstiano. São propostas modificações na célula de medida, que têm tornado possível o uso do eletrodo íon-seletivo na determinação de cloreto em amostras de água de chuva e em extratos aquosos de material particulado atmosférico, onde as concentrações chegam ao nível de 10^{-6} molar e o volume da amostra disponível para a análise pode ser de apenas 20 cm³. Também é proposto um método de cálculo que permite o uso de regressão linear em qualquer faixa de concentração.

2. MÉTODO DE CÁLCULO

Para a região não linear da curva E versus $\log|CI^-|$ é possível fazer um ajuste refinado dos pontos experimen-

* Endereço para correspondência: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, 01498 - São Paulo (SP).