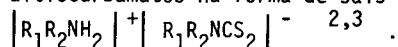


SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALIC DERIVATIVES OF 2-ETHYL-PIPERIDINADITHIOCARBAMIC ACID.

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

ABSTRACT. Dithiocarbamates of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with 2-ethylpiperidine was prepared by directly mixing metal salts with CS₂ and the corresponding amine. The complexes were characterized by elemental analyses, potentiometric and conductometric titration methods, IR and MNR spectroscopy.

A química dos ditiocarbamatos teve seu início em 1870, quando GRODSKI¹, sintetizou, pela primeira vez, ditiocarbamatos na forma de sais orgânicos do tipo ,



A síntese de ditiocarbamatos de metais de transição foi estudada pela primeira vez por PONZIO em 1896^{4,5}. MARCOTRIGIANO et alin⁶, descreveram a preparação de derivados metálicos de ácido piperidinaditiocarbâmico, oriundo da piperidina, uma amina alifática cíclica. Neste trabalho apresentaremos a síntese e caracterização de derivados de Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) do ácido ditiocarbâmico oriundo da 2-etilpiperidina.

Os ditiocarbamatos foram preparados misturando-se, com agitação constante, por 24 horas, o sal metálico, a amina e dissulfeto de carbono, em meio etanólico; numa relação molar de 1:2:2, respectivamente. Em seguida a mistura reacional foi posta em refrigerador por 24 horas. O precipitado obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado com etanol e seco em pistola de vácuo sobre P₂O₅, a 78°C. O teor de carbono, hidrogênio, e nitrogênio, foi determinado por microanálise, e os metais foram determinados quantitativamente, através, de compleximetria via EDTA. (Tabela I).

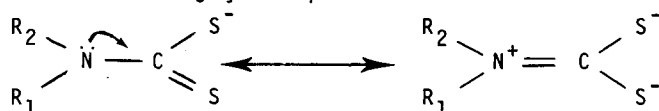
Titulações condutométricas foram feitas entre soluções metanólicas dos sais metálicos e do 2-etilpiperidinaditiocarbamato de 2-etilpiperidínio, na mesma concentração. Titulamos potenciométricamente soluções metanólicas dos compostos com solução de hidróxido de sódio na mesma concentração, utilizando um potenciômetro KNIK modelo 510, equipado com eletrodo combinado de vidro-calomelano.

Os espectros de absorção no infravermelho, foram obtidos em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo, 283B, tendo as amostras sido preparadas em pastilhas,

de KBr, para a região de 4.000 - 600 cm⁻¹, e em dispersões em Nujol, na região de 600 - 200 cm⁻¹, usando janela de iodeto de césio (Tabela II). Espectros de ressonância magnética nuclear protônica, foram obtidos em um espectrômetro VARIAN EM - 360, usando DMSO deuterado como solvente e TMS como padrão interno, os resultados se encontram na (Tabela III).

Utilizando os dados da curva de titulação condutométrica, determinamos o ponto de inflexão correspondente a relação molar metal:ligante de 1:2 exceto no caso do Fe(III), quando observou-se uma relação de 1:3. Através do método desenvolvido por HULANICK e SHISHKOVA⁷ para a determinação potenciométrica de ditiocarbamatos, encontramos dois grupamentos CS₂ para todos os derivados metálicos, exceto para o Fe, onde foi constatado, 3 grupamentos. Na interpretação dos espectros na região do infravermelho para ditiocarbamatos de metais de transição 3d, temos que levar em consideração as bandas em 1450-1550 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento de CN, como também as vibrações na região compreendida entre 300 e 400 cm⁻¹, que são atribuídas a MS^{8,9}.

Na análise dos espectros dos compostos derivados, dos ácidos 2-etilpiperidinaditiocarbâmico, encontramos absorções entre 1420 e 1580 cm⁻¹, que são atribuídas a vibrações referentes à ligação CN⁹. Nos compostos ditiocarbâmicos a ligação CN, possui caráter de dupla ligação, pois o par de elétrons deslocalizados do nitrogênio pode se deslocar por ressonância para a ligação CN, conferindo desta maneira um caráter de ligação dupla:



Nos espectros dos derivados metálicos do ácido 2-etilpiperidinaditiocarbâmico, as absorções encontradas na região de número de onda compreendido entre 985 e 998 cm⁻¹, são atribuídas às frequências de estiramento da ligação C=S. Segundo UGO e BONATI¹⁰, e são um bom indicador de que o ligante é bidentado. No entanto, a existência de duas bandas nesta região separadas por mais de 20cm⁻¹, é indicio de que o ligante se comporta como monodentado sendo uma das bandas atribuídas a C=S não coordenada, e outra à ligação C-S coordenada.

As absorções observadas na região de 345-360cm⁻¹, são atribuídas às vibrações da ligação metal-enxofre⁷. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica foi usada neste trabalho com o intuito de observar o deslocamento químico dos prótons do anel da piperidina.

ridina bem como confirmar a estequiometria do composto através dos picos. Comparando o espectro da 2-etilpiperidina com os derivados metálicos do ácido 2-etilpiperidinaditiocarbâmico, notamos a ausência do sinal em 3,8ppm, referente ao próton (NH) da amina, indicando, assim que houve a injeção do grupamento CS₂ na ligação (NH). O surgimento do sinal em 6,1ppm no espectro do sal amínico do ditiocarbamato é atribuído ao próton (NH₂⁺) e nos confirma a formação deste tipo de cátion. A integração dos picos em 1,0ppm, 1,7ppm, 2,6ppm e 5,1ppm, referente a prótons (CH₃), (CH₂) e (CH₂ cíclicos), respectivamente, nos levou à confirmação da relação de prótons coerentes, com as fórmulas sugeridas para estes compostos.

O método de síntese empregado neste trabalho mostrou-se vantajoso, devido o seu alto rendimento bem como à simplicidade de operação.

Portanto, baseados nos resultados fornecidos pelas microanálises, titulações condutométricas e potenciométricas, pela espectroscopia de absorção no infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica, chegamos à conclusão de que os compostos apresentaram, as fórmulas M(2-EtPip-DTC)₂ (M=Mn,Co,Ni, Cu e Zn) e M(2-EtPip-DTC)₃ (M=Fe), e que os grupos ditiocarbamatos se coordenam de forma bidentada através dos átomos de enxofre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e a PRPPG-UFCE, o apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

01. M. GRODZKI, Ber.Deustrec. Chem. Ges., **14**, 2754-2758(1881).
02. U. CASTELLATO, M. VIDALI & P.A. VIGATO, Coord. Chem. Revs., **28**, 231-277(1979).
03. L.F. LARKWRTHY, & R.R. PATEL, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 139-141(1972).
04. G. PONZIO, Gazz. Chem. Ital., **XXVI**, 323 -327 (1896).
05. M.M. DELÉPINE & M.A. HALLER, Compt. Rend., **144** 1125-1130(1907).
06. G. MARCOTRIGIANO, G.C. PELLACANI & C. PRETTI, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 3709-3712(1974)

07. A. HULANICKI & L. SHISHKOVA, Talanta, **12**, 485-490(1965).
08. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, R.A. CONDRATE & Y. MORIMOTO, J. Chem. Phys., **39**, 423-427(1963).
09. D.A. BROWN, W.K. GLASS & M.A. BURKE, Spectro - Chem., **10**, 257-259(1967).
10. F. BONATI & R. UGO, J. Organometal. Chem., **10**, 257-259(1967).

Tabela I. Dados analíticos dos compostos.

COMPOSTOS	%C		%N		%H		%M	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
Mn(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	44,08	44,55	4,45	4,49	6,83	6,48	12,74	12,85
Fe(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₃	44,82	45,46	6,56	6,77	7,45	7,77	11,89	11,93
Co(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	42,42	43,14	6,33	6,43	7,05	7,43	11,05	11,22
Ni(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	43,79	44,16	6,83	6,84	7,04	6,44	12,24	12,47
Cu(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	42,18	43,68	6,30	6,37	6,82	6,37	13,52	13,36
Zn(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	40,92	41,05	6,18	6,34	6,52	6,34	14,81	14,32

Tabela II. Principais absorções no (IV).

COMPOSTO	ABSORÇÃO (cm ⁻¹)				REF.
	^o NH	^o CN	^o CS	^o MS	
C ₇ H ₁₅ N	3.280(f)	1.440(F)	-	-	7
(C ₇ H ₁₆ N)(C ₈ H ₁₄ NS ₂)	-	1.580(F)	985(m)	-	7
Mn(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	-	1.420(F)	998(m)	345(m)	7
Fe(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₃	-	1.450(F)	990(m)	360(m)	7
Co(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	-	1.460(F)	990(m)	355(m)	7
Ni(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	-	1.490(F)	990(m)	352(m)	7
Cu(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	-	1.480(F)	990(F)	360(m)	7
Zn(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂	-	1.440(F)	990(F)	358(m)	7

Tabela III. Dadas espectrais de RMN¹H.

PROTONS	DESLOCAMENTO QUÍMICO (ppm)		
	C ₇ H ₁₅ N	(C ₇ H ₁₆ N)(C ₈ H ₁₄ NS ₂)	M(C ₈ H ₁₄ NS ₂) ₂
AMINICOS	3,8	-	-
CH ₃	1,0	1,0	1,0
CH ₂	1,3	1,6	1,7
CH ₂ (Cíclico)	2,3-2,7	2,8-4,6	2,6-5,1
NH ₂ ⁺	-	6,1	-