

COORDINATION COMPOUNDS BETWEEN LANTHANIDE IONS AND 1,2-BIS(PROPYLSULFINYL)ETHANE

Zilmar Mendonça Andrade e João Aldésio Pinheiro Holanda.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 3010, CEP 60.000, Fortaleza - Ceará - Brasil.

Cópia revista recebida em 08/09/86

**Abstract** - Several new complexes of lanthanide(III) perchlorates, hexafluorophosphates and nitrates with the ligand 1,2-bis(propylsulfanyl)ethane, have been prepared and characterized. The infrared spectra shows the coordination through the oxygen of the sulfoxide in all the complexes. The spectroscopic and conductivity studies indicate the ionic nature of the perchlorates and the hexafluorophosphates, while the nitrates are coordinated, probably as monodentate ligands.

O 1,2-bis(propilsulfanyl)etano é um dissulfóxido de fórmula geral R-SO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO-R (onde R é o grupo n-propil) que, por ser um ligante potencialmente bidentado, pode atuar como um anel quelante de sete membros, quando da formação de complexos. Este dissulfóxido é encontrado<sup>1</sup> em duas diferentes formas diastereoisoméricas: forma meso (de mais alto ponto de fusão) e forma d,l ou racêmica (de mais baixo ponto de fusão). O presente estudo reporta-se à síntese e caracterização dos complexos formados pela interação da forma meso deste ligante com nitratos, percloratos e hexafluorofosfatos lantanídicos.

Preparou-se o ligante 1,2-bis(propilsulfanyl)etano, de agora em diante representado por bpse, a partir da oxidação do respectivo dissulfeto com dimetilsulfóxido, catalisado por HCl, segundo o método descrito por Hull e Bargar<sup>2</sup>, com sucessivas recristalizações em etanol, benzeno e mistura benzeno:hexano. A fração utilizada na preparação dos complexos apresentou ponto de fusão 163,8-164,7°C. Os óxidos lantanídicos, para a obtenção dos percloratos e hexafluorofosfatos, bem como os nitratos lantanídicos, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Os compostos de coordenação em estudo foram obtidos

pelo mesmo procedimento, independentes do sal de partida: misturando-se a solução etanólica do ligante com a solução etanólica do sal lantanídico, na proporção 4:1, à temperatura ambiente. Os sólidos resultantes, após lavados com porções de etanol gelado, foram secos em dessecador a vácuo sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> até peso constante.

A identificação e caracterização dos compostos obtidos foram feitas segundo técnicas de microanálise, intervalos de fusão, solubilidade, condutância molar, espectroscopia na região do infravermelho, Raman, Ressonância Magnética Nuclear Protônica e Termogravimetria.

Os resultados analíticos, provenientes de determinações do teor do metal, carbono, hidrogênio e, conforme o caso, nitrogênio, para os complexos, se encontram na TABELA 1 e foram concordantes com as seguintes formulações:

Ln(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.4bpse, Ln=Nd, Eu

Ln(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.4bpse, Ln=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Tm, Lu

Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2bpse, Ln=La, Pr, Nd, Eu, Tb, Er, Yb

TABELA 1 - Dados Analíticos dos Compostos Obtidos

Compostos	% Ln		% C		% H	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
L = bpse	-	-	45,64-45,78		8,56-8,60	
Nd(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .4L	10,15-10,43		27,03-27,20		5,07-5,04	
Eu(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .4L	10,64-10,92		26,89-27,19		5,04-5,09	
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	10,83-11,00		30,03-29,20		5,63-5,24	
Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	11,00-11,13		29,98-29,32		5,62-5,64	
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	11,23-11,12		29,91-28,99		5,61-5,46	
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	11,76-12,01		29,73-29,43		5,57-5,53	
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	12,12-12,31		29,61-28,73		5,55-5,52	
Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	12,64-12,66		29,43-29,96		5,52-5,67	
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	12,91-12,97		29,34-29,24		5,50-5,60	
Lu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	13,30-13,38		29,21-29,25		5,48-5,51	
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	18,63-18,94		25,75-26,08		4,83-4,85	
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	18,85-19,05		25,68-26,94		4,82-4,95	
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	19,20-19,43		25,56-24,98		4,79-4,59	
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	20,03-19,89		25,31-24,63		4,74-4,60	
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	20,76-20,49		25,09-25,10		4,70-4,72	
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	21,61-22,06		24,81-23,81		4,65-4,60	
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	22,19-22,63		24,63-23,39		4,62-4,35	

%N - Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2L (Teór/Exp): La(5,63/5,52); Pr(5,62/5,14); Nd(5,59/5,69); Eu(5,53/5,74); Tb(5,48/5,31); Er(5,43/5,44); Yb(5,39/5,15).

Todos os compostos obtidos, independentes do sal de partida, fundem com indícios de decomposição. Quanto à solubilidade, revelaram-se solúveis em acetonitrila, nitrometano, acetona, N,N-dimetilformamida, metanol e água. Os dados de condutância molar, em acetonitrila e em nitrometano, mostram um comportamento de não eletrólito para os complexos contendo nitratos e de eletrólito 3:1 para os complexos contendo percloratos e hexafluorofosfatos. Os valores que permitiram tal conclusão estão registrados na TABELA 2.

Da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos estudados, verifica-se que em todos os complexos formados a absorção correspondente à frequência de estiramento S=O, que no ligante livre ocorre em aproximadamente  $1010\text{cm}^{-1}$ , é deslocada para regiões de menor frequência, sugerindo que a coordenação metal-ligante se faz via átomo de oxigênio do grupo sulfinila (ver tabela 2).

Nos espectros derivados de percloratos, constata-se o aparecimento das bandas  $\nu_3$ , de forte intensidade, larga, com um máximo em

TABELA 2 - Intervalos de Fusão, Condutância Molar e Frequência S=O dos Compostos Obtidos

Compostos	P.F. (°C)	Condut. Molar		$\nu_{\text{S=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
		$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	
L = bpse	163,8-164,7	-	-	1010
Nd(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .4L	148,0-149,5	420,9	245,6	980
Eu(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .4L	141,6-142,8	443,1	268,0	980
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	172,2-174,0	369,7	-	979
Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	173,0-174,7	381,1	-	975
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	180,6-182,2	286,0	246,0	975
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	164,7-167,2	384,0	243,0	979
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	163,8-166,0	347,3	-	979
Ho(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	144,0-146,7	363,4	-	980
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	129,7-131,8	361,6	-	976
Lu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4L	149,6-157,2	361,9	-	979
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	159,1-160,2	39,9	-	990
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	161,7-162,8	28,1	-	980
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	175,1-176,6	24,3	21,0	980
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	161,7-162,8	41,9	20,9	980
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	190,6-193,2	15,7	-	980
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	196,2-197,2	15,7	-	990
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2L	187,2-191,0	26,3	-	990

aproximadamente  $1100\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_4$ , de intensidade média, em  $626\text{cm}^{-1}$ , que são características de íons percloratos não coordenados, indicando que os mesmos permanecem em sua forma iônica. Para os derivados dos hexafluorofosfatos, verifica-se a existência de duas bandas correspondentes às frequências  $\nu_3$  ( $830\text{cm}^{-1}$ ) e  $\nu_4$  ( $560\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas são bem definidas e não apresentam desdobramento, evidenciando que o íon hexafluorofosfato mantém sua simetria octaédrica, ou seja, permanece também em sua forma iônica.

Já as bandas correspondentes aos modos vibracionais dos grupos nitratos em maior número, foram:  $\nu_1 \sim 1290$  a  $1310\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_2 \sim 1030\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 \sim 815\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 \sim 739\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_5 \sim 700\text{cm}^{-1}$ . A ausência das bandas em  $1350$  e  $1390\text{cm}^{-1}$  é indicativo de grupos nitratos exclusivamente coordenados. No espectro de Raman, obtido para o complexo nitrato do európio, foram observadas as seguintes bandas de absorção do grupo nitrato:  $\nu_2(A_1) \sim 1034\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_1(A_1) \sim 1260\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_4(B_1) \sim 1500\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3(A_1) \sim 740\text{cm}^{-1}$ , as quais sugerem uma coordenação monodentada destes ânions.

Estudos de Ressonância Magnética Nuclear Protônica evidenciam a formação do dissulfóxido bpse a partir do seu respectivo dissulfeto, bem como caracterizam a formação dos complexos quando comparados com o espectro do ligante livre. Verifica-se no espectro de RMN<sup>1</sup>H do dissulfeto (4,7-ditiodecano) o aparecimento de uma banda simples em 2,7δ correspondente aos prótons metilênicos inseridos entre os dois átomos de enxofre da molécula, de banda tripla centrada em 2,6δ correspondente aos prótons metilênicos ligados diretamente aos átomos de enxofre, do multipletto centrado em 1,7δ atribuído aos prótons do carbono ladeado por um grupo metileno e um grupo metila e do triplete em 1,0δ correspondente aos prótons do grupo metila. No espectro do dissulfóxido bpse estas bandas, além de se deslocarem para campo mais baixo, mostram que a multiplicidade dos sinais de absorção dos prótons metilênicos ligados diretamente aos grupos sulfinila foi totalmente modificada: de um simpleto e triplete bem caracterizados, transforma-se em um multipletto complexo indicando nova vizinhança estrutural. Comparado este aos espectros dos complexos, evidencia-se claramente uma simetria diferente: o multipletto dos pró

tons metilênicos inseridos entre os grupos sulfinila foi transformado num simpleto, sugerindo que esses prótons no complexo se encontram, provavelmente, em uma posição onde o bpse está ligado bidentadamente ou em outra simetria que anule a sua não equivalência.

As curvas termogravimétricas foram obtidas para os derivados de Neodímio e Európio, representativos da série de percloratos, hexafluorofosfatos e nitratos. Os intervalos de temperatura (em °C) correspondentes às perdas de massa para os complexos estudados foram: Nd(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.4bpse: 168,0 - 171,6; Eu(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.4bpse: 160,0 - 167,8; Nd(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.4bpse: 182,2 - 182,7; Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.4bpse: 197,5 - 198,4; Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2bpse: 169,7 - 247,6 e 587,6 - 619,2; Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2bpse: 191,7 - 264,4 e 598,8 - 651,2. O único patamar de decomposição verificado para os derivados hexafluorofosfato e do perclorato, baseado no percentual de resíduos obtido, sugere ser proveniente da perda de quatro moléculas do ligante livre. Já para os complexos contendo íons nitratos são constatados dois patamares de decomposição, os quais sugerem ser da perda de duas moléculas do ligante livre e posterior decomposição dos grupos nitrato.

Dos dados obtidos, pode-se sugerir um número de

coordenação 8 para os complexos de fórmula geral Ln(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.4bpse e um número de coordenação 7 para os de fórmula Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.2bpse.

#### Referências Bibliográficas:

1. Osório, V.K.L. & Vanin, J.A. - Química Nova, 6(3), 90-103, 1983
2. Hull, C.M. & Bargar, T.W. - J. Org.Chem., 40(21), 3152-4, 1975.
3. Geary, W.J. - Coord. Chem. Rev., 7, 81-122, 1971.
4. Cotton, F.A. - "Chemical Applications of Group Theory", Wiley-Interscience (2nd.ed) New York, 1971
5. Tfouni, E. - "Compostos de adição entre Nitratos e Percloratos lantanídicos III e a N,N-dimetil benzamida (DMBA), Tese de Doutorado, USP, 1975.
6. Cotton, F.A. & Francis, R. - J. Amer. Chem. Soc. 82, 2986-91, 1960
7. Rosenthal, M.R. - J. Chem. Educ., 50(5), 331-4, 1973.
8. Peterson, M.R. Jr. & Wahl, G.H.Jr., J. Chem. Educ., 49(12), 790-3, 1972.