

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENTRE A ANILINA E OS HALETOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II)

Umberto Gomes da Silva Júnior
Escola Técnica Federal da Paraíba - ETEPB
Av. 1^o de Maio, 720 - Jaguaribe
58015-430 - João Pessoa - Paraíba - Brasil

Ótom Anselmo de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Departamento de Química - Campus Central
Av. Senador Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova
Cx. Postal 1662 - 59.072-970 - Natal - RN - Brasil

Resumo

A anilina, um líquido incolor, oleoso e facilmente oxidado pelo ar⁽¹⁾ foi utilizada como ligante na preparação dos compostos de coordenação do tipo $M(an)_n X_2$, onde $M = Zn(II), Cd(II)$ e $Hg(II)$, $an = anilina$ e $X = Cl, Br$ e I com $n = 1,5$ para $ZnBr_2$ e dois para os demais.

Os compostos foram isolados e caracterizados por análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho e análise calorimétrica.

1. Experimental

A síntese dos compostos obedecem a um único procedimento que consiste na mistura direta entre o sal e o ligante. O ligante deve ser adicionado em excesso para garantir a saturação da esfera de coordenação e a mistura mantida sob agitação (em média três horas) à temperatura ambiente e posteriormente filtrada e lavada com álcool etílico (em alguns casos com éter etílico),

seco sob vácuo e conservado em dessecador com cloreto de cálcio anidro.

Os teores de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) nos compostos foram determinados por titulação complexométrica com solução de EDTA 0,01 Molar⁽²⁾ e os teores de haletos por meio de titulação potenciométrica com solução de $AgNO_3$ ⁽³⁾. Os teores de C, N e H foram determinados através de microanalisador do IQ - USP (tab.1).

Os compostos produzidos apresentam coloração branca e a forma de pó. Com exceção do $Zn(an)_2Cl_2$, solúvel em água, e do $Cd(an)_2Cl_2$, solúvel em etanol, os demais são solúveis em etanol e éter etílico.

2. Aparelhagem

As curvas termogravimétricas dos compostos foram obtidas num TGA 7 e os espectros na região do infravermelho, foram obtidos em pastilhas de KBr num 16 FPC FT - IR ambos da Perkin Elmer.

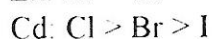
3. Resultados e Discussões

As curvas termogravimétricas dos compostos de zinco e de cádmio indicam que a decomposição térmica tem início com a saída dos ligantes, ocorrendo em seguida a sublimação dos haletos (fig.1) e (fig.2). Os cálculos dos percentuais de perda de massa estão em boa concordância com as estequiometrias sugeridas.

Nos compostos de cádmio, as faixas correspondentes a perda de massa nula são nitidamente visíveis e separam as etapas de saída do ligante e sublimação do haleto (fig.2). No composto $Zn(an)_2Cl_2$, observa-se uma leve inflexão que ocorre antes da etapa de perda de massa e é atribuída a água de higroscopicidade (fig.1). A perda de massa nos compostos de mercúrio ocorre em uma única etapa, permitindo supor a ocorrência da superposição das duas etapas ou até mesmo a sublimação do composto (fig.3). Estes fatos podem ser entendidos se levarmos em conta que os haletos de mercúrio apresentam baixas temperaturas de sublimação quando comparados aos haletos de zinco e de cádmio.

Os resultados obtidos, em geral, confirmam as estequiometrias indicadas pelas análises elementares.

A partir das curvas termogravimétricas podemos sugerir as seguintes ordens de estabilidade térmica para os compostos estudados:



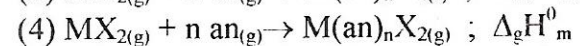
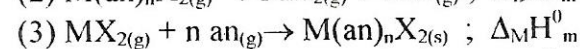
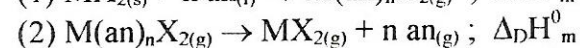
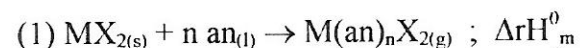
Todos os compostos obtidos, apresentam em seus espectros de infravermelho, a banda referente ao estiramento N-H em regiões de menor comprimento de onda, quando comparados ao do ligante livre. Nos compostos de cádmio, as bandas referentes ao estiramento metal-haleto, geralmente ocorrem abaixo de 200 cm^{-1} .

As atribuições para as diversas bandas observadas no espectro dos adutos e do ligante, foram feitas usando comparações com aquelas já existentes na literatura^{(4),(5)}.

Observando os espectros dos cloretos e brometos de zinco com o ligante anilina, verificam-se que estes são muito semelhantes, sendo que a intensidade das bandas dos brometos são mais acentuadas e mais finas, enquanto que as principais bandas do composto com cloreto apresentam bandas mais largas (tab.2).

Através dos espectros dos compostos pode-se observar que as bandas ν (N-H) são deslocadas para frequências mais baixas indicando que a coordenação ocorre via nitrogênio do grupo NH_2 .

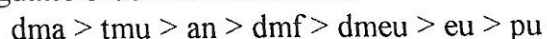
Os valores dos parâmetros termoquímicos foram determinados (tab.3), conforme descrito na literatura⁽⁶⁾, para os seguintes processos:



A partir dos dados da tabela 3, verifica-se para os compostos de cádmio, que apenas o parâmetro termoquímico $D(M-N)$ está de acordo com a estabilidade térmica. Ainda com base na entalpia padrão de ligação metal-ligante, $D(M-N)$, também foi estabelecida a seguinte ordem de acidez relativa:



Comparando-se os valores de $\Delta_r H_m^0$ obtidos para os compostos entre os haletos do grupo 12 e a anilina com os obtidos para a dmf, dma, tmu, dmeu, eu e pu, constatamos a seguinte ordem de basicidade:



Portanto, os resultados experimentais obtidos e os parâmetros termoquímicos calculados estão em concordância com as estequiometrias sugeridas:

calculados estão em concordância com as estequiometrias sugeridas:

- a) $M(an)_2X_2$; $M = Zn$ e $X = Cl$
 $M = Cd$ e $X = Cl, Br$ e I
 $M = Hg$ e $X = Cl$ e Br
- b) $M(an)_{1,5}X_2$; $M = Zn$ e $X = Br$

TABELA 1 - Resultados das análises elementares (% em massa)

%metal		%haletos		%C		%N		%H		fórmula
Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	sugerida
20,3	20,1	21,9	20,5	44,6	-	8,7	-	4,3	-	$Zn(an)_2Cl_2$
17,9	17,2	43,8	43,3	29,6	-	5,7	-	2,9	-	$Zn(an)_{1,5}Br_2$
30,4	29,5	19,2	18,9	38,9	-	7,6	-	3,8	-	$Cd(an)_2Cl_2$
24,5	24,3	34,9	34,5	31,4	-	6,1	-	3,0	-	$Cd(an)_2Br_2$
20,3	20,6	45,9	45,7	26,1	-	5,1	-	2,5	-	$Cd(an)_2I_2$
43,8	43,9	15,5	15,4	31,5	-	5,1	-	3,1	-	$Hg(an)_2Cl_2$
36,7	36,4	29,2	28,8	26,3	25,4	5,1	4,9	2,6	2,3	$Hg(an)_2Br_2$

TABELA 2 - Principais frequências de vibração.

Composto	(N-H) _{as}	v(N-H) _s	v(M-N)	v(M-X)	v(C-N)
an	3448 - 3390	3226	-	-	1274
$Zn(an)_2Cl_2$	3262	3220	406 - 362	294 - 272	1218
$Zn(an)_{1,5}Br_2$	3262	3218	402 - 356	230 - 245	1216
$Cd(an)_2Cl_2$	3340	3292	374 - 302	218 - 226	1240
$Cd(an)_2Br_2$	3306	3244	366 - 318	-	1238
$Cd(an)_2I_2$	3298	3234	370	-	1227
$Hg(an)_2Cl_2$	3584	3526	396	206	1220
$Hg(an)_2Br_2$	3526	3282	365	203	1218

TABELA 3 - Valores de $\Delta_r H_m^0$ (Kj.mol⁻¹) para os compostos entre os haletos do grupo 12 com an, dima, dimf, tmu, dimeu, eu e pu.

composto	$\Delta_r H_m^0$	composto	$\Delta_r H_m^0$	composto	$\Delta_r H_m^0$	composto	$\Delta_r H_m^0$
$Zn(an)_2Cl_2$	-82,41	$Zn(dmf)_2Cl_2$	-81,37	$Zn(dma)_2Cl_2$	-84,21	$Zn(tm_u)_2Cl_2$	-67,31
$Zn(an)_{1,5}Br_2$	-77,08	$Zn(dmf)_2Br_2$	-90,79	$Zn(dma)_2Br_2$	-96,03	$Zn(eu)_2Cl_2$	-46,04
$Cd(an)_2Cl_2$	-45,32	$Cd(dmf)_2Cl_2$	-41,39	-	-	$Zn(dmeu)_2Cl_2$	-44,26
$Cd(an)_2I_2$	-60,33	$Cd(dmf)_2I_2$	-54,39	$Cd(dma)_2I_2$	-62,15	$Zn(pu)_2Cl_2$	-37,75
				$Cd(tm_u)_2I_2$	-62,96	$Zn(eu)_2Br_2$	-45,35
						$Zn(pu)_2Br_2$	-
							-51,33

Figura 1 - Curvas TG dos compostos de zinco.

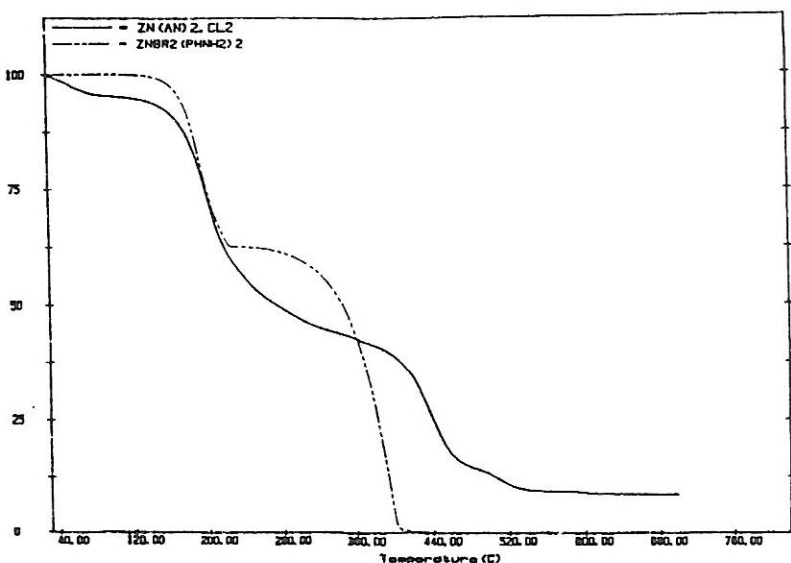


Figura 2 - Curvas TG dos compostos de cádmio

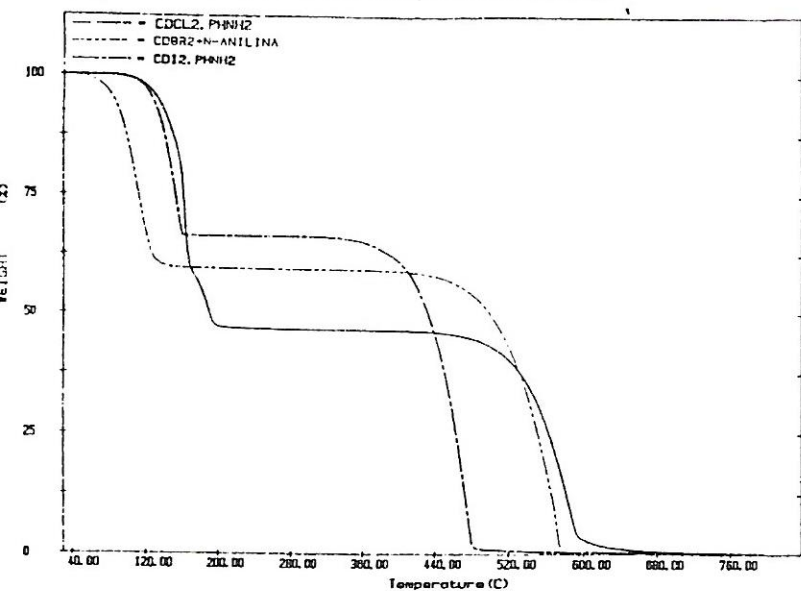
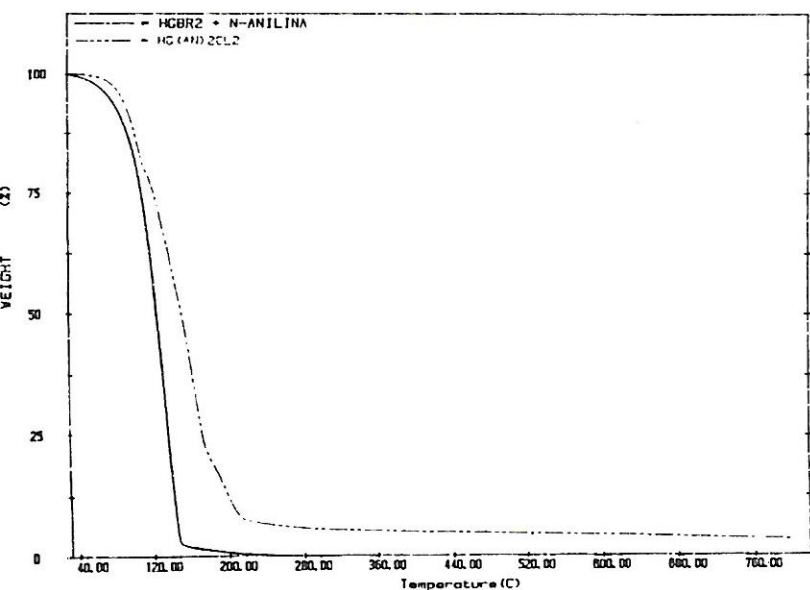


Figura 3 - Curvas TG dos compostos de mercúrio



4. Referências Bibliográficas

- [1]FINAR, I.L. Química Orgânica, Princípios Fundamentais 3ª Ed., Editorial Alhambra, Madrid, v. 1, c. 23, 1974.
- [2]FLASCHKA, H. A. EDTA Titration, An Introduction to Theory and Praticce, Pergamon Press, 2ª Ed., 1967.
- [3]JEFFERY, G. H. et. al., Vogel, Análise Analítica Química Quantitativa, Ed. Guanabara Koogan, São Paulo, 1992.
- [4]DAVID, A. Thornton, Metal Complexes of aniline: infrared and raman spectra J. coord. chem., v. 24, 1991, 261-289p.
- [5]FERRARO, J. R., Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds, New York, Plenum Press, 1971, 153p.
- [6]OLIVEIRA, O.A., et al, Inorg chem., 1983, 22p.