

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS LANTANÍDICOS DO ÁCIDO
BENZIDINADITIOCARBÂMICO

JOSÉ MARIA BARRETO DE OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA INORGÂNICA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1983

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se a disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

JOSÉ MARIA BARRETO DE OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM _____

JOSÉ EVERARDO XAVIER DE MATOS
Orientador da Dissertação

Dra. Léa Barbieri Zinner

Dr. Carlos Humberto Sousa Andrade

Aos meus pais, pelo muito que
fizeram por minha educação.

A Edilene minha esposa, pelo
incentivo e amor.

A Jocelene e Joyce, minhas fi-
lhas pelos momentos de descon-
tração.

Ao professor Dr. JOSÉ EVERARDO XAVIER DE MATOS.,
pela orientação segura e amiga e pelo grande interesse demonstrado
no decorrer deste curso, o meu sincero agradecimento.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade oferecida;

À Universidade de Fortaleza, pelo apoio dispensado;

À Coordenação do curso pela ajuda financeira na impressão desta Dissertação;

Ao professor José Wilson de Alencar, pela orientação inicial em minha carreira científica;

Ao professor Carlos Humberto de Sousa Andrade, pelo auxílio precioso na interpretação dos espectros de ressonância magnética nuclear protônica;

Aos funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, pela colaboração;

Aos professores do curso de mestrado, pela instrução e atenção que me dispensaram;

Aos colegas de curso, pelo agradável convívio.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
1 - REVISÃO DA LITERATURA.....	3
1.1 - A química dos ditiocarbamatos.....	3
1.2 - Atividades fungicidas dos ditiocarbamatos...	8
1.2.1 - Origem do uso dos ditiocarbamatos como fun <u>gi</u> cidas.....	8
1.2.2 - O funcionamento dos ditiocarbamatos como fun <u>g</u> gicidas.....	8
1.2.3 - Relação entre a estrutura química e a a <u>ç</u> ão fungicida.....	9
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	11
2.1 - Reagentes.....	11
2.2 - Solventes.....	12
2.3 - Sínteses.....	12
2.3.1 - Preparação do benzidinaditiocarbamato de ben <u>z</u> zidínio.....	12
2.3.2 - Preparação dos brometos de lantanídeos hidra <u>z</u> tados.....	14
2.3.3 - Preparação dos derivados lantanídicos triva <u>l</u> lentes do ácido benzidinaditiocarbâmico.....	14

	Página
2.4 - Métodos analíticos.....	16
2.4.1 - Determinação dos íons lantanídicos.....	16
2.4.2 - Determinação de carbono, hidrogênio, nitro gênio e enxôfre.....	16
2.4.3 - Teste de solubilidade.....	18
2.4.4 - Determinação da perda de material volátil.	18
2.4.5 - Determinação do intervalo de fusão.....	18
2.4.6 - Teste de higroscopia.....	18
2.4.7 - Titulação condutométrica do benzidinaditio carbamato de benzidínio com brometo de lan tanídeo.....	18
2.4.8 - Titulação potenciométrica dos derivados lan tanídicos trivalentes do ácido benzidinadi tiocarbâmico com hidróxido de sódio.....	19
2.5 - Medidas Espectrais.....	19
2.5.1 - Espectros de absorção na região do infraver melho.....	19
2.5.2 - Espectros de ressonância magnética nuclear protônica.....	20
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
3.1 - Benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....	21
3.2 - Propriedades do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....	25
3.3 - Derivados lantanídicos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico.....	26

	Página
3.4 - Titulação condutométrica.....	31
3.5 - Titulação potenciométrica.....	38
3.6 - Espectroscopia no infravermelho.....	40
3.7 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica.....	55
4. CONCLUSÃO.....	61
5. PERSPECTIVA PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	62
6. ANEXOS.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
01 - Fluxograma da preparação do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....	13
02 - Fluxograma da preparação dos brometos hidratados de lantanídeos.....	15
03 - Fluxograma da preparação dos benzidinaditiocarbamatos de lantanídeos.....	17
04 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $3,7 \times 10^{-3}$ M de brometo de lantânio.....	32
05 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $3,8 \times 10^{-3}$ M de brometo de cério.....	33
06 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio com solução $3,4 \times 10^{-3}$ M de brometo de gadolínio.....	34
07 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $5,1 \times 10^{-3}$ M de brometo de túlio.....	35
08 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $4,1 \times 10^{-3}$ M de brometo de lutécio.....	36
09 - Curva de titulação potenciométrica do complexo de gadolínio, com solução $1,1 \times 10^{-3}$ M de hidróxido de sódio.....	39

Figura	Página
10 - Espectro na região do infravermelho da benzidina...	47
11 - Espectro na região do infravermelho do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....	48
12 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-lantanoato (III) de benzidínio	49
13 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-neodimato (III) de benzidínio	50
14 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-europato (III) de benzidínio.	51
15 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-gadolinato (III) de benzidínio.....	52
16 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-tulíato(III) de benzidínio...	53
17 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinaditiocarbamato)-lutecato(III) de benzidínio...	54
18 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica para a benzidina.....	58
19 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica para o benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....	59
20 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica para o tetracis(benzidinaditiocarbamato)-lutecato (III) de benzidínio.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
01 - Resultados microanalíticos do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.....		25
02 - Solubilidade do benzidinaditiocarbamato de benzidí <u>n</u> io.....		25
03 - Resultados microanalíticos para os complexos de benzidinaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.....		27
04 - Resultados da análise por complexometria com EDTA, para os complexos de benzidinaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.....		28
05 - Solubilidade dos complexos do benzidinaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes..		29
06 - Ponto de fusão e coloração dos complexos de benzidinaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.....		30
07 - Razão entre o número de moles do ligante e dos sais de terras-raras.....		37
08 - Valores de frequência de vibrações para o tetrametil <u>e</u> noditiocarbamato de metais do bloco <u>d</u>		41
09 - Dados referentes aos espectros de absorção na região do infravermelho para a benzidina e o benzidinaditio <u>c</u> arbamato de benzidínio.....		45

10 - Principais frequências de vibrações observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho para os tetracis (benzidinaditiocarbamato)-metalato (III) de benzidínio.....	46
11 - Dados espectrais de ressonância magnética nuclear protônica, para a benzidina, o benzidinaditiocarbamato de benzidínio e o tetracis (benzidinaditiocarbamato)-lutecato (III) de benzidínio.....	57

RESUMO

Os complexos do íon benzidinaditiocarbamato com íons lan_{tanídicos} trivalentes, foram preparados através da reação de bro_{metos} hidratados de lantanídeos, benzidina e dissulfeto de carbo_{no}, em meio metanólico anidro; desta forma obteve-se sólidos amorfos coloridos, com formulação geral $|\text{BzdH}||\text{Ln}(\text{Bzd-Dtc})_4|$.

Os complexos assim obtidos apresentaram-se anidros, com coloração bastante característica, permanecendo aparentemente inalterados a temperaturas de até 300°C. Estes compostos não se modificaram sob a ação da luz e são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos, exceto DMSO.

A determinação da estequiometria foi feita através de mi_{croanálises} químicas, complexometria com EDTA e titulações condu_{tométricas} e potenciométricas.

O estudo dos espectros na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica, nos revelou que a liga_{ção} entre o íon metálico e o ligante se deu através de ambos os átomos de enxôfre do grupamento ditiocarbamato e que somente um grupamento amínico da benzidina sofre inserção do dissulfeto' de carbono.

ABSTRACT

The coordination compounds formed by the benzidinedithio carbamate ion and the trivalent lanthanide ions were obtained through the reaction of hydrated lanthanide bromides, benzidine, and carbon disulfide in anhydrous methanolic medium. This way we obtained colorful amorphous solids with general formula $[\text{BzdH} | \text{Ln}(\text{Bzd-Dtc})_4]$.

The compounds obtained were anhydrous with a very characteristic color which apparently did not change at temperature as high as 300°C. The light does not have any effect upon these compounds whatsoever. They are water insoluble. They are also insoluble in the majority of the organic solvents, except in DMSO.

The stoichiometry determination was done through chemical microanalysis, complexometric titration through EDTA, and conductometric and potentiometric titrations.

The study of the infrared spectra and the protonic nuclear magnetic resonance spectra showed that the bond between the metallic ion and the ligand is achieved through the two sulfur atoms. They also showed that only one amine group of benzidine receives the insertion of carbon disulfide.

INTRODUÇÃO

A importância dos ditiocarbamatos metálicos se deve principalmente a sua aplicação analítica, bastante enfatizada na de terminação espectrofotométrica de metais pesados. As propriedades complexionantes dos ditiocarbamatos estão diretamente ligadas a presença dos dois átomos de enxofre doadores de elétrons, os substituintes orgânicos não influenciando de maneira significativa a natureza da ligação metal-enxofre; porém, muitas das propriedades analíticas são determinadas pela natureza destes substituintes. (1)

Outra aplicação para os ditiocarbamatos, é seu uso como ultra-aceleradores na vulcanização de borracha, aditivos antioxidantes em lubrificantes e também sua utilização como fungicidas e inseticidas de uma maneira geral. (2,7)

A escolha de ditiocarbamato como ligante, se deve a excelente tendência coordenante apresentada por este grupo perante metais de transição. Desta maneira, pretendemos estender este estudo a série lantanídica, e testar em estudos futuros as propriedades fungicidas para os compostos ora preparados.

As investigações sobre os ditiocarbamatos remontam a 1868, quando HOFMANN⁽⁸⁾, durante a síntese de sulfocarbimidas, preparou ditiocarbamatos de cobre, prata e mercúrio, como intermediários de reação. Posteriormente o mesmo tema voltou a ser abordado por PONZIO em 1896. (9)

Em 1907 surgiu um trabalho envolvendo ditiocarbamatos me

tálicos, utilizando pela primeira vez lantanídeos como metal, realizado por DELÉPINE⁽¹⁰⁾, que sintetizou e identificou um complexo azul de neodímio e um outro de cério.

Em 1962, JORGENSEM⁽¹¹⁾ realizou estudos em solução sobre o espectro de transferência de carga eletrônica dos complexos de neodímio (III), de cor azul, de praseodímio (III), de samário (III), de európio (III), de cor laranja-marron, e de itérbio(III), de cor verde-limão. Mais recentemente, BROWN & HOLAH⁽¹²⁾ prepararam ditiocarbamatos complexos de lantanídeos trivalentes do tipo $M(Et_2Dtc)_3$ e $|C||M(Et_2Dtc)_4|$, onde $M = La-Lu$ e C é um cátion grande.⁽¹³⁾

No presente trabalho sintetizamos e caracterizamos os derivados lantanídicos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico, através de microanálises, titulações condutométricas e potenciométricas, espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica.

Como este é o primeiro trabalho de pesquisa realizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, sobre a química de ditiocarbamatos metálicos, esperamos que as informações daqui emanadas, venham a contribuir de uma maneira positiva e significativa para a criação de condições de desenvolvimento para trabalhos posteriores nesta linha.

1. REVISÃO DA LITERATURA

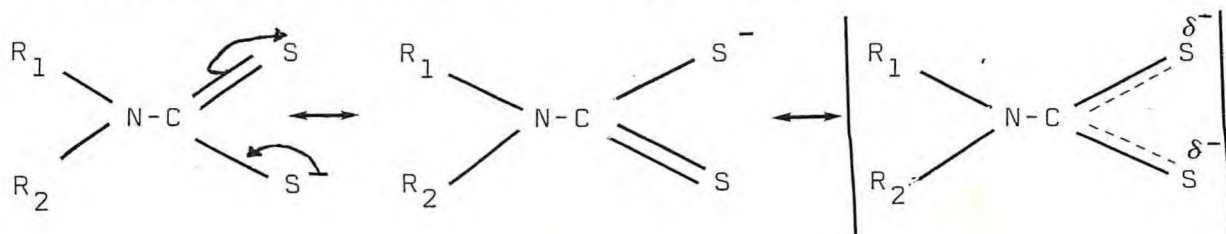
1.1 - A Química dos Ditiocarbamatos:

A reação do dissulfeto de carbono com aminas primárias ou secundárias, alifáticas ou aromáticas tem como produto os compostos de fórmula geral do tipo $\left| R_1 R_2 NH_2 \right| \left| R_1 R_2 NCS_2 \right|$ ^(14,16), que são chamados ditiocarbamatos ou carboditioatos ⁽¹⁷⁾, e foram amplamente estudados desde 1870 por GRODSKI ⁽¹⁸⁾, posteriormente, dentre outros, por VOM BRAUN ⁽¹⁹⁾, DELEPINE ⁽²⁰⁾ e CAVELL. ⁽²¹⁾

O mecanismo de formação do ácido ditiocarbâmico, muito instável e por isto mesmo bastante difícil de ser isolado, seguido de protonação da amina, tendo-se então a formação do sal de amônio quaternário do ácido ditiocarbâmico correspondente, é exibido no esquema abaixo:



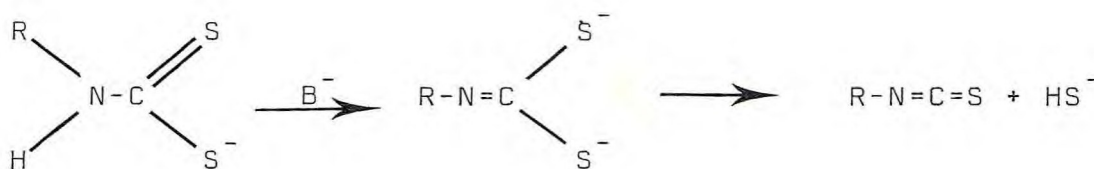
Como podemos observar o anion ditiocarbamato é monovalente, porém possuidor de dois átomos de enxofre doadores de elétrons, transformando-o assim em um ligante com características quelantes, como exibimos no esquema ⁽²²⁾:



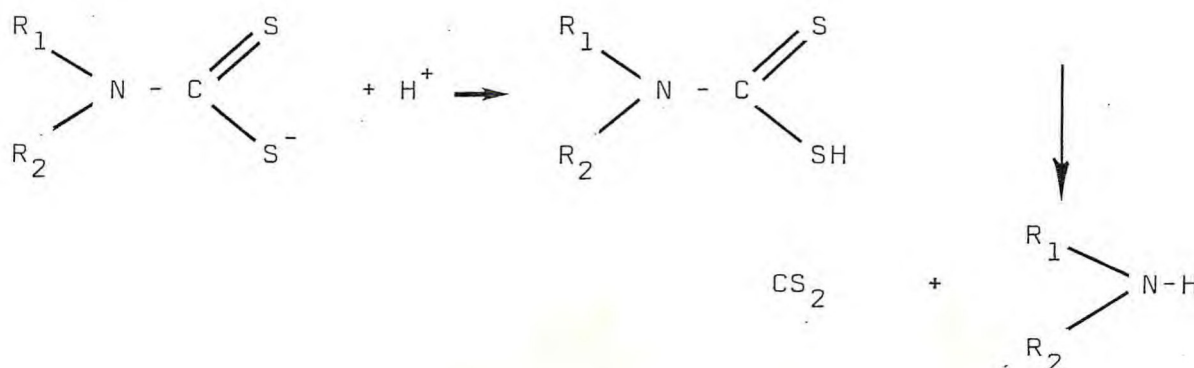
Um fator de importância para os ligantes ditiocarbamatos, é o fluxo adicional de elétrons- π , deslocalizados, do átomo de nitrogênio para os átomos de enxofre, tornando-os cada vez mais coordenantes ao metal. (21,22)



A estabilidade do íon ditiocarbamato, depende dos grupos substituintes da amina, bem como da natureza ácida ou básica do meio. Ditiocarbamatos provenientes de aminas primárias são instáveis em meio básico e conseqüentemente se convertem no isotiocianato correspondente conforme a reação. (23,24)



Já os ditiocarbamatos oriundos de aminas dissubstituídas são instáveis em meio ácido e sofrem decomposição de acordo com a reação abaixo. (25,26)



De uma maneira geral podemos classificar os ditiocarbamatos em três grandes grupos: (1)

a) ditiocarbamatos contendo grupos substituintes hidrofóbicos, que são insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos.

b) ditiocarbamatos contendo grupos hidrofílicos tipo OH^- ou COOH , que são solúveis em água, porém insolúveis em solventes orgânicos.

c) ditiocarbamatos contendo dois grupamentos doadores CS_2 , que formam polímeros insolúveis em água e em solventes orgânicos.

Os ditiocarbamatos do primeiro grupo apresentam grande número de compostos estudados. Dentre estes, os mais conhecidos por suas aplicações analíticas são os dimetil e os dietilditiocarbamatos. (27,28) Derivados de cadeia maior ou aromáticos, também tem sido bastante estudados, e destes os mais citados são dibenzilditiocarbamatos, difenilditiocarbamatos, ciclohexilditiocarbamatos e pirrolidinaditiocarbamatos metálicos. O aumento da cadeia ou a aromaticidade nos substituintes não indica modificações nas propriedades quelantes. Como tais compostos apresentam boa solubilidade em solventes orgânicos, os mesmos podem ser extraídos com a utilização dos referidos solventes, facilitando sua utilização nos processos analíticos. (29,30)

Os ditiocarbamatos deste grupo se apresentam costumeiramente na forma de seus sais sódicos ou amínicos; porém, sua preparação se dá via reação direta da amina com o dissulfeto de car

bono, e sua purificação, através de extração por solventes orgânicos.

Ditiocarbamatos pertencentes ao segundo grupo, ou seja, aqueles possuidores de grupamentos hidroxílicos ou carboxílicos, são solúveis em água e geralmente não se dissolvem em solventes orgânicos; este tipo de composto não apresenta uma química tão estudada quanto a dos representantes do grupo anterior.

A complexação de metais como ditiocarbamatos pertencentes a este grupo ocorre da mesma maneira que a dos compostos anteriormente estudados, sugerindo assim que a introdução de grupamentos hidroxílicos ou carboxílicos não influem diretamente no poder complexante do grupamento ditiocarbâmico.

Os ditiocarbamatos deste tipo tem sua aplicação, quase exclusivamente na determinação de metais pesados tais como o zinco, o mercúrio e o cobalto^(31,33). São ainda utilizados em determinações colorimétricas de cobre, níquel^(34,35) e cobalto, em misturas com soluções de cobre.⁽³⁶⁾

Dentre os ditiocarbamatos pertencentes ao terceiro grupo ou seja aqueles que são possuidores de dois grupamentos CS_2 , os mais conhecidos na literatura são os derivados da piperazina.^(36,37) HULANICK e SHISHKOVA⁽³⁸⁾ estudaram estes compostos, e concluíram que os quelatos eram insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos, sugerindo uma polimerização, sendo que o número de membros não ultrapassava a 10. A insolubilidade dos bis-ditiocarbamatos tornou bastante restrito seu estudo e suas aplicações

analíticas.

Temos conhecimento somente de uma aplicação para ditiocarbamatos deste tipo, que é a determinação de metais em pseudo-soluções. (38,39)

Baseado nestas observações, podemos concluir que as diversas classes de ditiocarbamatos, tem as seguintes aplicações analíticas:

a) Os do primeiro grupo, possuidores de substituintes hidrofóbicos, são usados em determinações colorimétricas, quando formam complexos metálicos coloridos, e são extraídos por solventes orgânicos.

b) Os do segundo grupo, que são possuidores de substituintes hidrofílicos, tem sua maior aplicação em determinações colorimétricas de soluções aquosas.

c) Os bis-ditiocarbamatos, que são formadores do terceiro grupo, são usados na colorimetria de pseudo-soluções de metais pesados.

1.2 - ATIVIDADES FUNGICIDICAS DOS DITIOCARBAMATOS

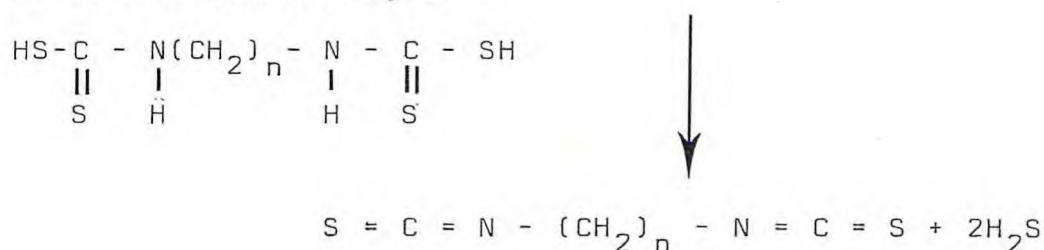
1.2.1 - Origem do uso de ditiocarbamatos como fungicidas.

As propriedades fungicídicas dos sais de ácidos ditiocarbâmicos e de seus produtos de oxidação, os sulfetos de tiuram, são mencionados na literatura de patentes desde 1931.⁽⁷⁾

Em 1934 TESDALE e WILLIAMS,⁽⁴⁰⁾ patentearam o uso de derivados de ácidos ditiocarbâmicos, como desifetantes. Este trabalho, deu origem a um grande número de patentes de compostos possuidores da função ditiocarbâmica, modificando-se somente os substituintes na amina. Posteriormente, em 1942, TESDALE e FLENNER,⁽⁴¹⁾ patentearam o uso comercial de compostos como o dissulfeto de tetrametiltiuram e certos sais metálicos derivados de ácidos ditiocarbâmicos, como fungicidas e inseticidas.

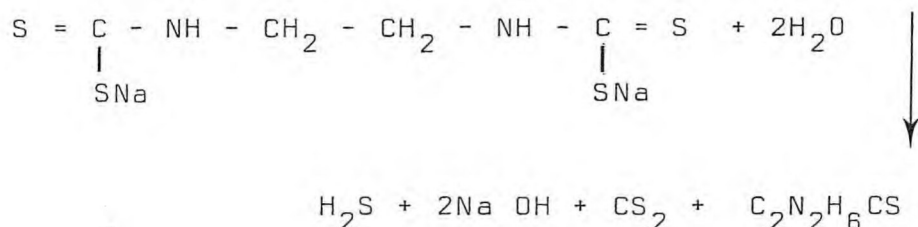
1.2.2 - O funcionamento dos ditiocarbamatos como fungicidas.

A atividade fungicida dos ditiocarbamatos é atribuída, inicialmente a sua transformação no correspondente isotiocianato, de acordo com a reação.⁽⁴⁾

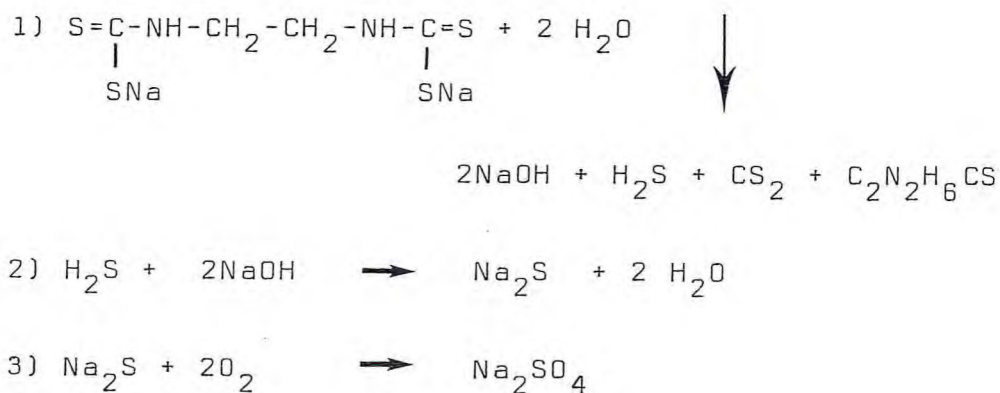


No entanto também devem ser levados em consideração outros dois fatores não menos importantes, tais como a precipita

ção de metais pesados, essenciais a certos sistemas enzimáticos dos fungos e a liberação tanto do dissulfeto de carbono como do dissulfeto de hidrogênio, mediante hidrólise ácida ou básica, de acordo com as reações abaixo. (42,43)



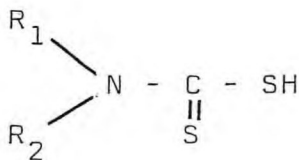
No entanto, em solução básica, o sulfeto de hidrogênio produzido reage com o hidróxido de sódio, transformando-se consequentemente em sulfeto de sódio, que é oxidado a sulfato, de acordo com as reações:



1.2.3 - Relação entre a estrutura química e a ação fungicida.

KLOPPING e VAN DER KERK, (3) estudaram as relações existentes entre a estrutura química dos ditiocarbamatos e suas atividades fungicidas, procurando otimizar condições para estes compostos, variando o metal ou os grupamentos substituintes da

amina que deu origem ao ditiocarbamato.



Os dados experimentais obtidos, indicam que a ação fungicida dos sais, ésteres ou produtos de oxidação de derivados di-N-substituídos de ácidos ditiocarbâmicos, é maior desde que R_1 e R_2 sejam grupos metílicos. Foi observado ainda que os dietil derivados são pouco ativos, enquanto as alquilas superiores e as arilas são relativamente inativas.

Como uma regra geral, a atividade fungicida para os derivados de ácidos ditiocarbâmicos diminui com o aumento da cadeia dos grupos N-substituídos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Benzidina

Benzidina (p-Diaminodifenil), produto de procedência da E. Merck, apresentando intervalo de fusão 116-120°C (literatura, 115-120°C).⁽⁴⁴⁾

Dissulfeto de carbono

Reagente de procedência E. Merck com 99,90% de pureza.

Óxidos de lantanídeos

Todos os óxidos foram de procedência de Sigma Chemical Co., com 99,90% de pureza, tiveram aplicação como reagentes de partida para a obtenção dos brometos de lantanídeos.

Com exceção dos óxidos de praseodímio (Pr_6O_{11}) e de térbio (Tb_4O_7), todos os demais apresentaram formulação do tipo Ln_2O_3 .

Carbonato de cério

Para a preparação do brometo de cério (III), utilizamos o carbonato de cério de procedência da Carlo Erba, com 98,00% de pureza.

Ácido bromídrico

Reagente de procedência de E. Merck apresentando teor de 47% em HBr, e densidade de $1,5\text{g}/\text{cm}^3$, foi utilizado na prepara

ção dos brometos de lantanídeos.

2.2 - Solventes

Metanol, etanol, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, trietilortoformiato, benzeno, e dimetilsulfóxido, todos reagentes pró-análise e de procedência da E. Merck.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - Preparação do benzidinaditiocarbamato de benzidí- nio.

Este composto foi preparado pela reação de benzidina com dissulfeto de carbono na proporção de 2:1 moles.⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾ Mistu-
rou-se 100 ml de uma solução metanólica contendo 0,1 moles(18,4g)
de benzidina e 0,05 mol (3,8g) de dissulfeto de carbono, em um
frasco de 250ml, com agitação constante, por um período de 24 ho-
ras.⁽²²⁾

O produto assim obtido, (um material sólido de cor ama-
rela), foi separado por filtração a vácuo, e, em seguida, lavado
por várias vezes com pequenas porções de metanol resfriado, e,
seco a vácuo em dessecador contendo clorêto de cálcio anidro, on-
de foi conservado.

O processo de preparação é descrito no fluxograma da fi-
gura 1.

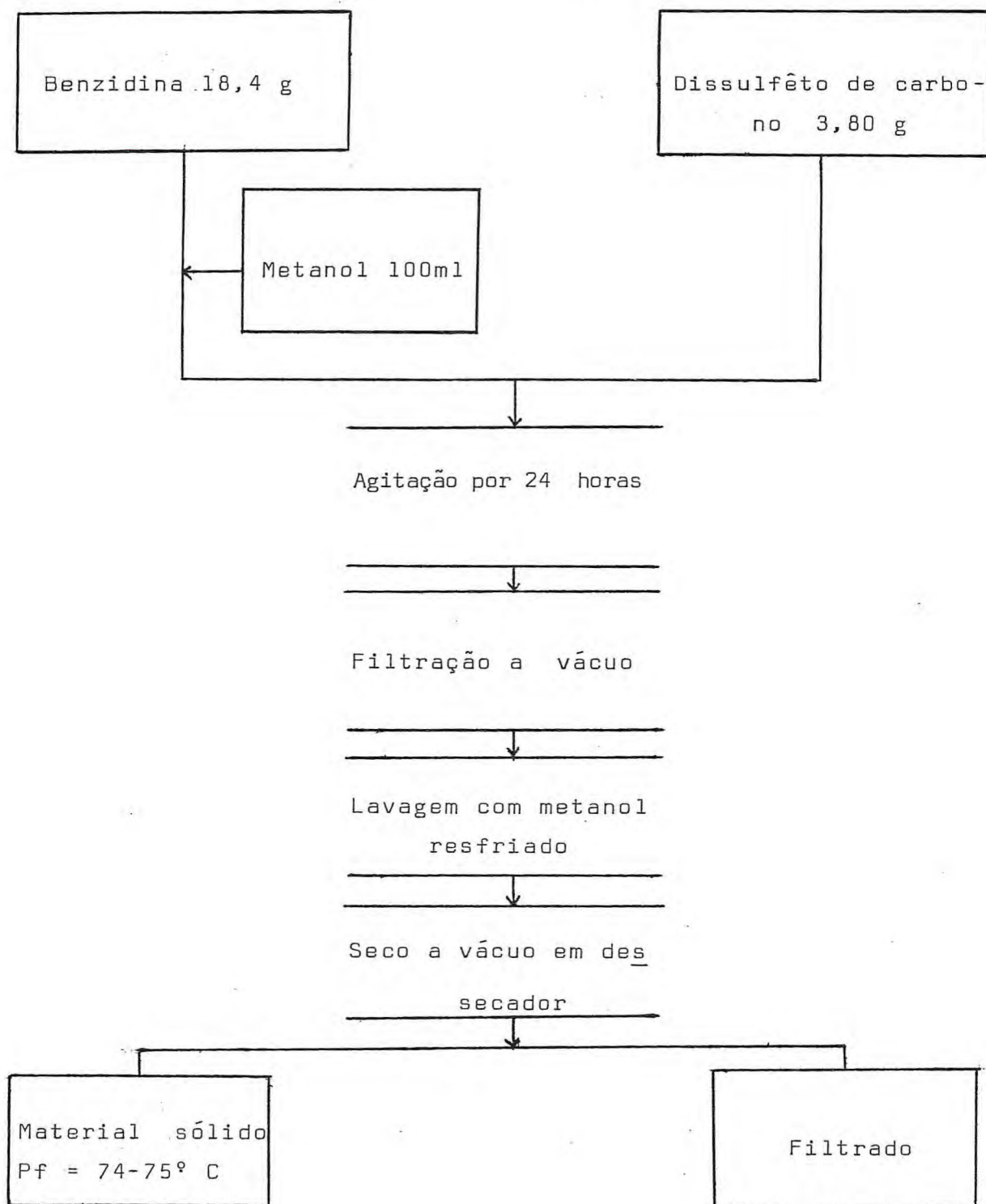


Figura 1 - Fluxograma da preparação do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.

2.3.2 - Preparação dos brometos de lantanídeos.

Todos os brometos hidratados de lantanídeos trivalentes, foram preparados reagindo-se o óxido de terra-rara (La-Lu, exceto cério) com ácido bromídrico concentrado:



Para a preparação do brometo de cério, foi usado o carbonato de cério (III). Em todos os casos o ácido foi adicionado aos poucos, permitindo que no final restasse um pequeno excesso de óxido ou de carbonato. Para o brometo de praseodímio, foram adicionadas algumas gotas de peróxido de hidrogênio, com a finalidade de facilitar a reação.^(48,49) Após filtração e evaporação da solução até a cristalização incipiente, o produto foi mantido em dessecador a vácuo, contendo cloreto de cálcio anidro.

O processo para a preparação se encontra na figura 2.

2.3.3 - Preparação dos derivados lantanídicos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico.

Os complexos do ion benzidinaditiocarbamato com ions lantanídicos trivalentes, foram preparados segundo o método empregado para a síntese de ditiocarbamatos de elementos de transição,⁽⁵⁰⁾ que consiste em reagir uma mistura da amina com dissulfeto de carbono e o sal metálico correspondente.

Misturamos uma solução contendo $8,0 \times 10^{-2}$ moles de benzidina em metanol com $6,4 \times 10^{-2}$ moles de dissulfeto de carbono e $1,6 \times 10^{-2}$ moles de brometo de lantanídeo previamente dissolvi

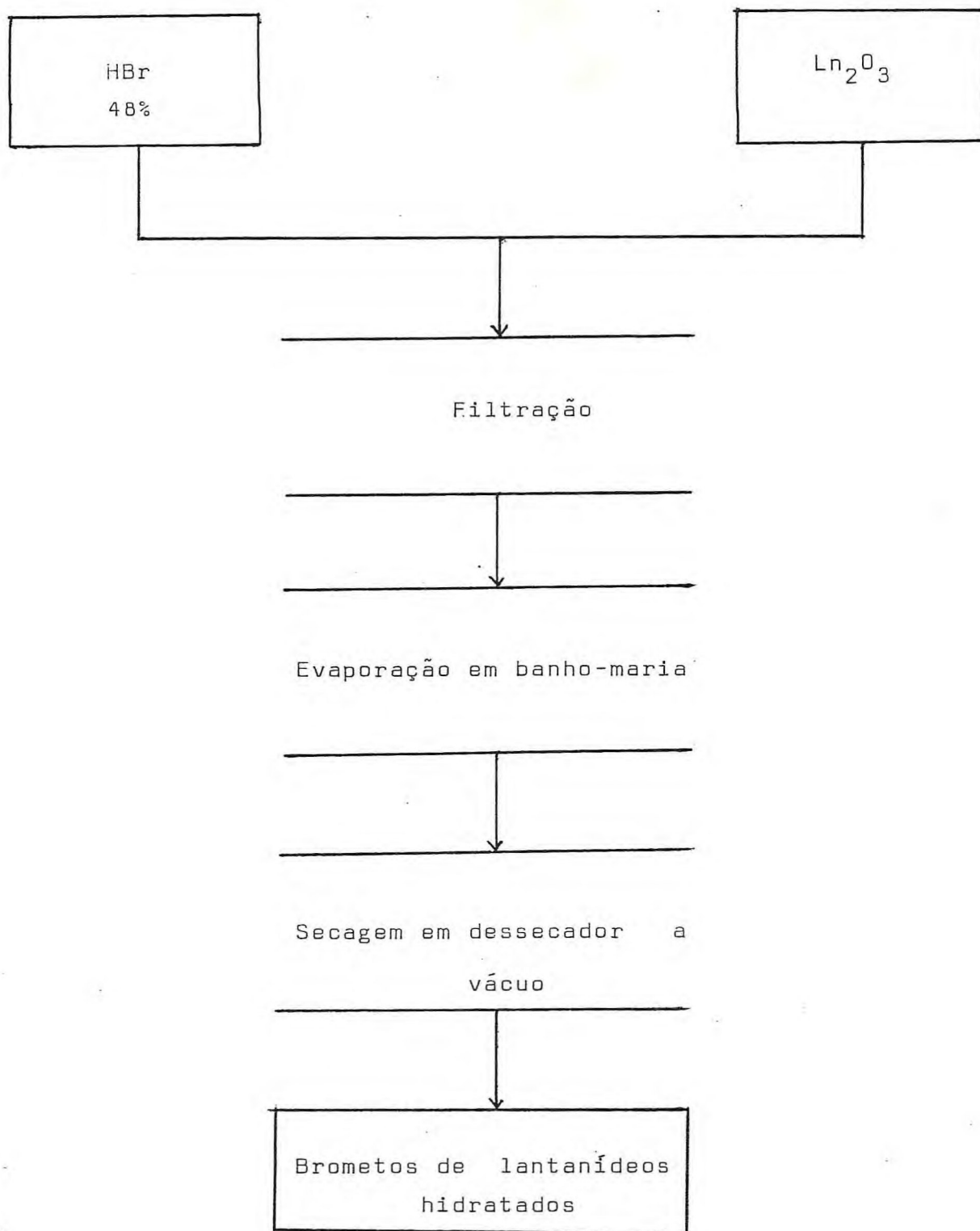


Figura 2 - Fluxograma da preparação dos brometos de lan_{tan}tanídeos.

do em uma mistura de tristilortoformiato e metanol, com o intuito de tornar o meio anidro - com agitação constante durante 24 horas; notou-se a formação gradativa de um precipitado e manteve-se a mistura reativa a uma temperatura de 0°C, por 15 dias; em seguida separamos o material sólido por filtração a vácuo lavando-se várias vezes, com pequenas porções de metanol resfriado; o material assim conseguido, foi acondicionado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

O esquema para este processo se encontra no fluxograma da figura 3.

2.4 - Métodos Analíticos

2.4.1 - Determinação do teor de terra-rara.

O teor de terra-rara foi determinado através de complexometria por EDTA, da seguinte maneira: em uma solução de DMSO contendo 30mg do complexo, adicionou-se 3ml de solução tampão acetato de sódio - ácido acético de pH= 5,8. Como indicador usou-se o alaranjado de ortoxilenol.⁽⁵¹⁾

A titulação foi feita com a utilização de uma microbureta Metrohm e solução de EDTA 10^{-2} M.

2.4.2 - Determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxôfre.

O teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxôfre foi determinado pelo Center National de La Recherche Scientifique - Service Central D'analyse, Vernaison - France.

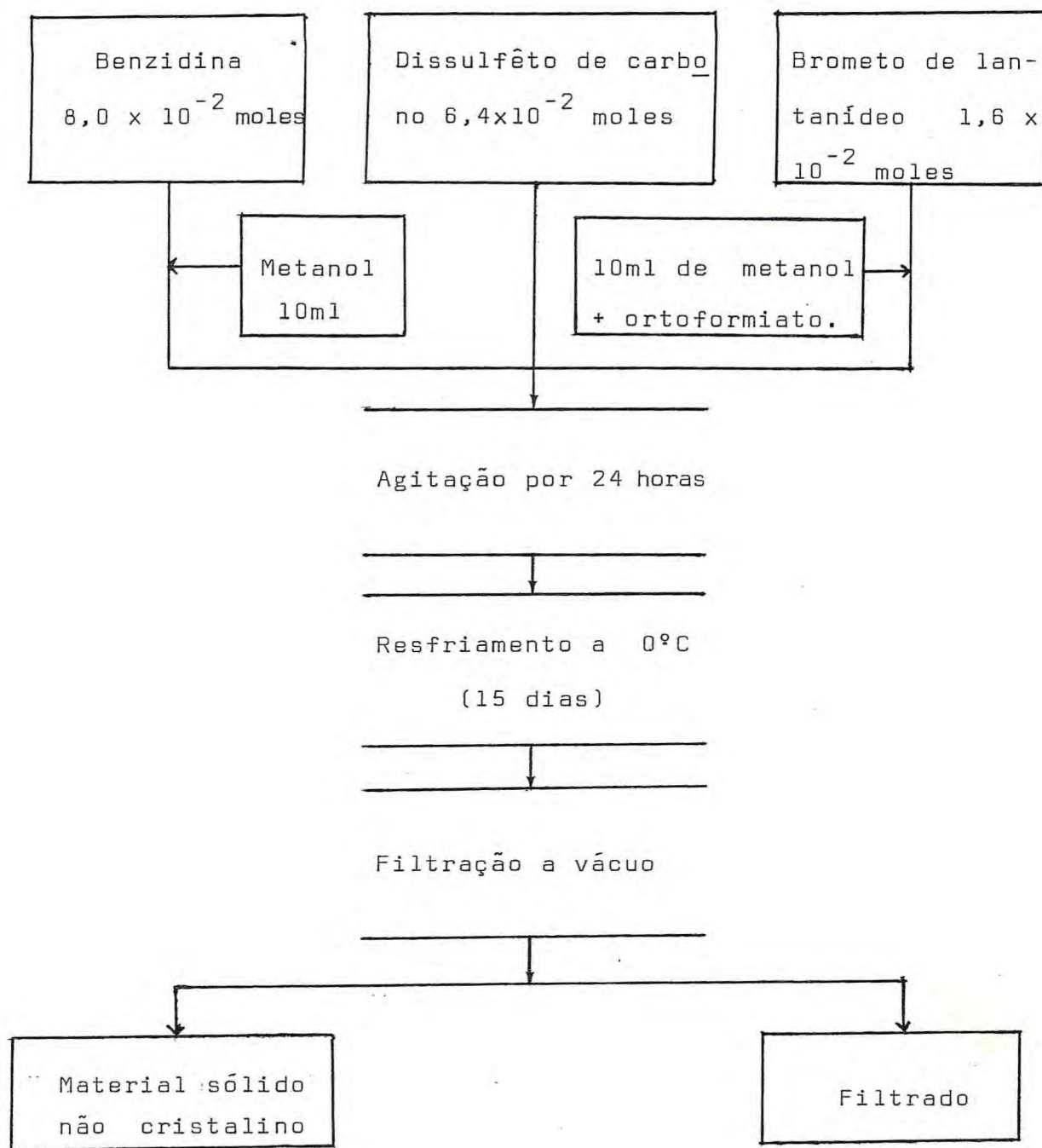


Figura 3 -- Fluxograma da preparação dos benzidinaditiocarbamatos de lantanídeos.

2.4.3 - Teste de solubilidade

Os testes de solubilidades foram feitos, usando-se 5 mg do composto e 2 ml de solvente. Inicialmente tentou-se a dissolução à temperatura ambiente e, em seguida, com aquecimento em banho-maria.

2.4.4 - Determinação da perda de material volátil.

Uma massa conhecida do complexo, foi submetida a um aquecimento a 100°C em estufa à vácuo até peso constante.

2.4.5 - Determinação do intervalo de fusão.

Os intervalos de fusão (ou decomposição) dos complexos foram determinados, utilizando-se um equipamento Mettler F.P. 5 digital, com precisão de 10^{-1} °C e graduado, até 300°C, com 5 velocidades de aquecimento.

As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro e o comportamento durante o aquecimento foi acompanhado com um microscópio Jena 115.781.

2.4.6 - Teste de higroscopia.

Para o teste de higroscopia, foi usado, uma massa do complexo, previamente pesada, e exposta ao ambiente do laboratório por 48 horas. Em seguida foi efetuada nova pesagem.⁽⁵²⁾

2.4.7 - Titulação condutométrica do benzidinaditiocarbamato de benzidínio com brometo de lantanídeo.

Foram feitas algumas titulações condutométricas, do ben

zidinaditiocarbamato de benzidínio em uma mistura de solvente 1:1 DMSO/metanol, 10^{-2} M com solução metanólica de concentração 10^{-3} M do brometo de lantanídeo, em um aparelho de condutância Wiss-Tech Werkstattun D. 812 Weilheim, a uma temperatura de $\pm 25^{\circ}\text{C}$ regulada por intermédio de um banho termostaticado, marca Hooke F.J.

2.4.8 - Titulação potenciométrica dos derivados lantanídicos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico com hidróxido de sódio.

Foram feitas várias titulações potenciométricas para os complexos metálicos, partindo-se de soluções 10^{-2} M dos complexos em uma mistura solvente 1:1 DMSO-metanol e soluções aquosas de hidróxido de sódio 10^{-2} M.

Para tais determinações utilizou-se um potenciômetro Knick tipo 510 n° 364, equipado com eletrodo de vidro e calomelano.

Todas as titulações foram realizadas a uma temperatura de 25°C usando um banho termostaticado tipo Hooke F.J.

2.5 - Medidas espectrais

2.5.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho.

Foram obtidos espectros para os compostos na região de número de onda de 4000cm^{-1} a 200cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 283-B. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio para a região de 4000 a 600cm^{-1} e em emulsão de nujol, utilizando-se plaquetas de iodeto

de césio, para a região de 600cm^{-1} a 200cm^{-1} .

2.5.2 - Espectros de ressonância magnética nuclear protônica.

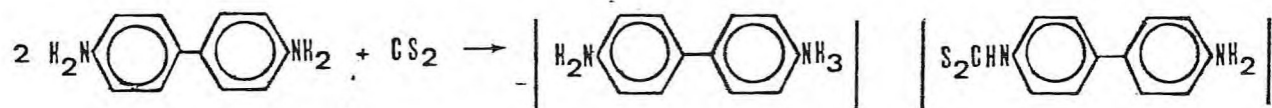
Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica foram obtidos em um espectrômetro VARIAN XL-100A, para operação a 100MHz e em EM-360, para operação a 60MHz.

As amostras foram dissolvidas em DMSO deuterado e CDCl_3 . Como padrão interno foi usado o tetrametilsilano (TMS).

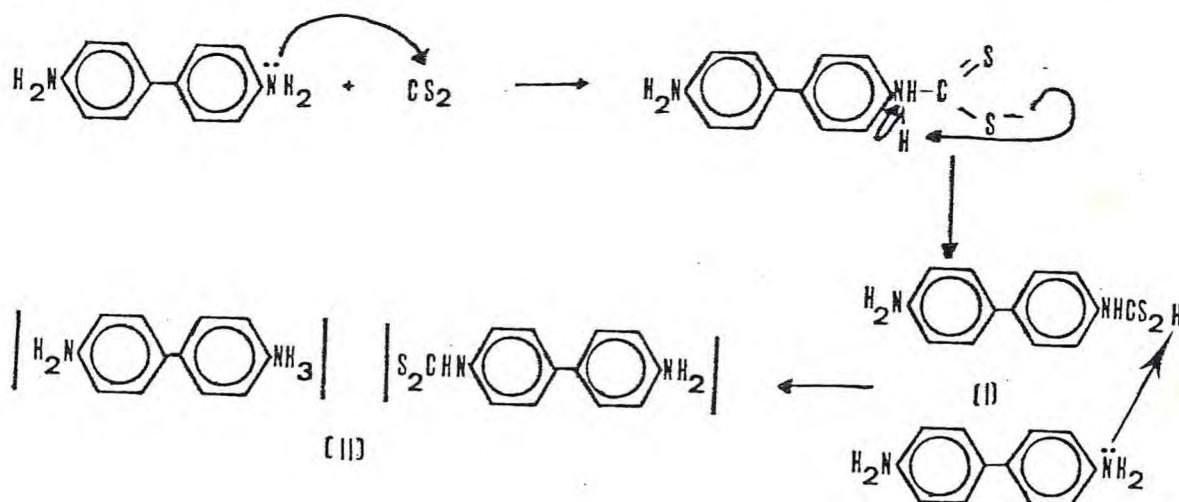
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Benzidinaditiocarbamato de benzidínio.

O benzidinaditiocarbamato de benzidínio foi preparado neste trabalho com o intuito de, através de titulações condumétrica entre ele e o sal de terra-rara, confirmar a estequiometria dos complexos formados, já que o seu sal de sódio, geralmente usado para esse fim, mostrou-se insolúvel na água e na maioria dos solventes orgânicos. A técnica de preparação foi a utilizada anteriormente, (10,12) ou seja, adição estequiométrica da benzidina ao dissulfeto de carbono, obtendo desta maneira um composto sólido de cor amarela. O esquema para a reação, é o que segue:



Um mecanismo bastante viável para a reação de inserção da molécula do dissulfeto de carbono à ligação N-H é mostrado a seguir:



As estruturas I e II representam, respectivamente, o ácido benzidinaditiocarbâmico e o benzidinaditiocarbamato de benzidínio, sendo que o mecanismo apresentado é bastante viável, devido à grande instabilidade apresentada pelo ácido, fato este divulgado na literatura, para compostos semelhantes. (23,53)

Como a benzidina é uma diamina, poderia ocorrer uma reação de inserção em ambos grupamentos NH_2 . No entanto, tal fato não ocorreu, o que foi comprovado através das análises do composto formado, como também por seus espectros de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica. Estes dados evidenciaram que somente um grupamento amínico sofria inserção do dissulfeto de carbono.

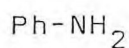
Utilizando-se o conceito mesomérico podemos justificar o ocorrido com a molécula da benzidina que, depois de reagir uma vez com o dissulfeto, torna o outro grupo amínico um centro pobre de elétrons, dificultando desta maneira o segundo ataque a uma outra molécula de dissulfeto de carbono.

O efeito mesomérico causado por grupamentos desativadores ligados ao anel benzênico atua de forma a inibir uma reação ao ponto de torná-la inviável. Citamos do livro de REUSCH:⁽⁵⁴⁾ "a presença de substituintes desativadores num anel benzênico, em geral diminui sua reatividade a tal ponto que apenas podem ocorrer poucas reações de substituição eletrofílicas".

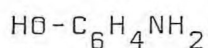
Tomemos como exemplo o caso da anilina, que é uma base bastante fraca, cujo pK_b é 9,38. No entanto, sua basicidade pode

ser consideravelmente aumentada ou diminuída, dependendo da natureza dos grupos introduzidos no núcleo benzênico da anilina.

Quando fazemos uma substituição no anel aromático da anilina nas posições orto ou para, que são as mais afetadas, vamos ter um reforço nas interações do par de elétrons não compartilhado do nitrogênio com os orbitais pi do núcleo benzênico. Sendo este um grupo doador de elétrons, como a hidroxila ou o metóxido, teremos um razoável aumento da basicidade, fato mostrado por seus pKbs.



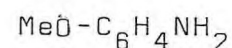
$$\text{pKb} = 9,38^{55}$$



$$\text{pKb} = \text{o-}9,28^{55}$$

$$\text{m-}9,83^{55}$$

$$\text{p-}8,50^{55}$$

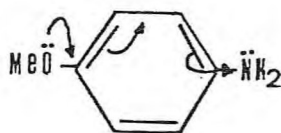


$$\text{pKb} = \text{o-}9,51^{55}$$

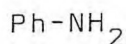
$$\text{m-}9,80^{55}$$

$$\text{p-}8,71^{55}$$

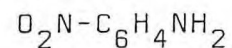
O aumento de basicidade nos derivados para-substituídos, pode ser justificado pelo efeito indutivo exercido pelo grupo doador de elétrons.



No entanto, iremos ter um efeito contrário, quando o grupo introduzido for retirador de elétrons, neste caso teremos uma diminuição na basicidade da amina. Se o grupo introduzido for por exemplo, o NO₂, teremos os seguintes valores para os pKbs.



$$pK_b = 9,38^{55}$$



$$pK_b = 14,28^{55}$$

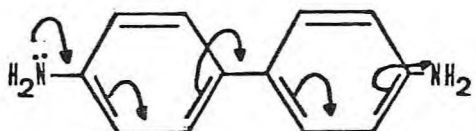
$$m-11,55^{55}$$

$$p-13,02^{55}$$

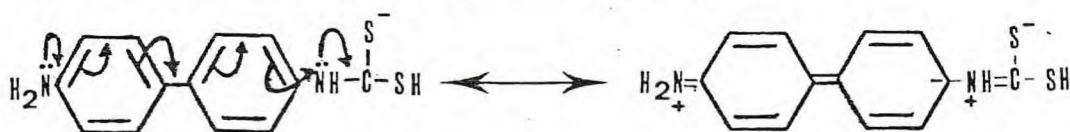
Esta diminuição na basicidade pode ser explicada como devida ao efeito indutivo que o grupo nitro exerce sobre o anel aromático.



Inicialmente o ataque ao dissulfeto de carbono por um dos grupamentos amínicos é facilitado.



No entanto após a inserção da molécula do dissulfeto de carbono a ligação N-H, transformando o grupamento em um ditiocarbamato, o outro NH_2 fica com seu caráter básico praticamente anulado, como é mostrado nos esquemas seguintes:



Desta forma pretendemos justificar a não inserção de duas moléculas de dissulfeto de carbono nos dois grupos amínicos da benzidina, transformando-a assim em um bis-ditiocarbamato, como acontece às diaminas alifáticas, por exemplo a etilenodiamina,

que forma o Nabam. (4,56)

3.2 - Propriedades do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.

O benzidinaditiocarbamato de benzidínio é um material sólido de cor amarela não higroscópico, solúvel em DMSO e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Este material apresentou uma faixa de fusão de 74 a 75°C.

Nas tabelas I e II são exibidos os resultados microanalíticos e as solubilidades em água e em alguns outros solventes.

Tabela 1 - Resultados microanalíticos para o composto $|\text{BzdH}|$
 $|\text{BzdDtc}|$.

Elemento	C	H	N
% Encontrada	67,25	5,39	12,63
% Calculada	67,56	5,40	12,61

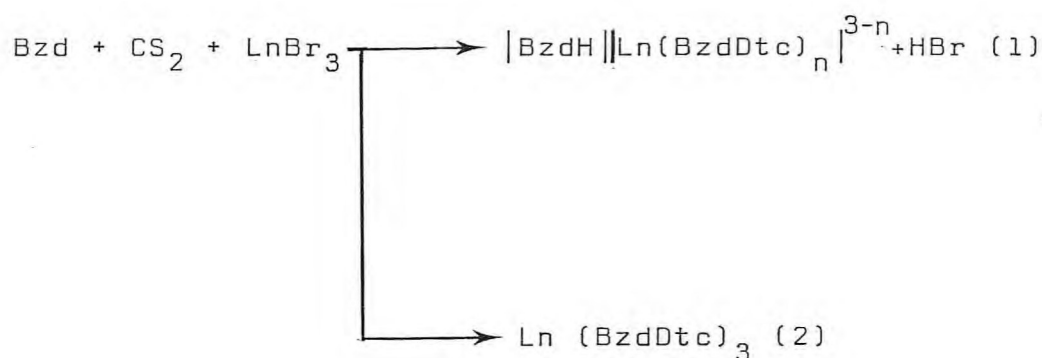
Tabela 2 - Solubilidade do composto $|\text{BzdH}|$ $|\text{BzdDtc}|$.

Solvente	Solubilidade
H ₂ O	insolúvel
MeOH	"
EtOH	"
CHCl ₃	"
CCl ₄	"
Benzeno	"
DMSO	solúvel

3.3 - Derivados lantanídicos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico .

Foram preparados derivados de lantanídeos trivalentes do ácido benzidinaditiocarbâmico para toda a série lantanídica, partindo-se dos brometos hidratados de lantanídeos, benzidina e disulfeto de carbono, tendo como solvente o metanol. (57)

A reação química para este processo é a que está, exposta em seguida.



A confirmação de que o produto da reação é o que segue o caminho (1) (12,13) e não (2), que seria o mais comum para os ditiocarbamatos, (58,59) foi feita através dos dados da microanálise, complexiométrica via EDTA, das titulações potenciométricas e condutométricas, e das espectrometria de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica, que nos evidenciaram a existência de um íon BzdH^+ , como também a relação metal-ligante.

Os resultados microanalíticos e de análise complexiométrica via EDTA se encontram nas tabelas III e IV.

Tabela 3. - Resultados microanalíticos para os complexos do benzidínaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.

COMPLEXOS	% de Carbono		% de Hidrogênio		% de Nitrogênio	
	Cal	Obs	Cal	Obs	Cal	Obs
La	56,47	56,08	4,52	4,41	10,29	11,13
Ce	56,42	56,61	4,18	4,31	10,28	9,65
Pr	56,39	58,87	4,18	4,44	10,27	10,10
Nd	56,25	56,40	4,17	4,20	10,25	10,32
Sm	56,00	56,16	4,15	4,17	10,20	10,12
Eu	55,93	55,03	4,15	4,13	10,19	10,25
Gd	55,72	55,70	4,13	4,12	10,15	10,19
Tb	55,65	55,63	4,13	4,15	10,14	10,18
Dy	55,51	55,01	4,11	4,46	10,11	10,11
Ho	55,41	55,28	4,11	4,10	10,10	10,13
Er	55,32	55,40	4,10	4,09	10,08	10,07
Tm	55,25	55,34	4,10	4,10	10,07	10,04
Yb	55,09	55,10	4,08	4,03	10,04	10,03
Lu	55,01	55,01	4,08	4,09	10,02	10,01

Tabela 4 - Resultado da análise por EDTA complexos do benzidina-ditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.

M E T A L	% DE LANTANÍDEOS	
	Cal	Obs
La	10,21	10,20
Ce	10,29	10,24
Pr	10,34	10,50
Nd	10,56	10,53
Sm	10,96	10,91
Eu	11,06	11,02
Gd	11,40	11,34
Tb	11,51	11,54
Dy	11,74	11,72
Ho	11,90	11,89
Er	12,04	12,00
Tm	12,15	12,14
Yb	12,41	12,40
Lu	12,53	12,52

Os compostos assim obtidos são sólidos coloridos e não apresentam higroscopia. São solúveis em DMSO, insolúveis na água e na maioria dos solventes orgânicos.

Suas principais propriedades físicas se encontram nas tabelas V e VI.

Tabela 5 - Solubilidade dos complexos do benzidinaditiocarbamato de benzidínio com íons lantanídicos trivalentes.

Composto	S O L V E N T E							
	H ₂ O	MeOH	EtOH	Ac	CHCl ₃	CCl ₄	Bz	DMSO
BzdH La(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Ce(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Pr(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Nd(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Sm(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Eu(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Gd(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Tb(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Dy(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Ho(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Er(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Tm(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Yb(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+
BzdH Lu(Bzd-Dtc) ₄	-	-	-	-	-	-	-	+

(-) Insolúvel

(+) Solúvel

Tabela 6 - Pontos de fusão e cor dos complexos do benzidinaditiocarbamato com ions lantanídicos trivalentes.

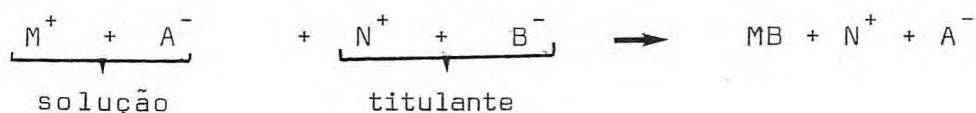
Composto	Cor	Ponto de fusão °C
{BzdH}{La(Bzd-Dtc) ₄ }	Cinza	>250°
{BzdH}{Ce(Bzd-Dtc) ₄ }	Cinza	>250°
{BzdH}{Pr(Bzd-Dtc) ₄ }	Verde	>250°
{BzdH}{Nd(Bzd-Dtc) ₄ }	Cinza	>250° §
{BzdH}{Sm(Bzd-Dtc) ₄ }	Verde	250°
{BzdH}{Eu(Bzd-Dtc) ₄ }	Laranja	>250° §
{BzdH}{Gd(Bzd-Dtc) ₄ }	Amarelo	>250°
{BzdH}{Tb(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°
{BzdH}{Dy(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°
{BzdH}{Ho(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°
{BzdH}{Er(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250° §
{BzdH}{Tm(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°
{BzdH}{Yb(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°
{BzdH}{Lu(Bzd-Dtc) ₄ }	"	>250°

(§) Decomposição do material.

3.4 - Titulação condutométrica

Com o intuito de determinar a relação de íons benzidina_u ditiocarbamato existentes por fórmula nos complexos, foram feitas várias titulações condutométricas do benzidinaditiocarbamato com brometo de lantanídeo.

Nas reações de formação de complexos, quando utilizadas em análise condutométrica, é necessário que o composto formado seja pouco solúvel no meio ou bastante estável.^(60,61) Tais reações podem ser genericamente apresentada da forma seguinte.^(62,63)



Aplicando este conceito para a titulação em estudo vamos ter uma reação semelhante a exposta acima:



Como o composto formado é muito pouco solúvel no meio, então, é de se esperar que a curva mude muito suavemente no ponto de inflexão, fato este constatado nas curvas das titulações condutométricas que se encontram nas figuras 4,5,6,7 e 8.

Nestas titulações temos inicialmente curvas ascendentes; no entanto, do ponto de inflexão em diante a ascensão da mesma passa a ser mais acentuada, isto devido ao brometo de lantanídeo ser melhor eletrólito do que o benzidinaditiocarbamato de benzidínio.⁽⁶⁴⁾ A não existência de outros pontos de inflexão,⁽⁶⁵⁾ co

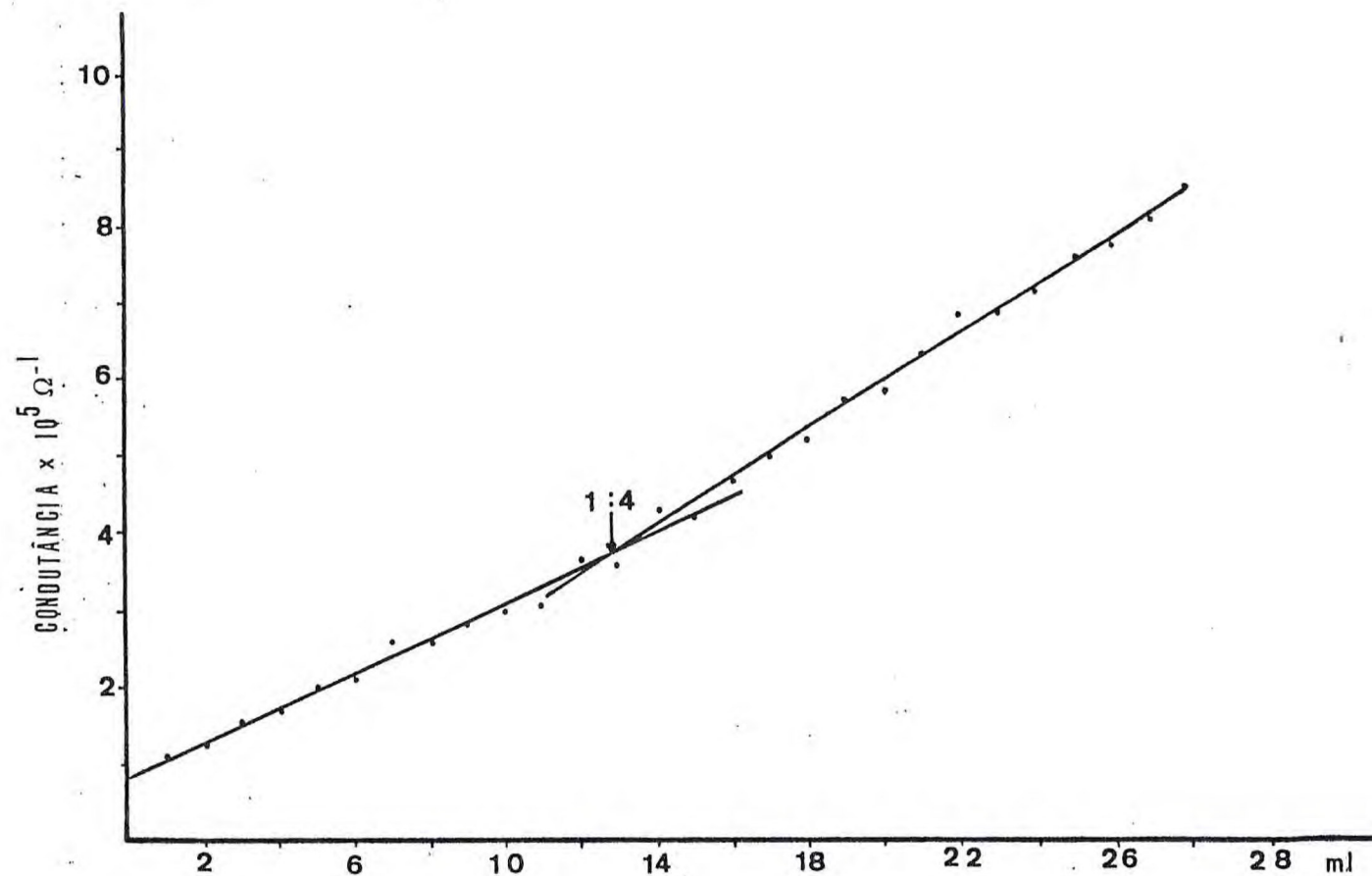


Figura 4 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ de brometo de lantânio.

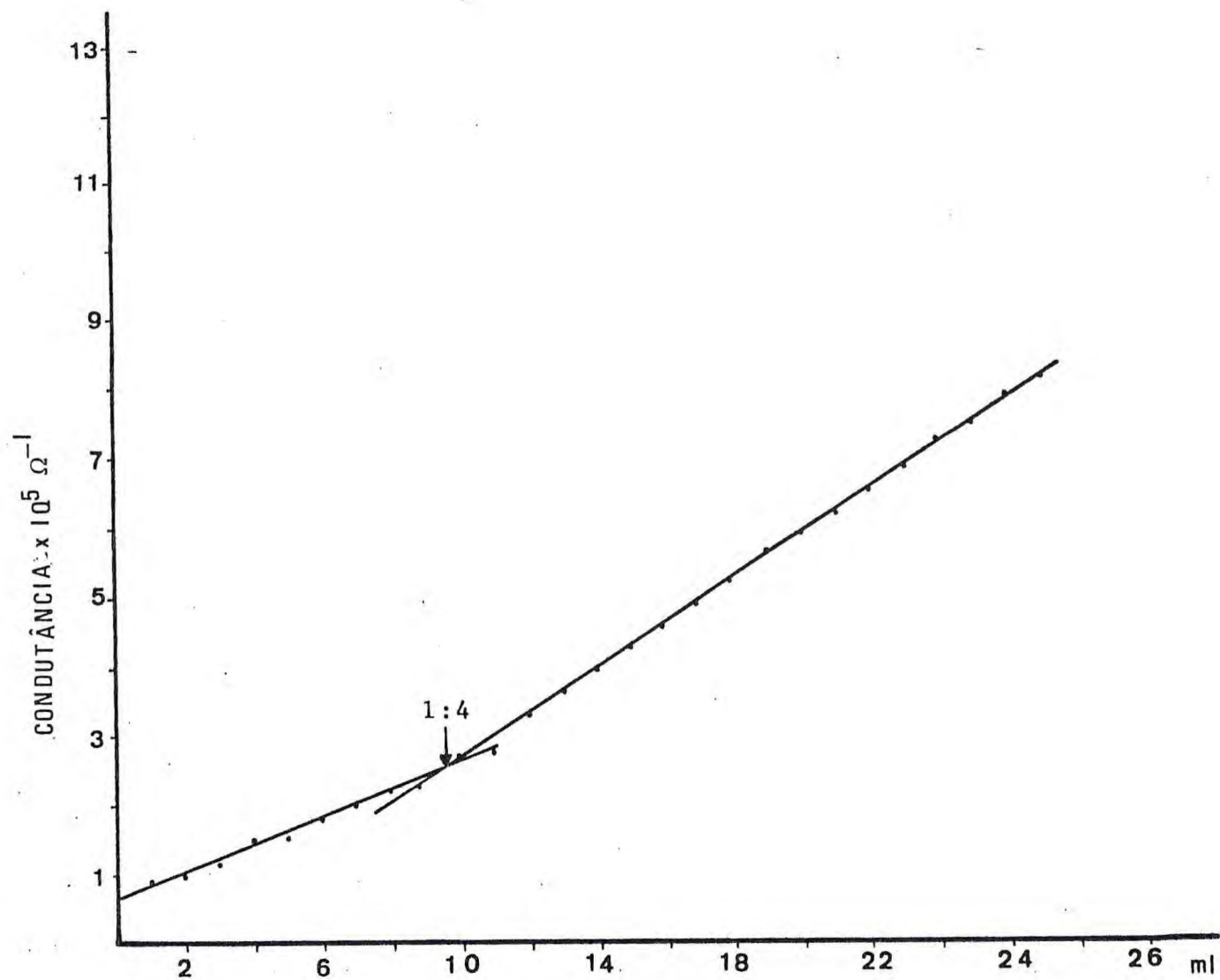


Figura 5 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2}$ M do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $3,8 \times 10^{-3}$ M de brometo de cério.

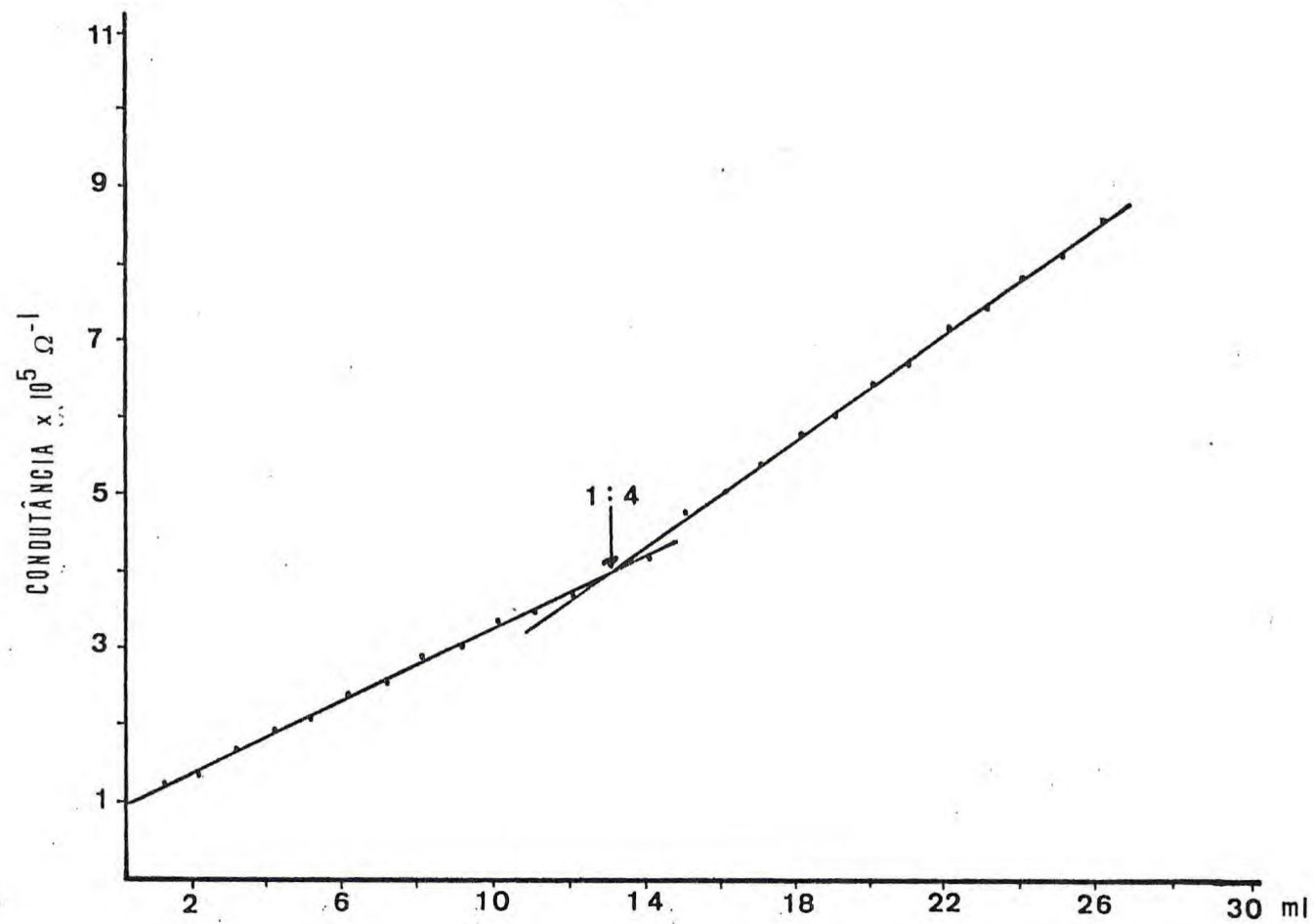


Figura 6 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ do benzidinaditiocarbamato de benzidínio com solução $3,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ de brometo de gadolínio.

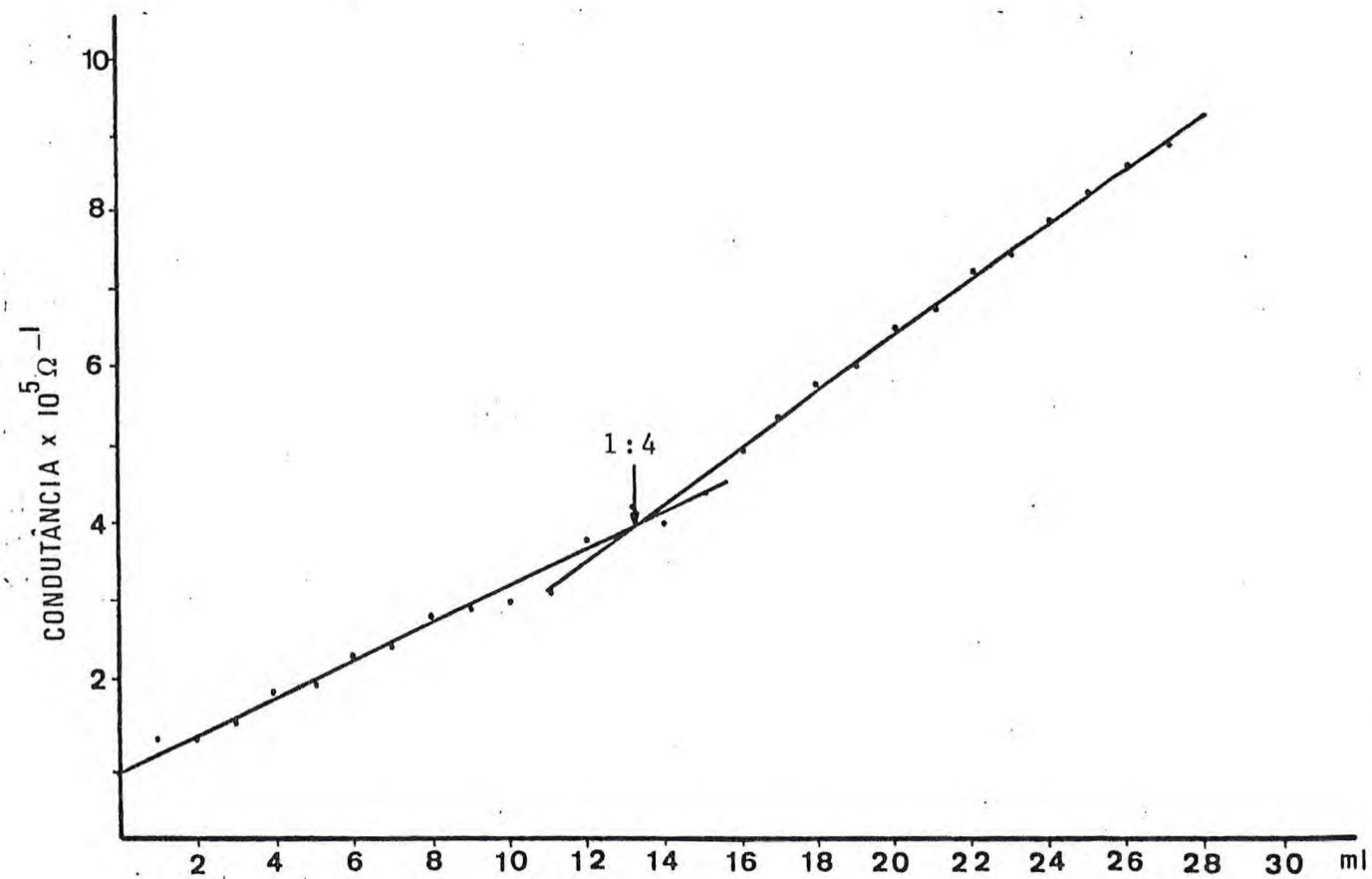


Figura 7 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $5,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de brometo de túlio.

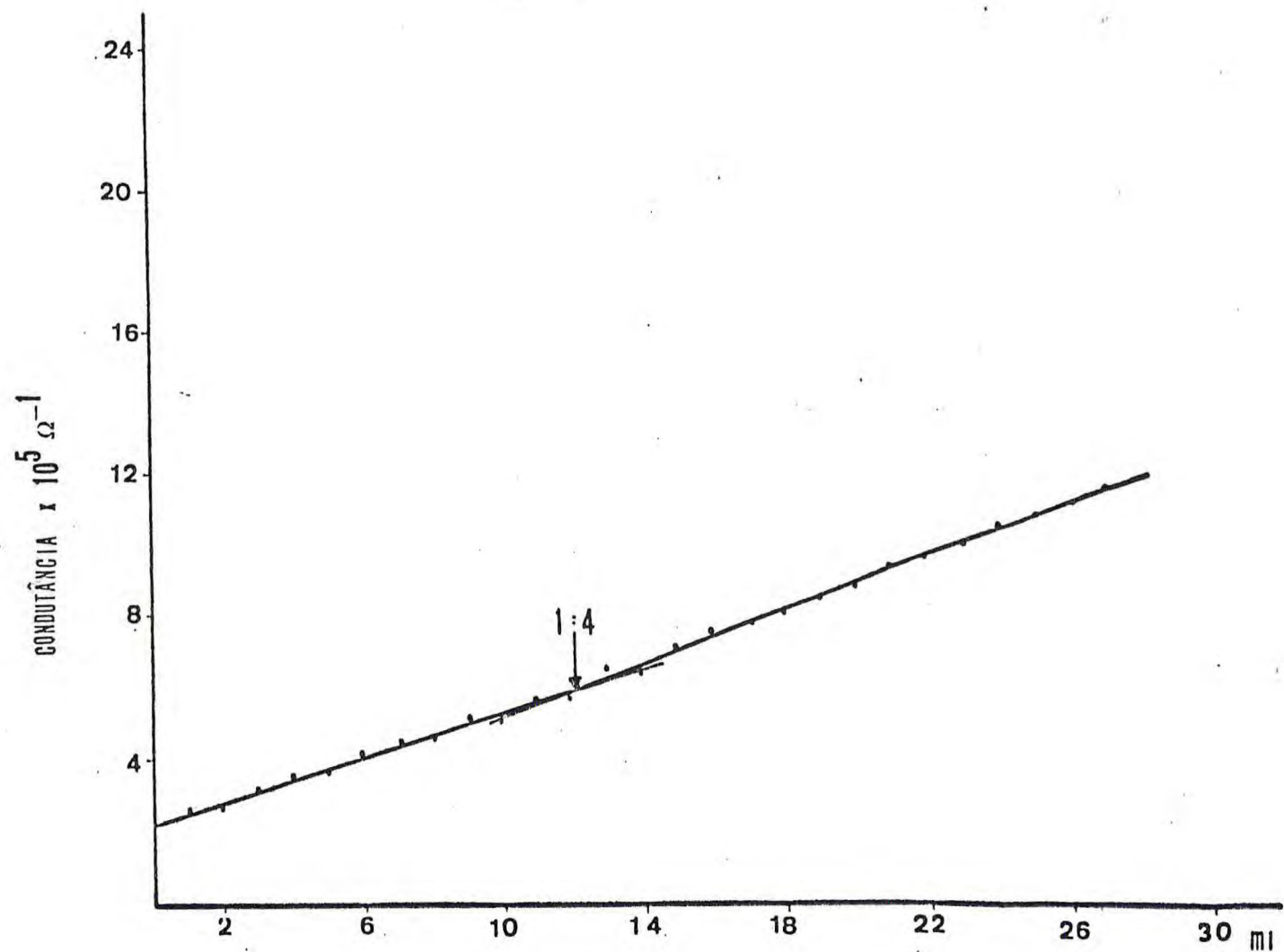


Figura 8 - Curva de titulação condutométrica da solução $3,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ do benzidinaditiocarbamato de benzidínio, com solução $4,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de brometo de lutécio.

mo também os resultados obtidos, nos sugeriu a formulação seguinte para o complexo formado $[(BzdH) | | Ln(BzdDtc)_4 |]$.

A razão molar entre o ligante e o metal se encontra na tabela VII.

Tabela 7. - Razão entre o número de moles do ligante e dos sais de terra-rara.

Complexo	Razão molar ligante/ metal
$[(BzdH) La(Bzd-Dtc)_4]$	4,07
$[(BzdH) Ce(Bzd-Dtc)_4]$	4,01
$[(BzdH) Pr(Bzd-Dtc)_4]$	3,81
$[(BzdH) Nd(Bzd-Dtc)_4]$	3,91
$[(BzdH) Sm(Bzd-Dtc)_4]$	4,10
$[(BzdH) Eu(Bzd-Dtc)_4]$	3,98
$[(BzdH) Gd(Bzd-Dtc)_4]$	4,01
$[(BzdH) Tb(Bzd-Dtc)_4]$	4,07
$[(BzdH) Dy(Bzd-Dtc)_4]$	3,95
$[(BzdH) Ho(Bzd-Dtc)_4]$	4,07
$[(BzdH) Er(Bzd-Dtc)_4]$	4,13
$[(BzdH) Tm(Bzd-Dtc)_4]$	4,07
$[(BzdH) Yb(Bzd-Dtc)_4]$	3,98
$[(BzdH) Lu(Bzd-Dtc)_4]$	3,92

3.5 - Titulação potenciométrica

Segundo a teoria ácido-base de BRONSTED e LOWRY, fundamentada no papel central do proton, a força de um ácido ou de uma base, além da dependência da espécie considerada, depende também do solvente no qual ela se acha dissolvida. Assim é que ácidos que são muito fracos quando dissolvidos em água, tornam-se bastante fortes quando dissolvidos em outros solventes, que tenham maior tendência do que a água para aceitar protons.⁽⁶⁶⁾ Isto é muito importante sob o aspecto prático, pois através da escolha de solvente adequado podemos realizar titulações ácido-base impossíveis em meio aquoso.⁽⁶⁷⁾

Neste caso, podemos empregar um eletrodo de vidro, mesmo que a interpretação termodinâmica seja algo obscura, isto todavia não constitui obstáculo na aplicação analítica, pois o que interessa é conhecer as variações que ocorrem durante a titulação.⁽⁶⁸⁾

Com o intuito de determinar o número de ions do tipo $BzdH^+$ existente nos complexos, foram efetuadas titulações potenciométricas com soluções $1,10 \times 10^{-2} M$ de hidróxido de sódio, segundo o método descrito por EWING⁽⁶¹⁾ e GIOLITO.⁽⁶²⁾

As amostras foram dissolvidas em uma solução 1:1 DMSO/metanol, e durante a titulação, a solução aquosa de hidróxido de sódio foi adicionada, cronométricamente e com agitação constante.

O método mostrou-se vantajoso, devido à rapidez e à reprodutibilidade dos resultados obtidos.

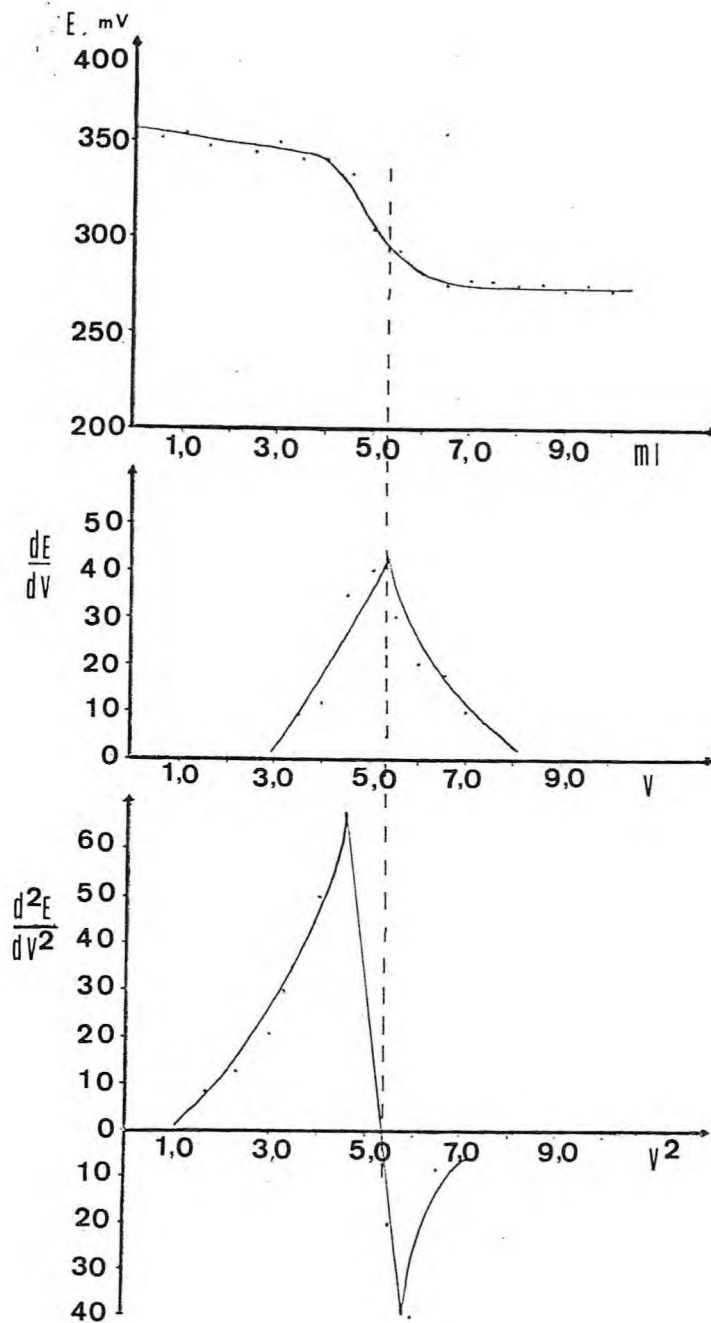


Figura 9 - Curva de titulação potenciométrica do complexo de gadolínio, com solução $1,1 \times 10^{-3} M$ de hidróxido de sódio.

Foram realizadas cinco determinações para cada amostra do complexo de lantânio, de samário e de lutécio, encontrando-se um bom índice de reprodutibilidade nos resultados. Para os demais complexos foi realizada somente uma titulação.

O volume do titulante no ponto de equivalência, foi determinado analiticamente e por método gráfico,^(69,70) encontrando-se um resultado com erro de $\pm 0,7\%$.

Com base nestes resultados, constatamos a existência de somente um íon fora da esfera de coordenação.

O gráfico de uma destas titulações (complexo de gadolínio), se encontra na figura 9, onde é mostrado o ponto de inflexão da curva e o de equivalência, determinados graficamente.

3.6 - Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho neste trabalho foi dirigida com o intuito de atribuir a coordenação do metal através do átomo de enxofre e não do átomo de nitrogênio, já que tal fato seria possível, como também a inserção de somente uma molécula de dissulfeto de carbono na ligação N-H da benzidina.⁽⁷¹⁻⁷⁶⁾

Com esse fim, fizemos um estudo comparativo entre os espectros da benzidina, benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetracis (benzidinaditiocarbamato) metalato (III) de benzidínio. Com isto notamos o aparecimento das bandas em $990-1000\text{cm}^{-1}$ nos espectros do sal amínico e dos complexos, bem como da banda em

1680cm^{-1} somente nos espectros dos complexos.

Segundo SHARMA,⁽⁷⁷⁾ nos ditiocarbamatos metálicos, as absorções referentes a $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{C-S})$, vão depender bastante do arranjo dos átomos de enxôfre em torno do átomo do metal. Estas bandas ocorrem normalmente em $1450-1550\text{cm}^{-1}$, $950-1050\text{cm}^{-1}$ e $350-400\text{cm}^{-1}$, para $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-S})$ e $\nu(\text{M-S})$, respectivamente, como é mostrado na tabela VIII para metais pertencentes ao bloco d.^(78,79)

Tabela VIII - Absorções de $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{M-S})$ para o tetrametileno-ditiocarbamato de metais do bloco d.

Metal	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-S}) \text{ cm}^{-1}$	Ref.
Cr(III)	1485	357	78
Mn(III)	1478	320	78
Fe(III)	1483	325	78
Co(III)	1490	355	78
Ni(II)	1510	385	78
Cu(II)	1495	340	78
Zn(II)	1480	343	78
Mo(VI)	1500	370	78
Pd(II)	1505	335	78
Cd(II)	1475	325	78
Pt(II)	1515	340	78
Hg(II)	1475	370	78
Pb(II)	1460	305	78

A estrutura dos ditiocarbamatos favorece um deslocamento nas absorções referentes às frequências de C-N, para número de onda maior, como ficou evidenciado nos espectros. Estas modificações atribuem-se a uma possível deslocalização da dupla ligação existente entre o carbono e o enxôfre, como é mostrado nos esquemas I e II. (80)



Desta maneira os ditiocarbamatos, podem exibir caráter de ligantes monodentados ou bidentados, dependendo da natureza do grupo R ligado ao nitrogênio da amina.

SHARMA e colaboradores, (77) realizaram estudos em espectros na região de absorção do infravermelho de ditiocarbamatos metálicos de elementos do bloco d e sugeriram que o desdobramento da banda na região de $950-1050\text{cm}^{-1}$, é indicio da presença de ligante monodentado. A existência de uma banda simples indica que o ligante é bidentado, no entanto a existência de duas bandas com separação maior do que 20cm^{-1} , indica a presença de ligantes monodentados, sendo uma destas bandas atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{S})$ não complexionada.

No entanto este raciocínio foi modificado posteriormente

por ARYEA e RAMASWANEY,⁽⁸¹⁾ que sugeriram a presença no espectro, de duas bandas na região de 1.000cm^{-1} como indicação do caráter bidentado para ligantes possuidores de ligações assimétricas, desde que a separação destas bandas não exceda 20cm^{-1} .

Nos espectros dos complexos do ion benzidinaditiocarbamato com os íons lantanídicos trivalentes, observamos bandas em 3200 e 3300cm^{-1} atribuídas a $\nu(\text{N-H})$ aromático,⁽⁸¹⁾ em 1680cm^{-1} atribuídas a $\delta(\text{N-H}_2)$,^(82,86) em $1480-1505\text{cm}^{-1}$ que são atribuídas a $\nu(\text{C-N})$ ⁽⁸⁶⁻⁸⁹⁾ e finalmente, em $990-1000\text{cm}^{-1}$, bandas correspondentes a $\nu(\text{C-S})$.⁽⁹⁰⁾

As absorções correspondentes às ligações metal-enxôfre, devem aparecer em números de onda baixos, e possivelmente inferiores a 200cm^{-1} , pois em complexos de lantanídeos normalmente estas absorções ocorrem nesta região.⁽⁹¹⁾

As bandas em 990cm^{-1} e 1005cm^{-1} , encontradas em todos os espectros de absorção no infravermelho dos benzidinaditiocarbamatos de lantanídeos trivalentes, apresentam separação de 15cm^{-1} o que sugere um caráter bidentado para ligantes, possuidores de ligações assimétricas.

A redução observada nas frequências de absorção referentes a ligação N-H de 3400cm^{-1} na benzidina para 3200cm^{-1} no benzidinaditiocarbamato de benzidínio, bem como nos complexos lantanídicos, é uma indicação da ocorrência da formação do complexo entre os íons benzidinaditiocarbamáticos e os íons lantanídicos trivalentes.⁽⁸²⁻⁸⁵⁾

O surgimento da banda em 1680cm^{-1} nos espectros dos derivados lantanídicos do ácido benzidinaditiocarbâmico, correspondente a $\delta(\text{N-H}_2)$, é uma forte indicação de que ocorrera a complexação, e que ainda existe um grupamento amínico que não reagiu com o dissulfeto de carbono, vindo então a formar um bis-ditiocarbamato. NAKAMOTO e colaboradores,⁽⁸⁴⁾ calcularam estas absorções para o complexo $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2$ e obtiveram como resultado $\delta(\text{NH}_2)$ em 1592cm^{-1} contra o observado que fora de 1628cm^{-1} . Estes estudos foram estendidos para os complexos formados com os metais Pd(II), Ni(II), Co(III), Cr(III) e Cd(II), apresentando todos eles a absorção em torno de 1620cm^{-1} .

O deslocamento da banda referente a $\nu(\text{C-N})$, na benzidina, de 1260cm^{-1} para 1480cm^{-1} nos complexos, nos indica um caráter bidentado para o ligante, refletido pela possibilidade da existência da estrutura de ressonância, para os ditiocarbamatos mostrada anteriormente.⁽⁸¹⁾

Os números de onda referente aos espectros da benzidina, benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetracis(benzidinaditiocarbamato) metalato (III) de benzidínio, se encontram nas tabelas IX e X, e os espectros nas figuras 10,11,12,13,14,15, 16, 17 respectivamente.

Tabela 9 - Dados referentes aos espectros de absorção na região do infravermelho para a benzidina e benzidinaditio-carbamato de benzidínio. (l= largo, F=forte, f= fraco e m= médio).

Obs: os números de onda estão em cm^{-1} .

Composto	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	Ref.
Bzd	3400(l)	1500(F)	1260(f)	-	92,93
	3200(l)	1480(F)	1370(m)	-	87,88
BzdH Bzd-Dtc	3300(l)	1590(F)	1495(F)	995(f)	87,88
		1490(F)	1475(F)	-	87,88

Tabela 10 - Principais frequências observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos tetrakis(benzidinaditiocarbamato)-metalato (III) de benzidínio.

Composto	$\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{NH}_2) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-S}) \text{ cm}^{-1}$	Ref.
BzdH La(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1675 (m)	1500 (F)	1005-995 (f)	84-88
BzdH Ce(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1673 (m)	1490 (F)	1014-999 (m)	84-88
BzdH Pr(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1676 (F)	1490 (m)	1015-1000(m)	84-88
BzdH Nd(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1675 (m)	1500 (F)	1014-995 (m)	84-88
BzdH Sm(Bzd-Dtc) ₄	3400 (l)	1678 (m)	1505 (F)	1010-999 (f)	84-88
BzdH Eu(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1580 (m)	1480 (F)	1005-990 (f)	84-88
BzdH Gd(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1670 (F)	1495 (m)	1005-992 (f)	84-88
BzdH Tb(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1677 (m)	1490 (m)	1005-992 (m)	84-88
BzdH Dy(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1680 (F)	1500 (F)	1010-995 (m)	84-88
BzdH Ho(Bzd-Dtc) ₄	3100 (l)	1676 (m)	1497 (F)	1010-995 (f)	84-88
BzdH Er(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1680 (F)	1490 (F)	1010-995 (f)	84-88
BzdH Tm(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1675 (F)	1485 (m)	1005-991 (f)	84-88
BzdH Yb(Bzd-Dtc) ₄	3200 (l)	1680 (F)	1490 (F)	1005-991 (f)	84-88
BzdH Lu(Bzd-Dtc) ₄	3300 (l)	1680 (F)	1490 (F)	1005-992 (f)	84-88

(l = largo, F = forte, f = fraco e m = médio).

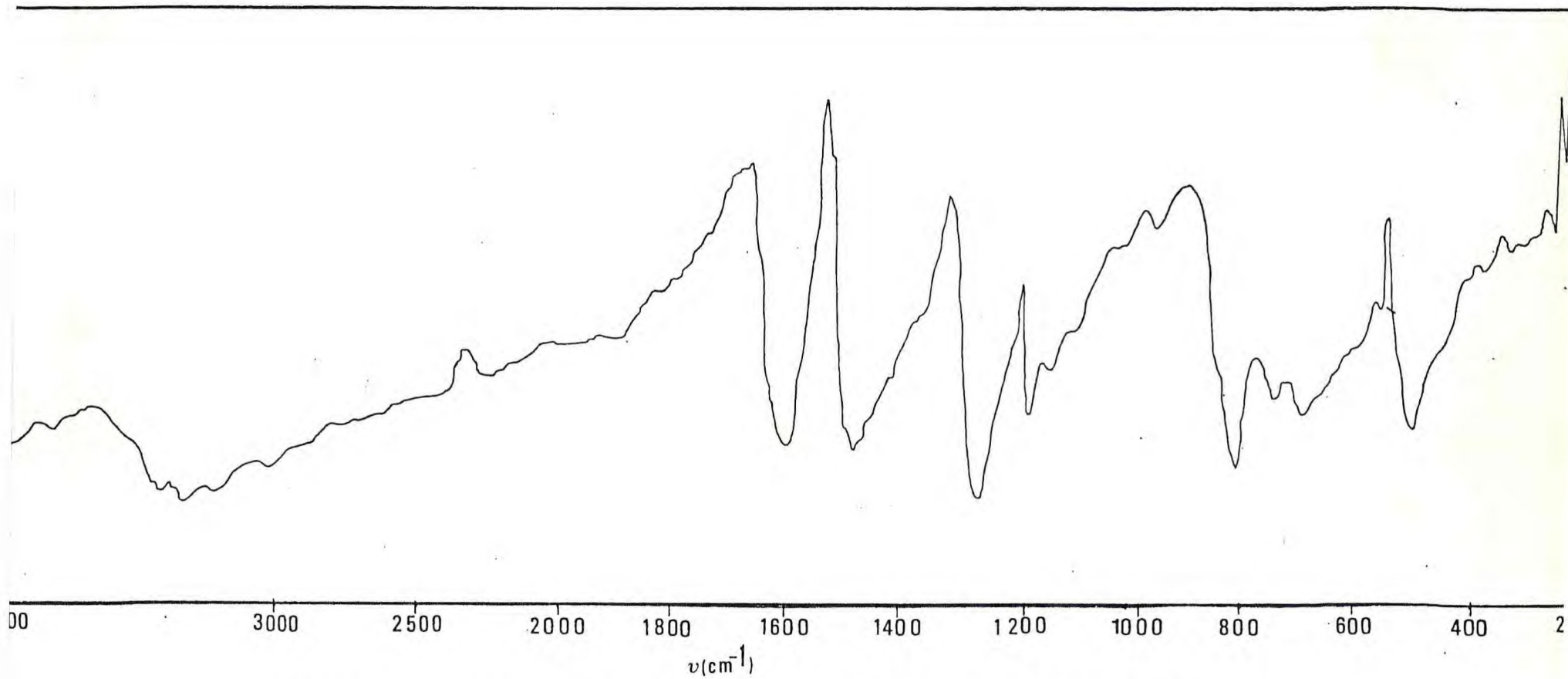


Figura 10 - Espectro na região do infravermelho da benzidina.

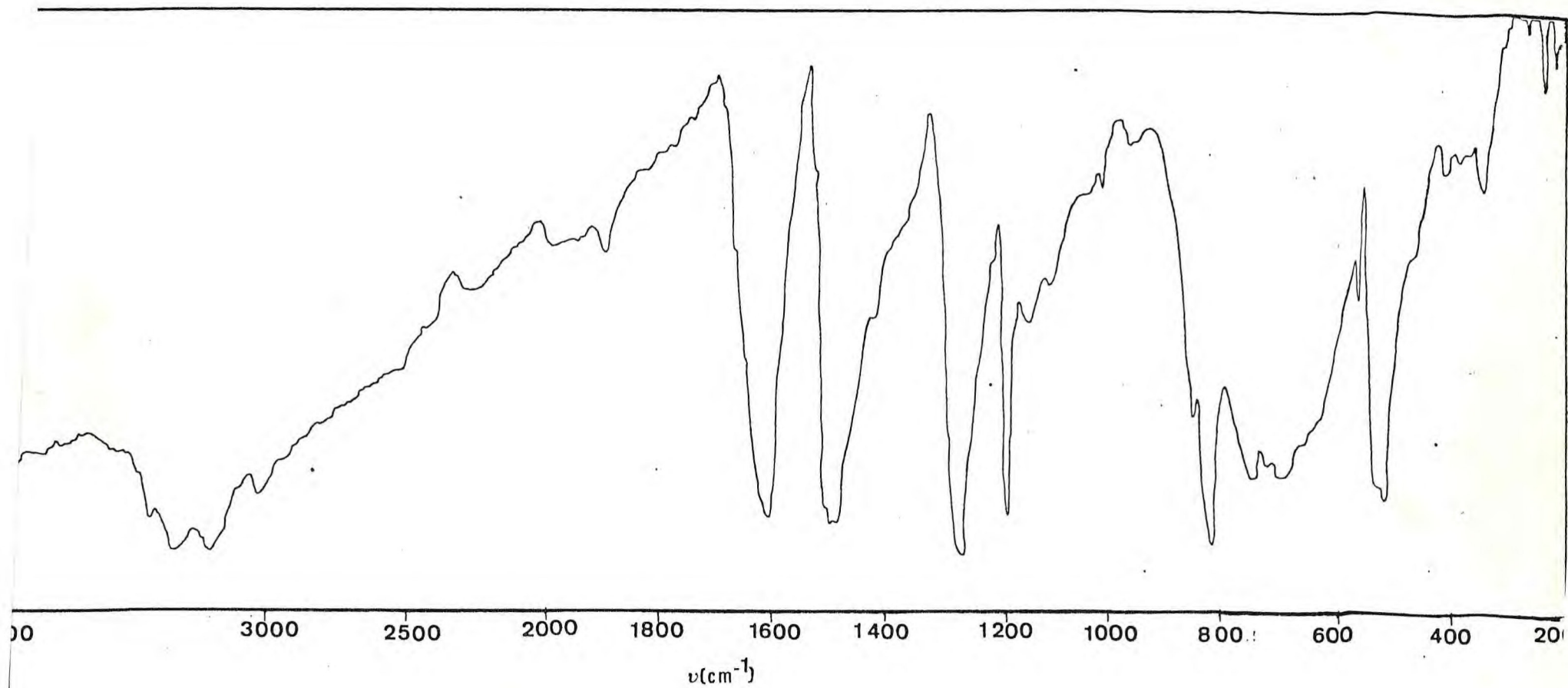


Figura 11 - Espectro na região do infravermelho do benzidinaditiocarbamato de benzidínio.

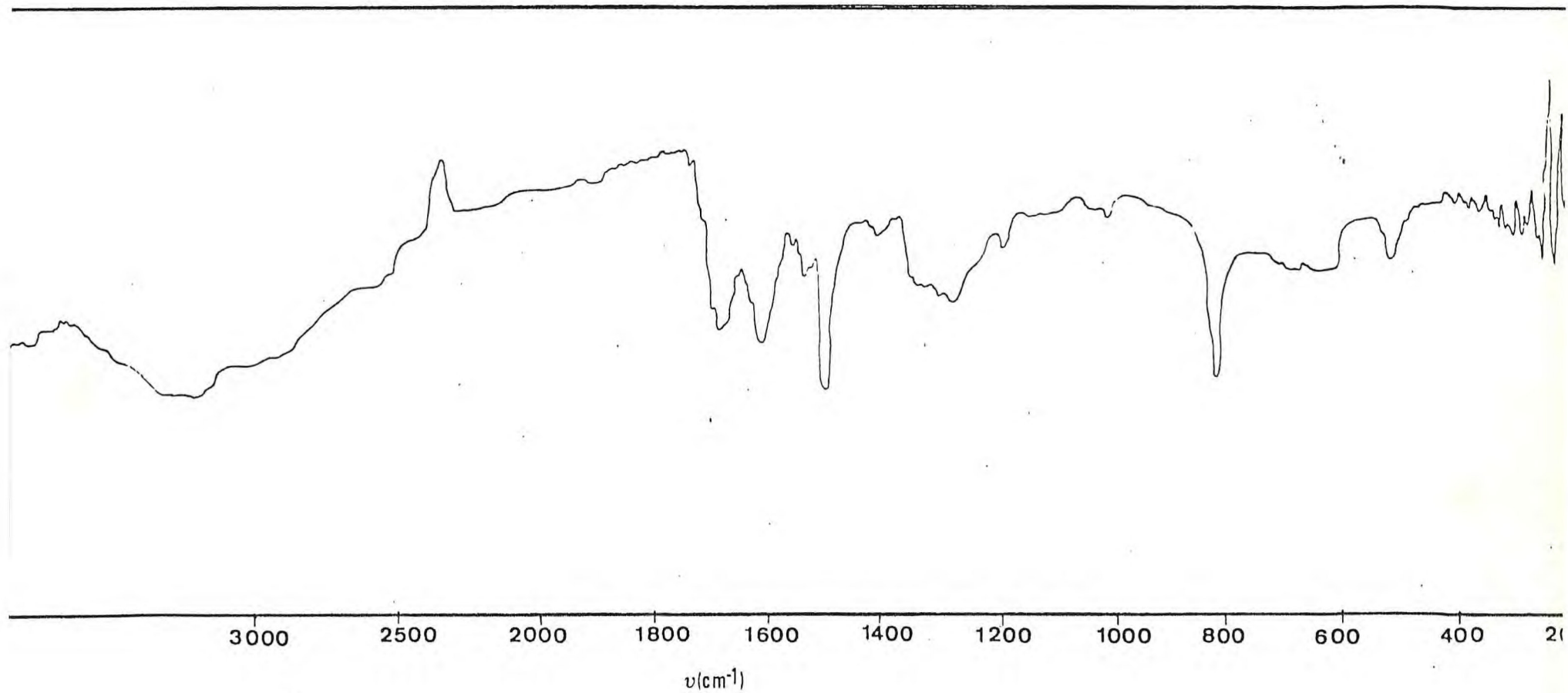


Figura 12 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidineditio-carbamato)-lantanato(III) de benzidínio.

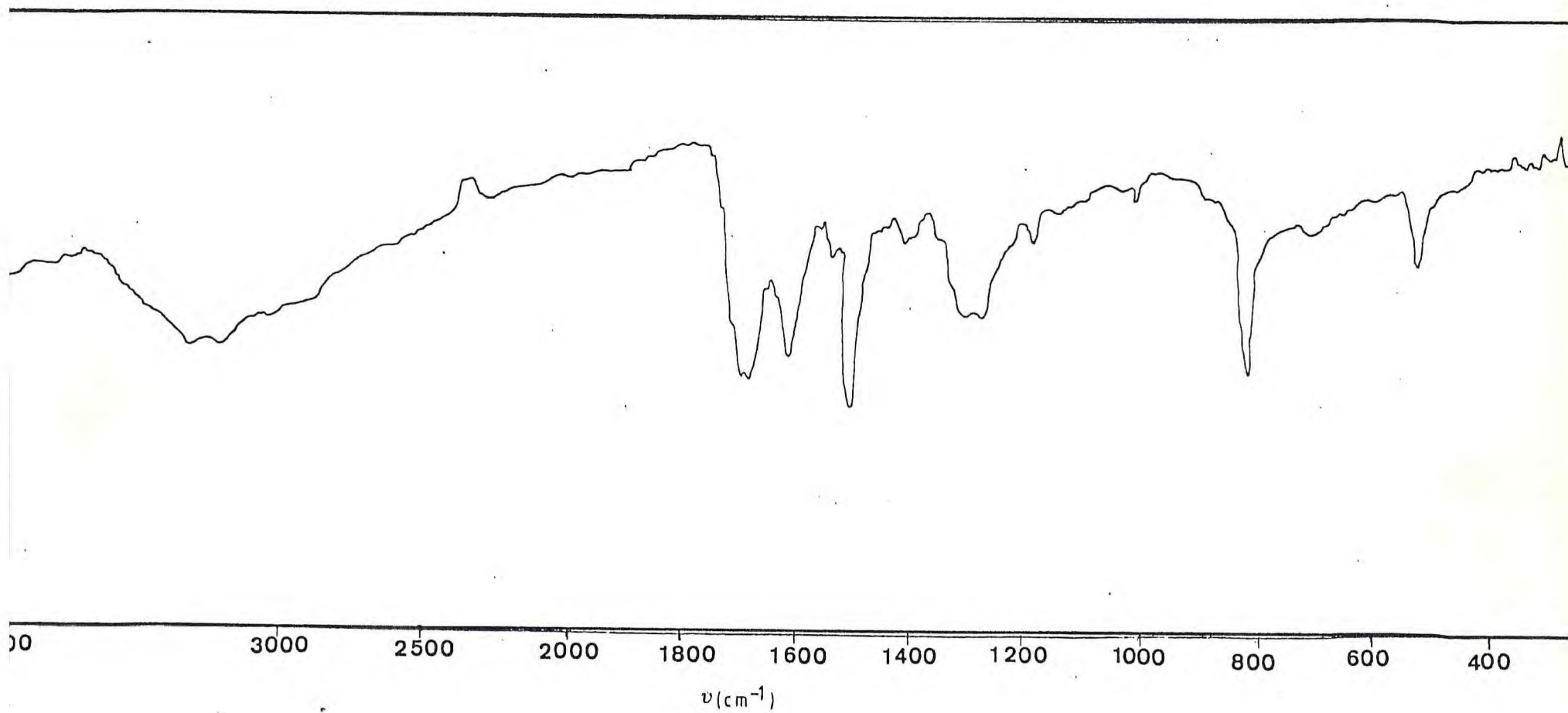


Figura 13 - Espectro na região do infravermelho do tetrakis(benzidinaeditio-carbamato)-neodimato(III) de benzidínio.

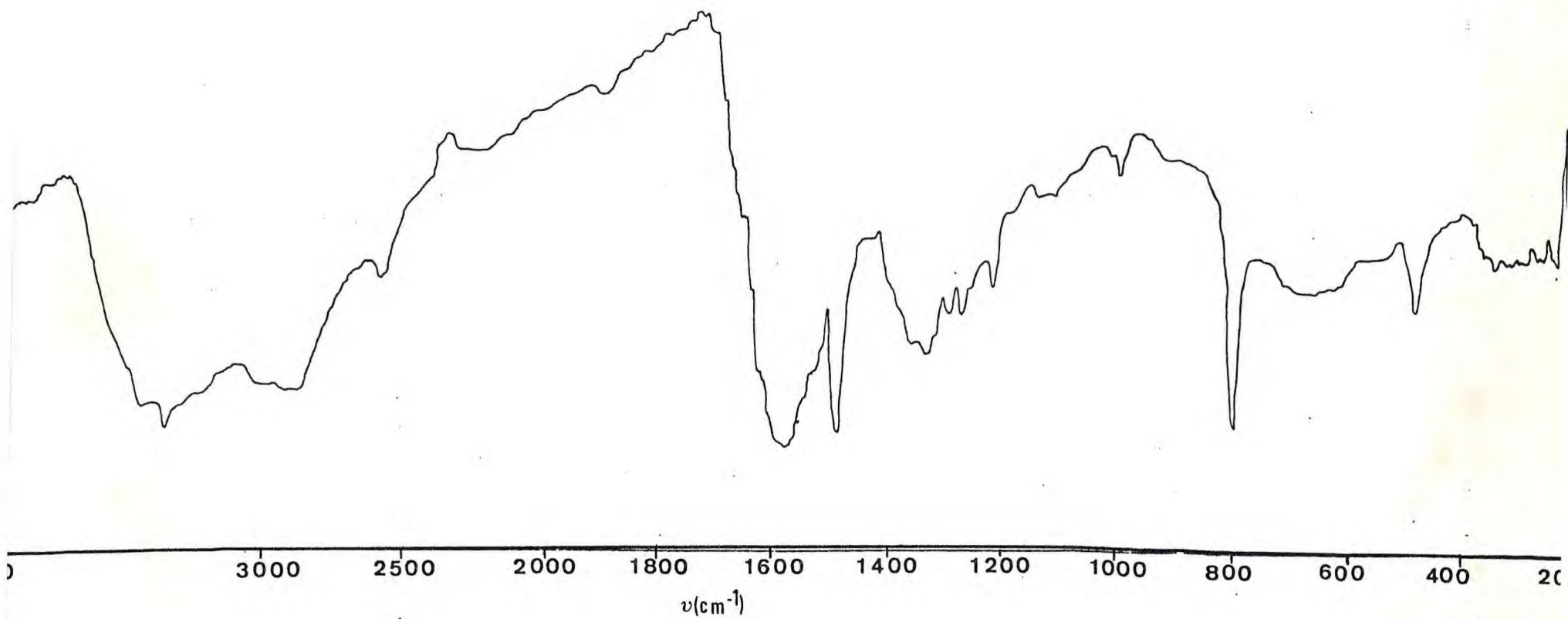


Figura 14 - Espectro na região do infravermelho do tetrakis(benzidinedi-tiocarbamato)-europato(III) de benzidínio.

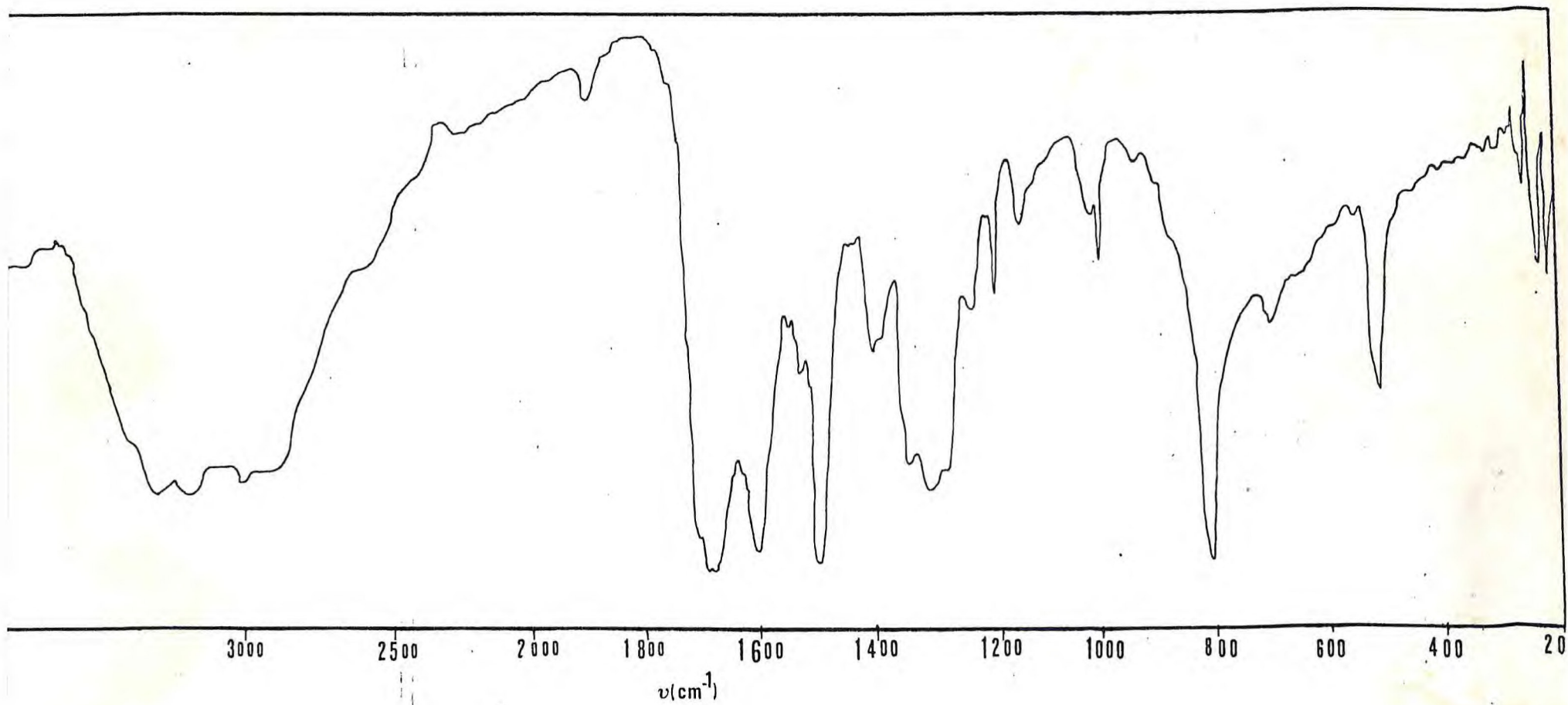


Figura 15 - Espectro na região do infravermelho do tetrakis(benzidinaeditio-carbamato)-gadolinato(III) de benzidínio.

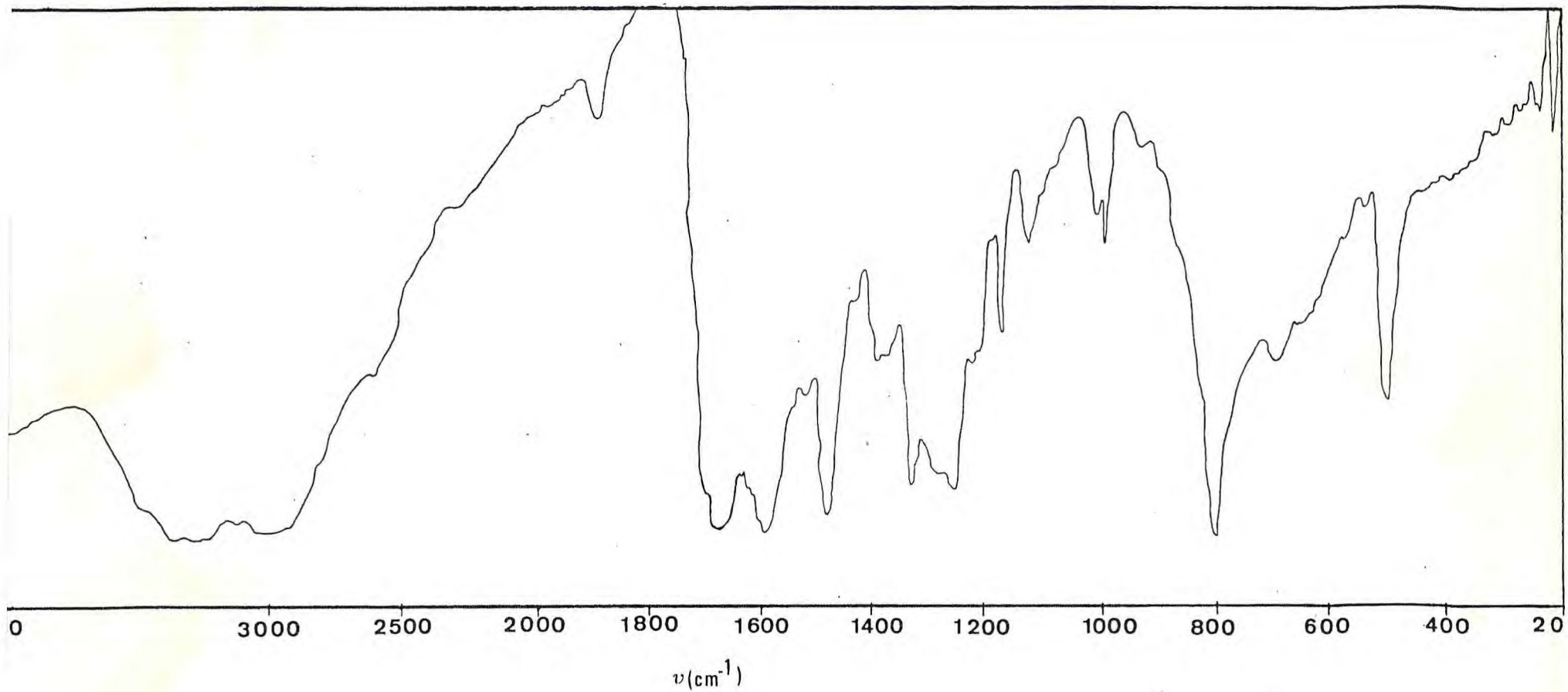


Figura 16 - Espectro na região do infravermelho do tetrakis(benzidinaditio carbamato)-tuliato(III) de benzidínio.

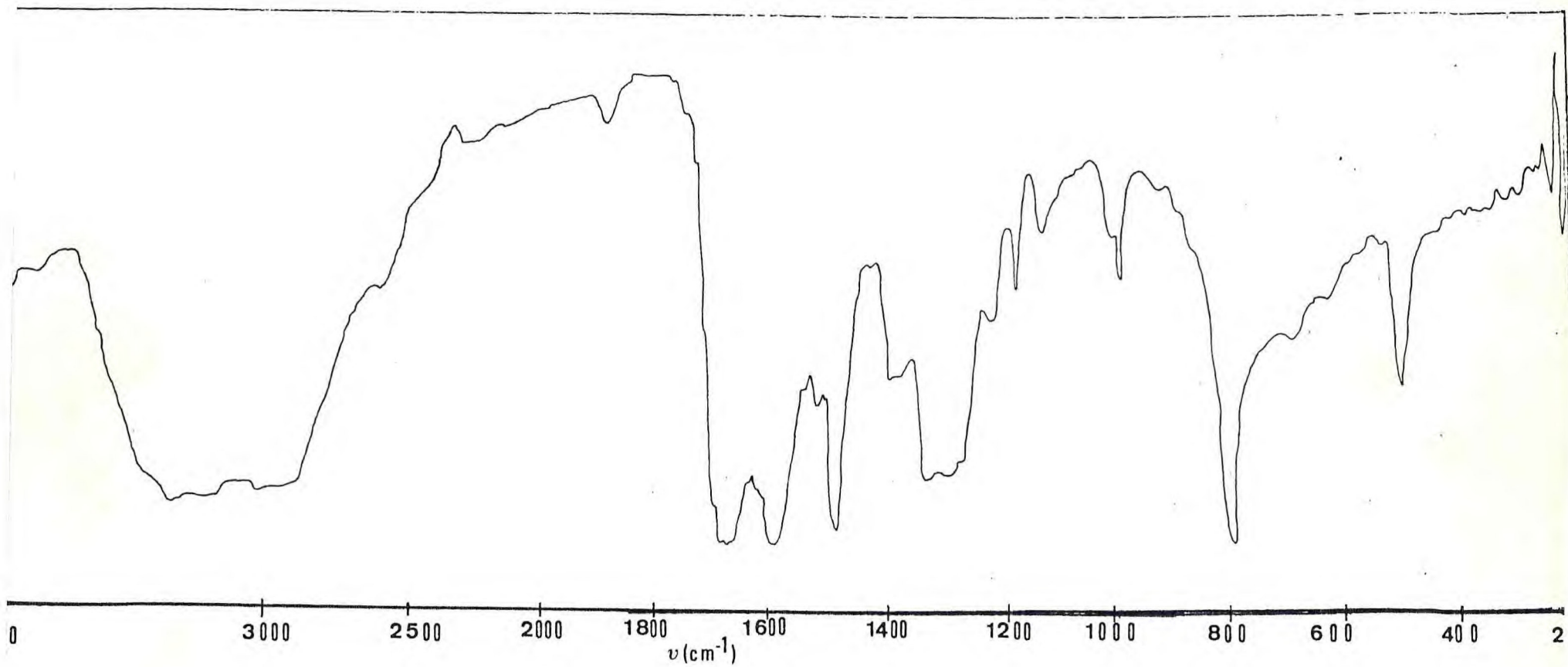


Figura 17 - Espectro na região do infravermelho do tetracis(benzidinedi-tiocarbamato)-lutecato (III) de benzidínio.

3.7 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica, foi utilizada neste trabalho com o intuito de caracterizar o produto da reação do dissulfeto de carbono com a benzidina, como também os complexos formados com os íons lantanídeos trivalentes.

Os espectros da benzidina, benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetrakis (benzidinaditiocarbamato)-lantanato (III) de benzidínio, apresentaram um sinal entre 5,0 ppm e 3,5 ppm característico de prótons amínicos⁽⁹⁰⁻⁹⁴⁾, indicando desta forma, que a reação ocorreu somente com um dos grupamentos amínicos da benzidina.

Entre 8,0 ppm e 6,5 ppm, os referidos espectros apresentaram sinal, que são atribuídos a prótons aromáticos.^(95,96) As modificações ocorridas nos picos, referentes aos prótons aromáticos no espectro da benzidina com relação aos do benzidinaditiocarbamato de benzidínio quer do sal da amina, quer dos complexos de íons lantanídicos, evidenciaram claramente que a benzidina sofreu inserção somente em um dos grupamentos amínicos. Este fato realmente ocorreu, pois os prótons, que na benzidina eram perfeitamente simétricos, agora nos ditiocarbamatos, não o são, pois a estrutura da molécula com a inserção de somente um grupamento ditiocarbâmico modificou completamente a sua estrutura.

Finalmente o aparecimento do sinal em 10,3 ppm nos espec

tros dos ditiocarbamatos, confirmou a presença do grupamento $(-NHCS_2)$, pois a mesma deve corresponder a protons pertencentes ao grupamento ditiocarbâmico, ^(97,98) que devido ao efeito exercido pelas duplas ligações existentes entre o átomo de carbono e os de enxôfre, se deslocou para a região, no espectro, de campo baixo, sofrendo desta forma um deslocamento paramagnético. ^(98,99)

Através da integração dos sinais nos espectros da benzidina e dos derivados lantanídicos do ácido benzidinaditiocarbâmico, obtivemos uma relação de protons que é coerente com a estequiometria proposta para os compostos, isto é $\{BzdH\}\{Bzd-Dtc\}$ e $|BzdH| |Ln(Bzd-Dtc)_4|$ para o benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetracis(benzidinaditiocarbamato)-lantanato(III) de benzidínio, respectivamente.

Nos espectros dos complexos com os íons lantanídicos trivalentes, a localização do pico em 3,5 ppm, referente aos protons amínicos, é uma indicação de que a ligação metal-ligante se deu através dos átomos de enxôfre e não do de nitrogênio. ⁽⁹⁹⁾

Os dados referentes aos espectros da benzidina, benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetracis(benzidinaditiocarbamato)-lantanato(III) de benzidínio se encontram na tabela XI, e os referidos espectros nas figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Tabela 11 - Dados do espectro de ressonância magnética nuclear protônica, para a benzidina, benzidinaditiocarbamato de benzidínio e tetrakis(benzidinaditiocarbamato)-metalato (III) de benzidínio.

Protons	Benzidina (ppm)	(BzdH) (Bzd-Dtc) (ppm)	$[\text{BzdH}]_4 [\text{Ln}(\text{Bzd-Dtc})_4]$ (ppm)
Amínicos	3,0 (s)	5,0 (i)	3,5 (i)
Aromáticos	6,8-7,4 (m)	8,0-6,5 (m)	8,3-6,7 (m,d)
Ditiocarbâmicos	-	10,3 (m,i)	10,3 (m)

s = singlete

d = dublete

m = multiplete

i = não resolvido.

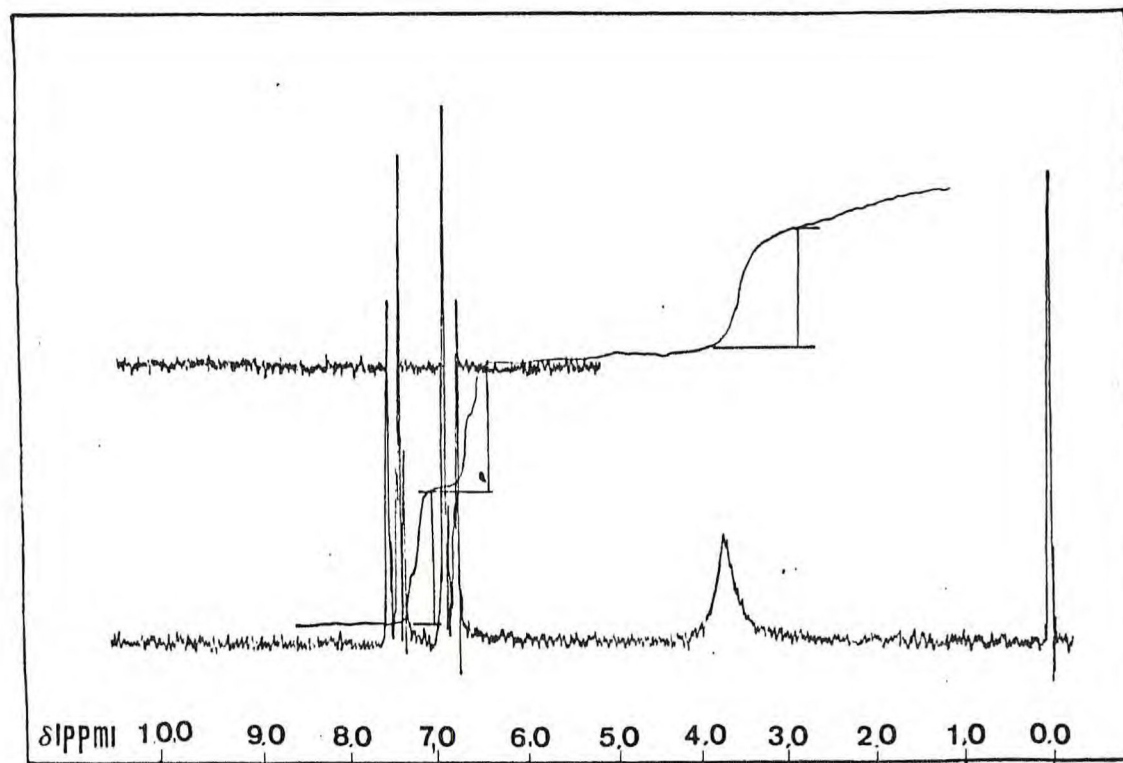


Figura 18 - Espectro de ressonância magnética nuclear prótonica para a benzidina.

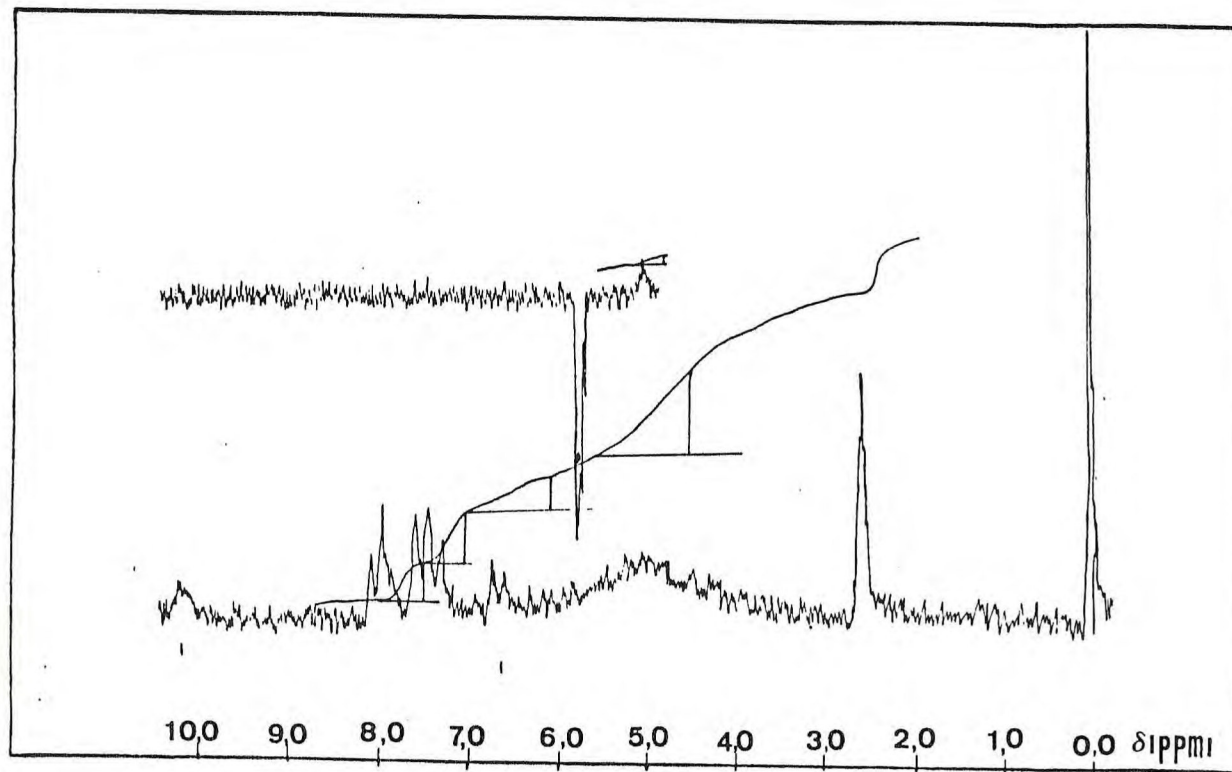


Figura 19 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica para o benzidínaditiocarbamato de benzidínio.

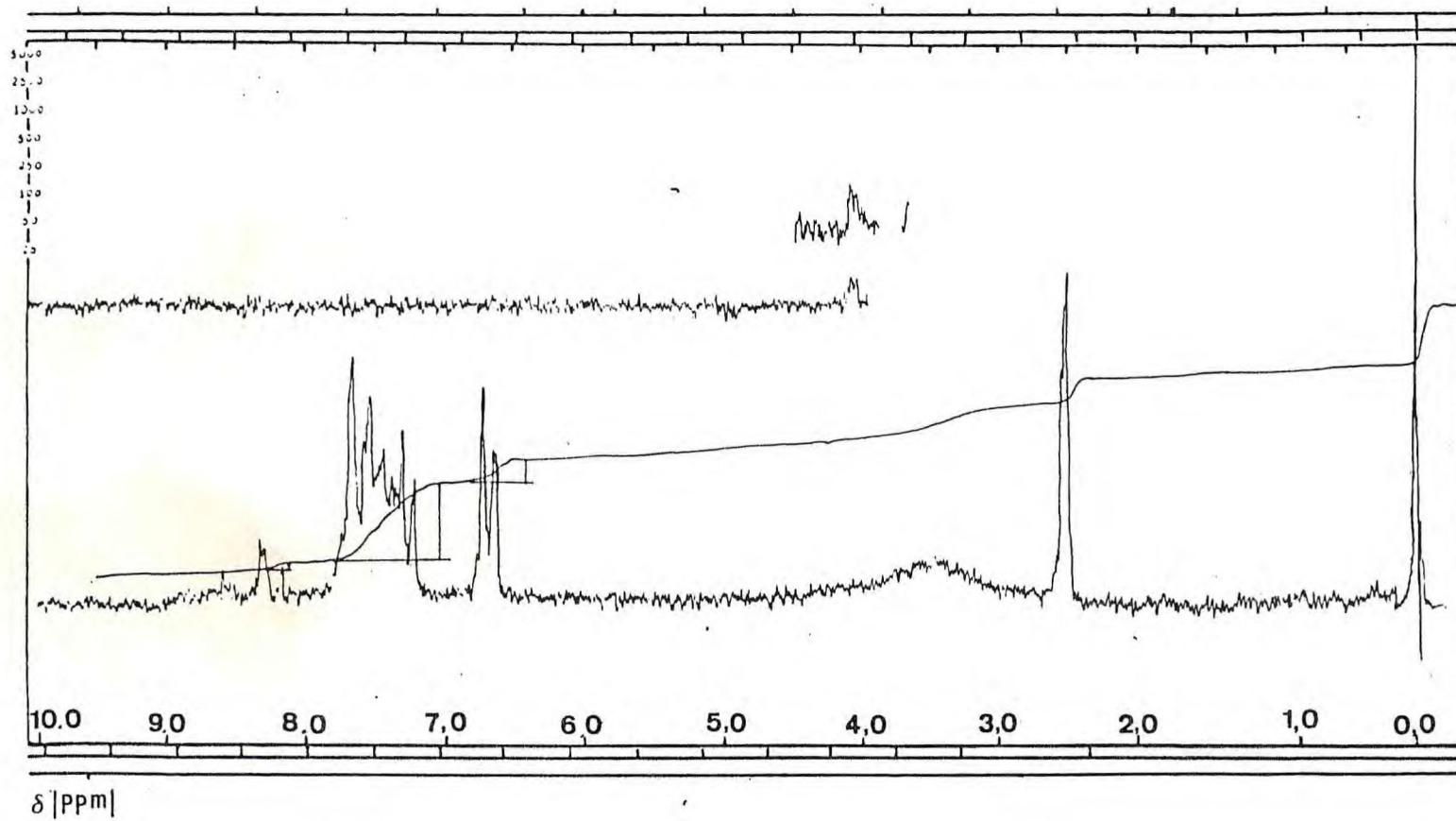


Figura 20 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica para o tetracis(benzidineditio-carbamato)-lutecato (III) de ben-zidínio.

4. CONCLUSÃO

A análise dos dados relativos a micro-análise (C, H, N e S), complexometria com EDTA, titulação potenciométrica, titulação condutométrica e espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear protônica, levou as seguintes conclusões:

1) Com base nas microanálises, foi possível determinar uma estequiometria coerente para os complexos, formados entre o íon benzidinaditiocarbamato e íons lantanídicos trivalentes.

2) Os dados referentes aos ensaios complexométricos com EDTA, confirmaram a percentagem para os íons lantanídicos.

3) Os resultados da titulação condutométrica nos confirmou a relação metal-ligante esperada, ou seja, 1:4.

4) Através da titulação potenciométrica, podemos sugerir a existência de tão somente um cátion fora da esfera de coordenação do complexo.

5) Com base nos resultados obtidos nos espectros de absorção na região do infravermelho, concluímos com o surgimento das bandas em 1680cm^{-1} , 1014cm^{-1} e 995cm^{-1} , que ocorrera realmente a inserção de somente uma molécula do dissulfeto de carbono à ligação N-H, e que a complexação foi através dos átomos de enxofre sendo portanto o ligante bidentado.

5. PERSPECTIVA PARA TRABALHOS POSTERIORES

Poderia ainda ser feitas outras investigações, com relação aos compostos preparados e caracterizados, que foi o objetivo deste trabalho, tais como os seguintes citados:

1) Estudar uma maneira de preparar os ditiocarbamatos, utilizando os dois grupos amínicos da benzidina. Pois compostos deste tipo teriam propriedades bastante diferentes, sendo por isto objeto de um estudo mais aprofundado.

2) Estudar a formação de complexos, partindo de sais de lantanídeos que não fossem o brometo, pois na literatura só encontramos referências a este tipo de sal.

3) Estudos térmicos, tais como: Termogravimetria e análise térmica diferencial, que possam dar maiores informações do comportamento térmico observado para os compostos.

4) Fazer medidas espectrais, tais como espectros de emissão e de absorção no estado sólido, visando obter informações sobre a coordenação dos complexos.

5) Finalizando, um estudo do benzidinaditiocarbamato, interagindo com os metais do bloco d, e também um estudo de suas propriedades fungicidas e inseticidas, já que, para compostos semelhantes, tais propriedades foram comprovadas.

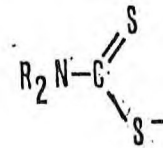
6. ANEXO

NOME

FÓRMULA ESTRUTURAL

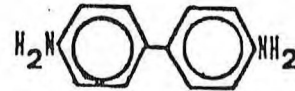
ABREVIATURA

Ditiocarbamato



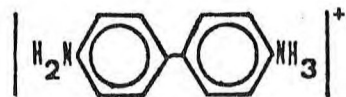
Dtc

Benzidina



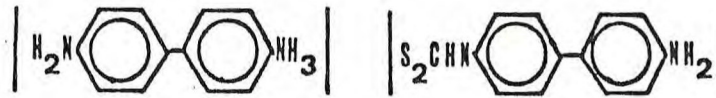
Bzd

Íon benzidínio



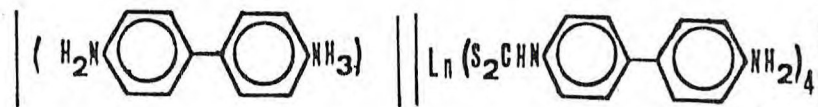
BzdH

Benzidinaditiocarbamato de benzidinio



(BzdH)(Bzd-Dtc)

Tetracis(benzidinaditiocarbamato)metalato (III) de benzidinio



$\left| \text{BzdH} \right| \left| \text{Ln}(\text{Bzd-Dtc})_4 \right|$

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. HULANICKI, A. Complexation reactions of dithiocarbamates. *Talanta*, 14, 1371-1392, 1967.
02. AKERSTRON, S. The N,N-dialkylditiocarbamates of the univalent coinage metals. *Arkiv For Kemi*, 14, 35, 387-401, 1959.
03. KLOPPING, H.L. & VAN DER KERK, G.J. M. - Investigations on organic fungicides. *Rec. Trav. Chim.*, 70, 917-939, 1951.
04. Idem, *ibid.*, 70, 949-961, 1951.
05. VAN DER KERK, G.J.M. & KLOPPING, H.L. Investigations on organic fungicides. *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1179-1197, 1952.
06. PERI, C.A. Derivati arseno-organici ad azione antiparasitaria. *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 1315-1322, 1959.
07. DAVIES, W.H. & SEXTON, W.A. Chemical constitution and fungistatic action of organic sulphur compounds. *Biochem. J.*, 40, 331-334, 1946.
08. HOFMAN, A.W. *D. Chem. G.*, t. I, 25, 1868. Apud Delépine, M. M. & HALLER, M.A. Thiosulfocarbamates métalliques; preparation des sulfocarbimides de la série grasse - *Comp. Rend.*, 144, 1125-1127, 1907.
09. PONZIO, G. Sulla preparazione dei senfoli alifatici e sul loro comportamento coll'idrogeno solforato. *Gazz. Chim. Ital.*, XXVI, 323-327, 1896.
10. DELÉPINE, M.M. & HALLER, M.A. Thiosulfocarbamates métalliques: preparation des sulfocarbamides de la série grasse. *Comp. Rend.*, 144, 1125-1127, 1907.

11. JORGENSEN, C.K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes. *Mol. Phys.*, 5, 271-277, 1962.
12. BROWN, D. & HOLAH, D.G. NN-Diethyldithiocarbamate complexes of certain trivalent lanthanide and actinide elements. *Chemical Communications*, 1545-1546, 1968.
13. BROWN, D., HOLAH, D.G. & RECKARD, E.E. NN-Diethyldithiocarbamate complexes of trivalent lanthanide and actinide elements and the crystal structure of tetraethylammonium neptunium (III) tetrakis-(NN-diethyldithiocarbamate). *J. Chem. Soc. (A)*, 786-790, 1970.
14. CASELATO, U., VIDALI, M. & VIGATO, P.A. Actinide complexes with chelating ligands containing sulfur and amidic nitrogen donor atoms. *Coordination Chemistry Reviews*, 28, 231-277, 1979.
15. TAKAGI, S. & TAMAKA, Y. Preparation of zinc dialkyldithiocarbamates. *J. Pharm. Soc. Japan*, 69, 298, 1949.
16. LARKWORTHY, L.F. & PATEL, R.R. NN-Disubstituted dithiocarbamate-complexes of bivalent chromium. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 8, 139-141, 1972.
17. BRADLEY, D.C. & GITLITZ, M.H. Preparation and properties of NN-Dialkyldithiocarbamates of early transition elements. *J. Chem. Soc. (A)*, 1152-1156, 1969.
18. GRODZKI, M. Ueber athylirte suldoharnstoffe. *Chem. Ber.* 14, 2756-2758, 1870.
19. BRAUN, J.V. Zur Kenntniss der thiuramdisulfide und isothiuramdisulfide, I. *Chem. Ber.* 35, 817-833, 1902.

20. DELÉPINE, M.M. Action des dithiocarbamates sur les sels d'aluminium, de gallium et d'indium. *Ann. Chim.* 6, 633-644, 1951.
21. CAVELL, K.J. et al. Synthesis and characterisation of secondary amine-dithiocarbamate salts. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 1277-1280, 1979.
22. WILLEMSE, J., CRAS, J.A. & STEGGERDA, J.J. Dithiocarbamates of transition group elements in "unusual" oxidation states. *Structure and bonding*, 28, 83-127, 1976.
23. COUCOUVANIS, D. Dithioacid and 1,1-dithiolate complexes. *Prog. Inorg. Chem.*, 11, 233-371, 1970.
24. JENSEN, K. A. et al. Studies of thioacids and their derivatives. *Acta Chem. Scand.*, 28, 1-50, 1968.
25. AKERSTRON, S. & UHLIN, A. *Arkiv Kemi*, 24, 503, 1965. APUD DAVIES, W.H. & SEXTON, W.A. Chemical constitution and fungistatic action of organic sulphur compounds. *Biochem. J.*, 40, 331-334, 1946.
26. ASPILA, K.I. et al. Substituent effects on acid dissociation constants of N,N-substituted dithiocarbamic acid. *Anal. Chem.*, 45(2), 363-367, 1973.
27. GLEU, K. & SCHWAB, R. Disubstituiert dithiocarbamate ("carbamate") als fallungsreagenzien für metalle. *Angew. Chem. Acta*, 62, 320-334, 1950.
28. MALISSA, H. & SCHOFFMAN, E.M. *Krochim. Acta*, 187, 1955. APUD HULANICKI, A. Complexation, reaction of dithiocarbamates. *Talanta*, 14, 1371-1392, 1967.
-

29. BEYER, W. & OTT, R.D. Untersuchungen über das morpholin-N - dithiocarbonsäure morpholinium als reagens für die spektrophotometrische bestimmung von kationen, I. *Mikro. Chem. Acta*, 5, 1130-1135, 1965.
30. KAUL, B.B. & PANDEYA, K.B. Some Cu(II) dithiocarbamates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1942-1944, 1981.
31. GABLE, R.W. et al. Preparation, properties, and structures of bis (o-ethyldithiocarbamate)-dihalogenotin(IV) and di-n-thio-bis (bis(o-ethyldithiocarbamate) tin (IV) . *J. C. S. Dalton*, 1392-1397, 1981.
32. TANAKA, Y. & SHIDO, N. Colorimetric determination of mercury using cupric diethyldithiocarbamate. *Pharm. Bull.*, 292-295, 1962.
33. PRETI, C., TOSI, G. & ZANNINI, P. Interaction between sodium dithiocarbamates and p-and-d-block metals. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419, 185, 1976.
34. ABBOT, D. & POLHILL, D. The determination of copper in oils and fats by means of dibenzoyldithiocarbamic acid and its salts. *Analyst*, 80, 514, 1955.
35. NEBBIA, L. & BELLOTTI, V. Determinazione di piccole quantità di cobalto con diidrossietilditiocarbamato di sodio. *Chim. Ind. Milan*, 46, 956, 1964.
36. BALATRE, P. & PINKAS, M. Le dosage colorimétrique simultané du cuivre et du nickel ou du cuivre et du cobalt par le réactif di(hydroxyéthyl) dithiocarbamique. *Chimie Analytique*, 42(10), 433-438, 1961.

37. FRITZ, J.S. & SUTTON, S.A. Titration of mercury with bis (2-hydroxyethyl) dithiocarbamate. *Analytical Chemistry*, 28 (8), 1300-1303, 1956.
38. HULANICKI, A. & SHISHKOVA, L. Potentiometric determination of N-substituted dithiocarbamates. *Talanta*, 12: 485-490, 1965.
39. BRENNER, M.W. et al. *Proc. An. Soc. Brew. Chem.*, 165, 1963. APUD HULANICKI, A. Complexation, reaction of dithiocarbamates. *Talanta*, 14, 1371-1392, 1967.
40. TISDALE, W.H. & WILLIAMS, I. U.S.P. 1972, 961. *Chem. Abstracts*, 28, 6948, 1934.
41. TISDALE, W.H. & FLENNER, A.L. *J. Induntr. Engng. Chem.* 34, 501, 1942. APUD DAVIES, W.H. & SEXTOM, W.A. Chemical constitution and fungistatic action of organic sulphur compounds. *Biochem. J.*, 40, 331-334, 1946.
42. LOPATECKI, L.E. & NEWTON, W. The decomposition of dithiocarbamate fungicides, with special reference to the volatile products. *Can. J. Botany*, 30, 131-138, 1952.
43. LINDAHL, P. E. & AKERSTROM, S. On the mechanism of inhibition of photosynthesis by N-disubstituted dithiocarbamates corresponding thiuram disulphides. *Lantbrukshogskolans Annaler*, 31, 459-503, 1965.
44. PAUL, G.S. The Merck Index of chemicals and Drugs, 1960.
45. MAIER, L. A new preparation of thioformamides and dithiocarbamates. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8(2), 141-142, 1969.
46. MAIER, L. Uber die reaktion von schwefel mit aminen und formaldehyd. *Helvetica Chemica Acta*, 53(5), 1216-1228, 1970.
-

47. MILLER, D.M. & LATIMER, R.A. The kinetics of the decomposition and synthesis of some dithiocarbamates. *Can. J. Chem.* 40, 246-255, 1962.
48. MATOS, J.E. X. *Compostos de adição entre brometos de itrio e lantanídeos (III) e a 1,1,3,3-tetrametilureia (TMU)*. Tese de doutoramento, São Paulo, 1975.
49. HOLANDA, J.A.P. *Alguns derivados lantanídicos do ácido etileno-ditiodiacético*. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 1972.
50. CAVELL, K.J., MAGEE, R.J. & HILL, J.D. Synthesis and characterization of bis-(di-2,2,2-trifluoroethyldithiocarbamate) Nickel (II) and bis(2,2,2-trifluoroethylhydrogendithiocarbamate) Nickel (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1281-1284, 1979.
51. BARNAD, A.J. et al., The EDTA titration: Nature & Methods of end point detection II. *Chemist. Analyst.*, 46(1), 18-28, 1957.
52. PEREIRA, E.S. *Compostos de adição de percloratos e cloretos de terras-raras com a etilenouréia e a 1,3-dimetilenouréia*. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 1979.
53. REID, E.E. Organic Chemistry of bivalent sulfur, vol.IV, *Chemical Publishing Co.*, New York, Chap. 1, and 3, 1962.
54. WILLIAM, H.R. *Química Orgânica*, São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, v.2, p.679, 1980.

55. SYKES, P. *Guia de Mecanismo de Química Orgânica*. Rio de Janeiro, Sodegra, p.62-66, 1972.
56. DIMOND, A.E. et al., *Phytopatology*, 33, 1095, 1943. APUD KLOPPING, H.L. & VAN DER KERK, G.J. M. Investigation on organic fungicides. *Rec. Trav. Chim.*, 70, 917-939, 1951.
57. MANOUSSAKIS, G.E. & LALIA-KANTOURI, M. Bis(N,N-disubstituted dithiocarbamate) bismuth(III) tetrafluoroborates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2330-2333, 1975.
58. CHANT, R. et al. Metal ion and ligand dependency of the redox behavior of some first row transition metal dithiocarbamates. *Aust. J. Chem.*, 26, 2533-2536, 1973.
59. PRETI, C. & TOSI, G. Transition metal complexes of piperazinedithiocarbamate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1746-1748, 1976.
60. GREARY, W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 81-121, 1970.
61. EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda., 1972, v.1, 209-230.
62. GIOLITO, I. *Métodos eletrométricos e eletroanalíticos de análise química*. São Paulo, L.P.M., 139-169, 1972.
63. OHLWEILER, O.A. *Teoria e prática de análise quantitativa inorgânica*. Brasília Editora Universitária de Brasília, v.3, cap.21, 1970.
64. LINGANE, J.J. *Eletroanalytical chemistry*. Interscience publ., 1958, 2ed. v.9.

65. COELHO, A.L. *Síntese e caracterização dos haletos de diácidos bis(etilenodiamina)ósmio(III)*. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 1973.
66. MEITES, L. & THOMAS, H.C. *Advanced analytical chemistry*. McGraw-Hill book Co., Inc. 1958.
67. LINGANE, J.J. *Eletroanalytical chemistry*. Interscience publ. Inc. 1958, 2ed. v.8.
68. LAILINEN, H.A. *Chemical Analysis an advanced text and references*. McGraw-Hill book Co., Inc. 1980.
69. KOLTHOFF, I.M. et al. *Quantitative analysis*. London, The MacMillan company, 1971., 940-949.
70. MELO, S.M. *Tetrafenilboratos de lantanídeos-hexametilfosforamida como ligantes*. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 1975.
71. KELLNER, R. & NIKOLOV, G. Far in spectra of dithiocarbamate complexes correlation with structure parameters. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1183-1188, 1981.
72. NAKAMOTO, K. et al. *Chem. Phys.* 39, 423, 1963. APUD KELLNER, R. & NIKOLOV, G. Far in spectra of dithiocarbamate complexes correlations with structure parameters. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1183-1188, 1981.
73. DURGAPRASAD, G. *Can. J. Chem.*, 47, 631, 1969. APUD KELLNER, R. & NIKOLOV, G. Far ir spectra of dithiocarbamate complexes correlations with structure parameters. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1183-1188, 1981.

74. OŽIMA, T. et al. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 65, 1970. APUD KELLNER, R. & NIKOLOV, G. Far ir spectra of dithiocarbamate complexes correlations with structure parameters. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1183-1188, 1981.
75. PILIPENKO, A. T. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 14, 236-967, 1969. APUD KELLNER, R. & NIKOLOV, G. Far ir spectra of dithiocarbamate complexes correlations with structure parameters. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1183-1188, 1981.
76. GAAL, H.L.M.V. et al, ^{13}C NMR Spectra of dithiocarbamate Chemical Shifts, carbon-nitrogen stretching vibration frequencies, and bonding in the NCS_2 fragment. *Inorganic Chemistry*, 18, 11, 1979.
77. SHARMA, C.P. et al. Studies on the preparation and characterization of bis-dithiocarbamate derivatives of di-n-butyl- and di-n-hexyl Sn(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 923-930, 1981.
78. KELLNER, R. Beitrag zum problem der bandenverschiebungen in den-ir-spektren von diäthyl- und tetramethyldithiocarbamidaten. *Analitica Chimica Acta*, 63, 277-284, 1973.
79. MALISSA, H. & KELLNER, R. Une Methode zur qualitativen und quantitativen infrarotspektroskopischen analyse von metall-tetramethyldithiocarbamat-gemischen ohne vorhergehende anttreunung. *Analitica Chimica Acta*, 63, 263-275, 1973.
80. GATTOW, V.G. & HLAWATSCHKE, H. Untersuchungen über N-dicyandithiocarbamidsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 457, 125-130, 1979.

81. ARYEA, E.C. & RAMASWAMEY, B.C. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 441, 1970. APUD SHARMA, C.P. et al. Studies on the preparation and characterization of bis-dithiocarbamate derivatives of di-n-butyl and di-n-hexyl Sn(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 923-930, 1981.
82. DONAZETTIS, G. et al. *J. Organometal Chem.*, 141, 57, 1976. APUD SHARMA, G.P. et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 923-930, 1981.
83. ARAVAMUDAN, G. et al. Some metal complexes of morpholine-4-carbodithioate. *J. Chem. Soc.(A)*, 2744-2747, 1971.
84. NAKAMOTO, K. et al. Infrared spectra of metal chelate compounds. IX. A normal coordinate analysis of dithiocarbamate complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 39, 423-427, 1963.
85. AHUJA, I.S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2091, 1967. APUD DONAZETTIS, G. et al. *J. Organometal Chem.*, 141, 57, 1976.
86. VENKAPPAYYA, D. & ARAVAMUDAN, G. *Current Sci.*, 37, 12, 1968. APUD DONAZETTIS, G. et al. *J. Organometal Chem.*, 141, 57, 1976.
87. BHUSHAN, B. et al. Bis(η-cyclopentadienyl)bis(N-aryl substituted dithiocarbamate) titanium(IV) complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 159-160, 1979.
88. MARCOTRIGIANO, G. et al. Dithiocarbamate complexes of rhodium(II), iridium(III), palladium(II) and platinum(II). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48(3), 1018-1020, 1975.

89. MARCOTRIGIANO, G., PELLACANI, G.C. & PRETI, C. Piperidine-thiomorpholine-4-and N-methylpiperazim-4-carbodithioate transition metal complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 3709-3712, 1974.
90. NIKOLOV, G., JORDANOV, N. & DASKALOVA, K. Spectra and bonding of diethyldithiocarbamate complexes. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 723-725, 1970.
91. CLARK, R.J.H. Metal-halogen stretching frequencies in inorganic complexes. *Spectrochimica Acta*, 21, 955-963, 1965.
92. DYER, J.R. *Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos*. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda. 31-35, 1969.
93. NAKANISHI, K. *Infrared absorption spectroscopy*. Tokyo, Nankodo Company Limited, 233, 1962.
94. MANOUSSAKIS, G.E. & TSIPIS, C.A. Preparation and study of some arsenic and antimony trisdithiocarbamates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 743-750, 1973.
95. COLE-HAMILTON, D.J. & STEPHENSON, T.A. Metal complexes of sulphur ligands. *J.C.S. Dalton*, 2396-2405, 1976.
96. DIETRICH, M.W. & KELLER, R.E. *Anal. Chem.*, 36, 258, 1964. APUD COLE-HAMILTON, D.J. & STEPHENSON, T.A. Metal complexes of sulphur ligands. *J.C.S. Dalton*, 2396-2405, 1976.
97. MIDDLEAUGH, R.L. & DRAGO, R.S. *J. Amer. Chem.*, 85, 2575, 1963. APUD COLE-HAMILTON, D.J. & STEPHENSON, T.A. Metal complexes of sulphur ligands. *J.C.S. Dalton*, 2396-2405, 1976.
-

98. ABRAHAM, R.J. & LOFTUS, P. *Proton and carbon-13 NMR spectroscopy*. Great Britain, J.W. Arrowsmith Ltda. 1979.
99. GOTTLIEB, O.R. *Introdução à espectrometria de ressonância magnética protônica*. Rio de Janeiro, p.206, 1968.