

Combinării complexe ale Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) și Pt(IV) cu tiuram

MARIA NEGOIU¹, SONIA MIHAI^{2*}, STELIAN NEAGOE², OCTAV PÂNTEA²

¹ Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Str. Dumbrava Roșie, Nr.23, 020461, București, România

² Universitatea Petrol și Gaze din Ploiești, Facultatea Tehnologia Petrolului și Petrochimie, B-dul., București, Nr.39., 100520, Ploiești, România

Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) and Pt(IV) complexes are synthesized with thiuram. These complexes are characterized by X-ray fluorescence (XRF) analysis, molar conductance, FT-IR, Absorption spectrometry, UV-VIS spectroscopy. The low molar conductance values suggest the non-electrolytic nature of these complexes. The complexes have the molecular formula $[MLCl_2]$ for M = Palladium(II); Cobalt (II); Cadmium (II), $[RhLCl_3]$, $[PtLCl_4]$; $L = C_6H_{12}N_2S_4$.

Keywords: Palladium(II); Cobalt (II); Cadmium (II) Platinum (IV), Rhodium(III); thiuram; Infrared spectroscopy; UV-VIS spectroscopy

Interesul pentru combinațiile complexe chelate cu atomi donori de S și N în special cele provenite de la ditiocarbamați, tiocarbazide, tiosemicarbazide a fost stimulat datorită proprietăților fizico-chimice, precum și potențialului farmacologic pe care îl au [1-2].

Combinările complexe ale tiosemicarbazidelor cu diversi ioni metalici au dovedit că au activitate biologică mai mare decât liganzii liberi, și pot avea numeroase aplicații: sunt anticancerigene [3], antibacteriene [4,5], antivirale [6,7], au activitate antifungică [8], antiHIV [9] și activitate antitumorală [10-13]. Tiuramul sau disulfura tetrametil tiuram (fig.1) este foarte cunoscut în industria chimică ca inhibitor de coroziune, accelerator de vulcanizare, iar disulfura tetraetilthiuram este folosită în tratarea cancerului, dependenței de alcool și de cocaină [14,15].

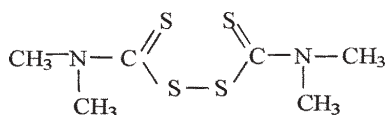


Fig. 1. Disulfură tetrametilthiuram

În această lucrare se prezintă sinteza și caracterizarea unor combinații complexe ale Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) și Pt(IV) cu tiuram.

Partea experimentală

Sinteza combinației complexe $[CoLCl_2]$

În 20 mL acetonă au fost dizolvați 2 mmoli thiuram (0,5g). Soluția obținută a fost tratată cu 2 mmoli $CoCl_2$ dizolvați în 5 mL apă. Amestecul a fost trecut cantitativ într-un balon și refluxat 2h modificând pH de la 6,5-7 la 9 cu soluție de NH_4OH . Precipitatul obținut de culoare verde a fost filtrat apoi spălat cu etanol și uscat.

Sinteza combinației complexe $[CdLCl_2]$

2 mmoli thiuram (0,5g) au fost dizolvați în 20 mL acetonă la cald. Amestecul de reacție a fost tratat cu 2 mmoli (0,366g) $CdCl_2$ dizolvați în 5 mL apă distilată. Precipitarea a avut loc aproape instantaneu. Precipitatul obținut de culoare alb-gălbui a fost filtrat spălat cu etanol și uscat.

Sinteza combinației complexe $[PdLCl_2]$

Soluția obținută prin amestecul a 2 mmoli (0,35g) $PdCl_2$ dizolvați în 5 mL HCl concentrat a fost tratată cu 2 mmoli thiuram (0,5g) dizolvați în 20 mL acetonă. Precipitarea a avut loc aproape instantaneu. Precipitatul obținut de culoare galbenă a fost filtrat spălat cu etanol și uscat.

Sinteza combinației complexe $[RhLCl_3]$

0,1g $RhCl_3$ (0,4 mmoli) au fost dizolvate în 5 mL apă distilată. Liganzul a fost adăugat în raport molar egal cu sarea, după ce a fost dizolvat în 10 mL acetonă. Amestecul a fost trecut cantitativ într-un balon și refluxat 30 min. Precipitatul de culoare orange obținut a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat.

Sinteza combinației complexe $[PtLCl_4]$

0,1g Pt (0,51 mmoli) metal au fost dizolvate în 20 mL apă regală. Soluția de H_2PtCl_6 a fost tratată cu 0,5 mmoli ligand dizolvat în 10 mL acetonă modificând pH de la 0 la 2 cu soluție de NH_4OH concentrat. Precipitatul de culoare galbenă a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat.

Determinările cantitative pentru sulf, metal (Co, Pd, Cd) și clor au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru de fluorescență de raze X de tip PW 4025. Spectrele electronice ale combinațiilor complexe sintetizate au fost înregistrate în stare solidă prin reflexie difuză (matrice de MgO), cu ajutorul unui spectrofotometru Jasco UV-VIS 550.

Spectrele IR ale liganzilor și combinațiilor complexe au fost înregistrate prin reflexie, pe fereastră de seleniură de zinc pe domeniul $4000-650\text{cm}^{-1}$ cu ajutorul unui spectrofotometru Nicolet 360.

Determinarea cantitativă a platinei s-a realizat prin absorbție atomică cu ajutorul unui aparat Varian AA 240FS.

Conductivitățile electrice molare au fost măsurate la temperatura camerei folosind soluții de concentrație $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ în DMSO, utilizând un conductometru OK-102 / 1 RADELKIS.

Rezultate și discuții

Datele analizei chimice elementale precum și valorile conductivităților molare ale combinațiilor complexe preparate sunt prezentate în tabelul 1.

* email: smihai@upg.ploiesti.ro

Tabelul 1
 REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTALE ^aI CONDUCTIVITĂȚILE MOLARE
 ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Nr. crt.	Compus	%S		%M		%Cl		Culoare	Λ_M^a ($\Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$)
		exp	calc	exp	calc	exp	calc		
1	[CoLCl ₂]	34,97	34,59	14,69	15,34	20,03	19,19	verde	1,40
2	[PdLCl ₂]	30,45	30,84	24,12	25,06	18,01	17,10	galben	4,77
3	[CdLCl ₂]	29,66	30,26	25,03	25,47	17,32	16,78	alb	8,65
4	[RhLCl ₃]	28,01	28,47	-	22,91	22,87	23,69	orange	1,20
5	[PtLCl ₄]	23,09	22,18	34,62	33,79	23,75	24,61	galben	9,33

^a c 10⁻³M în DMSO

Tabelul 2
 ATRIBUIREA TRANZIȚIILOR ELECTRONICE ALE LIGANDULUI ^aI COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Compusul	Poziția benzii (cm ⁻¹)	Atribuirea	Referință
C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	29239	$\pi - \pi^*$	[16]
	31645	$n - \pi^*$	
	34482	$n - \sigma^*(-S-S-)$	
[Co(C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄)Cl ₂]	35335	$n - \sigma^*(-S-S-)$	[16]
	30120	$\pi - \pi^*$	[17]
	27624	$n - \pi^*$	
	21053 ν_3	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$	
	15337 ν_2	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$	[20]
[Pd(C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂)Cl ₂]	35211	$n - \sigma^*(-S-S-)$	[16]
	28735	$n - \pi^*$	[18]
	26737	$\pi - \pi^*$	
	22123	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	
[Rh(C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂)Cl ₃]	22123	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$	[19]
[Pt(C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂)Cl ₄]	27400	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$	[19]
	21834	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	
	13333	$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$	
[Cd(C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂)Cl ₂]	36764	$n - \sigma^*(-S-S-)$	[16]
	31440	$\pi - \pi^*$	
	27932	$n - \pi^*$	

În urma analizei de fluorescență de raze X s-a stabilit următoarea formulă moleculară: [MLCl₂] pentru (M = Co(II), Cd(II) și Pd(II), L = thiuram); [RhLCl₃] și [PtLCl₄].

Valorile scăzute ale conductivității molare sugerează natura de neelectrolit a ale combinațiilor complexe preparate. Spectrele electronice ale combinațiilor complexe sintetizate prezintă în domeniul UV benzi de absorbție caracteristice tranzițiilor ligandului de tip $n - \sigma^*(-S-S-)$, $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ [16,17].

Banda slabă de la 22123 cm⁻¹ a fost atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow B_{1g}$. Această tranziție este caracteristică combinațiilor complexe ale Pd²⁺ cu geometrie plan pătrată aparținând grupului de simetrie D_{4h} [17].

În cazul combinației complexe [Co(C₆H₁₂N₂S₄)Cl₂] se observă două benzi de absorbție la 21053cm⁻¹ și

15337cm⁻¹ atribuite tranzițiilor $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$, indicându-se o geometrie tetraedrică a Co [18, 20].

În cazul complexului [Pt(C₆H₁₂O₄S₂)Cl₄] se observă trei benzi de absorbție o bandă foarte slabă la 13333cm⁻¹, 21834 cm⁻¹, 27400 cm⁻¹ atribuite tranzițiilor: $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$, (ν_1) $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ (ν_2), $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ (ν_3), fapt ce sugerează o geometrie octaedrică [19].

Banda de absorbție situată la 22123cm⁻¹ pentru complexul [Rh(C₆H₁₂O₄S₂)Cl₃] a fost atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ (ν_3), pledând pentru o geometrie de bipiramidă trigonală.

Spectrul electronic al combinației [Cd(C₆H₁₂O₄S₂)Cl₂], în domeniul UV prezintă benzile de absorbție caracteristice tranzițiilor intraligand, puțin deplasate batocrom față de ligandul liber. În domeniul vizibil nu se semnează benzi

Tabel ul 3
 ATRIBUIREA FRECVENȚELOR DE VIBRAȚIE ALE LIGANDULUI
^aI ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Banda de frecvență	L	[PdLCl ₂]	[CdLCl ₂]	[CoLCl ₂]	[RhLCl ₃]	[PtLCl ₄]
Banda tioamidă I $\nu_{S-C=S}$	1501fi	1545m	1503s	1510i	1510	1522
Banda tioamidă II $\nu_{C=S}$	1039s	1056fs	1024s	1043fs	1042	1056
Banda tioamidă III ν_{C-S}	847m	964m	820s	849s	850	849
ν_{C-N} $\nu_{C \cdots N}$	968i 1234fi	1025fs 1240s	941m 1235m	978m 1239m	970 1240	979 1245

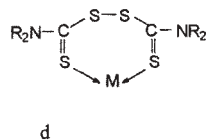
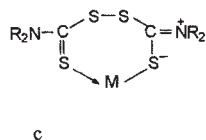
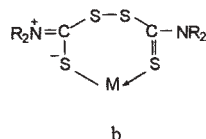
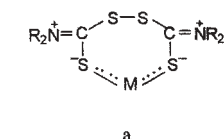


Fig. 2 a) tetrametilthiuram, b) tetraetiltiuram, c) dipiperidină tiuram, d) disulfura dimorfoline tiuram

de absorbție deoarece Cd(II) are o configurație d^{10} , pentru care teoria câmpului cristalin nu prevede tranziții electronice.

Pentru stabilirea modului de coordonare al liganzilor au fost înregistrate și studiate spectrele IR ale ligandului precum și ale combinațiilor complexe sintetizate. Principalele frecvențe de vibrație prezente în tabelul 3, împreună cu atribuirile respective. În literatura de specialitate sunt prezentate patru forme „canonice” ce contribuie la structura electronică a complexului cu thiuram (fig. 2), ceea ce explică prezența unei frecvențe de vibrație $\nu_{C \cdots N}$, numită bandă tioureidă [22].

În spectrul ligandului apar benzi intense și de intensitate medie și anume: banda tioamidă I la 1501cm^{-1} [21], banda tioamidă II la 1039cm^{-1} , banda tioamidă III la 847cm^{-1} , ν_{C-N} la 1234cm^{-1} , benzi ce sunt modificate în urma coordonării. Astfel în cazul complexului de paladiu banda tioamidă I, banda tioamidă II, banda tioamidă III sunt deplasate spre frecvențe mai mari cu 44cm^{-1} , 17cm^{-1} , 17cm^{-1} ceea ce indică implicarea grupării $C=S$ în procesul de coordonare. Banda corespunzătoare frecvenței $\nu_{C \cdots N}$, din structurile de rezonanță de la 1234cm^{-1} se deplasează uor spre frecvențe mai mari și scade considerabil în intensitate. Toate aceste modificări în spectrul IR conduc

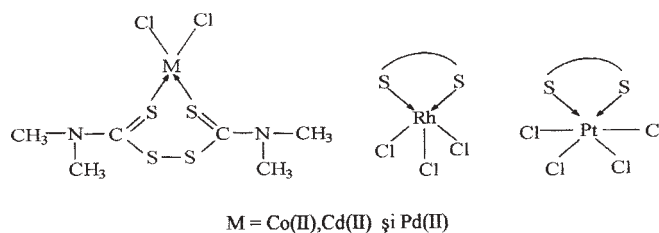


Fig. 3

către ipoteza coordonării ligandului prin intermediul atomilor de sulf.

În cazul combinațiilor complexe ale Co(II), Pt(IV), Rh(III), se observă coordonarea ligandului tot prin intermediul atomilor de sulf, benzile tioamidă I, II, III, sunt uor deplasate spre frecvențe mai mari scăzând considerabil în intensitate. Scăderi în intensitate se observă și în cazul frecvenței $\nu_{C \cdots N}$, datorită modului de coordonare și rearanjare a atomilor într-o nouă geometrie.

În spectrul combinației complexe a Cd(II) se observă deplasări către frecvențe mai mici ale benzilor tioamidă I, II, III, $\nu_{C \cdots N}$, precum și scăderea acestora în intensitate ceea ce dovedește implicarea atomilor de S în coordonare.

În urma studiilor efectuate s-au propus următoarele structuri (fig.3).

Concluzii

Au fost sintetizate și caracterizate prin tehnici moderne de analiză cinci combinații complexe ale Co(II), Cd(II), Pd(II), Rh(III) și Pt(IV) cu thiuram. Din analiza elementală, cât și din studiul celorlalte analize s-au propus următoarele formule moleculare: $[MCl_2]$ pentru M = Co(II), Cd(II), Pd(II), $[RhLCl_3]$ și $[PtLCl_4]$

Din spectrele IR ale complexelor și ale ligandului se observă că în cazul celor cinci combinații complexe coordonarea are loc prin intermediul atomilor de S tioamidici, iar ligandul funcționează ca ligand bidentat.

Din analiza spectrelor electronice s-a stabilit că în funcție de natura ionului metalic, geometriile diferă, astfel

combinația complexă a cobaltului adoptă o geometrie tetraedrică, iar combinațiile complexe ale cadmiului și paladiului prezintă geometrii plan pătrate. Combinația complexă a platinei adoptă o geometrie octaedrică, iar cea a rodiului o geometrie de bipiramidă trigonală. Studiile de conductivitate electrică molară sugerează natura de neelectrolit a tuturor celor cinci combinații complexe sintetizate.

Bibliografie

1. AKBAR, M., MIRZA, A., H., Trans. Met. Chem., **31**, 2006, p.79
2. SINGH, N.K., SRIVASTAVA, A., SODHI, A., RANJAN, P., Trans. Met. Chem. **25**, nr.2, 2000, p.133
3. WANG, M., WANG, L., YI-ZHI, L., QIN-XI-LI, Trans. Met. Chem. **26**, 2001, p. 307
4. DHUMWAD, S.D., GUDASI, K. B., GOUDAR, T.R., Ind. Jr. Chem. **33A**, 1994, p. 320
5. GULERMAN, N.N., ROLLAS, S., ERDENIZ, H., KIRAJ, M., J. Pharm. Sci., **26**, 2001, p.1
6. REDDY, K. H., REDDY, P.S., BABU, P.R., Trans. Met. Chem. **25**, 2000, p. 154
7. TARASCONI, P., CAPACCHI, S., PELOSI, G., CORNIA, M., ALBERTINI, R., BONATI, A., DALL. P.P., LUUNGHI, P., PINELLI, S., Bioorganic.Med.Chem., **8**, 2000. p. 154
8. SINGH, H., YADAV, L. D., MISHRA, B. S., J.Inorg.Nucl.Chem., **43**, 1981, p.1701
9. CHANDRA, S., SANGEETIKA, B., Spectro-chimica acta, part A, **60**, 2004, p. 147
10. CHANDRA, S., GUPTA L. K., SHARMA, K. K., J. Saudi Chem. Soc., **9**, 2005, p. 131
11. SINGH, N.K., SINGH, S. B., Ind.J.Chem., **40A**, 2001. p. 1070
12. MISHRA, V., PANDEYA, S. N., ANATHAN, S., Acta Pharm.Turc., **42**, 2000, p.139
13. JAMAL, D., QUARAISHI, M.A., J. Electrom. Soc. India, **49**, 2000, p. 56
14. KENNEDY; THOMAS PRESTON, U.S. PATENT, July 8, 2003
15. PETRAKIS, I.L., CARROLL, K.M., NICH, C., GORDON, L.T., Mc.CANCE-KATZ, E.F., FRANKFORTER, T., RONNSAVILLE, B.J., Addiction, **95**, nr. 2, 2000, p.219-228.
16. BALABAN, A., BANCUI, M., POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, 1983
17. MĂDĂLAN, M., A., MELNIC, E., KRAVTSOV, V., SIMONOV, Y., A., SCHMIDTMANN, M., MÜLLER, A., ANDRUH, M., Rev. Chim.(București), **55**, nr. 9, 2004, p. 678
18. LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed., Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1984
- [19]. MUKKANTI, K., SINGH, R.P., Transition Met. Chem., **12**, 1987, p. 299
20. UMĂLAN, L., MACAROVICI, D., NEAMȚU, M., COMAN, M., Rev. Roum. de Chim., **42**, nr.4, 1997, p. 277
21. MASSABNI, A., CORBI, P., MELNIKOV, P., ZACHARAS, M., RECHENBER, H., J. Braz. Chem. Soc., **16**, nr.4, 2005
22. CUADRADO, I., MORFIN, M., Trans. Met. Chem., **11**, 1986, p. 375
23. VICTORIANO, L.I., Bol.Soc. Chil. Quim., **45**, nr.4, 2000

Întrât în redacție: 23.04.2007

