

Síntese e modelagem molecular de complexos de Sb(III) e Bi(III) com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato

Evandro P.S. Martins¹(PG)*, Helivaldo D. S. Souza(PG), José G.P. Espinola¹(PQ), Petrônio F. de Athayde Filho (PQ) e Gerd B. Rocha¹(PQ)

*vando_paulo@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB

Palavras Chave: antimônio, bismuto, mesoiônico

Introdução

Complexos de antimônio (Sb) e bismuto (Bi) tem sido amplamente estudados devido as suas aplicações em medicina, catálise e na indústria de materiais¹.

Os compostos mesoiônicos constituem uma importante classe de betaínas heterocíclicas, com várias atividades biológicas, tais como: antimicrobiana, anticâncer, analgésica e antiinflamatória². Portanto complexos de Sb e Bi com ligantes mesoiônicos apresentam um elevado potencial de aplicações em química medicinal. Nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados os complexos $SbCl_3.L$ e $BiBr_3.L$, onde $L=2-(4\text{-clorofenil})-3\text{-metil-4}-(\text{metilfenil})-1,3\text{-tiazólio-5-tiolato}$ (M1) $2-(4\text{-clorofenil})-3\text{-metil-4}-(\text{metóxfenil})-1,3\text{-tiazólio-5-tiolato}$ (M2). O estudo teórico foi realizado a nível MP2 e DFT, com o programa Gaussian09.

Resultados e Discussão

Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, medidas de condutividade molar, análise térmica (TG) e pelo seus espectros de infravermelho e RMN ¹H. Os resultado sugerem a formação de complexos do tipo 1:1 sal/ligante.

Nos espectros de infravermelho dos complexos, as bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(C-S)$ sofrem deslocamento com relação as bandas dos ligantes livres, indicando a coordenação do metal ao enxofre do grupo tiolato.

O estudo da cinética de decomposição foi realizado para o complexo $[SbCl_3(M1)]$ a partir das curvas TGs (5,10,15 e 20 °C/min) (Tab.1).

Tabela 1. Percentuais de perda de massa (%M), intervalo de decomposição, ΔT (°C) e a energia de ativação (E_a) para o complexo $[SbCl_3(M1)]$

Etapas	ΔT (°C)	%M	Atribuições	E_a (kJ.mol ⁻¹)
1	201-276	39,5	C ₈ H ₇ NSCl ₂	110,05
2	276-406	24,9	C ₈ H ₇ Cl	99,03
3	406-878	30,4	SbCl ₃	-

Na Fig.1 temos as geometrias dos complexos de Sb obtidas da otimização das estruturas de mínimo das superfícies de energia potencial (SEP), correspondente a variação dos ângulos diedrais $\angle Cl-Sb-S-C$. As SEP foram calculadas a nível MP2 na base 6-31G para C, N, H e 6-31G(d) para O, S e Cl cc-pVTZ-PP para Sb com potencial efetivo do caroço (ECP) MWB46. As estruturas de mínimo das SEP foram otimizadas a nível B3LYP na base cc-pVTZ para C, N, H e aug-cc-pVTZ para O, S, Cl e cc-pVTZ-PP para Sb com ECP relativístico MDF28.

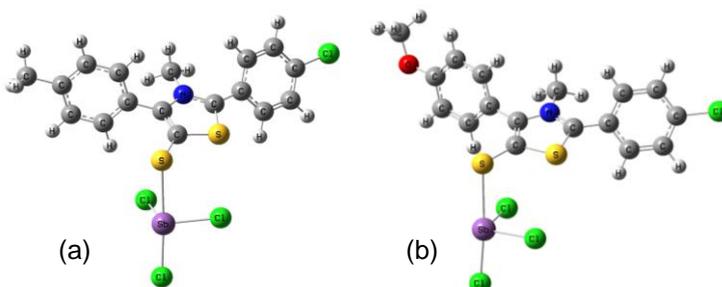


Figura 1. Geometrias otimizadas dos complexos (a) $[SbCl_3(M1)]$ e (b) $[SbCl_3(M2)]$.

Os cálculos DFT indicam uma estruturas de mínimo tetraédrica distorcida, com distância de ligação Sb-S de 2,9Å, maior que as distâncias de ligação típicas Sb-S de 2,41Å. Sugerindo a estabilização dos complexos por múltiplas ligações secundárias³ Sb--S (2,9Å), Cl--S (3,6 Å) e Cl--H (2,9 Å).

Conclusões

Compostos inéditos de Sb(III) e Bi(III) foram sintetizados e caracterizados. Os cálculos DFT para os complexos de Sb(III) indicam estruturas de mínimo tetraédrica distorcida, fortemente estabilizadas por múltiplas ligações secundárias.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, CENAPAD-SP e INCT-INAMI

¹Yang, N.; Sun, H. *Biological Chemistry of Antimony and Bismuth*; John Wiley & Sons, Ltd, **2011**.

²Potts, K.T.; *Lect. Heterocyclic.chem.* **1978**, 4, 53.

³Allen,C,A. et al. *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9,3011.