

8 - CONCLUSÃO

O facto de se verificar que a correlação entre os resultados por P.P. e R.P. não é muito boa, não nos pode levar à conclusão da não utilização futura do método R.P. no sistema aço não ligado em água. Esta pequena correlação deixa uma pista de investigações futuras neste sistema no sentido de controlar determinadas variáveis e de estudar a gama de variação doutras de forma a determinar as condições óptimas de aplicação do método ao sistema em questão.

Por outro lado, dado que o objectivo da aplicação prática deste método ao sistema em estudo é, principalmente, a monitoragem da corrosão em sistemas de aquecimento e arrefecimento e dada a possibilidade de acumulação de erros nas medidas de corrosão em sistemas deste tipo, poder-se-ão considerar os desvios verificados aceitáveis para o objectivo pretendido sem perder de vista a necessidade de estudos mais aprofundados para o sistema testado.

9 - REFERÊNCIAS

1. ROWLANDS, J.C. e MORELAND, P.J., Br. Cor. J. (1977) 12, 2.
2. CALLOW, L.M., RICHARDSON, J.A. e DAWSON, J.L., Br. Cor. J. (1976) 11, 3
3. MANSFELD, F. "Advances in Corrosion Science and Technology", Vol. 6 (1976)
4. VARELA REIS, M.F.C., Relatório de Estágio Científico, LNETI (1980)
5. ROWLANDS, J.C. e BENTLEY, M.N., Br. Cor. J. (1972) 7, 1.

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DA DESPROTONAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ag(I), Cu(II) e Cd(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)-2-ALQUILIMIDAZOLAS: MODELOS INTERPRETATIVOS

M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A.S.C. Machado

C.I.Q. (U.P.), Departamento de Química, Faculdade de Ciências
4000 PORTO

No decurso de trabalho realizado para determinação, por potenciometria, das constantes de estabilidade dos complexos formados, em solução, entre 1-(2-carbamoiletíl)-2-alquilimidazolas ($H_2N-C(=O)-CH_2-CH_2-N-CR=N-CH=CH$, $R=H$, CIm; $R=CH_3$, CMIm e $R=C_2H_5$, CEIm) e Ag(I), Cu(II) e Cd(II), detectou-se a ocorrência de complexos 1:1 e 1:2 monodesprotonados relativamente aos ligandos na forma neutra (LH). Em espécies tão complexas como estas, é controverso definir qual o átomo ou o grupo de átomos que sofre desprotonação, por os dados potenciométricos serem insuficientes para o fazer. Uma possibilidade é a desprotonação ocorrer nos ligandos orgânicos: em comunicação anterior (1) sobre os sistemas de catião prata(I) avançou-se a hipótese de a desprotonação ocorrer no grupo amida; na imidazola, que foi estudada em paralelo com os ligandos anteriores, a desprotonação foi atribuída ao grupo pirrólico, $>N(1)-H$ (2). Uma outra possibilidade alternativa é a desprotonação ter lugar numa molécula de água da esfera de coordenação, com formação de hidroxocomplexos mistos. Nesta comunicação, analisam

-se os resultados experimentais obtidos, sucessivamente sob estes dois pontos de vista, com o objectivo de tentar tirar conclusões sobre o suporte experimental para cada um deles.

Desprotonação nos ligandos orgânicos. Na tabela apresentam-se os valores obtidos experimentalmente (logarítmicos) para as constantes de formação dos complexos 1:1 e 1:2 desprotonados ($\beta_{ML,M}^{M,LH}$ e $\beta_{ML_2H,H}^{M,LH}$) a par dos correspondentes complexos com ligando na forma neutra ($\beta_{MLH}^{M,LH}$ e $\beta_{ML_2H_2}^{M,LH}$), para os sistemas acima referidos (bem como outros com ligandos derivados da imidazola mais simples, cuja inclusão no estudo foi feita para comparação dos resultados, ver adiante). Os valores apresentados permitem calcular as constantes de acidez dos complexos com ligandos neutros, $K_a(MLH^{n+})$ e $K_a(ML_2H_2^{n+})$, incluídos na tabela (por exemplo, $K_a(MLH^{n+}) = \beta_{ML,H}^{M,LH} / \beta_{MLH}^{M,LH}$).

Na tabela incluem-se, também, os resultados experimentais obtidos por Sjöberg e colaboradores (3,5,7) para os complexos de catiões prata(I), cobre(II) e cádmio(II) com imidazola, para comparação com os do presente estudo. De referir que os citados autores não obtiveram as constantes de desprotonação de complexos 1:2; e, ainda, que, como estes autores não consideraram o carácter anfiprótico da imidazola (e se desconhece, portanto, o respectivo valor de $pK_a(LH)$ nas condições experimentais usadas), é impossível estender a comparação a resultados para os K_a 's de complexos calculados a partir dos deles.

Os valores obtidos para $K_a(MLH^{n+})$ e $K_a(ML_2H_2^{n+})$ mostram que a coordenação de um catião metálico provoca um acréscimo significativo no carácter ácido do ligando, já que se

observa um abaixamento de pK_a relativamente aos valores de $K_a(LH)$. E que, em todos os sistemas, independentemente da natureza do ligando e do catião metálico, o complexo 1:1 é um ácido mais forte que o complexo 1:2.

Para um mesmo ligando, o abaixamento de pK_a depende do catião metálico coordenado e é significativamente menor no caso de catião cádmio(II) do que nos casos dos catiões prata(I) e cobre(II). Este comportamento, que poderá estar relacionado com a baixa estabilidade dos complexos binários de catião cádmio(II) com ligandos heteroaromáticos(8), explica a quase total ausência de literatura sobre desprotonação de complexos deste catião com ligandos com o anel imidazólico.

Nos complexos de Im e CIm com catiões prata(I) e cobre(II) observam-se comportamentos semelhantes: ocorrem abaixamentos de pK_a bastante elevados, da ordem de 5-6 unidades, nos complexos 1:1, e de 4-5 unidades, nos complexos 1:2. Estes resultados são da ordem de grandeza dos descritos na literatura(8) para sistemas envolvendo outros ligandos com o anel imidazólico. Para os restantes ligandos, não se dispõe de resultados para os complexos com os catiões cobre(II) e cádmio(II), o que impede uma análise comparativa.

Nos complexos 1:1 independentemente do catião metálico coordenado (prata(I), cobre(II) ou cádmio(II)), o abaixamento de pK_a é menor para os complexos com CIm do que nos com Im. Nos complexos 1:2, a situação é análoga. No entanto, uma análise detalhada do efeito da presença de substituintes no anel imidazólico no carácter ácido dos complexos, apenas

pode ser feita para os complexos de catião prata(I), devido a não se dispor de dados suficientes nos restantes casos. Verifica-se que o abaixamento de pK_a é da mesma ordem de grandeza para os sistemas envolvendo todas as 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas (embora decrescendo ligeiramente com a complexidade do ligando). Esta observação sugere que a desprotonação ocorreria, em todos os casos, no grupo carbamoilo dos respectivos derivados da imidazola. Para o sistema envolvendo 1-metilimidazola (1-MIm) o abaixamento de pK_a é, porém, apenas ligeiramente inferior ao observado nos sistemas anteriores, o que lança a dúvida sobre a conclusão anterior.

Formação de hidroxocomplexos. A possibilidade do grupo amida ser o único responsável pelo carácter ácido dos complexos das 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas estudados foi posta em causa pelos resultados obtidos numa extensão do trabalho a sistemas que incluem ligandos simples, derivados da imidazola, com o hidrogénio do azoto pirrólico, $>N(1)-H$, substituído por um grupo metilo, nomeadamente 1-MIm e 1,2-DMIm(1,2-dimetilimidazola). Na realidade, os sistemas com os dois tipos de ligandos apresentaram comportamentos semelhantes: nos sistemas envolvendo estes últimos ligandos foram, também, detectadas espécies desprotonadas (tabela). É de considerar, portanto, a hipótese alternativa de a desprotonação ter lugar numa molécula de água da esfera de coordenação, com formação de hidroxocomplexo misto, a que corresponde a constante de formação $\beta_{M(OH)LH}^{M,LH}$ ($=\beta_{ML,H}^{M,LH}$) ou $\beta_{M(OH)LH}^{M,OH,LH}$ ($=\beta_{ML,H}^{M,LH}/K_{ag}$).

Com o fim de procurar suporte experimental para esta hipótese, calcularam-se os valores do parâmetro $\Delta \log K_{rs}$ que mede a estabilidade dos complexos ternários, $M_p(OH)_r L_s H_s$, relativamente aos binários (9,10) através da expressão

$$\Delta \log K_{rs} = \log \beta_{M(OH)_r L_s H_s}^{M,OH,LH} = (\log \beta_{M(OH)_r}^{M,OH} + \log \beta_{ML_s H_s}^{M,LH}).$$

Os valores experimentais das constantes de estabilidade dos complexos e os respectivos valores calculados deste parâmetro são apresentados na tabela. No caso dos sistemas constituídos pelos catiões cobre(II) e cádmio(II) com os ligandos mais básicos (CMIm e CEIm), a formação de espécies insolúveis a $pH > 7$ impediu a obtenção de valores de constantes de estabilidade para os complexos desprotonados.

Os resultados mostram que para os complexos de catião prata(I) os valores de $\Delta \log K_{11}$ são da mesma ordem de grandeza para todos os sistemas estudados, o que sugere que todos os complexos 1:1 desprotonados têm o mesmo tipo de estrutura; o mesmo se passa relativamente a $\Delta \log K_{12}$ e complexos 1:2 desprotonados. Para os complexos dos outros catiões, não obstante os dados experimentais serem mais limitados, podem-se tirar conclusões análogas (embora apenas para os complexos 1:1 desprotonados). As grandezas de $\Delta \log K_{11}$ e $\Delta \log K_{12}$ para os complexos de catião prata(I) são particularmente elevadas, indicando existir uma forte tendência para a formação de hidroxocomplexos mistos.

Os resultados incluídos na tabela evidenciam, ainda, que a presença de substituintes alquílicos nas posições 1 e,

ou, 2 do anel imidazólico reduz a estabilidade dos complexos ternários de catião prata(I) detectados. Este comportamento deve estar relacionado com a capacidade aceitadora π do ligando heteroaromático, que é um dos factores que os estudos de Sigel(11-13) provaram que influencia a estabilidade dos complexos mistos.

Embora não se disponha de resultados experimentais em número suficiente para o comprovar, é de esperar que, no caso dos sistemas envolvendo catiões cobre(II) e cádmio(II), o comportamento seja o mesmo: na realidade, para estes casos, só foi possível determinar as constantes de formação de hidroxocomplexos ternários nos sistemas envolvendo o ligando CIm (mas não nos sistemas envolvendo CMIm e CEIm). De referir que, contrariamente ao que sucede com os substituintes alquílicos, a presença do substituinte 2-carbamóiletilo no N(1) do anel imidazólico favorece a formação de complexos ternários, particularmente nos casos que incluem os catiões cobre(II) e cádmio(II).

Finalmente, note-se que, apesar da concordância obtida nos valores de $\Delta \log K_{rs}$ para os complexos dos diferentes ligandos com o mesmo catião, este facto não é suficiente para garantir que a desprotonação tenha lugar numa molécula de água coordenada.

Discussão e conclusões. Embora exista evidência experimental variada da ocorrência de desprotonação em complexos de catiões metálicos com ligandos do tipo dos estudados, isto é, que incluem o anel imidazólico e, ou, o grupo amida (8), os valores publicados para as respectivas constantes de

equilíbrio de desprotonação são em número restrito, não são para os catiões incluídos no presente estudo como também para a generalidade dos catiões metálicos(8,14). Esta situação dificulta qualquer análise comparativa mais global dos resultados.

Como conclusão final, é de referir que, em geral, os processos potenciométricos não fornecem dados suficientes para decidir qual o ligando (ou grupo de átomos de um ligando) em que ocorre desprotonação, quando há várias possibilidades alternativas. Na realidade, o processo potenciométrico só permite obter constantes de equilíbrio macroscópicas; a desprotonação, porém, é, em geral, um fenómeno complexo, que envolve diversas constantes microscópicas. No caso presentemente estudado, por exemplo, para um dado aquacomplexo, pode ocorrer desprotonação de uma molécula de água ou desprotonação do grupo amida, no caso das 1-(2-carbamóiletil)-2-alquilimidazolas (ou do grupo pirrólico, no caso da imidazola), ou, ainda, conforme já tem sido referido na literatura(8,15), desprotonação de grupos C-H do anel imidazólico, especialmente C(2)-H, nos ligandos com anel imidazólico. O esclarecimento deste ponto requer a utilização de outras técnicas experimentais, que permitam a identificação das microespécies existentes.

O facto de nem sempre se tomar consciência da complexidade da situação explica que, por exemplo, no caso dos complexos com imidazola, a literatura contenha interpretações dos dois tipos aqui considerados: certos autores preferem considerar a desprotonação do ligando orgânico(7,16), outros a for-

TABELA
Constantes de estabilidade (logaritmos), a 25°C e I = 0,1M(KNO₃), e parâmetros Δlog K_{rs}^a e Δlog K_a^b

Sistema c	$\beta_{MLH}^{M,LH}$	$\beta_{ML_2H_2}^{M,LH}$	$\beta_{ML_2H_2}^{M,LH}$	$\beta_{ML_2H_2}^{M,LH}$	$\beta_{MOH}^{M,OH}$	$\beta_{M(OH)LH}^{M,OH,LH}$	$\beta_{M(OH)LH}^{M,OH,LH}$	$\beta_{M(OH)L_2H_2}^{M,OH,LH}$	$\frac{\Delta \log K_{rs}}{rs=11}$	$\frac{\Delta \log K_{rs}}{12}$	K _a (LH)	K _a (MLR ⁿ⁺)	K _a (ML ₂ H ₂) ⁿ⁺	$\frac{\Delta \log K_a(\dots)}{MLH^{n+}}$
Im-Ag(I)	3,06	6,97	-2,90	-1,13	1,85 ^e	10,95	12,72	6,04	3,90	-12,59	-5,96	-8,11	-6,63	
Ag(I) f	3,34	7,55	-----	-----	3,12	9,44	-----	2,98	-----	-----	-8,11	-----	-----	
Cd(II)	2,52	4,97	-6,05	-----	6,08 ^g	7,8	-----	-0,8	-----	-12,59	-8,6	-----	3,9	
Cd(II) h	3,09	5,50	-----	-----	4,02	7,63	-----	0,52	-----	-----	-9,68	-----	-----	
Cu(II)	4,12	8,33	-2,65	+0,65	6,66 ⁱ	11,20	14,5	0,42	-0,5	-12,59	-6,81	-7,3	5,78	
Cu(II) j	4,64	8,60	-----	-----	6,22	11,72	-----	0,86	-----	-----	-7,18	-----	-----	
CIIm-Ag(I)	3,06	6,60	-3,16	-1,53	1,85 ^e	10,69	12,32	5,78	3,97	-11,66	-6,22	-8,13	5,43	
Cd(II)	2,63	4,66	-5,76	-4,14	6,08 ^g	8,09	9,71	0,63	-1,03	-11,66	-8,67	-8,80	2,99	
Cu(II)	4,01	7,95	-2,00	+0,51	6,66 ⁱ	11,85	14,36	1,18	-0,25	-11,66	-6,01	-7,45	5,65	
CEIm-Ag(II)	3,16	7,00	-3,62	-1,80	1,85 ^e	10,23	12,05	5,22	3,21	-12,13	-6,78	-8,80	5,34	
1-MIm-Ag(I) k	3,04	6,59	-3,83	-2,41	"	10,02	11,44	5,13	3,00	-12,21	-6,88	-9,01	5,33	
1,2-DMIm-Ag(I) k	3,26	6,74	-3,75	-1,69	"	10,10	12,16	4,99	3,54	-12,14	-7,01	-8,43	5,13	
1,2-DMIm-Ag(II) k	-----	7,09	-3,98	-2,28	"	9,87	11,57	-----	2,63	-12,54	-----	-9,37	-----	

Observações à tabela

- a)- Ver significado no texto.
- b)- $\Delta \log K_a (ML_xH_x^{n+}) = \log K_a (LH) - \log K_a (ML_xH_x^{n+})$, x = 1 ou 2.
- c)- Abreviaturas:
 - Im - Imidazola
 - CRIm - 1(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazola
 - R - Alquil = H CIIm
 - CH₃ CMIm
 - C₂H₅ CEIm
 - 1-MIm - 1-Metilimidazola
 - 1,2-DMIm - 1,2-Dimetilimidazola.
- d)- $\beta_{M(OH)_r L_s H_s}^{M,OH,LH} = \log \beta_{ML_s H_{s-r} H_r}^{M,LH} - r \log K_{ag}$
- e)- Ref. (2) (a força iônica foi corrigida para 0,1 M).
- f)- Ref. (3).
- g)- Ref. (4).
- h)- Ref. (5).
- i)- Ref. (6).
- j)- Ref. (7).
- k)- Resultados preliminares.

mação de hidroxocomplexos ternários(17,18), mas cada uma das interpretações exclue a outra.

Bibliografia

- 1 - Vasconcelos e Machado, Comunicação PC130, 4º Encontro Nacional de Química, Lisboa, 1981.
- 2 - Sillén e Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes", Special Publication nº 17, The Chemical Society, Londres, 1964.
- 3 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem.Scand., A, 33, 531(1979).
- 4 - Sillén, Martell, Ed., "Stability constants of metal-ion complexes, Supplement nº1", Special Publication nº 25, The Chemical Society, Londres, 1971.
- 5 - Granberg e Sjöberg, Acta Chem.Scand., A, 35, 193(1981).
- 6 - Achenza, Ann.Chim.(Italy), 54, 240(1964).
- 7 - Sjöberg, Acta Chem.Scand., A, 31, 729(1977)
- 8 - Sundberg e Martin, Chem.Rev., 74, 471(1974) e referências aí contidas.
- 9 - Sigel, Chimica, 21, 489(1967).
- 10 - Sigel e McCormick, Accounts Chem.Res., 3, 201(1970).
- 11 - Martin, Petit-Ramel e Scharff, "Mixed-ligand metal ion complexes of amino acids and peptides", em "Metal ion in biological systems", Sigel, Ed., vol.2, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 1973, pág.1 e referências aí contidas.
- 12 - Sigel, Angew.Chem.Internat.Edit., 14, 394(1975).
- 13 - Sigel, "Structural aspects of mixed-ligand complex formation in solution" em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed., vol.2, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 1973, pág.64, e referências aí contidas.

- 14 - Osterberg, "Metal ion-protein interactions in solutions", em "Metal ions in biological systems", Sigel, Ed., vol. 3, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 1974, pág.46 e referências aí contidas.
- 15 - Vaughan, Mughrabi e Wu, J. Org. Chem., 35, 1141(1970).
- 16 - Kayaki e Berthon, J. Electroanal. Chem., 104, 337(1979).
- 17 - Bauman e Wang, Inorg.Chem., 3, 368(1964).
- 18 - Morris e Martins, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1543(1970).