

Síntese e caracterização por IV, UV-Vis e ESI-(+)-MS de um novo complexo mononuclear de Ni(II) obtido com o ligante H₂BPCINOL

Luciana Fim ^{*(IC)}¹, Christiane Fernandes (PQ)¹, Adolfo Horn Jr. (PQ)¹, Livia S. Eberlin (IC)², Rodrigo R. Catharino (PQ)², Marcos N. Eberlin (PQ)², Mario Benassi Neto (PG)² *Ifim@uenf.br*

1- LCQUI- UENF- Campos dos Goytacazes/RJ 2- Laboratório Thomson - IQ- UNICAMP- Campinas/SP

Palavras Chave: complexo de Ni(II), hidrolase, ESI-(+)-MS

Introdução

Na busca por modelos sintéticos para metalo-hidrolases, vários complexos de metais de transição (Fe, Cu, Ni) contendo o ligante H₂BPCINOL (N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-metilpiridil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina) têm sido sintetizados ^{1,2}. Nestes complexos, o modo de coordenação do ligante H₂BPCINOL apresenta dependência com a acidez de Lewis do centro metálico. Verificamos que quando o ligante H₂BPCINOL reage com sais de Ni²⁺ na presença de íons acetato, ocorre a formação de complexos binucleares de níquel contendo duas pontes fenolato e uma ponte acetato. ² Neste trabalho apresentamos os resultados iniciais referente a complexação do Ni²⁺ com o ligante H₂BPCINOL na ausência de íons acetato.

Resultados e Discussão

O complexo **(1)** foi obtido como ilustrado na Figura 1. Rend: 70%. CHN, Calc. para C₁₆H₁₈Cl₂N₂NiO₆ (Enc): C = 41,42 (41,56), H = 3,91 (4,18), N = 6,04(6,13).

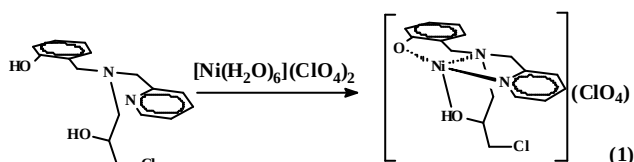


Figura 1. Rota de síntese para o complexo **(1)**.

O espectro de IV para o complexo **(1)** apresenta bandas em 1093 cm⁻¹ (ClO₄⁻) e em 1608, 1456, 1446 e 764 cm⁻¹, atribuídas ao ligante H₂BPCINOL. Resultados de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis indica a presença de bandas em 572 (ε = 5,05 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹), 757 (ε = 1,59 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) e 920 nm (ε = 4,98 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹), as quais são atribuídas a transições d-d. Medidas de condutividade em acetonitrila sugerem a obtenção de um eletrólito (1:1) (Ω = 170 μS/cm). Dados de ESI-(+)-MS para o complexo **(1)** confirmam a presença do cátion mononuclear [Ni(HBPCINOL)]⁺ de m/z 363, o qual sofre fragmentação, resultando no ligante H₂BPCINOL (m/z 307). O sinal de m/z 669 pode ser explicado pelo rearranjo das espécies de m/z 363 e 307,

originando a espécie contendo um íon Ni²⁺ e duas moléculas do ligante H₂BPCINOL. Esta espécie é formada na fase vapor pelo processo de ESI-(+) e sua m/z foi determinada pelo espectrômetro de massas Q-Tof. Estudos de MS/MS para o íon de m/z 669 indicam que este se fragmenta originando o complexo mononuclear de m/z 363 e o ligante H₂BPCINOL de m/z 307.

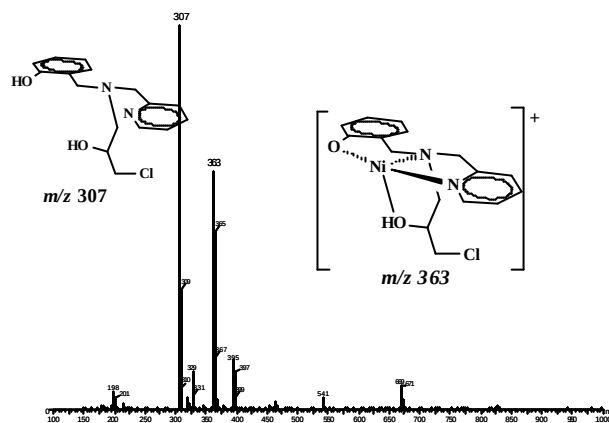


Figura 2. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo **(1)**, obtido em água/metanol (50:50).

A formação de um ambiente de coordenação insaturado em torno do íon Ni²⁺ pode permitir a coordenação de íons hidroxila em condições adequadas de pH, característica considerada essencial para que o composto possa apresentar atividade de hidrolase.

Conclusões

Este trabalho confirma que o ligante H₂BPCINOL também é adequado à obtenção de compostos mononucleares de níquel e que a formação de compostos binucleares é governada pela adição do grupo acetato.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, UENF, PRONEX, FAPESP.

¹ Horn Jr, A.; Vencato, I.; Bortoluzzi, A.J.; Hörner, R.; Silva, R. A. N.; Szpoganicz, B.; Drago, V.; Terenzi, H.; Oliveira, M. C. B.; Werner, R.; Haase, W. e Neves, A. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 339

² Horn Jr, A.; Fim, L.; Bortoluzzi, A . J.; Szpoganicz, B.; Silva, M. S.; Novak, M.; Benassi Neto, M.; Eberlin, L. S.; Catharino, R. R.; Eberlin, M. N. e Fernandes, C. Artigo submetido ao J. Mol. Struct, 12/2005.