

Preparação e Caracterização de Compostos de Níquel Coordenado a Pseudohaletos (SCN⁻ e NCO⁻) e 4,4'-bipiridina.

Adriana Pereira Duarte*(PG), Maristela Elias Zucarelli (IC), Vânia Martins Nogueira(PQ) e Antônio Eduardo Mauro (PQ).

e-mail: duarte28@posgrad.iq.unesp.br

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Araraquara

Palavras Chave: Níquel, pseudohaletos, 4,4'-bipiridina

Introdução

A investigação de compostos de níquel (II), tendo como ligantes pseudohaletos e diaminas em geral, tem aumentado muito devido as suas habilidades coordenantes, suas propriedades e aplicações, decorrentes da natureza dos ligantes e do centro metálico. Os pseudohaletos apresentam vários modos de coordenação aos centros metálicos, que reflete principalmente nas propriedades magnéticas e aplicabilidade do sistema. Ânions pseudohaletos são excelentes ligantes para obter sistemas discretos uni, bi e tri-dimensionais¹. A estrutura do ligante 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy) permite que este se coordene ao níquel de modo monodentado através de um nitrogênio piridínico, ou em ponte, através dos dois nitrogênios piridínicos. Neste sentido, muitos esforços têm sido feitos para a síntese de novos polímeros de coordenação com dimensionalidade elevada. O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar compostos de níquel (II) coordenado a ligantes pseudohaletos (NCS⁻ e NCO⁻) e a diamina 4,4'-bipy. A caracterização dos compostos foi feita através da espectroscopia de absorção no IV e análise do teor de C, N, e H.

Resultados e Discussão

Os compostos foram preparados através de reações entre Ni (NO₃)₂.6H₂O, 4,4'-bipy e sais dos pseudohaletos (KNCS e KNCO), em meio aquoso, razão molar (metal : pseudohaletos : 4,4'-bipy) de 1:2:1, a temperatura ambiente e sob agitação. Na reação com o NCS⁻ precipitou um sólido azul (composto I), e a reação com o NCO⁻, levou a formação de um sólido verde (composto II). Os compostos I e II apresentam ponto de fusão maior que 300°C, são insolúveis em água, etanol, benzeno, clorofórmio, acetonitrila, e parcialmente solúvel em dimetilsulfóxido. Os espectros IV, em pastilha de KBr, de I e II exibiram as bandas típicas da 4,4'-bipy (3059 cm⁻¹; 1601 cm⁻¹; 1411 cm⁻¹; 815 cm⁻¹). O espectro IV do I exibiu banda em 2108 cm⁻¹, atribuída ao estiramento νCN, indicando a presença do grupo tiocianato coordenado de modo terminal ao níquel. O espectro do II as bandas em 2212 cm⁻¹ e 2113 cm⁻¹ foram atribuídas ao νCN, indicando dois modos de coordenação do ligante cianato

neste composto, em ponte entre dois centros metálicos e coordenado de modo terminal, respectivamente. Na tabela 1 são apresentados os resultados das determinações do teor de C, N, e H que associados com as informações da espectroscopia no IV permitiram propor as fórmulas mínimas para os compostos: (I) [Ni(4,4'-bipy)(NCS)₂]_n e (II) [Ni(4,4'-bipy)(NCO)₂]_n.

Tabela 1 – Teor de C, N, e H nos compostos.

Composto	%C	%N	%H
	calc./ enc.	calc./ enc.	calc./ enc.
I	46,5/ 50,1	16,9/ 16,1	2,4/ 3,8
II	48,3/ 48,1	18,7/ 18,7	2,4/ 2,9

O sistema análogo [Ni(4,4'-bipy)(N₃)₂]_n teve sua estrutura determinada por difração de raios X, evidenciando a diamina e a azida atuando em ponte entre átomos de níquel, constituindo uma rede bidimensional².

Conclusões

A estrutura e a habilidade coordenante da 4,4'-bipiridina e dos pseudohaletos foram constatadas nos dois compostos investigados. O cianato apresentou-se com dois modos de coordenação enquanto o tiocianato apenas um. As características dos sólidos obtidos podem ser indicativas de estrutura polimérica, e por similaridade com o composto de azida, prepõe-se que os compostos obtidos tenham dimensionalidade elevada.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FAPESP pelo auxílio financeiro.

¹ Martin, S.; Barandika, M. G.; Lezama, L.; e Pizarro, J. L. *Inorg. Chem* 40, 2001, 4109-4115

² Han, S.; Manson, J. L.; Kim, J.; e Miller, J. S. *Inorg. Chem* 39, 2000, 4182-4185.