

Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico de Novas Espécies Pirazólicas de Ni(II)

Pedro M. Takahashi (PG)^{1*}, Jivaldo R. Matos (PQ)², Adelino V. G. Netto (PQ)¹, Antonio E. Mauro (PQ)¹, Regina C. G. Frem (PQ)¹

*pedrtaka@iq.unesp.br

¹Depto. de Química e Inorgânica – IQ – UNESP, Prof. Francisco Degni, s/n, CEP 14800-900, Araraquara – SP

²Depto. de Química Fundamental – IQ – USP, Prof. Lineu Prestes, 748, CEP 05508-900, São Paulo – SP

Palavras Chave: níquel, pirazóis, IV, UV-Vis, TG.

Introdução

Complexos pirazólicos de Ni(II) têm recebido grande atenção da comunidade científica pela potencial aplicação como catalisadores na polimerização do etileno¹. Dando continuidade ao trabalho de nosso grupo envolvendo complexos²⁻³ de Ni(II) e Pd(II), será descrito nesta comunicação a síntese, caracterização e investigação do comportamento térmico dos compostos [Ni(NCS)₂(HldmPz)₄] (**1**) e [Ni(μ-1,1-N₃)(μ-1,3-N₃)(HldmPz)₂]_n (**2**) {HldmPz = 3,5-dimetil-4-iodopirazol}.

Resultados e Discussão

Os compostos **1** e **2** foram sintetizados a partir da interação entre NiCl₂·6H₂O e o respectivo pseudo-haleto {NaSCN (**1**) e NaN₃ (**2**)}, em água, seguido pela adição do ligante HldmPz nas razões molares de 1:2:4, respectivamente. A partir da evaporação de suas soluções nota-se a formação de cristais azuis (**1**) e verdes (**2**). Os dados de análise elementar concordam com as formulas propostas: obt. (calc.) para **1**, %C = 25,49 (24,86); %H = 2,25 (2,66); %N = 12,97 (13,18) e para **2**, %C = 20,30 (20,47); %H = 2,55 (2,40); %N = 23,75 (23,87).

A Tabela 1 apresenta os dados de espectroscopia no IV para os compostos **1-2**.

Tabela 1. Dados de espectroscopia no IV (cm⁻¹) e atribuições para os compostos **1** e **2**

Compost o	?NH	? _{as} X*	?anel	γCH
1	3431, 3294	2094	1554	790, 761, 684
2	3296	2113, 2077	1560	759, 721, 667

*X = SCN⁻ (**1**), NNN⁻ (**2**)

A coordenação do HldmPz no modo neutro monodentado foi diagnosticada pelas bandas em

3431-3294 (?_{NH}), 1560-1554 (?_{anel}), e 790-667 (?_{CH}) cm⁻¹ nos espectros no IV de ambos os compostos. No composto **1**, a coordenação N-terminal do grupo tiocianato foi evidenciada pela presença da banda ?_{as}SCN em 2094 cm⁻¹. No complexo **2**, a coordenação do grupo azida foi diagnosticada pela presença de duas bandas ?_{as}NNN em 2113 e 2077 cm⁻¹, indicativas da coordenação em ponte do tipo *end-to-end* e *end-on*.

O espectro eletrônico na região do UV-Vis do composto **1** apresenta bandas em 393, 662-728 e 1025 nm, atribuídas às transições de campo ligante ³A_{2g} → ³T_{1g} (P), ³A_{2g} → ³T_{1g} (F) e ³A_{2g} → ³T_{2g} (F), respectivamente, características de sistemas de Ni(II) aproximadamente octaédricos⁴. O composto **2** é insolúvel nos solventes comumente utilizados.

A curva termogravimétrica obtida para o complexo **1** mostrou três etapas de decomposição, sendo observado a perda de todos ligantes pirazólicos e grupos tiocianatos, com a formação de óxido de níquel (NiO) como resíduo final. A curva termogravimétrica do composto **2** está sendo obtidas.

Conclusões

Neste trabalho foram obtidos dois novos complexos de níquel (II) contendo o ligante 3,5-dimetil-4-iodopirazol. A partir dos dados espectroscópicos, análise elementar e da análise termogravimétrica, pode-se concluir que ambos os complexos encontram-se em um ambiente aproximadamente octaédrico. No caso do composto **2**, sugere-se a formação de uma espécie polimérica na qual os centros de Ni(II) são conectados por pontes de azida μ-1,1 e μ-1,3.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Nelana, S. M.; Darkwa, J.; Guzei, I. A.; Mapolie, S. F. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1835.

² Takahashi, P. M.; Melo, L. P.; Frem, R. C. G.; Netto, A.V. G.; Mauro, A. E.; Santos, R. H. A.; Ferreira, J. G. *J. Mol. Struc.* **2006**, 783, 161.

³ Netto, A. V. G.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E. *Polyhedron*. **2005**, 24, 1086.

⁴ Lever, A. B. P. *Inorg.. Eletr. Spect.*. **1965**, 804.