

Síntese e caracterização de novos complexos de níquel(II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas

Celice Novais¹ (IC), Silvana Guilardi^{1*} (PQ), Javier Ellena² (PQ), Iterlandes Machado Júnior³ (IC), Marcelo R. L. Oliveira³ (PQ), Jorge Amim Júnior³ (IC), Vito Modesto de Bellis⁴ (PQ)

¹IQ, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, CEP 38408-100, Brasil. *e-mail: silvana@ufu.br.

²IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, CEP 13560-970, Brasil.

³DQ, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, CEP 36571-000, Brasil.

⁴DQ, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, CEP 31270-901, Brasil.

Palavras Chave: ditiocarbimatos, complexos de níquel, difração de raios X

Introdução

O interesse na síntese e caracterização de complexos de ditiocarbimato é devido às suas similaridades com compostos de ditiocarbamato, os quais possuem amplas e variadas aplicações. Entretanto, pouco se sabe sobre a atividade biológica de complexos de ditiocarbimato derivados de sulfonamidas. Neste contexto, efetuou-se a síntese e caracterização de dois complexos de níquel (II) com trifenilfosfina (PPh₃) e ligantes N-R-sulfonilditiocarbimatos, derivados das sulfonamidas: 2,5-Cl₂C₆H₃SO₂NH₂ e 4-IC₆H₄SO₂NH₂.

Resultados e Discussão

Os sais de potássio dos ligantes foram sintetizados segundo procedimentos análogos aos descritos na literatura¹. Os complexos foram obtidos em uma mistura de água e EtOH 1:1 (80 mL), através da reação entre PPh₃ (1,26 mmol), NiCl₂.6H₂O (0,63mmol) e sais de potássio dihidratados dos respectivos ligantes (0,63 mmol), em temperatura ambiente². O produto obtido foi filtrado, lavado com etanol e água, purificado por recristalização com CH₂Cl₂/ EtOH.

Os complexos **1** [Ni(PPh₃)₂(2,5-Cl₂C₆H₃SO₂N=CS₂)] e **2** [Ni(PPh₃)₂(4-IC₆H₄SO₂N=CS₂)], foram obtidos com rendimento de 86% e 80%, respectivamente. Para **1**: P.f.(°C): 175,0-176,5; IV (cm⁻¹): 1449 (νCN); 1313 (ν_{ass}SO₂); 1153 (ν_{sym}SO₂); 939 (νCS₂); 371 (νNiS). Para **2**: P.f.(C°): 174,0-175,0; IV (cm⁻¹): 1451 (νCN); 1315 (ν_{ass}SO₂); 1151 (ν_{sym}SO₂); 933 (νCS₂); 384 (νNiS). Os espectros vibracionais apresentam as bandas correspondentes às vibrações da trifenilfosfina.

A caracterização estrutural, por difração de raios X, evidenciou que os complexos **1** e **2** cristalizam no sistema ortorrômbico, grupo espacial Pcab e Pbc_a, respectivamente. Nos dois complexos o cátion níquel está coordenado por dois ligantes PPh₃ e quelado por dois átomos de enxofre do ânion N-R-sulfonilditiocarbimato, numa geometria quadrado planar distorcida. O ângulo P1-Ni-P2 é maior que 90° devido ao efeito estérico dos ligantes volumosos PPh₃

e o ângulo S-Ni-S é significativamente menor que 90° devido a quelação bidentada assimétrica do ligante RSO₂NCS₂. Como observado para complexos correlatos³, os comprimentos de ligação Ni-S1 são menores que N-S2 devido ao efeito estérico do anel fenil do grupo RSO₂ sobre o átomo S1, que estão em posição *cis* com relação à ligação C1-N. Nos complexos em estudo, a orientação espacial dos anéis fenil dos ligantes PPh₃ é diferente.

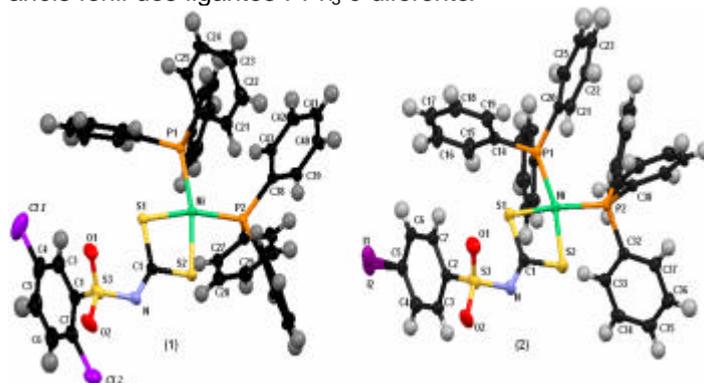


Figura 1. Representação Mercury dos complexos em estudo.

No complexo **1**, o empacotamento cristalino é mantido por interações intermoleculares do tipo G H...O e C-H...S enquanto no complexo **2** estão presentes somente interações C-H...O.

Conclusões

Dois novos complexos de níquel foram obtidos e caracterizados por espectroscopia vibracional, análise elemental e difração de raios X. O cromóforo NiS₂P₂, em ambos complexos, apresenta geometria quadrado planar distorcida similar. A orientação do grupo R do ligante (RSO₂N=CS₂) afeta o comprimento das ligações Ni-S e C-S. As diferenças entre os compostos se relacionam ao arranjo molecular e ao empacotamento cristalino.

Agradecimentos

FAPEMIG, FAPESP, CNPq, CAPES

¹ Hummel, H. U. e Korn, U. Z. *Naturforsch* **1989**, *44B*, 24.

² Oliveira, M. R. L. e De Bellis, V. M., *Trans. Metal Chem.* **1999**, *24*, 127.

³ Oliveira, M. R. L.; Vieira, H. P.; Perpétuo, G. J.; Janezak, J. e De Bellis, V. M. *Polyhedron* **2002**, *21*, 2243.