

# Síntese e Caracterização de um Novo Complexo Mononuclear de Níquel contendo três sítios lábeis

Lidiane C. de Castro (IC), Lorenzo C. Visentin (PQ) e Marciela Scarpellini\* (PQ)

<sup>a</sup>Instituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ

[marciela@iq.ufrj.br](mailto:marciela@iq.ufrj.br)

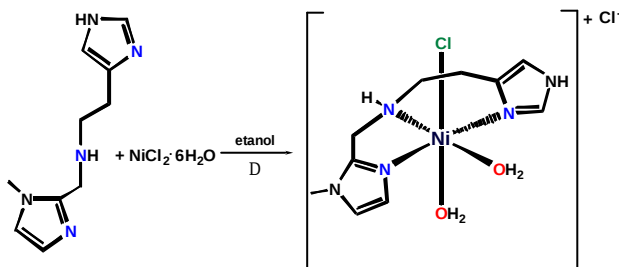
Palavras Chave: níquel, ligantes tridentados, complexos, raios X, catalisadores, branqueamento.

## Introdução

Nas últimas décadas, a busca por compostos de coordenação contendo sítios lábeis *cis* orientados vêm crescendo devido à necessidade de desenvolvimento de novos compostos para aplicações, tais como catalisadores, metalodrogas e nucleases sintéticas. A presença de destes sítios é um requisito desejável devido à possibilidade de interação destas moléculas com os substratos de interesse.<sup>1</sup> Assim, visando a obtenção de catalisadores para processos de branqueamento, o composto  $[\text{Ni}(\text{HISMIMA})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ , **1**, foi sintetizado e caracterizado.

## Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado a partir do ligante HISMIMA<sup>1</sup> e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , segundo o esquema reacional abaixo. A partir da solução mãe houve precipitação do complexo na forma de monocristais adequados para a análise de difração de raios X.



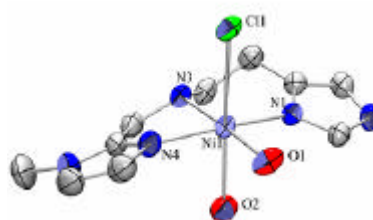
IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $[\nu(\text{OH})/\nu(\text{NH}_{\text{sec}})/\nu(\text{CH}_{\text{Ar}})]$ : 3416-2630;  $[\nu(\text{C}=\text{N})/\nu(\text{C}=\text{C})]$ : 1610-1443;  $[\nu(\text{C}-\text{N})]$ : 1106 e  $[\delta(\text{CH}_{\text{Ar}})]$ : 773  $\text{cm}^{-1}$ .

Os dados de análise elementar de CHN concordam com a fórmula molecular  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$ , calc./enc.: C: 32,59 (32,33); H: 5,47 (5,26); N: 18,10 (17,88) %.

O complexo **1** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{NiO}_2$ ) cristaliza na forma de monocristais azuis pertencentes ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{n}$ . A estrutura cristalina do complexo (Figura 1) mostra o átomo de Ni(II) hexacoordenado em uma geometria octaédrica distorcida. O plano equatorial é composto pelos átomos de nitrogênio (N1, N3 e N4) e o átomo de oxigênio O1, proveniente de uma molécula de água. O eixo axial é composto pelo átomo de cloro

Cl1 e o átomo de oxigênio O2 de uma segunda molécula de água. Como se pode

observar, o ligante tripodal HISMIMA está coordenado na forma meridional, permitindo que os ligantes lábeis Cl1 e O1 (e O1 e O2) ocupem posições *cis* entre si.



|        |           |
|--------|-----------|
| Ni-N1  | 2,0493(2) |
| Ni-N3  | 2,1117(2) |
| Ni-N4  | 2,0519(2) |
| Ni-O1  | 2,1064(5) |
| Ni-O2  | 2,1373(5) |
| Ni-Cl1 | 2,5124(7) |

Figura 1. Ortep do cátion complexo **1** e principais comprimentos de ligação da esfera de coordenação.

O valor da condutividade molar do complexo **1**, medido em solução metanólica recém preparada a 25°C, é de  $\Lambda_{\text{M}} = 102 \text{ Sm}^2\text{mol}^{-1}$ . Este valor encontra-se na faixa observada para eletrólitos 1:1 em tais condições,<sup>3</sup> o que evidencia a não-dissociação do ligante cloreto em soluções recém-preparadas.

Os espectros eletrônicos de **1** no estado sólido (KBr) e em  $\text{CH}_3\text{OH}$  (concentração  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) são muito similares e apresentam bandas nas seguintes regiões,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 880 (7); 600 (6) e 368 (14). Estas bandas podem ser atribuídas a transições do campo ligante.

## Conclusões

O uso do ligante tridentado HISMIMA possibilitou a formação de um complexo mononuclear de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  estável, cujas caracterizações revelam apresentar três posições de coordenação lábeis. A não dissociação do ligante  $\text{Cl}^-$  em solução recém preparada permitirá primeiramente a interação do substrato nas posições ocupadas pelas moléculas de água. Esta característica torna o complexo particularmente interessante em estudos mecanísticos de interação complexo/substrato.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq, Faperj, PPGQ/IQ/UFRJ e LDRX-UFF.

<sup>1</sup>Scarpellini, M. *et al. Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8353-8365.

<sup>2</sup>Geary, W. J. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 7, p. 81-122, 1971.