

Síntese e Caracterização de um Complexo de Ni(II) como Catalisador para Processos Oxidativos

Andrey. L. B. de Oliveira (IC)*, Lívia. G. L. Soares (IC), Paulo. J. S. Maia (PG), Marciela Scarpellini (PQ)

LDCB-Laboratório de Desenvolvimento de compostos Bioinorgânicos, Instituto de Química, UFRJ; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ

andreylinhares@gmail.com

Palavras Chave: níquel, processos oxidativos, peróxido de hidrogênio.

Introdução

Algumas manchas, tais como chá, café, vinho tinto e frutas ainda são difíceis de remoção e representam um problema para a indústria de detergentes. Buscando solucionar esse problema, químicos bioinorgânicos têm-se inspirado em sistemas enzimáticos para desenvolver catalisadores para oxidação das substâncias presentes nessas manchas, na presença de H_2O_2 .¹ Neste trabalho, sintetizou-se e caracterizou-se o complexo $[Ni(PYMIMA)(H_2O)_2Cl]Cl$, complexo **1**, com o objetivo de testar sua eficiência como catalisador em processos oxidativos.

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi obtido pela rota sintética representada na figura 1 e possui coloração verde azulada.

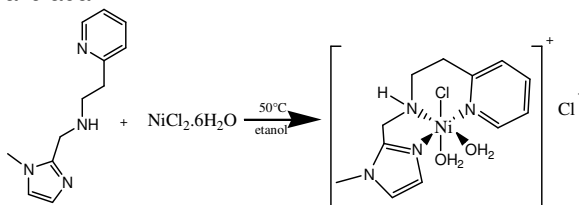


Figura 1: Síntese do complexo **1**.

A análise elementar de CHN concorda com a fórmula molecular $[NiC_{12}H_{16}N_4(H_2O)_2Cl]Cl$ proposta. Os valores calculados/obtidos são descritos a seguir: C: 35,91 (37,90); H: 4,93 (5,56); N: 15,23 (14,25)%.

A análise de IV foi realizada em pastilha de CsI na faixa de 4000 a 150cm^{-1} e apresenta os seguintes resultados de modos vibracionais ligante/complexo: $\nu(OH)$ $\sim 3400\text{-}3011/3380\text{-}3190$, $\nu(CH_{Ar})$ $2950\text{-}2850/3070\text{-}2878$, $\nu(NH_{sec})$ $\sim 3110/3105$, $\nu(C=N)$ $1660/1652$ e 1608 , $\nu(C=C)$ $1593\text{-}1436/1569\text{-}1445$, $\delta(CN)$ $1110/1097$, $\delta(CH_{Ar})$ $763/769$, $\nu(NiN, NiO e NiCl)^*$ $361, 281, 255$ e 238 e 200cm^{-1} (figura 2)

O espectro eletrônico do complexo **1** foi realizado em metanol. As principais bandas encontradas e seus respectivos valores de ϵ ($M^{-1}\text{cm}^{-1}$) foram: 374nm (15,6); 617nm (6,4) e 915nm (10,8).

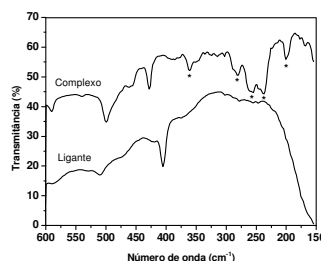


Figura 2: Espectros no IV distante do complexo **1** e ligante.

Devido aos baixos valores de ϵ , todas as bandas podem ser associadas a transições d-d no metal. A condutividade molar do complexo **1** foi realizada em solução recém-preparada de concentração $0,001\text{M}$ a 25°C . O valor médio de $189,7\mu\text{S}/\text{cm}$ sugere que o eletrólito é do tipo $2:1^2$. O potencial redox do complexo foi medido por voltametria cíclica em atmosfera inerte de argônio e usando-se metanol como solvente. O voltamograma mostrou a ocorrência de um processo em $-0,79\text{V}$ vs NHE correspondente à redução de $Ni(II)\rightarrow Ni(I)$, seguido de um processo de oxidação da espécie reduzida $Ni(I)\rightarrow Ni(II)$ em $-0,03\text{V}$ vs NHE.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento são similares aos apresentados para o complexo $[Ni(HISMIMA)(H_2O)_2Cl]Cl$, anteriormente estudado no grupo³, onde o ligante HISMIMA corresponde ao $\{[(2\text{-imidazol-4-il})(1\text{-metilimidazol-2il})\text{metil}]\text{amina}\}$. Assim, pode-se sugerir que o complexo **1** apresenta estrutura semelhante à determinada por difração de raio X de monocristais para o $[Ni(HISMIMA)(H_2O)_2Cl]Cl$ e um desenho esquemático é representado na figura 1.

Agradecimentos

PIBIC-CNPq, FAPERJ

¹ Hage, R. e Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 206.

² Geary, W. J. Coord. Chem. Rev. **7**, **1971**, 81,122.

³ Castro, L. C. ; Visentin, L. C. ; Scarpellini, M. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2008**, QI048.