

Síntese e caracterização de novos complexos de níquel(II) com fosfinas e *N*-alquilsulfonilditiocarbimatos.

Antonio E. C. Vidigal^{1*} (PG), Mayura M. M. Rubinger¹ (PQ), Marcelo R. L. Oliveira¹ (PQ).

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs s/n, Viçosa, MG

* antonio.vidigal@ufv.br

Palavras Chave: fosfinas, ditiocarbimatos, complexos de Ni(II).

Introdução

Ditiocarbamatos (R_2NCS_2)⁻ são utilizados como aceleradores da vulcanização da borracha e fungicidas.¹ Os ditiocarbimatos ($RN=CS_2$)²⁻ são estruturalmente semelhantes, mas menos estudados. A literatura reporta a síntese de alguns complexos de níquel com trifenilfosfina (PPh_3) ou 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) e *N*-arilsulfonilditiocarbimatos.² Neste trabalho descrevemos a síntese e a caracterização de quatro complexos inéditos de níquel(II) com *N*-alquilsulfonilditiocarbimatos e fosfinas.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados de acordo com o esquema mostrado na Figura 1.

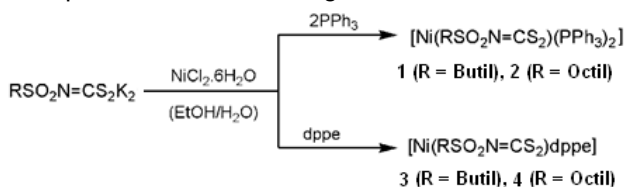


Figura 1: Esquema de síntese dos complexos

A uma solução aquosa contendo 1 mmol do *N*-alquilsulfonilditiocarbimato de potássio, foram adicionados $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,0 mmol) e uma suspensão da fosfina (2,0 mmol de PPh_3 ou 1,0 mmol de dppe) em etanol. Após 6 h sob agitação a temperatura ambiente, os produtos foram filtrados, lavados com água e etanol, e secados sob pressão reduzida. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional e de RMN de 1H , ^{13}C e ^{31}P .

As análises de CHN confirmam as fórmulas moleculares propostas. Por exemplo, para o complexo **3**: C 57,19%; H 5,09%; N 2,20% (Valores calculados: C 55,70%; H 4,98%; N 2,10%).

Nos espectros vibracionais de **1-4** a banda de $\nu_{C=N}$ está deslocada para maiores números de onda em relação aos espectros dos ligantes livres, enquanto a banda de estiramento do grupo CS_2 tem deslocamento oposto, indicando a complexação do Ni(II) pelos átomos de enxofre. A tabela 1 mostra como exemplo as bandas observadas nos espectros do complexo **1** e do *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio precursor.

Tabela 1. Bandas selecionadas dos espectros no infravermelho do complexo **1** e do *N*-butilsulfonilditiocarbimato de potássio, em cm^{-1} .

Composto	$\nu_{C=N}$	ν_{SO_2sim}	ν_{CS_2}	ν_{Ni-S}
Complexo 1	1435	1131	926	374
Ligante livre	1263	1103	951	—

Os espectros de RMN dos complexos foram típicos para espécies diamagnéticas, apoiando a hipótese de uma geometria quadrática plana ao redor do átomo de níquel.² Foram observados todos os sinais esperados nos respectivos espectros de RMN de 1H , ^{13}C e ^{31}P . Por exemplo, o complexo **4** apresentou os sinais de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 198,3 (C=N); 14,3, 22,8, 23,7, 28,7, 29,2, 29,3, 32,0 e 54,6 ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$); 26,3 (t, $J = 23,2$ Hz) (CH_2CH_2 da dppe); 128,6 (t, $J = 21,8$ Hz), 129,6 (t, $J = 5,2$ Hz), 132,0 (s) e 133,2 (t, $J = 5,2$ Hz) (carbonos aromáticos da dppe).

As curvas de integração nos espectros de RMN de 1H confirmaram as proporções 1:1 entre os ligantes *N*-alquilsulfonilditiocarbimato e dppe, e 1:2 entre os ligantes *N*-alquilsulfonilditiocarbimato e PPh_3 .

A Figura 2 mostra as estruturas propostas para os complexos sintetizados.

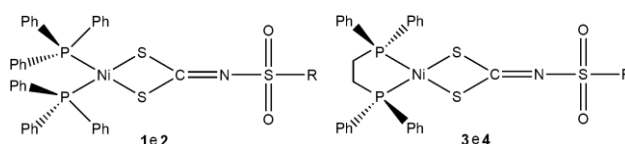


Figura 2: Estruturas propostas para os complexos **1-4**.

Conclusões

Quatro complexos inéditos de Ni(II) com ditiocarbimatos e fosfinas foram sintetizados e os resultados das espectroscopias no infravermelho e de RMN permitem concluir que apresentam uma geometria quadrática plana. Estudos de atividade como aceleradores de vulcanização desses compostos serão realizados.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG.

¹ Hogarth, D. *Prog. Inorg. Chem.* **2005**, 53, 71.

² Oliveira, M. R. L.; Franca, E. F. F.; Novais, C.; Guilardi, S.; Jr, I. M.; Ellena, J.; Jr, J. A.; De Bellis, V. M.; Rubinger, M. M. M. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, 376, 238.