

## Rediscovering the Xanthates

Caio S. Brandão (IC), Marcelo M. Marques (PG), Glaucio B Ferreira (PQ)\*

caiosparenberg@id.uff.br e \*glauciob@vm.uff.br

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brasil, 24020-150.

Palavras Chave: Xantato, Química de Coordenação, cobre, níquel, vibracional, UV-Vis

### Abstract

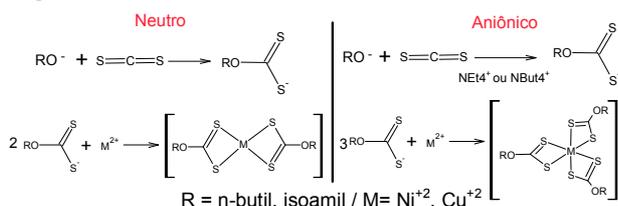
Xanthates are compounds with diverse application due to their chemical versatility. This work present the preparation of new complexes of Ni(II) and Cu(II).

### Introdução

Os Xantatos são ligantes aniônicos polissulfurados sintetizados desde 1890<sup>1</sup>. Apresentam uma coloração amarela quando na forma de sal com íons alcalinos,  $\text{ROCS}_2^- \text{M}^+$ . Estes compostos possuem aplicações diversas, como agentes floculantes de baixo custo em processos mineralógicos, até antivirais<sup>2</sup>. Recentemente, também tem sido utilizado para o desenvolvimento de filmes finos<sup>3</sup>. Entretanto, os compostos mais estudados envolvem grupos alquila menores, metil e etil, sendo ausentes estudos sistemáticos com cadeias maiores. Assim, neste trabalho iremos relatar a síntese e caracterização de novos complexos de n-butil e isoamilxantato com Cu(II) e Ni(II), na forma neutra e aniônica, buscando a compreensão das propriedades vibracionais e eletrônicas dos mesmos.

### Resultados e Discussão

Os complexos neutros e carregados de  $[\text{M}(\text{RO-CS}_2)_2]$  e  $[\text{M}(\text{RO-CS}_2)_3][\text{NET}_4]$  foram sintetizados através de modificações nos procedimentos descritos na literatura<sup>3,4</sup>, como apresentado a seguir:



Os sólidos obtidos apresentaram uma faixa de rendimento entre de 10 a 50%. Os espectros Raman na fase sólida foram obtidos num FT-Raman MultiRam Bruker de 4000 a 70  $\text{cm}^{-1}$  e os espectros de infravermelho na região do Midi (4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ) e Far (600 a 100  $\text{cm}^{-1}$ ) num FT-IR Nicolet IS50 por ATR e. As transições eletrônicas foram avaliadas na fase sólida de 1100 a 190 nm por refletância difusa num espectrofotômetro Cary 5000. Também foram avaliados para alguns compostos a difração de Raios-X de pó num equipamento Bruker D8 Advance em temperatura ambiente (passo=0.02 / tempo=0.1s).

Os espectros do composto  $[\text{Cu}(\text{ButilXant})_3][\text{NET}_4]$  na região do Infravermelho e Raman, além do UV-

Vis são apresentados nas Figuras 1 e 2. A espectroscopia vibracional permitiu caracterizar as diferenças entre os complexos carregados e neutros<sup>5</sup>, indicando as bandas dos cátions na região de  $\nu\text{C-H}$  em 2980  $\text{cm}^{-1}$ , além outros modos em 1473, 1122 e 727  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características em 1188  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) e 664  $\text{cm}^{-1}$  típica de xantatos foi encontrada, além dos modos  $\nu\text{C}=\text{S}$  e  $\nu\text{C-S}$  em 1039 e 941  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros Raman e IV permitiram mapear  $\nu\text{M-S}$  abaixo de 400  $\text{cm}^{-1}$ .

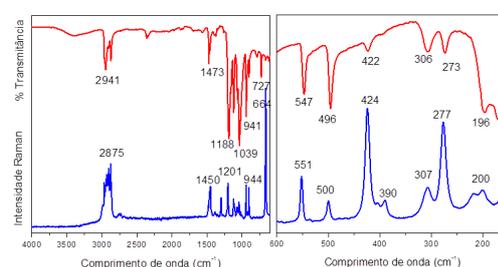


Figura 1. Espectros IV e Raman do complexo  $[\text{Cu}(\text{ButilXant})_3][\text{NET}_4]$ .

A avaliação dos espectros UV-Vis permitiram justificar claramente a cor dos complexos variando de amarelo para complexos de Cu(II) até marrom esverdeado para Ni(II), indicando a influência do íon metálico, uma vez que o grupo cromóforo do ligante indica absorção em menor comprimento de onda.

Isto é evidenciado para  $[\text{Cu}(\text{ButilXant})_3][\text{NET}_4]$  com bandas acima de 449 nm. A difração de policristal foi utilizada para caracterização de sistemas cristalinos e confrontar com sistemas já existentes.

Figura 2. Espectros UV-Vis.



### Conclusões

Unindo-se as metodologias de síntese e observações espectroscópicas foram preparados e caracterizados novos complexos de xantatos com êxito. Estes dados servirão de suporte para um futuro estudo teórico inédito de atribuições espectroscópicas com maior confiabilidade.

### Agradecimentos

PROPPi, FAPERJ, CNPq, LAME-UFF e LdrX-UFF

<sup>1</sup>Coucouvanis, D., Fackler, J.-P., J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 1346. <sup>2</sup>Bailey J. H. E., Drake J. E., Khasrou L. N., Yang J. Inorg. Chem., **1994**, 34, 124. <sup>3</sup>Macreadie, L.K., Maynard-Casely, H.E., Batten, S.R., Turner, D.R., Chesman, A.S.R., ChemPlusChem, **2015**, 80, 107. <sup>4</sup>Ramachandra Rao, S., Xanthates and Related Compounds, Dekker, 1971. <sup>5</sup>Hellstrom, P., Oberg, S., Fredriksson, A., Holmgren, A., Spectrochim. Acta A, **2006**, 65, 887.