



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Rua Vinte, 1600 Bairro Tupã CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

**MIRELA LOUISE DA SILVA TERRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE NÍQUEL II**

**ITUIUTABA**

**2022**

**MIRELA LOUISE DA SILVA TERRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE NÍQUEL II**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

**ITUIUTABA**

**2022**

**MIRELA LOUISE DA SILVA TERRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DIIMÍNICOS DE NÍQUEL II**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

---

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri

---

Prof. Dr. André Luiz Bogado

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta monografia aos meus pais, Maria e Roni, e ao meu padrasto Sebastião, pelo apoio em todos os momentos difíceis da minha trajetória acadêmica. Em especial a minha mãe, que nunca perdeu a fé em meus sonhos. Dedico também aos meus irmãos, Maria Clara e Pedro, por todo companheirismo e aos meus avós, Benedita e Jorge, meus maiores exemplos de vida e motivadores dos meus sonhos. Amo vocês de forma incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e por estar sempre comigo, permitindo realizar este projeto de pesquisa com saúde e força para chegar até o final.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Luiz Bogado, por todos os ensinamentos, incentivos e conselhos. Obrigada por transmitir calma e paciência que, sem dúvidas, foram primordiais para a conclusão satisfatória deste projeto. Orgulho de ser sua aluna.

Aos meus familiares e parentes, em especial meus tios maternos Maria do Carmo, Cristina, Marcos, Sirlene e Edison, que acompanharam toda minha trajetória e sempre torceram pelas minhas conquistas. Obrigada por todo carinho, amo muito vocês.

A minha prima Maria Eduarda que, apesar da distância, esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis. Soube me entender naqueles momentos de ansiedade e buscou as melhores formas de consolo. Obrigada por todos momentos que já passamos juntas, por todo apoio e por acreditar em mim, conte comigo sempre.

A Cristina e João, por me acolherem como filha e nunca mediram esforços para me ver bem, jamais esquecerei tudo que fizeram por mim. Não tenho palavras para agradecer o quanto foram importantes para a minha formação. Amo muito vocês.

Aos meus amigos da graduação e companheiros de laboratório, Ana Laura, Cássio, Ellen, Evelyn, Gustavo, João Victor, Lucas, Thaís e Rebecca. Em especial Ana Maria, Larissa e Maycon. Obrigada por todas horas de risadas, choros e estudos. Todos momentos foram únicos. A caminhada foi intensa, difícil e cheia de desafios, mas vencemos! Sou muito grata por tudo, não teria conseguido sem vocês.

As minhas amigas da vida, Maria Anchieta e Tauane, por todos esses anos de amizade. Vivemos momentos únicos que jamais esquecerei. Vocês tornam minha vida mais leve e me faz acreditar que nunca estarei só.

A minha psicóloga Monalisa, que foi minha base durante esse período que considerei tão difícil de concluir. Obrigada por todo tempo de reflexão, conselhos e paciência, com certeza me fizeram evoluir. Você é demais!

A todos os professores que acompanharam meu percurso ao longo desses anos, especialmente o corpo docente do Curso de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP) – UFU. Só tenho a agradecer a cada um por todos ensinamentos transmitidos e por nos preparar para a carreira profissional e para a vida. Vocês foram essenciais para a conclusão desse curso, muito obrigada por tudo.

Agradeço também aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli e Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri. Obrigada por aceitarem esse convite e contribuir positivamente para o meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Homero Ghioti da Silva, pela oportunidade de atuar por dois anos como estagiária nos Laboratórios de Informática do Pontal. Sem dúvidas, esse estágio contribuiu ainda mais para meu aprendizado e foi possível adquirir muitas experiências práticas na área.

E, por fim, a Universidade Federal de Uberlândia por todas as oportunidades durante esses longos anos. Obrigada por todo apoio, pois sem os recursos oferecidos essa caminhada não seria fácil.

## RESUMO

O presente trabalho discorre sobre a síntese e caracterização de três novos complexos de Níquel (II) contendo ligantes derivados de Bases de Schiff, da classe  $\alpha$ -diiminas. O uso desses compostos, têm mostrado ser altamente ativo para polimerização de olefinas, apresentando grande interesse acadêmico e industrial. A rota sintética foi realizada a partir de reações utilizando como precursores o cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e bis-(acetilacetonato)níquel (II), grupos N-N doadores como ligantes, e etanol como solvente. Os ligantes diimínicos utilizados na síntese desses complexos possuem grupos metil nas posições *orto* e/ou *para* dos anéis aromáticos, sendo mencionados como 2,4-Dime e 2,6-Dime. Para verificar a coordenação do ligante ao centro metálico e os fenômenos químicos e físicos que englobam as diferentes técnicas, os complexos foram caracterizados a partir das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis), condutometria, voltametria cíclica (VC) e ressonância magnética nuclear RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

**Palavras-chave:** Complexos de níquel (II),  $\alpha$ -diiminas, ligantes diimínicos, bases de Schiff.

## ABSTRACT

The present work discusses the synthesis and characterization of three new Nickel (II) complexes containing ligands derived from Schiff Bases of the  $\alpha$ -diimine class. The use of these compounds has shown to be highly active for olefin polymerization, presenting great academic and industrial interest. The synthetic route was carried out from reactions using nickel chloride hexahydrate ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and nickel (II) bis-(acetylacetonate) as precursors, N-N donor groups as ligands, and ethanol as solvent. The diimine ligands used in the synthesis of these complexes have methyl groups at the ortho and/or para positions of the aromatic rings, and are referred to as 2,4-Dime and 2,6-Dime. To verify the coordination of the ligand to the metal center and the chemical and physical phenomena that encompass the different techniques, the complexes were characterized from the techniques of absorption spectroscopy in the infrared region (IR), absorption spectroscopy in the ultraviolet/visible region (UV/vis), conductometry, cyclic voltammetry (CV) and nuclear magnetic resonance NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ .

**Keywords:** Nickel (II) Complexes,  $\alpha$ -diiminas, diimine ligands, Schiff's bases.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura geral das iminas. ....	10
Figura 2 – Representação das interações metal-ligante. 1= ligação $\sigma$ e 2 = retrodoação $\pi$ . ....	11
Figura 3 – Estrutura geral dos ligantes $\alpha$ -diimínicos provenientes de anilinas substituídas. ...	11
Figura 4 – Alguns modos de coordenação dos ligantes da classe $\alpha$ -diiminas. ....	12
Figura 5 – Pré-catalisador de Ni à base de $\alpha$ -diimina de Brookhart. ....	13
Figura 6 – Estrutura química do complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ . ....	17
Figura 7 – Estrutura química do complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ . ....	18
Figura 8 – Estrutura química do complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ . ....	19
Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 2,4-Dime. ....	21
Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 2,6-Dime. ....	22
Figura 11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante. ....	23
Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante. ....	24
Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (vermelho), ligante 2,4-Dime (preto) e complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ (azul). ....	26
Figura 14 – Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a $4,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila. ....	28
Figura 15 – Espectro UV-Vis para o ligante 2,6-Dime a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila. ....	28
Figura 16 – Diagrama Tanabe-Sugano, transições permitidas pelo spin para configuração $d^2$ . ....	30
Figura 17 – Espectro UV-Vis do complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ a $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol e seu respectivo ligante. ....	31
Figura 18 – Espectro UV-Vis do complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ a $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol e seu respectivo ligante. ....	32
Figura 19 – Espectro UV-Vis do complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ a $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila e seu respectivo ligante. ....	33
Figura 20 – Voltamogramas cíclico para os complexos $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ (A), $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ (B) e $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ (C). Solução de HTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , na faixa de potencial de 0-1,6V. Quantidade de ciclos: 3. ....	35
Figura 21 – Voltamogramas de pulso diferencial de oxidação para os complexos $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ (A), $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ (B) e $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ (C). Solução de HTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, na faixa de potencial de 0-1,6V. ....	36

Figura 22 – Espectro HSQC $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ em 2D (MeOH; 500,13 MHz) para o complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ . .....	38
Figura 23 – Espectro HSQC $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ em 2D(DMSO; 500,13 MHz) para o complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ . .....	39
Figura 24 – Espectro HSQC $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ em 2D (MeOH; 500,13 MHz) para o complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .....	40
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 4000 a 2500 $\text{cm}^{-1}$ . .....	46
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 1700 a 300 $\text{cm}^{-1}$ . .....	46
Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 4000 a 2500 $\text{cm}^{-1}$ . .....	47
Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 1700 a 300 $\text{cm}^{-1}$ . .....	47
Figura 29 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o complexo $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ . .....	48
Figura 30 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o complexo $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ . .....	48
Figura 31 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ . .....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados e procedência dos reagentes utilizados nesse trabalho. ....	14
Tabela 2 – Ligantes diimínicos com suas respectivas abreviações e fórmulas estruturais.....	15
Tabela 3 – Dados das análises condutométricas realizadas em diclorometano.....	20
Tabela 4 – Dados das análises condutométricas realizadas em acetonitrila.....	20
Tabela 5 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos ligantes.....	22
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos de fórmula geral $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ .....	25
Tabela 7 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .....	27
Tabela 8 – Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.....	29
Tabela 9 – Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos.....	34
Tabela 10 – Dados de voltametria cíclica dos compostos complexos. (Solução de HTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	35

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Rota sintética dos complexos de fórmula geral $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ .....	17
Esquema 2 – Rota sintética do complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{N-N})]$ . ....	18

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NC	Número de coordenação
IV	Infravermelho
UV/Vis	Ultravioleta-visível
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
VC	Voltametria Cíclica
IL	Transições Intra-ligante
TCML	Transferência de Carga Metal Ligante
EtOH	Álcool etílico
N-N	Diiminas
Ni(acac) <sub>2</sub>	Bis-(acetilacetionato)níquel (II)
HTBA	Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio
Abs	Absorbância
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
TMS	Tetrametilsilano

## LISTA DE SÍMBOLOS

*	Orbital antiligante
%	Porcentagem
°C	Graus Celcius
n	Orbital não ligante
$\epsilon$	Absortividade molar
$\lambda$	Comprimento de onda
$\delta$	Deslocamento químico
$\nu$	Vibração de estiramento axial

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1 Níquel.....	9
1.2 Ligantes diimínicos .....	10
1.3 Complexos diimínicos de Ni(II) como pré-catalisadores .....	12
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	14
3.1 Reagentes e Solventes .....	14
3.2 Ligantes utilizados .....	14
3.3 Instrumentação .....	15
3.3.1 Medidas de condutividade .....	15
3.3.2 Espectros de vibraçõais na região do infravermelho (ATR-IV).....	15
3.3.3 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ...	16
3.3.4 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos.....	16
3.3.5 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).....	16
3.4 Preparação dos compostos .....	16
3.4.1 Síntese dos complexos de níquel derivados do precursor metálico NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O. 16	
3.4.1.1 Complexo (1): [NiCl <sub>2</sub> (2,4-Dime)].....	17
3.4.1.2 Complexo (2): [NiCl <sub>2</sub> (2,6-Dime)].....	18
3.4.2 Síntese do complexo de níquel derivado do precursor metálico [Ni(acac) <sub>2</sub> ] ..	18
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	19
4.1 Considerações Gerais .....	19
4.2 Caracterizações dos complexos .....	19
4.2.1 Medidas de condutividade .....	19
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (ATR-IV) .....	20
4.2.3 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis .....	27
4.2.4 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC) .....	34
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup> H).....	37
4.2.7 Espectro de correlação HSQC <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H em duas dimensões .....	37
4.3 Considerações Finais.....	41
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	42
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43
<b>APÊNDICE A</b> .....	46

<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>48</b>
------------------------	-----------



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Níquel

Isolado em 1751 pelo químico sueco Axel Frederick Cronstedt, o níquel é encontrado na natureza em combinação com arsênio, antimônio e enxofre.<sup>1,2</sup> Na sua forma elementar, encontra-se ligado com o ferro em muitos meteoros e acredita-se que nas regiões centrais da Terra possuem quantidades significativas desse metal.<sup>2</sup>

O níquel é um metal de transição localizado no grupo 10 da Classificação Periódica dos Elementos e sua configuração eletrônica é  $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ . Seus estados de oxidação variam de (0) a (IV), porém sua química é dominada pelo Ni(II).<sup>3</sup> As formas comerciais mais comuns dos sais de níquel são: cloreto, carbonato, hidróxido, acetato e óxido de níquel. O metal e seus compostos são bastantes utilizados nas indústrias metalúrgicas, principalmente na produção de aço inoxidável dentre outras ligas de níquel, que possuem grande resistência à corrosão e temperatura.<sup>4</sup>

Em relação à química de coordenação, o Ni(II) forma inúmeros complexos, apresentando geometrias com número de coordenação do 3 ao 6.<sup>2,3</sup> Devido ao íon Ni(II) ser classificado como um intermediário entre os ácidos moles e duros de Lewis, o mesmo forma complexos estáveis com ligantes duros e moles.<sup>3</sup>

Os complexos de Ni(II) que possuem número de coordenação igual a 4, podem assumir as geometrias quadrado planar ou tetraédrica. Quando admite a geometria quadrado planar, irão produzir complexos diamagnéticos devido aos oitos elétrons totalmente emparelhados nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{z^2}$ . No entanto, se admitir a geometria tetraédrica, haverá elétrons desemparelhados nos orbitais  $t_2$  e como consequência, os complexos serão paramagnéticos. Apesar das possibilidades citadas, a grande maioria dos complexos de Ni(II) com NC igual a 4 possui geometria quadrado planar devido a consequência natural da configuração  $d^8$ , onde o ligante é ordenado planarmente, fazendo com que o orbital  $d_{x^2-y^2}$  seja de mais alta energia e os oito elétrons podem ocupar os outros quatro orbitais  $d$ , deixando o orbital  $d_{x^2-y^2}$  vazio.<sup>2,3</sup>

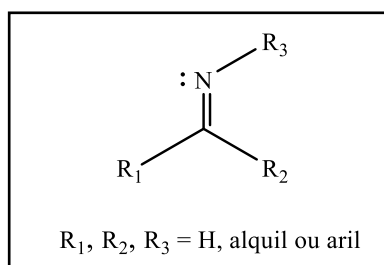
Compostos de Ni(II) com número de coordenação igual a 5 são bem raros, porém podem ocorrer de acordo com a natureza estereoquímica do ligante, de tal maneira que o seu volume e a disposição espacial permitam a aproximação dos centros coordenantes ao íon metálico. Esses complexos podem apresentar geometria bipirâmide trigonal, frequentemente de spin alto ou geometria piramidal de base quadrada, geralmente de spin baixo.<sup>2,3</sup>

Já os complexos com número de coordenação igual a 6, adquirem a geometria octaédrica, sempre de spin alto com dois elétrons desemparelhados nos orbitais  $e_g$ , produzindo complexos paramagnéticos.<sup>3,5</sup>

## 1.2 Ligantes diimínicos

As iminas, também conhecidas como bases de Schiff quando *N*-substituídas, são compostos contendo a ligação  $-C=N-$  (Figura 1), no qual o nitrogênio ligado ao carbono insaturado apresenta hibridização  $sp^2$  e possui um par de elétrons livres, possibilitando atuar como base de Lewis.<sup>6,7</sup>

Figura 1 – Estrutura geral das iminas.

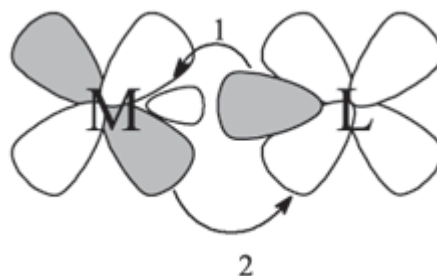


Fonte: Adaptação da literatura [6].

Os ligantes diimínicos, caracterizados pela presença de duas unidades de iminas em suas estruturas, vêm sendo amplamente investigados devido a sua capacidade de estabilizar metais em baixo estado de oxidação, uma vez que esses ligantes são propícios à retrodoação, pois possuem orbitais  $\pi^*$  vazios, energeticamente baixos, resultando em ligações mais estáveis.<sup>8</sup>

Na ligação de retrodoação, exemplificado na Figura 2, os orbitais do metal e do ligante possuem simetria e energia adequada, desse modo, os elétrons que ocupam os orbitais  $d$  do metal passam a ocupar os orbitais  $\pi$  com a colaboração dos ligantes. Através dessa interação  $\pi$ , parte da densidade eletrônica é devolvida para os ligantes, por intermédio do metal, em contraste com as interações  $\sigma$ , de forma que o metal atua como acceptor e os ligantes como doadores. Os ligantes que possuem orbitais vazios podendo envolver metais nessas interações  $\pi$ , são nomeados de  $\pi$ -acceptores.<sup>5</sup>

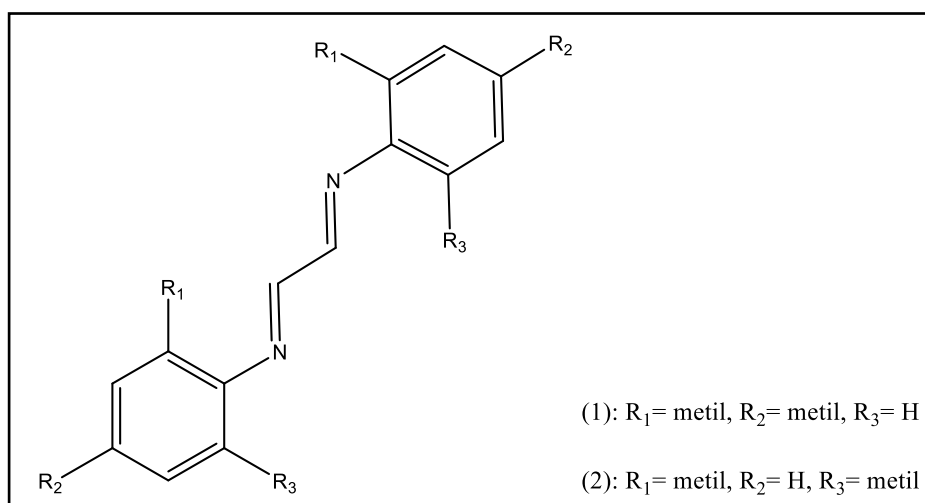
Figura 2 – Representação das interações metal-ligante. 1= ligação  $\sigma$  e 2 = retrodoação  $\pi$ .



Fonte: Adaptação da literatura [11].

Neste presente trabalho, iremos discutir sobre a síntese de complexos contendo ligantes derivados diimínicos, designados como  $\alpha$ -diiminas, provenientes de anilinas substituídas.<sup>9</sup> Esses ligantes N, N'- doadores possuem um esqueleto N=C-C=N estável, podendo quelar a um centro metálico, como apresentado na Figura 3.<sup>10</sup>

Figura 3 – Estrutura geral dos ligantes  $\alpha$ -diimínicos provenientes de anilinas substituídas.



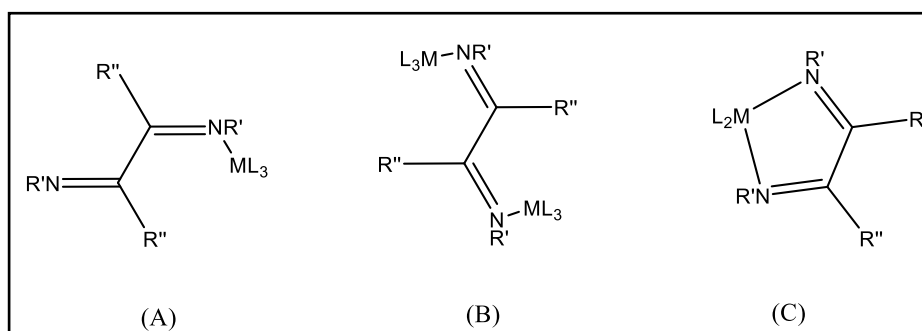
Fonte: Adaptação da literatura [11].

Em sua forma livre, os ligantes  $\alpha$ -diimínicos apresentam em sua estrutura dois átomos de nitrogênio em posição *trans* em relação ao outro. No entanto, a doação moderada de elétrons do átomo N, os efeitos estéricos e eletrônicos facilmente ajustáveis tornam esses ligantes bastante versáteis, possibilitando diversos modos de coordenação ao metal após a complexação.<sup>9,10</sup>

Os possíveis modos de coordenação encontrados para esses ligantes, estão apresentados na Figura 4. No primeiro caso (A), é possível observar a não formação de pontes metálicas e o ligante se coordena de forma monodentada, onde apenas um átomo de nitrogênio atua como

doador de pares de elétrons, resultando em um complexo mononuclear. No caso (B), o ligante passa a se coordenar também de forma monodentada, porém para dois centros metálicos formando um complexo binuclear, na configuração *trans*. Já no caso (C), após a coordenação também resulta na formação de um complexo mononuclear, no entanto, o ligante se comporta de forma bidentada, resultando em um anel quelato plano e sua configuração passa a ser *cis*.

Figura 4 – Alguns modos de coordenação dos ligantes da classe  $\alpha$ -diiminas.



Fonte: Adaptação da literatura [9].

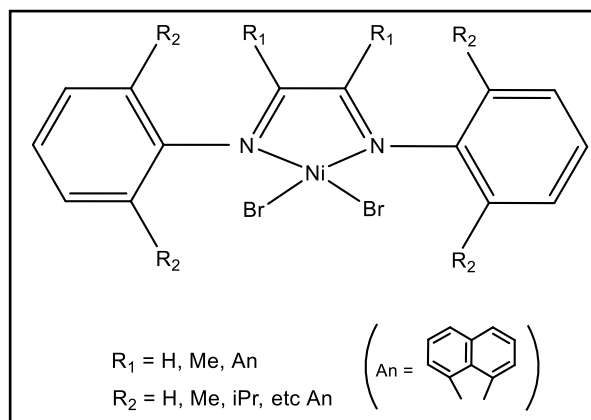
Os ligantes da classe  $\alpha$ -diiminas têm atraído muito interesse devido às propriedades interessantes de seus complexos metálicos, sendo relevante para diversos grupos de pesquisa em diferentes áreas. Além disso, também surgiram algumas particularidades que envolvem a ativação química desses compostos e as subsequentes reações estequiométricas e catalíticas nas quais o ligante ativado é de extrema importância nos processos reacionais.<sup>10,12</sup>

### 1.3 Complexos diimínicos de Ni(II) como pré-catalisadores

O estudo e a utilização de complexos contendo ligantes diimínicos, vem sendo investigados por décadas, principalmente pelos relatos da sua atividade catalítica. Nesses compostos, o papel fundamental do metal é transformar o substrato em um produto final, já os ligantes possuem a finalidade de modular a reatividade do mesmo. Em geral, esses complexos são utilizados em diversos processos reacionais como: hidrogenação, oxidação, metástase, oligomerização e polimerização de olefinas, dentre outras inúmeras aplicações.<sup>13</sup>

O uso de complexos de Ni(II) contendo ligantes da classe  $\alpha$ -diiminas, têm mostrado ser altamente ativo para polimerização de olefinas e apresentou grande interesse acadêmico e industrial, tornando-se a aplicação mais notável atualmente, principalmente desde o marco da sua descoberta por Brookhart e seus colaboradores (Figura 5).<sup>10,14</sup>

Figura 5 – Pré-catalisador de Ni à base de  $\alpha$ -diimina de Brookhart.



Fonte: Adaptação da literatura [14].

Devido à sua baixa oxofilicidade, esses complexos tornaram-se conhecidos por polimerizar e copolimerizar olefinas e monômeros polares com elevada atividade catalítica, além da habilidade de formar cadeias laterais sem a necessidade de comonômeros.<sup>13,14</sup>

Uma das vantagens do uso desses compostos como pré-catalisadores, é a versatilidade e disponibilidade de complexos existentes, cada qual exibindo reatividade e seletividade únicas. Outro benefício encontrado na literatura, é a possibilidade de controle da microestrutura do polímero em crescimento, em virtude da forte participação da reação de  $\beta$ -eliminação nestes sistemas, visto que essa reação sofre grande influência das condições reacionais e, conseqüentemente, novos produtos podem ser obtidos.<sup>14</sup>

Sendo assim, verificou-se que sob baixas pressões e altas temperaturas (condições que favorecem a reação de  $\beta$ -eliminação) observa-se uma tendência de produção de ramificações na cadeia polimérica, levando a formação de polímeros ramificados, enquanto sob altas pressões e baixas temperaturas (condições que desfavorecem a reação de  $\beta$ -eliminação) a tendência que o sistema exhibe é a inserção de novas olefinas e o crescimento linear da cadeia polimérica.<sup>14</sup>

A função dos ligantes nesses processos reacionais, é modular a reatividade, seletividade e a espécie de produto produzido pelo metal de transição. Grupos funcionais volumosos próximos ao centro metálico irão desfavorecer a reação de  $\beta$ -eliminação, levando à formação de polímeros, no entanto, grupos menores ou pouco volumosos levam à formação de cadeias curtas ou até mesmo de oligômeros.<sup>14</sup>

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo:

- Sintetizar complexos de Ni(II) de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$  e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ , onde N-N = diiminas.
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis), condutometria, voltametria cíclica (VC) e ressonância magnética nuclear RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

## 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Reagentes e Solventes

Os sais metálicos utilizados como precursores nas sínteses dos complexos, foram obtidos comercialmente pela empresa Synth e Sigma-Aldrich, respectivamente, e sem purificação prévia. Os solventes também foram obtidos comercialmente, com grau de pureza analítico e ambos passaram por processos de purificação como tratamentos de pré-secagem, secagem e destilação fracionada. A Tabela 1 apresenta informações sobre os reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Tabela 1 – Dados e procedência dos reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagentes/solventes	Fórmula molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Procedência
Cloreto de níquel (II) hexahidratado	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,69	Synth
Bis-(acetilacetonato)níquel (II)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>4</sub>	256,91	Sigma Aldrich
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	Sigma Aldrich
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	Sigma Aldrich
<i>n</i> -hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	Sigma Aldrich
Éter etílico	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74,12	Sigma Aldrich

### 3.2 Ligantes utilizados

Os ligantes diimínicos utilizados nas sínteses já haviam sido sintetizados pelo grupo de pesquisa<sup>11</sup> e estão apresentados na Tabela 2, juntamente com suas abreviações e devidas fórmulas estruturais.

Tabela 2 – Ligantes diimínicos com suas respectivas abreviações e fórmulas estruturais.

Nome do ligante	Abreviação	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Estrutura
(1E,2E)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina	2,4-Dime	264,372	
(1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina	2,6-Dime	264,372	

Fonte: Referência [11].

### 3.3 Instrumentação

#### 3.3.1 Medidas de condutividade

As análises condutométricas dos compostos foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasy™ FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab<sup>®</sup>710, cujo valor da constante de cela ( $k_{cel}$ ) é  $0,76 \text{ cm}^{-1}$  com compensação automática da temperatura ambiente. As análises foram realizadas em soluções de concentração na ordem de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e o equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI).

#### 3.3.2 Espectros de vibracionais na região do infravermelho (ATR-IV)

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Frontier da PerkinElmer, na região compreendida entre  $4000$  e  $220 \text{ cm}^{-1}$ . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo – GMIT e encontra-se nas

dependências do Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.3.3 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

Para obter os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis, utilizou-se um espectrofotômetro da SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura TCC-100 (a  $25,0 \pm 0,1$  °C), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, no intervalo de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos – LCI.

### **3.3.4 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos**

Os dados eletroquímicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato  $\mu$ -autolab controlado pelo software Nova 1.11. As soluções eletrolíticas foram preparadas em acetonitrila, utilizando o hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (HTBA) como eletrólito de suporte à uma velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . As concentrações das soluções foram de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e da ordem de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A célula eletroquímica possuía capacidade para 5 mL e configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho e contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl. O equipamento pertence ao LEMUP – Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal.

### **3.3.5 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e os bidimensionais HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance III - 500 MHz. As amostras foram solubilizadas em álcool metílico e dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado. O instrumento pertence ao laboratório de RMN Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG).

## **3.4 Preparação dos compostos**

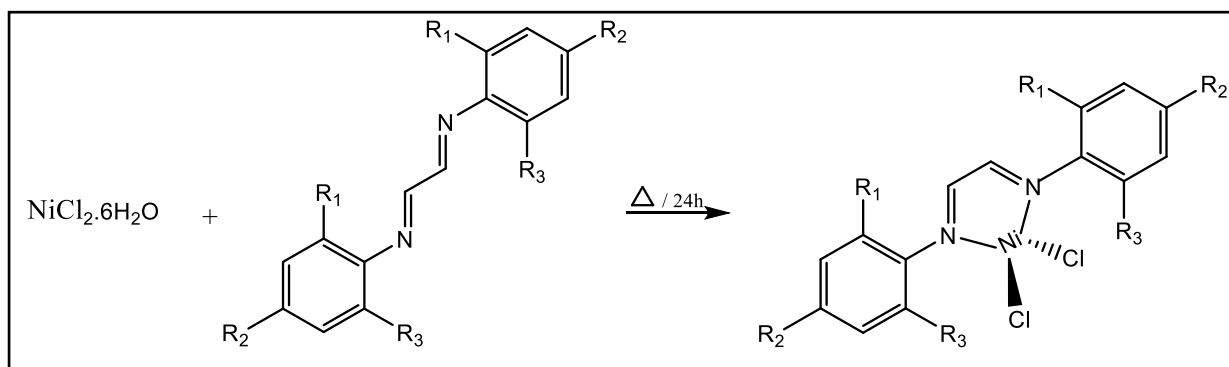
### **3.4.1 Síntese dos complexos de níquel derivados do precursor metálico $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

A rota sintética para os complexos de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ , exemplificado no esquema 1, foi realizada conforme o seguinte procedimento: em um tubo Schlenk contendo 10 mL de EtOH, foram adicionados 100 mg ( $0,42 \mu\text{mol}$ ) do precursor  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $0,84 \mu\text{mol}$  do respectivo ligante diimínico (proporção de 1:2 – precursor:ligante). O sistema foi mantido sob refluxo, aquecimento a  $76$  °C e agitação mecânica por 24 horas. Após a reação, todo



solvente contido foi evaporado, porém houve a formação de um óleo. Sendo assim, adicionou-se diclorometano (1 mL) para solubilizar o complexo e em seguida, adicionou-se *n*-hexano (10 mL), sob banho de gelo para a precipitação do mesmo. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com éter (5 mL) três vezes e seco sob vácuo.

Esquema 1 – Rota sintética dos complexos de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ .



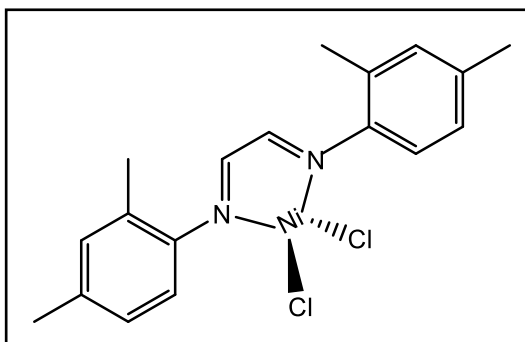
Complexo	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
(1) $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
(2) $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

Fonte: O autor.

#### 3.4.1.1 Complexo (1): $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$

Cor: marrom avermelhado. Rendimento: 0,1883 g (89,30 %). **IV** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1609  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1502  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . **UV-Vis** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \epsilon$ ,  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 284 (4,59), 313 (4,50), 385 (4,17), 523 (3,68) **VC** ( $\text{CH}_3\text{CN} / \text{HTBA}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ):  $E_{\text{ox}}$ : 1,29 V,  $E_{\text{red}}$ : 0,85 V,  $E_{1/2}$ : 1,07 V.

Figura 6 – Estrutura química do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ .

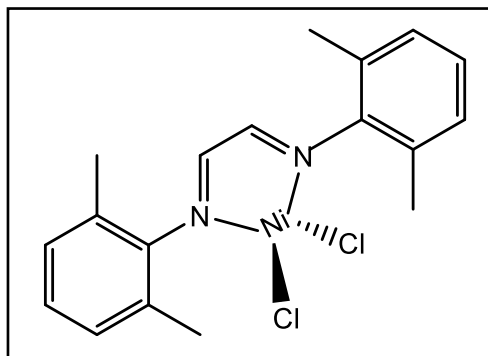


Fonte: Estrutura confeccionada no software ChemDraw pelo autor.

### 3.4.1.2 Complexo (2): [NiCl<sub>2</sub>(2,6-Dime)]

Cor: marrom escuro. Rendimento: 0,1868 g (88,58 %). **IV** (**cm**<sup>-1</sup>): 1612  $\nu$ (C=N), 1590  $\nu$ (C=C), 1487  $\nu$ (C=C). **UV-Vis** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5,00x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>),  $\lambda$  (nm) (log  $\epsilon$ , L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 400 (3,00), 560 (2,75), 612 (2,42). **VC** (CH<sub>3</sub>CN /HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>):  $E_{ox}$ : 1,28 V,  $E_{red}$ : 0,87 V,  $E_{1/2}$ : 1,08 V.

Figura 7 – Estrutura química do complexo [NiCl<sub>2</sub>(2,6-Dime)].

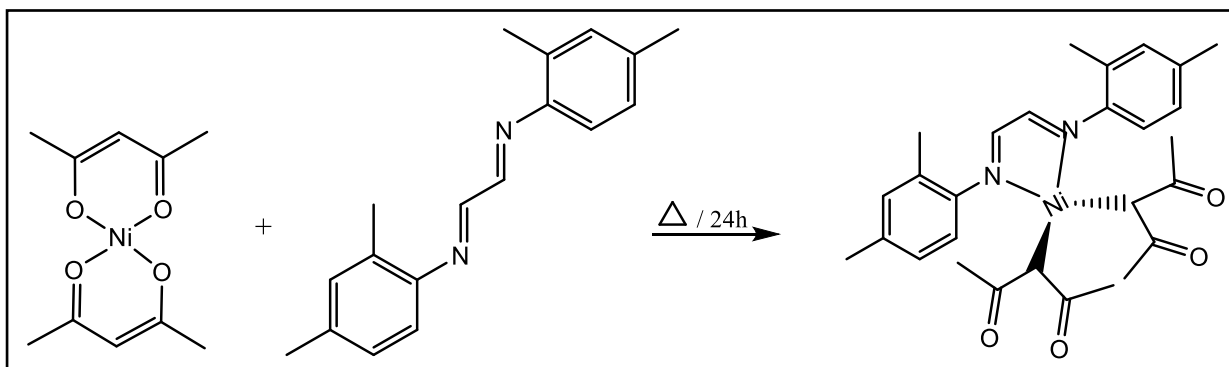


Fonte: Estrutura confeccionada no software ChemDraw pelo autor.

### 3.4.2 Síntese do complexo de níquel derivado do precursor metálico [Ni(acac)<sub>2</sub>]

Para o complexo de fórmula geral [Ni(acac)<sub>2</sub>(N-N)], exemplificado no esquema 2, a síntese foi realizada conforme descrito no item 3.4.1, porém utilizou-se o precursor metálico Ni(acac)<sub>2</sub> (0,100 g ; 0,39  $\mu$ mol) e o ligante 2,4-Dime (0,78  $\mu$ mol), também na proporção de 1:2 – precursor:ligante.

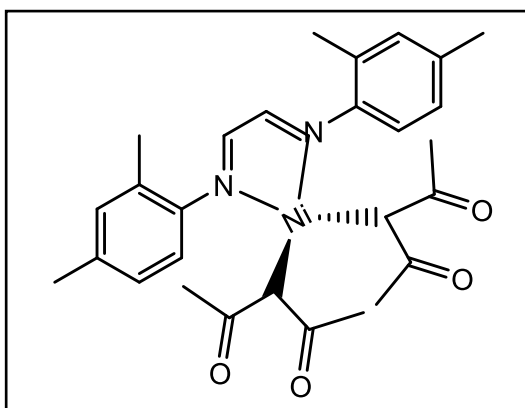
Esquema 2 – Rota sintética do complexo [Ni(acac)<sub>2</sub>(N-N)].



Fonte: O autor.

Cor: marrom claro acinzentado. Rendimento: 0,0496 g (24,46%). **IV** (**cm**<sup>-1</sup>): 1585  $\nu$ (C=O), 1515  $\nu$ (C=N), 1393  $\nu$ (C=C). **UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN, 6,25x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>),  $\lambda$  (nm) (log  $\epsilon$ , L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 247 (4,26), 301 (4,19). **VC** (CH<sub>3</sub>CN/ HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>):  $E_{ox}$ : 1,27 V,  $E_{red}$ : 0,87 V,  $E_{1/2}$ : 1,07 V.

Figura 8 – Estrutura química do complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .



Fonte: Estrutura confeccionada no software ChemDraw pelo autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Considerações Gerais

Com o propósito de verificar a reatividade e as propriedades dos complexos diimínicos de Ni(II), realizaram-se duas rotas sintéticas com dois precursores diferentes, a primeira usando  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e a segunda  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ , ambas submetidas às mesmas condições, como visto no Item 3.4. Cada composto apresentou coloração distinta, os sólidos obtidos a partir do precursor  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram bem escuros, enquanto o sólido obtido a partir do precursor  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ , foi marrom claro. Vale ressaltar que todos ligantes utilizados nas sínteses estão bem elucidados na literatura<sup>11</sup>.

A solubilidade dos compostos foi testada, sendo ambos solúveis em solventes como diclorometano, metanol e etanol e insolúveis em hexano. Para verificar as composições e observar as estruturas dos complexos sintetizados, utilizaram-se várias técnicas instrumentais que serão apresentadas a seguir.

### 4.2 Caracterizações dos complexos

Neste tópico serão apresentadas as caracterizações dos complexos desenvolvidos, através das técnicas de condutometria, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e na região do ultravioleta/visível (UV/vis), voltametria cíclica (VC) e ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

#### 4.2.1 Medidas de condutividade

As medidas de condutividade permitem investigar melhor a estrutura dos compostos de coordenação. O comportamento eletrolítico ou não destes compostos são medidos na presença

de um solvente. Tais informações, somam os conhecimentos obtidos pelas demais caracterizações, sugerindo ou não a coordenação de um ligante adicional ao centro metálico.

As análises condutométricas foram realizadas em diclorometano e acetonitrila, na concentração de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. As Tabelas 3 e 4 exibem os dados de condutividade elétrica e tipo de eletrólito para cada solução.

Tabela 3 – Dados das análises condutométricas realizadas em diclorometano.

<b>Complexo</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Tipo de eletrólito</b>
(1) [NiCl <sub>2</sub> (2,4-Dime)]	3,90	não eletrólito
(2) [NiCl <sub>2</sub> (2,6-Dime)]	3,47	não eletrólito
(3) [Ni(acac) <sub>2</sub> (2,4-Dime)]	1,02	não eletrólito

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 4 – Dados das análises condutométricas realizadas em acetonitrila.

<b>Complexo</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Tipo de eletrólito</b>
(1) [NiCl <sub>2</sub> (2,4-Dime)]	78,0	1:1
(2) [NiCl <sub>2</sub> (2,6-Dime)]	83,3	1:1
(3) [Ni(acac) <sub>2</sub> (2,4-Dime)]	24,7	não eletrólito

Fonte: Dados da Pesquisa.

As medidas feitas em solução de diclorometano sugerem compostos neutros para ambos complexos, porém as medidas realizadas em acetonitrila indicam compostos eletrólitos do tipo 1:1 para os complexos 1 e 2. Esse acontecimento pode ocorrer, devido a labilização de um cloreto e a respectiva coordenação de uma acetonitrila para formar o solvente complexo de fórmula geral [NiCl(CH<sub>3</sub>CN)(N-N)]Cl.

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (ATR-IV)

Os ligantes da classe  $\alpha$ -diiminas apresentam bandas características muito semelhantes na região do infravermelho, devido ao fato de possuírem comportamentos e estruturas similares. Dessa forma, os espectros obtidos serão discutidos simultaneamente.

Os espectros de absorção na região do Infravermelho dos ligantes foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 220 cm<sup>-1</sup>, sendo apresentados nas Figuras 9 e 10 e as frequências dos principais modos vibracionais estão resumidos na Tabela 5.

As bandas de intensidades fracas observadas nos dois espectros em 3005 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, representam os estiramentos das ligações  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  dos anéis aromáticos. Logo em seguida, observa-se os estiramentos das ligações  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  dos agrupamentos metila, que ocorrem entre 3000 a 2860  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>15,16</sup>

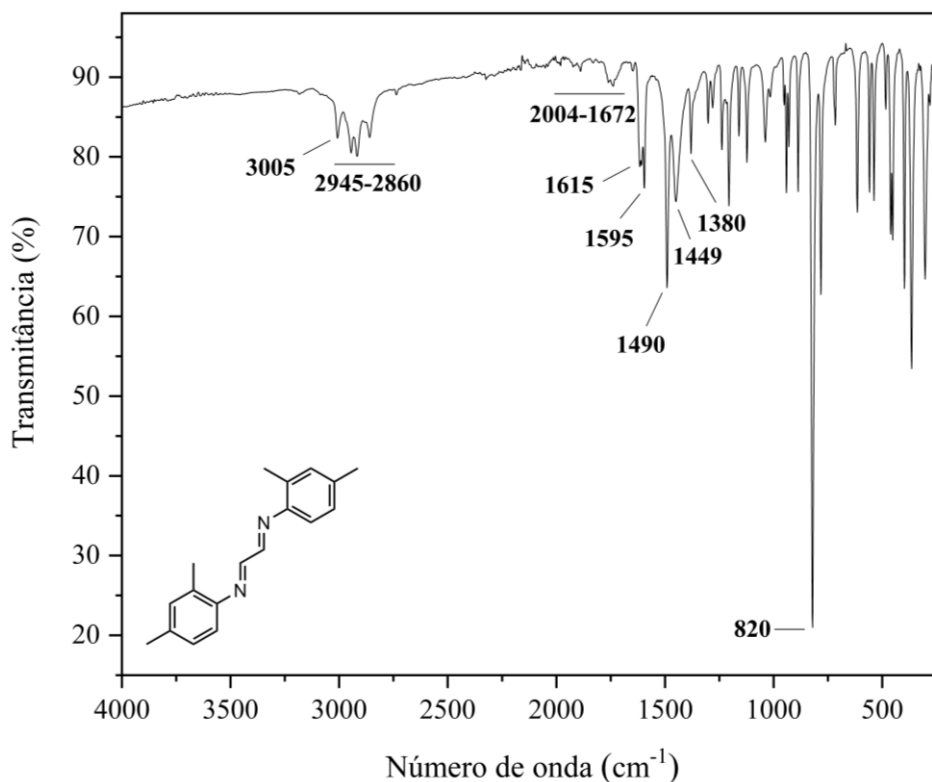
A presença de bandas harmônicas, observadas nas regiões 2004-1672  $\text{cm}^{-1}$  (2,4-Dime) e 1979-1673  $\text{cm}^{-1}$  (2,6-Dime), podem auxiliar para definir o padrão de substituição do anel aromático.<sup>16</sup>

É possível observar bandas de fraca absorção em 1615  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  do ligante 2,4-Dime. Já para o outro ligante, essa banda é observada em 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Em relação aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do anel aromático, nota-se a presença da combinação de bandas de intensidade média em 1595 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ligante 2,4-Dime, já para o ligante 2,6-Dime essa combinação ocorre em 1593 e 1472  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>16</sup>

As bandas situadas em 1449 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  do ligante 2,4-Dime, são referentes às deformações angulares assimétrica e simétrica dos agrupamentos metila e para o ligante 2,6-Dime, essas bandas ocorrem 1440 e 1376  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>16</sup>

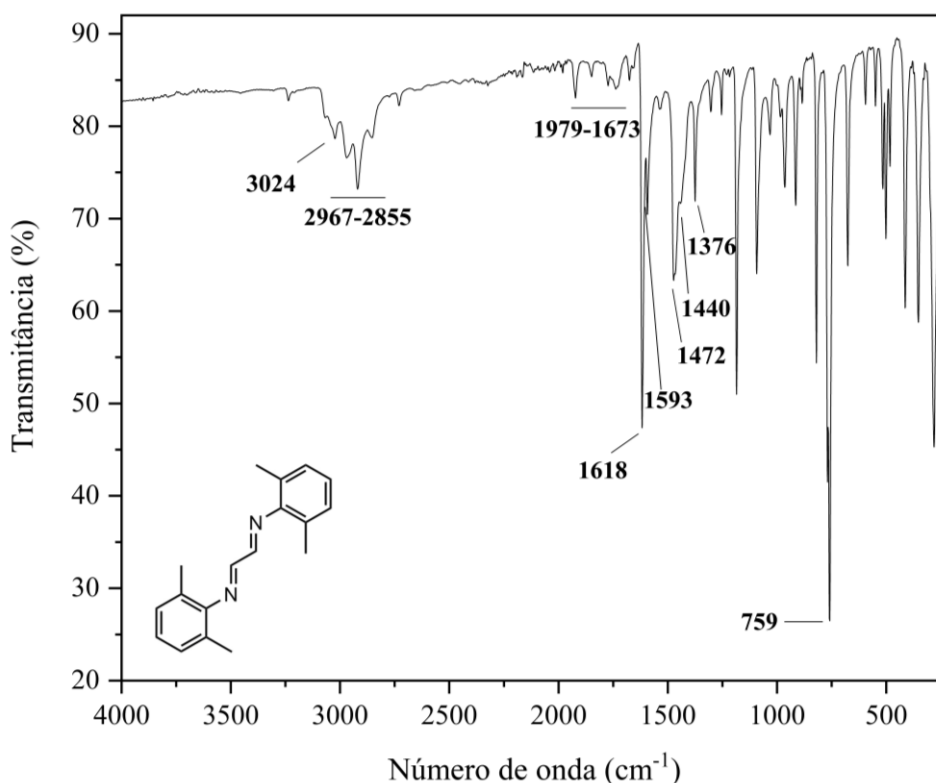
Verifica-se também uma banda de forte intensidade para ambos espectros, em 820 e 759  $\text{cm}^{-1}$ , sendo referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ .<sup>16</sup>

Figura 9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 2,4-Dime.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 2,6-Dime.



Fonte: Dados da pesquisa.

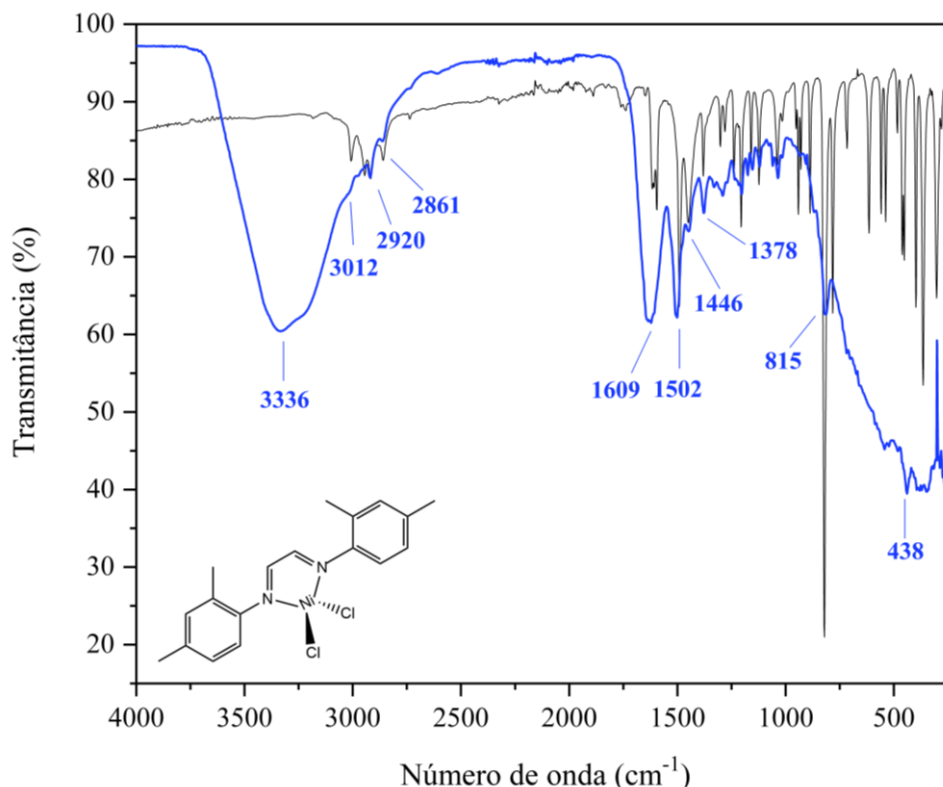
Tabela 5 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos ligantes.

Ligante	$\nu$ C=N (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C=C (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -H (cm <sup>-1</sup> )
2,4-Dime	1615	1595, 1490	2945-2860	3024
2,6-Dime	1618	1593, 1472	2967-2855	3005

Fonte: Dados da Pesquisa.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes diimínicos foram sobrepostos com os espectros dos complexos (Figuras 11, 12 e 13), permitindo observar bandas que evidenciam a coordenação do ligante ao metal. Nota-se que nos espectros dos complexos [NiCl<sub>2</sub>(2,4-Dime)] e [NiCl<sub>2</sub>(2,6-Dime)] houve o surgimento de uma banda larga na região de 3300 cm<sup>-1</sup>, sendo característica do estiramento O-H provenientes da molécula de água do sal precursor utilizado na síntese (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). No apêndice A, encontram-se os espectros dos dois complexos ampliados para melhor visualização.

Figura 11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando o espectro acima, verifica-se que os estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{N})$  do grupo imina (que ocorrem em  $1615\text{ cm}^{-1}$  para o ligante livre) sofreu um deslocamento para um número de onda menor, aparecendo em  $1609\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo. A diminuição desta frequência indica a coordenação dos átomos de nitrogênio do ligante ao íon metálico, ou seja, a formação da ligação Ni-N. Este deslocamento ocorre devido à retroligação do metal para orbitais pi-antiligantes da ligação C=N, diminuindo a ordem de ligação.

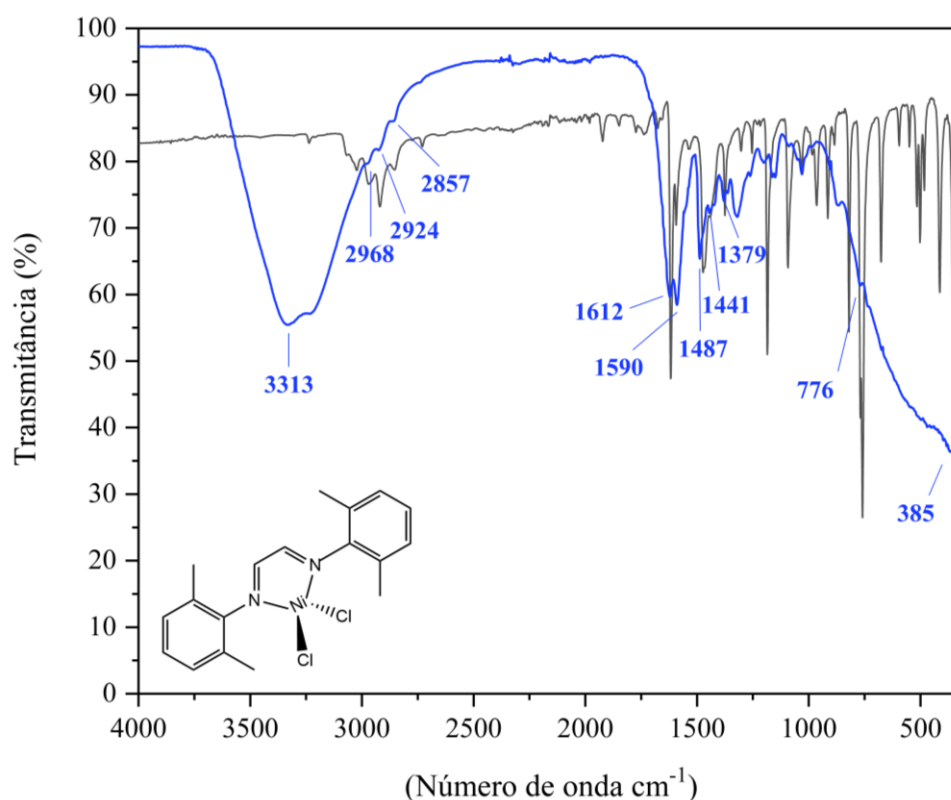
Os estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do anel aromático, observados em duas bandas ( $1595$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) para o ligante livre, aparece apenas em uma única banda de intensidade média em  $1502\text{ cm}^{-1}$ .<sup>16,17</sup>

As deformações angulares assimétrica e simétrica dos agrupamentos metila, foram deslocados para frequências de onda menores, aparecendo em  $1446$  e  $1378\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já a banda de intensidade forte em  $820\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante, também é deslocada para  $815\text{ cm}^{-1}$  juntamente com a diminuição de sua intensidade, sendo referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ .

A banda larga e de forte intensidade na região em  $438\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação  $\nu(\text{Ni-N})$ .<sup>18</sup>

O estiramento da ligação  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  dos anéis aromáticos, é observado com intensidade bem fraca em  $3012\text{ cm}^{-1}$  e as ligações  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  dos agrupamentos metila, também aparecem em frequências menores, sendo observados em  $2920$  e  $2861\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ , apresentado na Figura 12, os estiramentos da ligação (C=N) do grupo imina que aparece em  $1618\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante livre, também se deslocou para menor frequência, aparecendo em  $1612\text{ cm}^{-1}$  seguido da diminuição de sua intensidade, evidenciando a coordenação do ligante diimínico ao níquel.

Os estiramentos  $\nu(\text{C=C})$  do anel aromático, observados em duas bandas ( $1593$  e  $1472\text{ cm}^{-1}$ ) para o ligante livre, aparece em frequências de onda menores, situando-se nas bandas  $1590$  e  $1487\text{ cm}^{-1}$ .

O estiramento da ligação  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  dos anéis aromáticos para esse complexo, foi sobreposto, pela banda larga da ligação O-H aparecendo em fraca intensidade. E para as outras bandas, é interessante ressaltar que também foram deslocadas para menores frequências devido



a coordenação do ligante ao centro metálico. Já a banda larga em torno de  $385\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{Ni-N})$ .<sup>18</sup>

As frequências dos principais modos vibracionais dos complexos de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ , estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ .

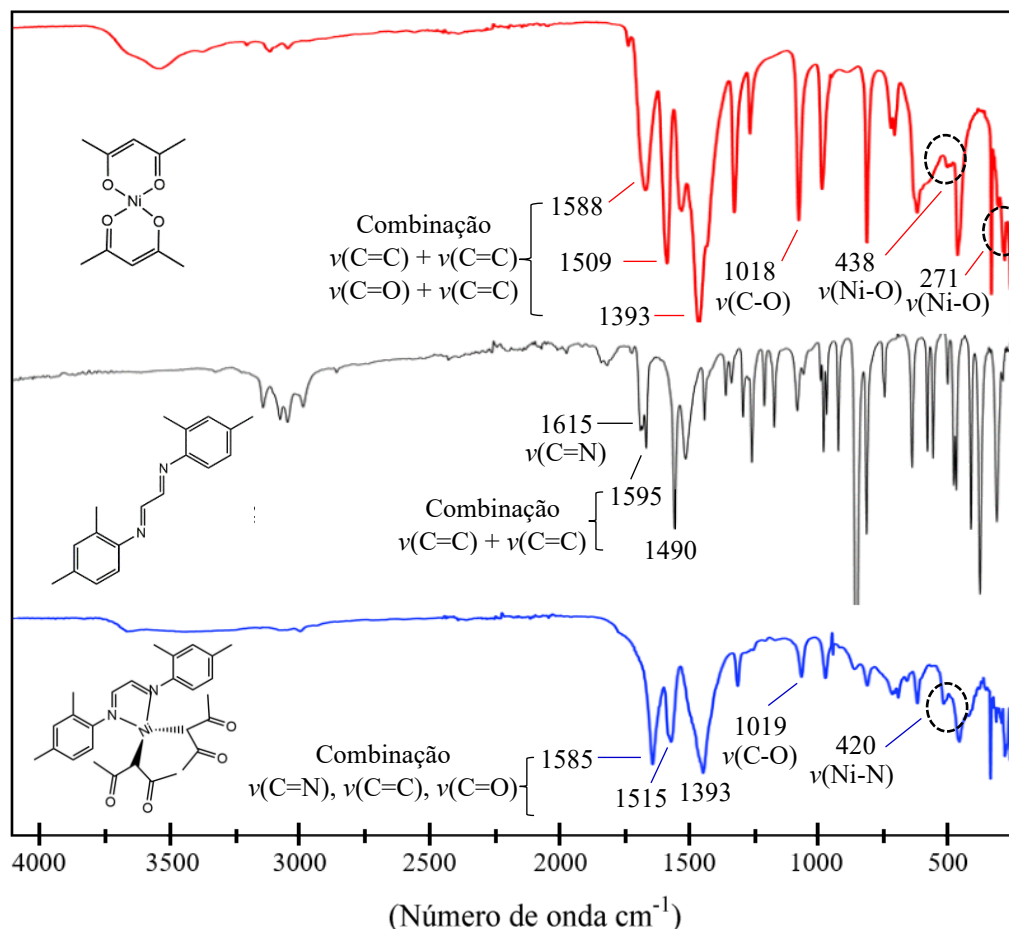
<b>Complexo</b>	<b><math>\nu\text{ C=N}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\nu\text{ C=C}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\nu\text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\nu\text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\nu\text{ Ni-N}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
$[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$	1608	1502	2920-2861	3012	438
$[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$	1612	1590	2968-2857	2968	385

Fonte: Dados da Pesquisa.

O acetilacetato da classe dos compostos  $\beta$ -dicetonas, exibem o comportamento de tautomerização, isto é, produz uma mistura de equilíbrio de tautômeros enol e ceto. No entanto, como muitas  $\beta$ -dicetonas contêm grandes quantidades da forma enol, podem-se observar picos de carbonila tanto em tautômeros enol como ceto.<sup>16</sup>

Sendo assim, para interpretar o espectro do complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ , fez-se uma comparação entre o espectro obtido e os espectros do precursor  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  e do ligante 2,4-Dime, a fim de observar melhor as principais bandas que comprovam a coordenação do ligante ao precursor metálico.

Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (vermelho), ligante 2,4-Dime (preto) e complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$  (azul).



Fonte: Dados da pesquisa.

É possível verificar que as bandas situadas em 1585, 1515 e 1393  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do complexo, mudaram de intensidade com a presença do ligante N-N. Logo, essas bandas, representam as combinações dos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , confirmando a presença das bandas do precursor e do ligante no produto alvo. Sendo assim, pode-se confirmar que houve a coordenação do ligante ao centro metálico.

E para as outras bandas, verifica-se que também houve a diminuição da intensidade após a complexação e o estiramento da ligação  $\nu(\text{Ni}-\text{N})$  passa a ocorrer em 420  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Tabela 7, encontram-se frequências dos principais modos vibracionais do complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .

Tabela 7 – Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho do complexo [Ni(acac)<sub>2</sub>(2,4-Dime)].

Complexo	$\nu$ C=N (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C=C (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C=O (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ C-O (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ Ni-N (cm <sup>-1</sup> )
[Ni(acac) <sub>2</sub> (2,4-Dime)]	1585	1515	1393	1019	420

Fonte: Dados da Pesquisa.

#### 4.2.3 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis

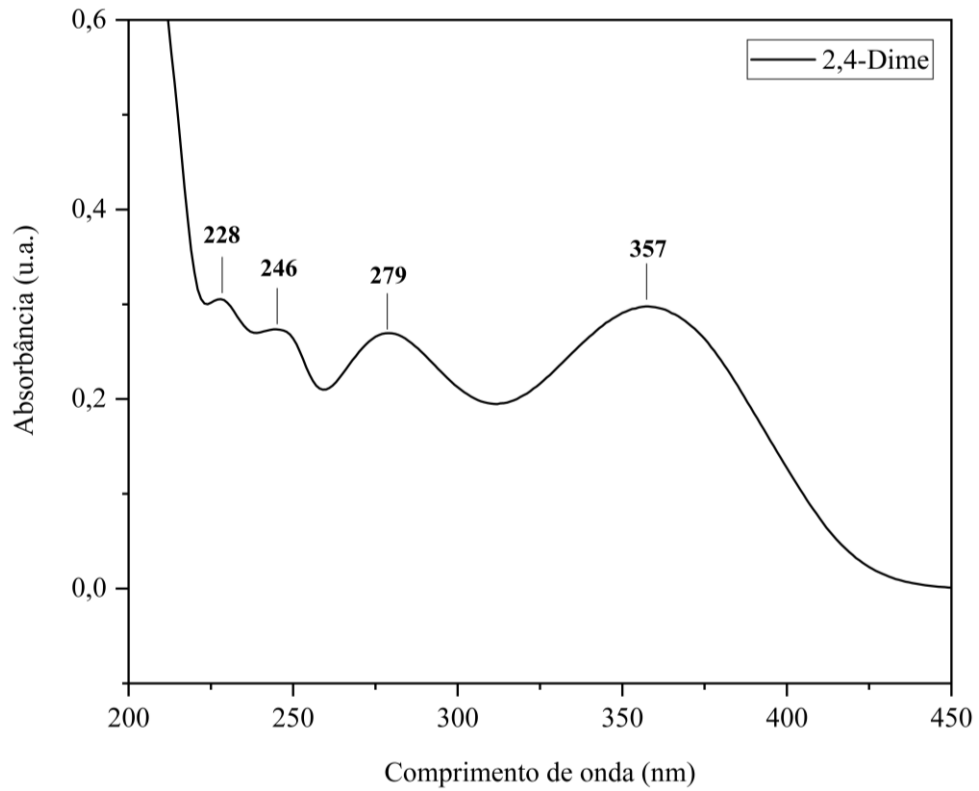
Os espectros de absorção dos ligantes que pertencem à classe de compostos orgânicos de bases de Schiff, apresentam transições que são atribuídas aos cromóforos C=N (grupo imínico) e C=C (anel aromático). Nesses espectros, são previstos a presença de bandas na região do ultravioleta (de 200 a 400 nm), sendo encontrados dois tipos básicos de transições intra-ligante (IL),  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi$ , onde  $\pi$  é o orbital ligante,  $\pi^*$  é o orbital antiligante e  $n$  é o orbital não ligante.<sup>16,19,20</sup>

Obteve-se os espectros eletrônicos dos ligantes em soluções de acetonitrila na concentração de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo apresentados nas Figuras 14 e 15.

Analisando o espectro do ligante 2,4-Dime, nota-se a presença de quatro bandas, sendo duas em menores comprimentos de onda (228 e 246 nm) podendo ser atribuídas a transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  das conjugações anel aromático. Outra banda aparece em 279 nm, sendo associada as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  da ligação C=N. Já a banda que ocorre em 357 nm em maior comprimento de onda, correspondente à excitação  $n \rightarrow \pi^*$  do par de elétrons livres do nitrogênio para o orbital  $\pi^*$  do grupamento C=N.<sup>19-24</sup>

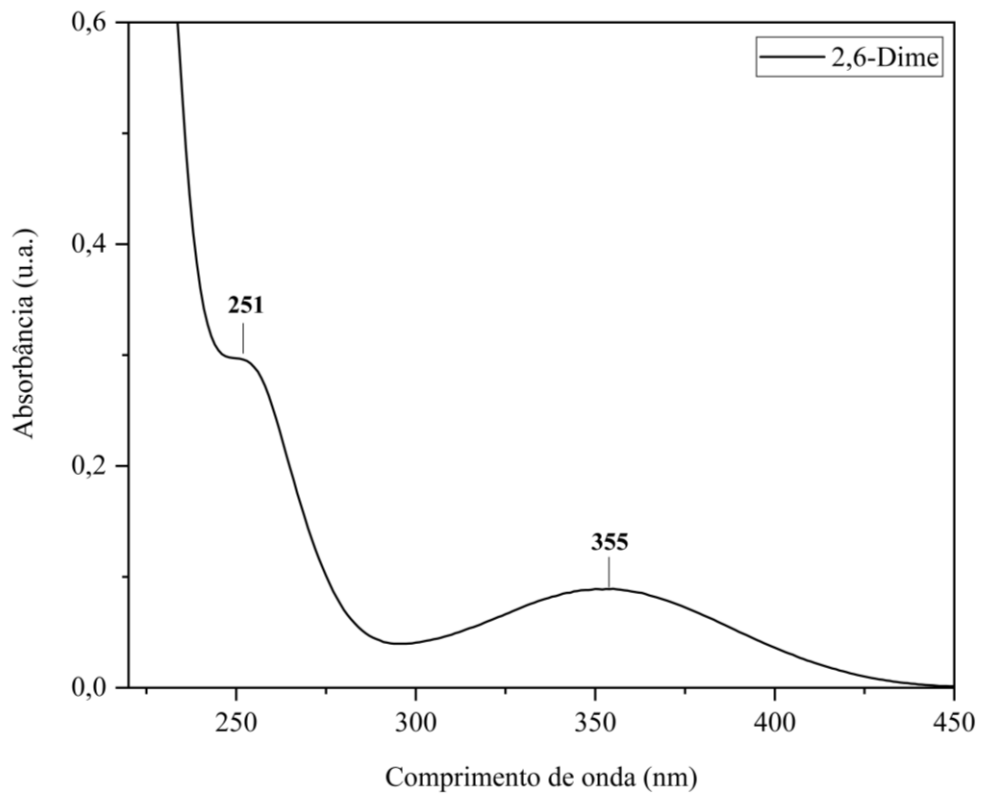
Para o espectro do ligante 2,6-Dime, é possível observar duas bandas. A banda da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do cromóforo C=C do anel aromático aparece em 251 nm e a banda em 355 nm correspondente à transição  $n \rightarrow \pi^*$  do par de elétrons livres do grupo da imina.<sup>19-22</sup>

Figura 14 – Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a  $4,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 15 – Espectro UV-Vis para o ligante 2,6-Dime a  $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila.



Fonte: Dados da pesquisa

Através da Lei de absorção de Beer-Lambert (Equação 1), é possível obter os valores de absorvidade molar dos compostos. Esse parâmetro determina a quantidade de luz monocromática absorvida por uma solução em um determinado comprimento de onda. Os valores obtidos de absorvidade foram tratados com logaritmo e os resultados estão apresentados na Tabela 8.<sup>5</sup>

$$A = \epsilon lc \quad (1)$$

onde, A = absorvância

$\epsilon$  = absorvidade molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$l$  = caminho óptico (cm)

$c$  = concentração de espécies absorventes ( $\text{mol L}^{-1}$ )

Tabela 8 – Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.

Ligante	Abs.	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Log $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Tipo de transição
2,4-Dime	0,31	228	7.204	3,86	IL $\text{C}=\text{C}(\pi \rightarrow \pi^*)$
	0,28	246	6.452	3,81	IL $\text{C}=\text{C}(\pi \rightarrow \pi^*)$
	0,27	279	6.330	3,80	IL $\text{C}=\text{N}(\pi \rightarrow \pi^*)$
	0,30	357	7.045	3,85	IL $\text{C}=\text{N}(n \rightarrow \pi^*)$
2,6-Dime	0,29	251	7.389	3,87	IL $\text{C}=\text{C}(\pi \rightarrow \pi^*)$
	0,09	355	2.266	3,35	IL $\text{C}=\text{N}(n \rightarrow \pi^*)$

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos ligantes foram comparados com seus respectivos complexos com o intuito de verificar as principais transições eletrônicas que ocorrem nos compostos após a coordenação.

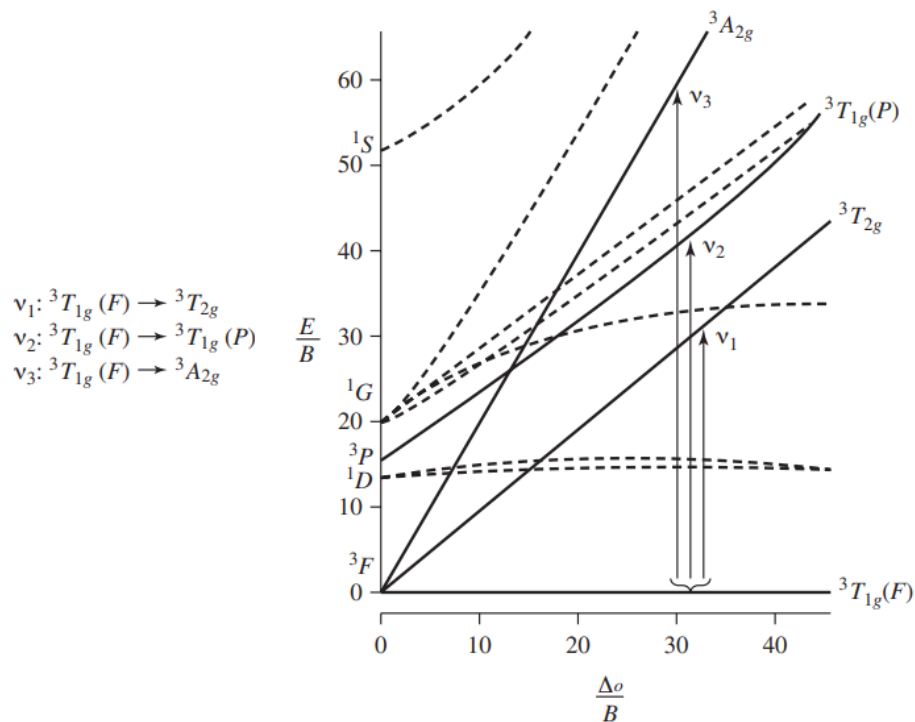
Devido as bandas de alta absorvidade molar na região do visível, a geometria tetraédrica é a mais provável para os complexos obtidos. No entanto, é interessante ressaltar que complexos tetraédricos geralmente possuem absorções mais intensas quando comparado com os octaédricos, em razão da falta de um centro de simetria que não se aplica a regra de seleção de Laporte. Sendo assim, os espectros podem ser interpretados pela ajuda do diagrama do Tanabe-Sugano.<sup>5</sup>

Pelo motivo do formalismo de buraco para a configuração  $d^8$  de complexos tetraédricos e octaédricos (falta de dois elétrons nos orbitais degenerados), pode-se usar o diagrama de

correlação do Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica  $d^{10-n}$  para descrever a configuração  $d^n$ , ou seja, para um caso  $d^8$  pode-se usar o diagrama de correlação  $d^2$ .<sup>5</sup>

Analisando o diagrama de correlação  $d^2$ , apresentado na Figura 16, é possível observar que existem três transições permitidas por spin, sendo elas:  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  (P) e  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ . Portanto, espera-se três bandas de absorção no espectro eletrônico.<sup>5</sup>

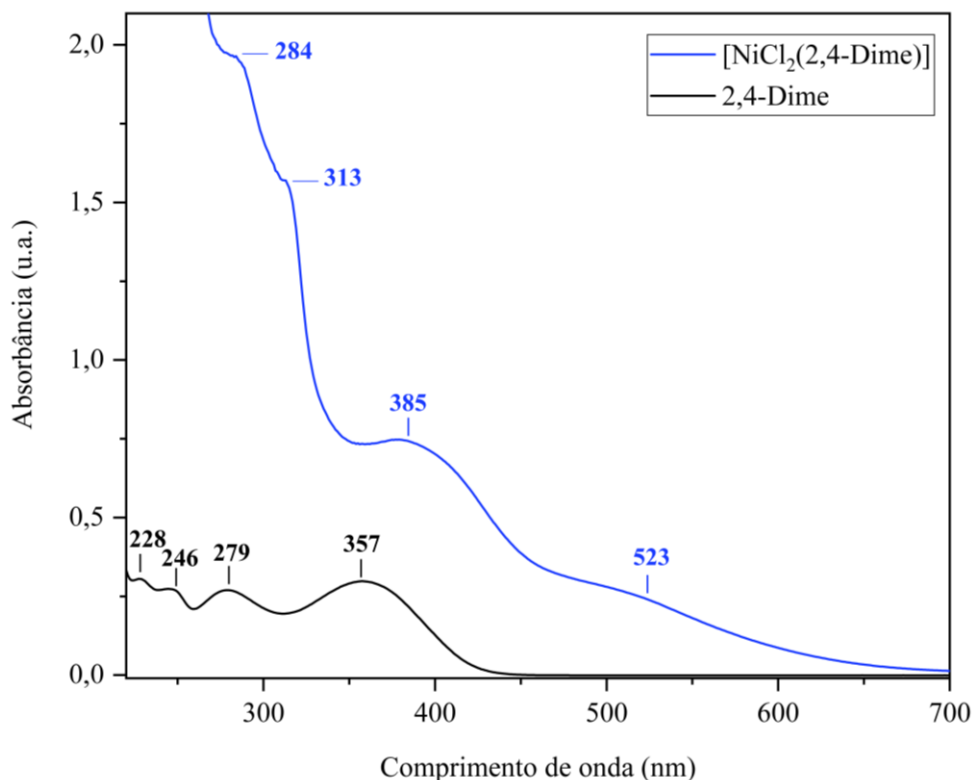
Figura 16 – Diagrama Tanabe-Sugano, transições permitidas pelo spin para configuração  $d^2$ .



Fonte: Referência [5].

A Figura 17 apresenta o espectro de absorção eletrônica para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ , em solução de etanol na concentração de  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e do ligante diimínico 2,4-Dime.

Figura 17 – Espectro UV-Vis do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  a  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em etanol e seu respectivo ligante.



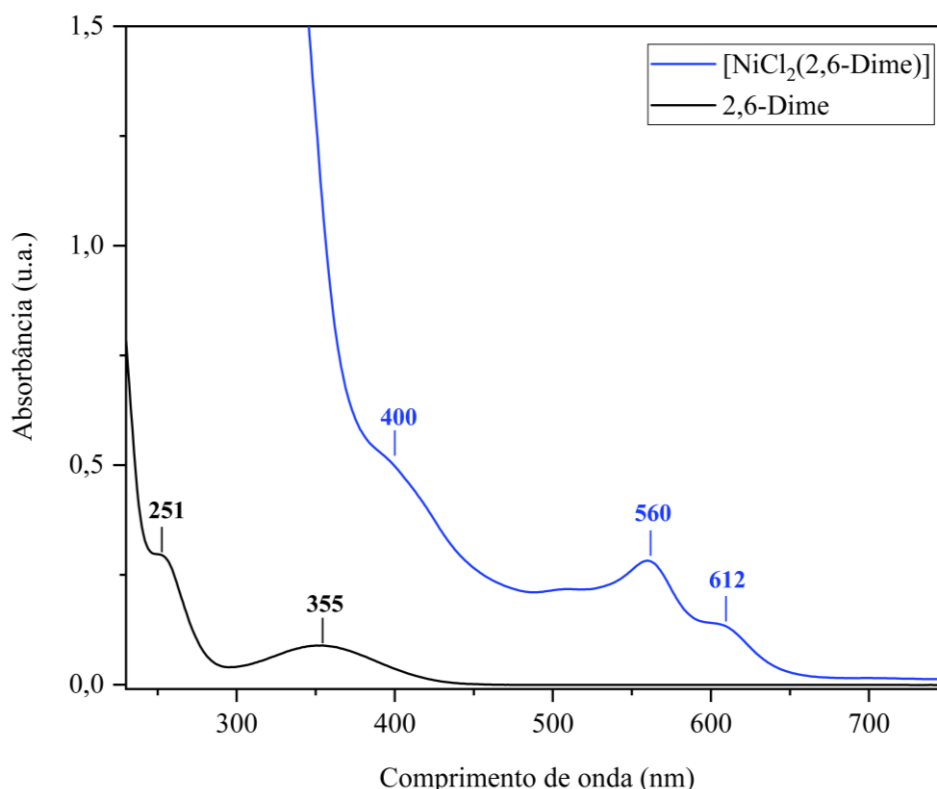
Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar que após a complexação com Ni(II), as bandas correspondentes às transições intra-ligantes (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  sofrem um deslocamento batocrômico (mudança de absorção para maior comprimento de onda) juntamente com o aumento de sua intensidade, deslocando-se de 228, 246 e 279 para 284 e 313 e 385 nm no espectro do complexo. Essa mudança ocorre como consequência da coordenação do ligante ao metal, e com isso, a transição  $n \rightarrow \pi^*$  deixa de existir, pois não existem mais orbitais não ligantes ocasionado pela doação do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio para o níquel.<sup>25</sup>

Verifica-se também, o surgimento de uma banda em 523 nm, sendo característica de uma transição de transferência de carga metal-ligante (TCML), essa transferência ocorre normalmente quando o ligante possui orbital  $\pi^*$  vazio de baixa energia e banda de absorção intensa ( $\epsilon_{\text{máx}}$  grande).<sup>26</sup> As bandas de transições  $d-d$  não são observadas, pois devido à sua baixa intensidade podem estar sobrepostas pelas bandas de transferência de carga.

O espectro de absorção eletrônica para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ , apresentado na Figura 15, foi obtido em solução de etanol na concentração de  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sendo sobreposto com seu respectivo ligante diimínico.

Figura 18 – Espectro UV-Vis do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  a  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em etanol e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da pesquisa.

Pelo espectro de absorção acima, nota-se também que ocorreu um deslocamento batocrômico e aumento de intensidade das bandas do complexo em relação ao ligante livre, ocorrendo como consequência da coordenação do ligante ao metal. Desse modo, pode-se atribuir que a banda em 400 nm corresponde à transição do tipo intra-ligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático.

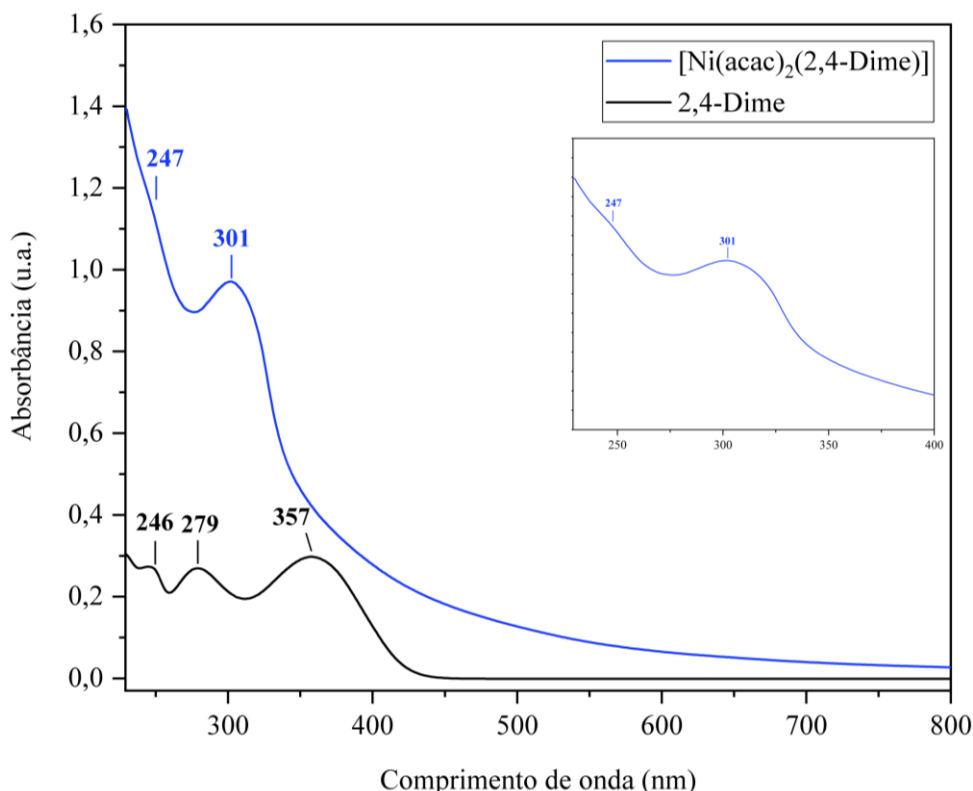
As bandas em 560 e 612 nm podem ser atribuídas à transição eletrônicas do metal ( $d \rightarrow d$ ) pela baixa absorvidade molar, como apresentado na Tabela 9. Essa transição também foi relatada por Endud e colaboradores<sup>27</sup>, verificando bandas  $d \rightarrow d$  em complexos de bases de Schiff com Ni(II) em 573 nm.

Outro fato interessante que pode ser citado, é que as metilas nas posições 2 e 6 apresentam um efeito indutivo maior do que nas posições 2 e 4, sendo assim, espera-se um desdobramento químico menor para o complexo com o ligante 2,6-Dime, e de fato é possível verificar que aparece uma banda em 612 nm na região de menor energia quando comparado com o espectro do complexo contendo o ligante 2,4-Dime.

A Figura 18 apresenta o espectro do complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ , realizado em acetonitrila na concentração de  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e seu respectivo ligante.



Figura 19 – Espectro UV-Vis do complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$  a  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para esse complexo, a banda observada em 247 nm pode ser atribuída à transição do tipo intra-ligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  referente ao cromóforo do anel aromático do ligante diimínico. Já a banda situada em 301 nm, de alta absorvidade molar, é possível ser referente à transição de transferência de carga metal-ligante (TCML).

Kuate e colaboradores<sup>28</sup>, relataram o mesmo comportamento para seus complexos de Ni(II) contendo ligantes derivados de bases de Schiff. Em seus estudos, os complexos de níquel possuem geometria tetraédrica e duas bandas de absorção, sendo referentes à transição  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$  e a outra referente à transição de transferência de carga.

Na Tabela 9, encontram-se os valores de coeficiente de absorvidade molar para as transições observadas dos complexos (1), (2) e (3) =  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ ,  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$  respectivamente.

Tabela 9 – Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos.

Complexo	Abs.	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Log $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Tipo de transição
(1)	1,97	284	39.277	4,59	$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,56	313	31.360	4,50	$\pi \rightarrow \pi^*$
	0,74	385	14.810	4,17	$\pi \rightarrow \pi^*$
	0,25	523	4.851	3,68	TCML
(2)	0,50	400	996	3,00	$\pi \rightarrow \pi^*$
	0,28	560	559	2,75	d $\rightarrow$ d
	0,13	612	262	2,42	d $\rightarrow$ d
(3)	1,14	247	18.333	4,26	$\pi \rightarrow \pi^*$
	0,98	301	15.529	4,19	TCML

Fonte: Dados da pesquisa.

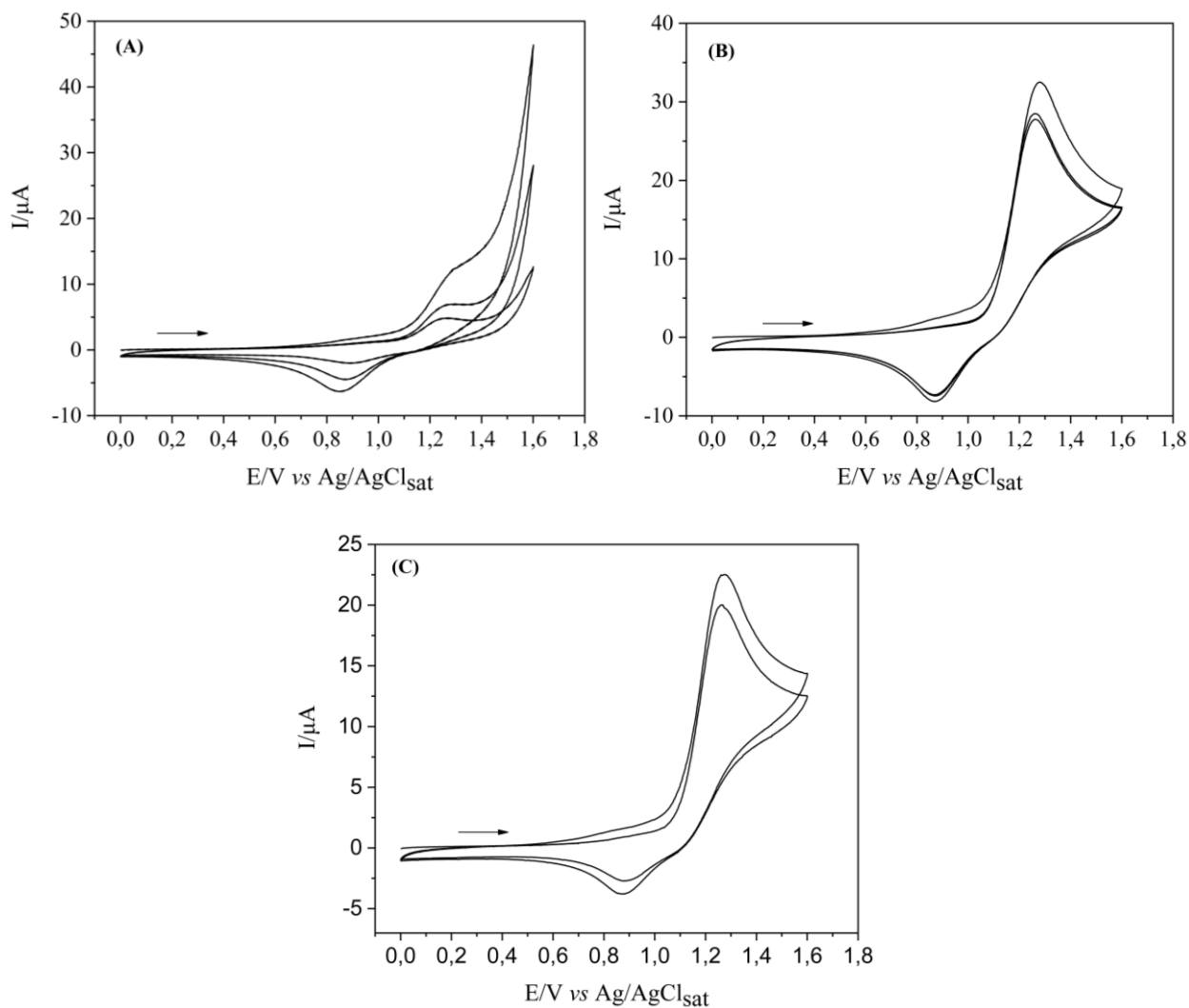
#### 4.2.4 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC)

As análises de voltametria cíclica dos compostos sintetizados foram realizadas a fim de investigar suas propriedades eletroquímicas. Sendo assim, através do potencial redox é possível analisar a estabilidade dos complexos diante os processos de oxidação e/ou redução.<sup>29</sup>

Os voltamogramas dos complexos sintetizados, apresentados na Figura 20, foram realizados em solução de acetonitrila, contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de hexafluorofostato de tetrabutilamônio (HTBA) como eletrólito suporte à uma velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. Os valores de potenciais de oxidação ( $E_{ox}$ ) e redução ( $E_{red}$ ), potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ), corrente anódica ( $I_a$ ) e catódica ( $I_c$ ) obtidos pelos voltamogramas, estão descritos na Tabela 10.

As varreduras realizadas no sentido anódico, em geral, apresentaram somente um processo nítido (supostamente atribuído ao par redox Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>) e as de sentido catódico apresentaram o mesmo comportamento, sendo referente à redução Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>. Esses dois processos podem ser caracterizados por quase-reversíveis, uma vez que a relação  $I_a/I_c$  (em módulo) é diferente de 1 e a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) ficaram acima do valor ideal ( $\Delta E_p > 59$  mV).<sup>29</sup>

Figura 20 – Voltamogramas cíclico para os complexos  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  (A),  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  (B) e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$  (C). Solução de HTBA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ , na faixa de potencial de 0-1,6V. Quantidade de ciclos: 3.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 10 – Dados de voltametria cíclica dos compostos complexos. (Solução de HTBA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

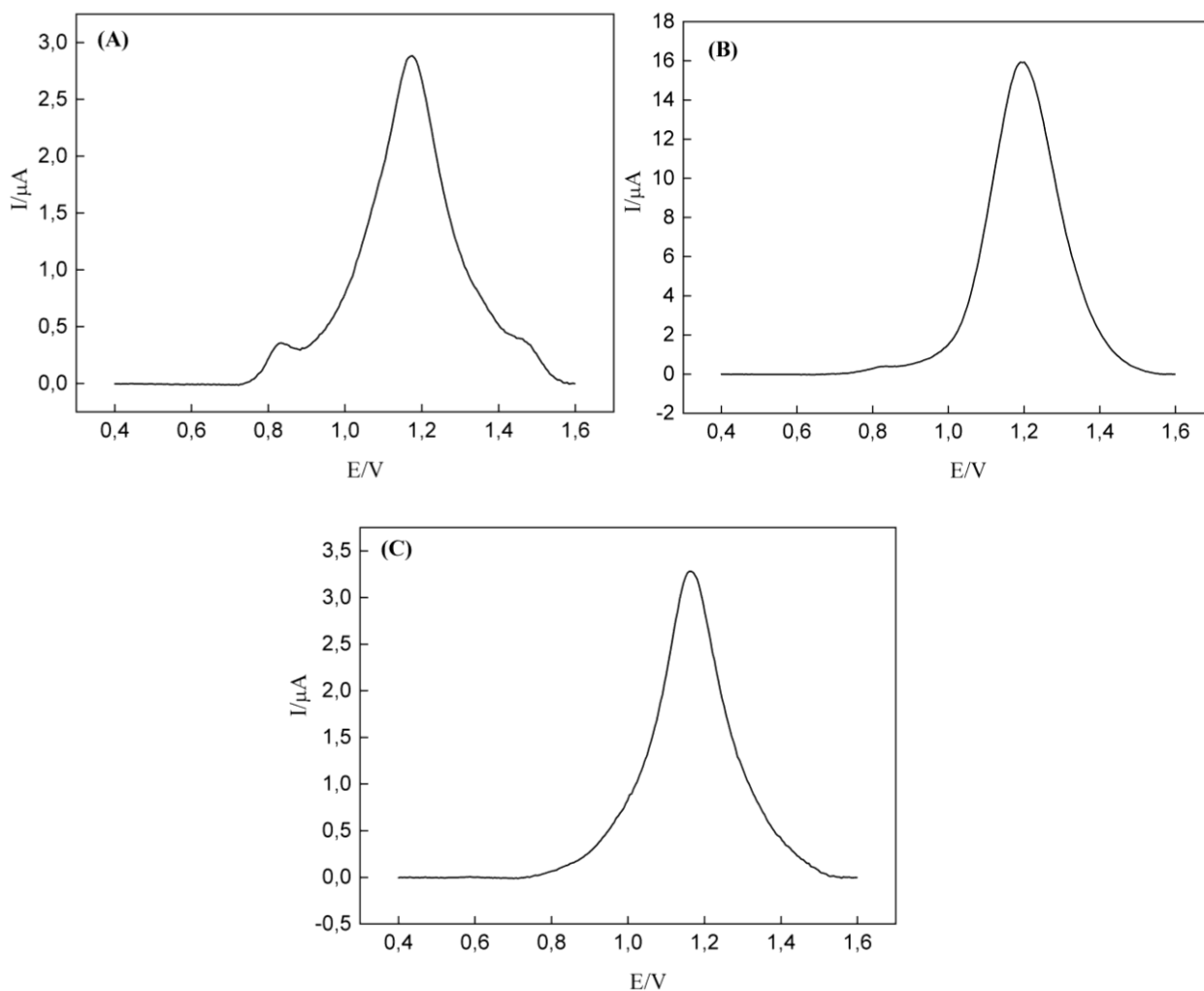
Complexo	$E_{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{red}}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$I_a$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )	$ I_a/I_c $	$*E_{1/2}$ (V)
$[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$	1,29	0,85	0,44	12,49	-6,35	1,97	1,07
$[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$	1,28	0,87	0,41	32,46	-8,17	3,97	1,08
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$	1,27	0,87	0,40	22,53	-3,76	5,99	1,07

$$*E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

Fonte: Dados da pesquisa.

Determinou-se o potencial de oxidação dos complexos com maior precisão através da caracterização por voltametria de pulso diferencial, sendo apresentados na Figura 21. Essa técnica apresenta elevada sensibilidade, ocorrendo maior separação dos potenciais e com maior intensidade.

Figura 21 – Voltamogramas de pulso diferencial de oxidação para os complexos  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  (A),  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  (B) e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$  (C). Solução de HTBA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila, na faixa de potencial de 0-1,6V.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os potenciais anódicos obtidos pelos voltamogramas de pulso diferencial, são encontrados em 1,17 V, 1,19 V e 1,16 V, para os complexos A, B e C respectivamente, verificando um pequeno deslocamento em relação à voltametria cíclica.

Os pequenos picos que aparecem nos voltamogramas A e B, podem ser supostamente o solvente complexo de fórmula geral  $[\text{NiCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})]\text{Cl}$ , em menor quantidade, devido à labilização do cloreto e a coordenação de uma acetonitrila.

Observa-se que os potenciais para ambos os voltamogramas ficaram bem próximos, indicando que possivelmente os complexos apresentam a mesma geometria. Vale ressaltar também, que a química do níquel é bastante desafiadora, já que o metal pode ser estabilizado no estado de oxidação de 2+ a 4+, sendo o 2+ o mais comum. Embora o níquel nos estados de oxidação 0 e 1+ não são estáveis, espécies de níquel (I) podem ser formadas através de redução eletroquímica de precursores de níquel (II).<sup>29</sup>

#### 4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup>H)

Não foi possível obter as integrais e multiplicidades dos picos dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos complexos devido ao alargamento dos picos, que pode ser explicado pelo processo de relaxação.

Existem dois processos (ou mecanismos) de relaxação presentes na ressonância magnética nuclear: spin-rede (ou processo de relaxação longitudinal) representado pela constante de tempo T<sub>1</sub> e spin-spin (ou relaxação transversal) caracterizado pela constante T<sub>2</sub>. No processo spin-rede (T<sub>1</sub>), ocorre a transferência de energia do núcleo do estado excitado para as moléculas mais próximas que estão vibrando nas frequências adequadas, já no processo spin-spin (T<sub>2</sub>), ocorre a transferência de energia de um núcleo para o outro, tendo como resultado o espalhamento, causando a perda de sinal e alargamento do sinal de absorção.<sup>15</sup> Esses mecanismos de relaxação são afetados e reduzidos em amostras com impurezas paramagnéticas, pois como as interações dipolo-dipolo dos núcleos com elétrons desemparelhados em moléculas paramagnéticas são muito fortes (uma vez que o processo de relaxação é muito rápido e T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> são muito pequenos) acabam gerando o alargamento dos sinais no RMN.<sup>30</sup>

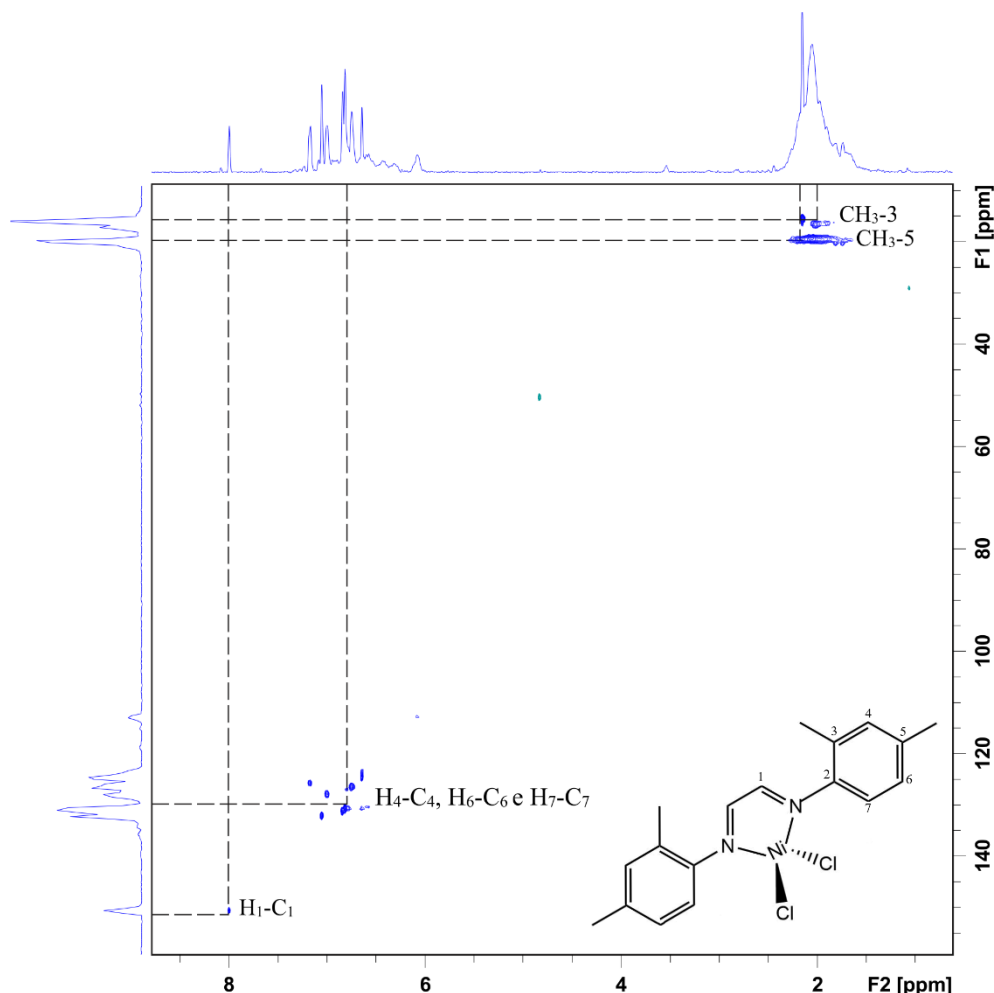
Sendo assim, é possível dizer que os complexos sintetizados podem supostamente ser paramagnéticos e, conseqüentemente, suas estruturas apresentam geometria tetraédrica. Os espectros estão apresentados no Apêndice B.

#### 4.2.7 Espectro de correlação HSQC <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H em duas dimensões

O experimento Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) em duas dimensões apresenta as correlações entre os núcleos envolvidos que estão distantes por uma ligação química. Sendo assim, pelo espectro de HSQC <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H é possível verificar qual carbono está ligado a cada um dos hidrogênios da molécula orgânica.

Os espectros de correlação de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para os complexos foram obtidos, tendo como referência interna o sinal do tetrametilsilano (TMS)  $0,00\ \delta$ , e estão apresentados nas Figuras 22, 23 e 24.

Figura 22 – Espectro HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  em 2D (MeOH; 500,13 MHz) para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ .



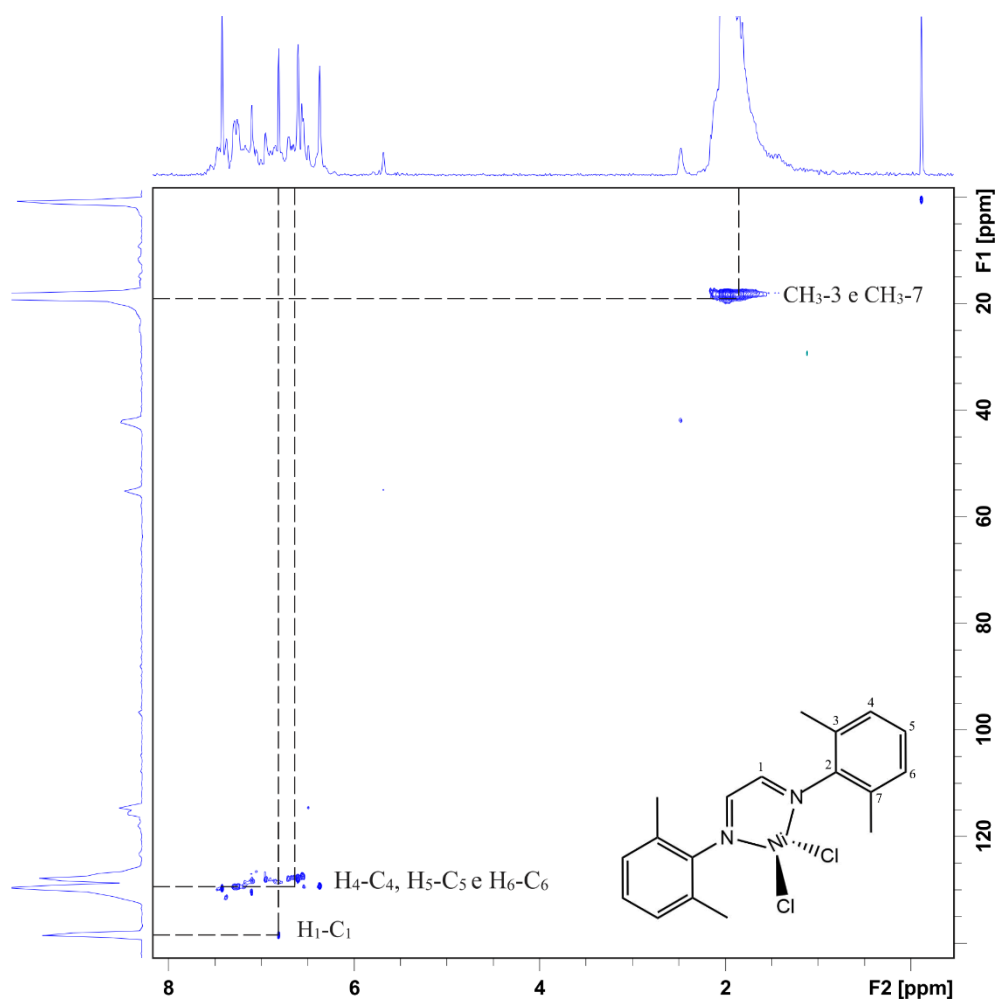
Fonte: Dados da pesquisa.

Primeiramente, é possível observar um sinal singlete de hidrogênio em  $\delta=7,99$  ppm correlacionado ao sinal em  $\delta=150,67$  ppm do carbono mais desblindado, que pode ser atribuído ao hidrogênio e carbono imínico ( $\text{H}_1\text{-C}_1$ ).<sup>11,15</sup>

Os sinais observados nas regiões entre 6,6 e 7,2 ppm de hidrogênio correlacionados com os carbonos entre 125 a 132 ppm, são condizentes com o grupamento aromático da molécula e se referem aos grupos  $\text{H}_4\text{-C}_4$ ,  $\text{H}_6\text{-C}_6$  e  $\text{H}_7\text{-C}_7$ .<sup>11,15</sup>

Em seguida, a região com deslocamento químico em 1,96 e 1,95 ppm de hidrogênio correlacionadas com a região de 16,01 e 19,99 ppm de carbono, respectivamente, são atribuídas às metilas, da posição *orto* ( $\text{CH}_3\text{-3}$ ) e *para* ( $\text{CH}_3\text{-5}$ ) do anel aromático.<sup>11,15,16</sup>

Figura 23 – Espectro HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  em 2D(DMSO; 500,13 MHz) para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ .



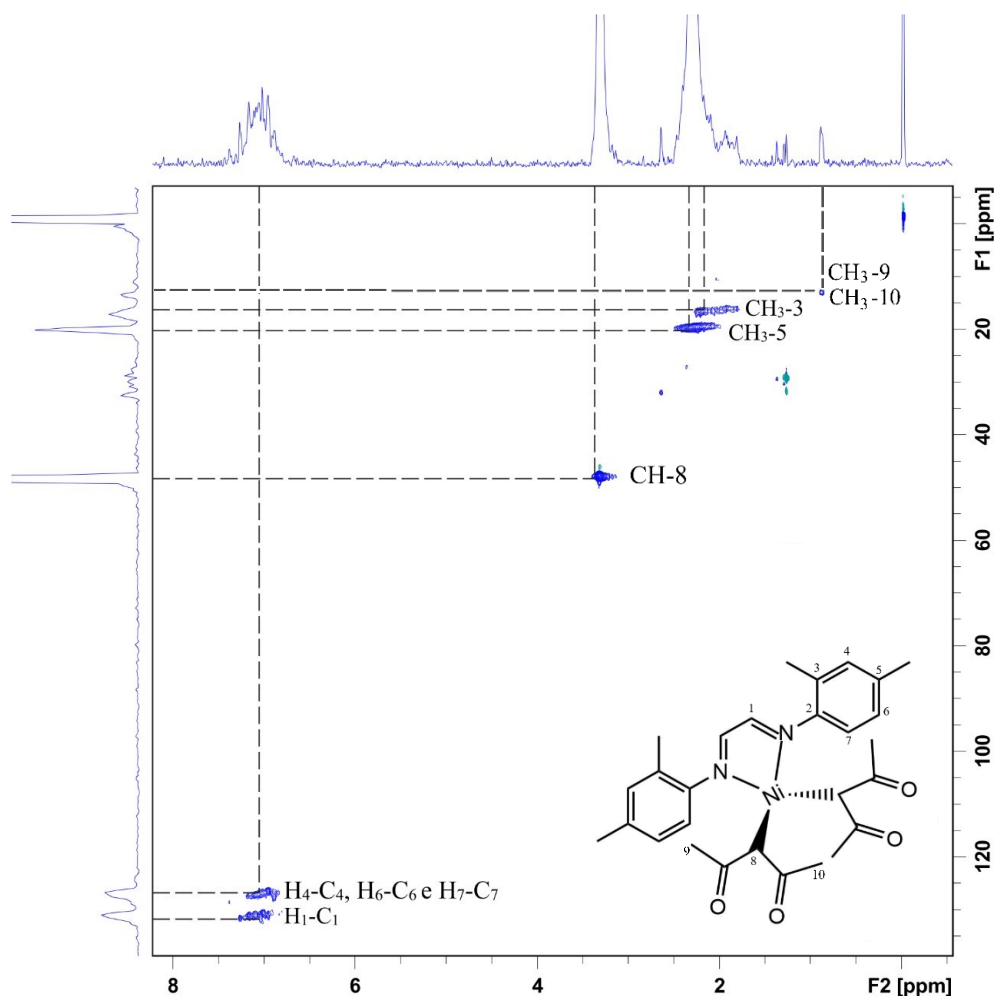
Fonte: Dados da pesquisa.

Para o complexo derivado do ligante 2,6-Dime, o hidrogênio e carbono da ligação imínica ( $\text{H}_1\text{-C}_1$ ) foram observados no sinal do hidrogênio em  $\delta = 6,82$  ppm correlacionado ao carbono em  $\delta = 138,65$  ppm.

Os multipletos localizados na região de 6,36 a 7,46 ppm de hidrogênio correlacionados com carbonos entre 128 a 130 ppm, são atribuídos aos hidrogênios ( $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$  e  $\text{H}_6$ ) e carbonos ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  e  $\text{C}_6$ ) do anel aromático.

Já o sinal de hidrogênio observado em  $\delta = 1,5$  ppm correlacionado ao carbono em  $\delta = 18,6$  ppm, são referentes às metilas quimicamente equivalentes, da posição *orto* ( $\text{CH}_3\text{-3}$  e  $\text{CH}_3\text{-7}$ ) do anel aromático.<sup>15,16</sup>

Figura 24 – Espectro HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  em 2D (MeOH; 500,13 MHz) para o complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Para o complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ , observa-se que o sinal referente ao hidrogênio e carbono da ligação imínica ( $\text{H}_1\text{-C}_1$ ) ocorre em aproximadamente  $\delta = 7,06$  ppm correlacionado em  $\delta = 130,89$  ppm.

Os sinais observados entre  $\delta = 6,99$  ppm de hidrogênio correlacionados com os carbonos em  $\delta = 126,77$  ppm, são sinais referentes aos hidrogênios e carbonos do anel aromático ( $\text{H}_4\text{-C}_4$ ,  $\text{H}_6\text{-C}_6$  e  $\text{H}_7\text{-C}_7$ ).<sup>11,15</sup>

Além disso, pode ser visto no espectro um sinal de hidrogênio em  $\delta = 3,32$  ppm correlacionado ao carbono em  $\delta = 48,23$  ppm. Esse sinal é atribuído ao grupo CH ( $\text{H}_8\text{-C}_8$ ) da ligação com o níquel.

A região com sinal em  $\delta = 2,01$  ppm e  $\delta = 2,25$  ppm de hidrogênio correlacionadas com os deslocamentos em 16,41 e 19,68 ppm de carbono, respectivamente, são referentes a metilas da posição *orto* ( $\text{CH}_3\text{-3}$ ) e *para* ( $\text{CH}_3\text{-5}$ ) do anel aromático.



Também é possível observar o sinal em  $\delta = 1,40$  ppm de hidrogênio correlacionado com o deslocamento em aproximadamente 13,61 ppm de carbono, sendo referentes as metilas simétricas (CH<sub>3</sub>-9) e (CH<sub>3</sub>-10) do íon acetilacetonato presente na estrutura do complexo.<sup>11,15,16</sup>

### 4.3 Considerações Finais

Após a discussão dos resultados, foi possível atribuir a melhor estrutura para o complexo [Ni(acac)<sub>2</sub>(2,4-Dime)], onde possivelmente o metal está ligado ao átomo de carbono do íon acetilacetonato e pelo ligante N-N. Esse modo de coordenação encontrado na literatura<sup>32</sup> está condizente com as análises condutométricas, que sugeriu composto não eletrólito e pelas demais caracterizações, sendo a geometria tetraédrica a mais provável.

## 5 CONCLUSÃO

As sínteses dos complexos de Ni(II) propostas para esse trabalho, foram concluídas e caracterizadas com êxito. As caracterizações foram realizadas por diversas técnicas, sendo possível estudar a reatividade de cada composto.

As análises condutométricas foram realizadas em diclorometano e acetonitrila. Porém, para os complexos de fórmula geral  $[\text{NiCl}_2(\text{N-N})]$ , as análises realizadas em acetonitrila sugeriu eletrólitos do tipo 1:1, e esse acontecimento podendo ser explicado pela presença do solvente coordenante acetonitrila.

Através das análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV), foi possível identificar os principais estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada ligante. Após a coordenação, observou-se que o efeito da retroligação que ocorre entre Ni-N afeta diretamente a força da ligação C=N, diminuindo a intensidade de estiramento das ligações C=N.

Por meio das análises de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, foi possível identificar algumas transições eletrônicas que ocorrem para cada complexo. Para todos os complexos, a geometria tetraédrica é uma hipótese, principalmente pelas suas bandas de absorções intensas.

No estudo eletroquímico, os voltamogramas de pulso diferencial para os complexos mostraram as quantidades de processos redox esperado para cada composto, sendo possível verificar que os potenciais para ambos complexos ficaram bem próximos, evidenciando que todos os complexos, supostamente, apresentam a mesma geometria.

As análises de RMN de  $^1\text{H}$ , não foram interpretadas devido ao alargamento dos picos que podem ser explicadas pelo processo de relaxação, indicando complexos paramagnéticos. Sendo assim, pode-se fazer as correlações de carbonos e hidrogênios através do experimento HSQC. Foi possível identificar sinais característicos das ligações dos ligantes diimínicos para ambos os complexos.

## REFERÊNCIAS

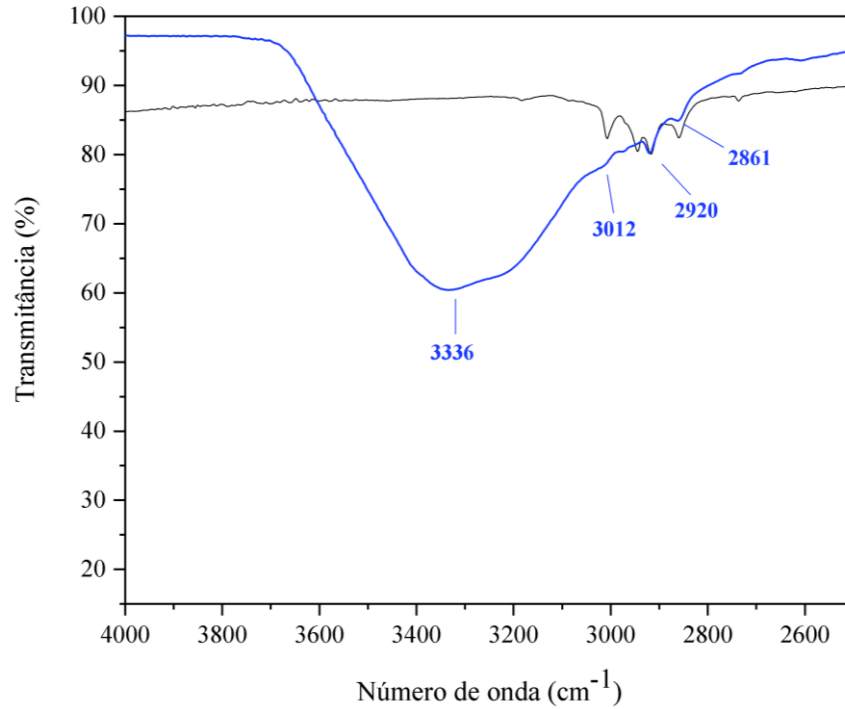
- <sup>1</sup> HARASIM, P., FILIPEK, T. **Nickel in the environment**. Journal of Elementology, v.20, n.2, p.526-527, 2015.
- <sup>2</sup> COTTON, F. A.; WILKSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**, 6. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, p.368, 835-852, 1999.
- <sup>3</sup> RAMOS, L. M. S. **Síntese e avaliação do potencial antitumoral de complexos de cobre(II) e níquel(II) contendo ligantes de interesse biológico**. Tese (Doutora em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.
- <sup>4</sup> CEMPEL M., NIKEL G. **Nickel: A review of its sources and environmental toxicology**. Polish. J. of Environ. Stud., v.15, n.3, p.375-382, 2006.
- <sup>5</sup> MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. **Química Inorgânica**. Tradução: Ana Júlia Perrotti-Garcia. 5. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.
- <sup>6</sup> COSTA, P.; PINHEIRO, S.; PILLI, R.; VASCONCELLOS, M. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 36-37, 2003.
- <sup>7</sup> KUNIZAKI, F. C. C. **Estudo teórico, síntese e caracterização de novos ligantes imínicos coordenados a metais de transição como possíveis constituintes para dispositivos eletrônicos**. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2020.
- <sup>8</sup> REINHOLD, J., BENEDIX, R., BIRNER, P., HENNIG, H. **Quantum chemical investigations of the  $\pi$ -acceptor ability of  $\alpha$ -diimine ligands**. Inorganica Chimica Acta, v.33, p.209–213, 1979.
- <sup>9</sup> LIMA, R. F. X. **Estudo da reatividade de ligantes diimínicos com  $Ni^{2+}$  e  $Pd^{2+}$  e do potencial catalítico dos seus derivados em reações de acoplamento C-C do tipo Heck e Sonogashira**. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2021.
- <sup>10</sup> ZHANG, R., WANG, Y., ZHAO, Y., REDSHAW, C., FEDUSHKIN, I., WU, B., YANG, X. J. **Main-group metal complexes of  $\alpha$ -diimine ligands: structure, bonding and reactivity**. Dalton Transactions, v.50, p.13634, 2021.
- <sup>11</sup> SANTOS, L. S. **Síntese e Caracterização de Complexos Fosfínicos/Diimínicos de Rutênio II**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2020.
- <sup>12</sup> KOTEN, G. V.; VRIEZE, K. **1,4-diaza-1,3-butadiene ( $\alpha$ -diimine) ligands: their coordination modes and the reactivity of their metal complexes**. Advances in Organometallic Chemistry, v.21, p.151- 239, 1982.
- <sup>13</sup> FAVERO, C. **Síntese e heterogeneização de complexos de níquel visando precursores catalíticos binários para polimerização do eteno**. Tese (Doutor em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

- <sup>14</sup> WANG, F., CHEN, C. **A continuing legend: the Brookhart-type  $\alpha$ -diimine nickel and palladium catalysts**. *Polymer Chemistry*, v.10, p.2354, 2019.
- <sup>15</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6. ed., Rio de Janeiro: Nova Guanabara, 2000.
- <sup>16</sup> PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 5. ed., São Paulo: Cengage Learning, 2016.
- <sup>17</sup> MAIA, D. O. **Síntese e caracterização de complexos de Base de Schiff com níquel(II) ancorados no material mesoporoso SBA-15**. Tese (Doutora em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- <sup>18</sup> TAMIZH, M. M., MEREITER, K., KIRCHNER, K., BHAT, B. R., KARVEMBU, R. **Synthesis, crystal structures and spectral studies of square planar nickel(II) complexes containing an ONS donor Schiff base and triphenylphosphine**. *Polyhedron*, v.28, p.2157–2164, 2009.
- <sup>19</sup> LIMA, F. C. **Síntese, elucidação estrutural e análise biológica de complexos de cobre e níquel com ligantes ditiocarbazatos**. Tese (Doutora em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.
- <sup>20</sup> MATSUMOTO, M. Y. **Síntese, caracterização, atividade antineoplástica e catalítica de complexos de níquel (II) derivados de bases de Schiff**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2013.
- <sup>21</sup> BOZZA, G. F. **Síntese e caracterização de complexos de paládio(II) contendo ligantes imínicos. Aspectos estruturais e potencialidades leishmanicidas**. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.
- <sup>22</sup> XAVIER, T. T. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade anti-leishmania de complexos de paládio(II) contendo ligantes imínicos**. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.
- <sup>23</sup> WU, H., PENG, H., ZHANG, Y., WANG, F., ZHANG, H., WANG, C., YANG, Z. **Synthesis, crystal structure, electrochemistry and antioxidative activity of copper(II), manganese(II) and nickel(II) complexes containing bis(N-ethylbenzimidazol-2-ylmethyl)aniline**. *Applied Organometallic Chemistry*, 2015.
- <sup>24</sup> NIZAM, A., ANOUAR, E. H., TAJUDDIN, A. M., RAMASAMY, K., YAMIN, B. M., BAHRON, H. **Synthesis, characterization, quantum chemical calculations and anticancer activity of a Schiff base *NNOO* chelate ligand and Pd(II) complex**. *Plos One*, v.15, n.4, 2020.
- <sup>25</sup> ABD-ELZAHER, M. M. **Spectroscopic Characterization of Some Tetradentate Schiff Bases and Their Complexes with Nickel, Copper and Zinc**. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v.48, p.153-158, 2001.
- <sup>26</sup> HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A., G. **Química Inorgânica**. 4. ed., v.2, Rio de Janeiro: LCT, 2013.

- <sup>27</sup> ENDUD, S., YEE, W. W. **Nickel(II)-salen Schiff Base Complex as Anion Receptor.** Malaysian Journal of Fundamental & Applied Sciences, v.8, n.3, p.171-175, 2012.
- <sup>28</sup> KUATE, M., et al. **Synthesis, Characterization, Cyclic Voltammetry, and Biological Studies of Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of a Tridentate Schiff Base, 1-((E)-(2 Mercaptophenylimino) Methyl) Naphthalen-2-ol (H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>).** Journal of Chemistry, p.1-2, 2020.
- <sup>29</sup> LIMA, J. C. **Síntese e caracterização de complexos de metais de transição do grupo 10 derivados da benzil bis(4-fenil-3-tiossemicarbazona) e do ferrocenil S-benzil ditiocarbazato visando a obtenção de novos catalisadores e agentes antiparasitários.** Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.
- <sup>30</sup> ALVES, J. **Aplicação de técnicas de RMN em solução ao estudo de sistemas químicos e biológicos.** Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
- <sup>31</sup> FIGUEIRA, C. A. C. **Síntese de precursores de ligando do tipo 5-aryl-2- iminopirrole e sua aplicação na preparação de complexos de níquel.** Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2008.
- <sup>32</sup> NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.** 6. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., p. 101, 2009.

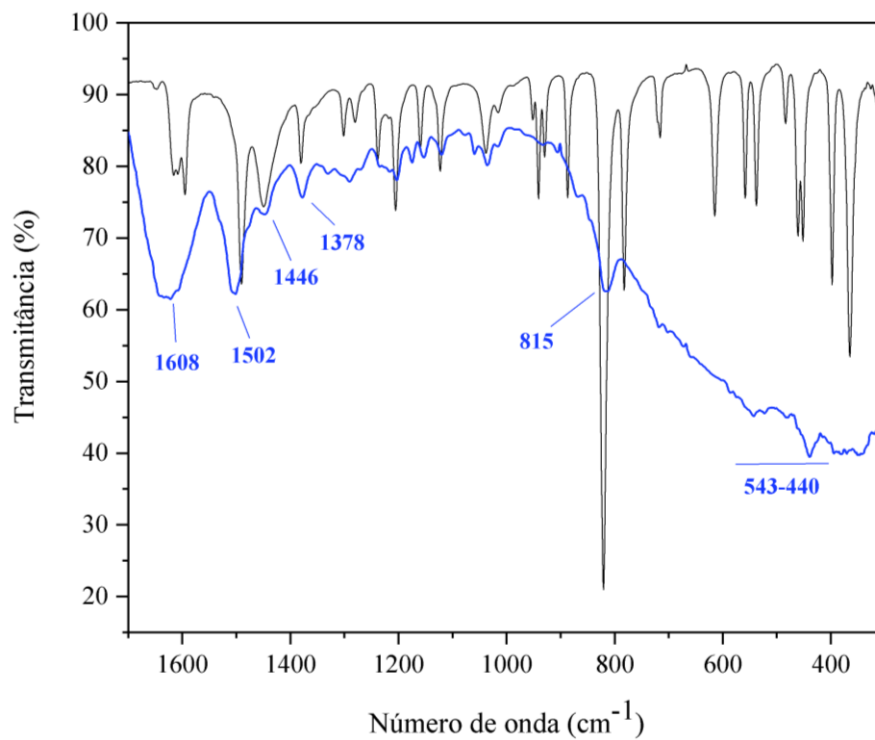
## APÊNDICE A: Espectro de absorção na região do infravermelho ampliados

Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ .



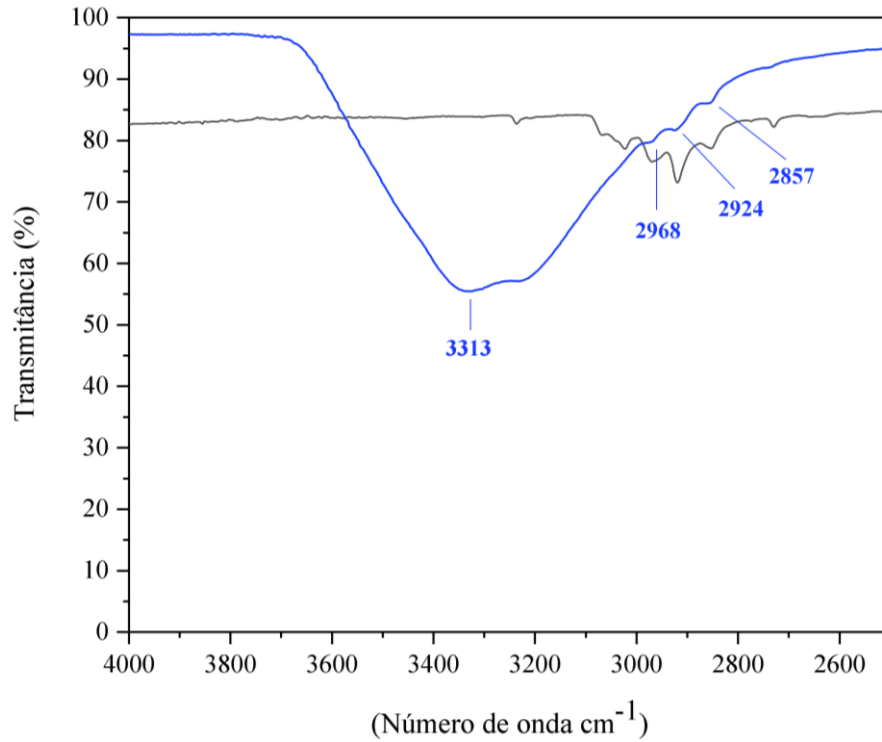
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 1700 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .



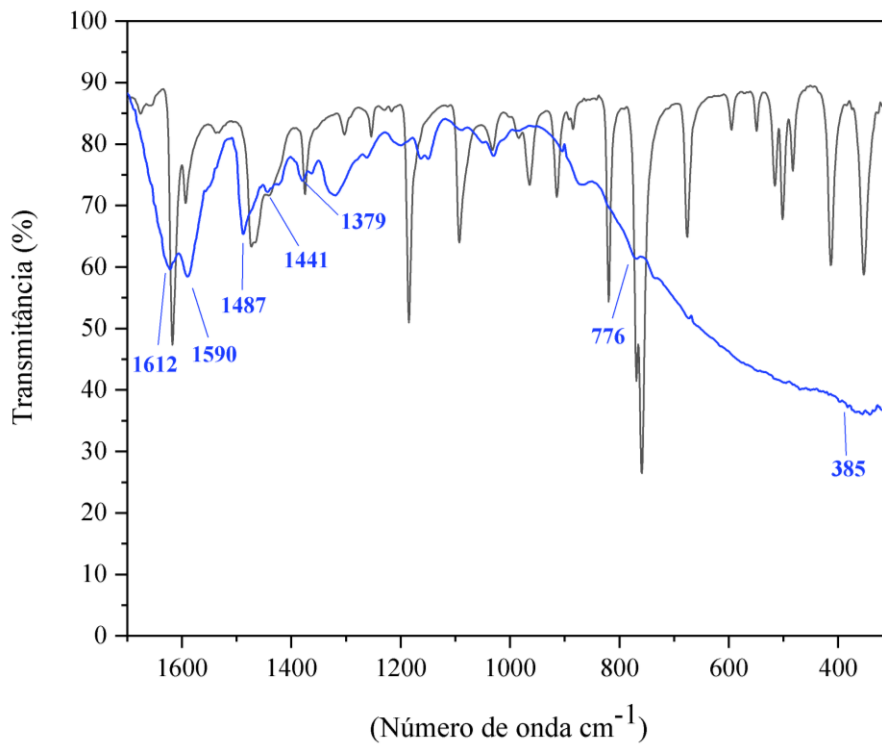
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.

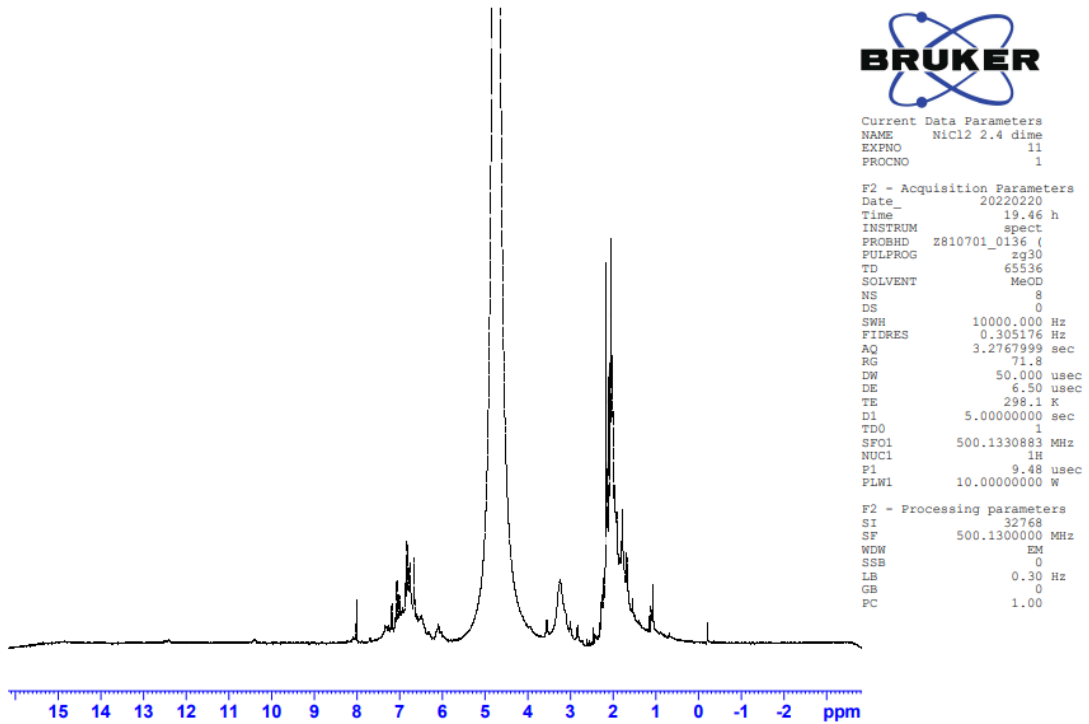
Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$  (em azul) e seu respectivo ligante, ampliados nas regiões entre 1700 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.

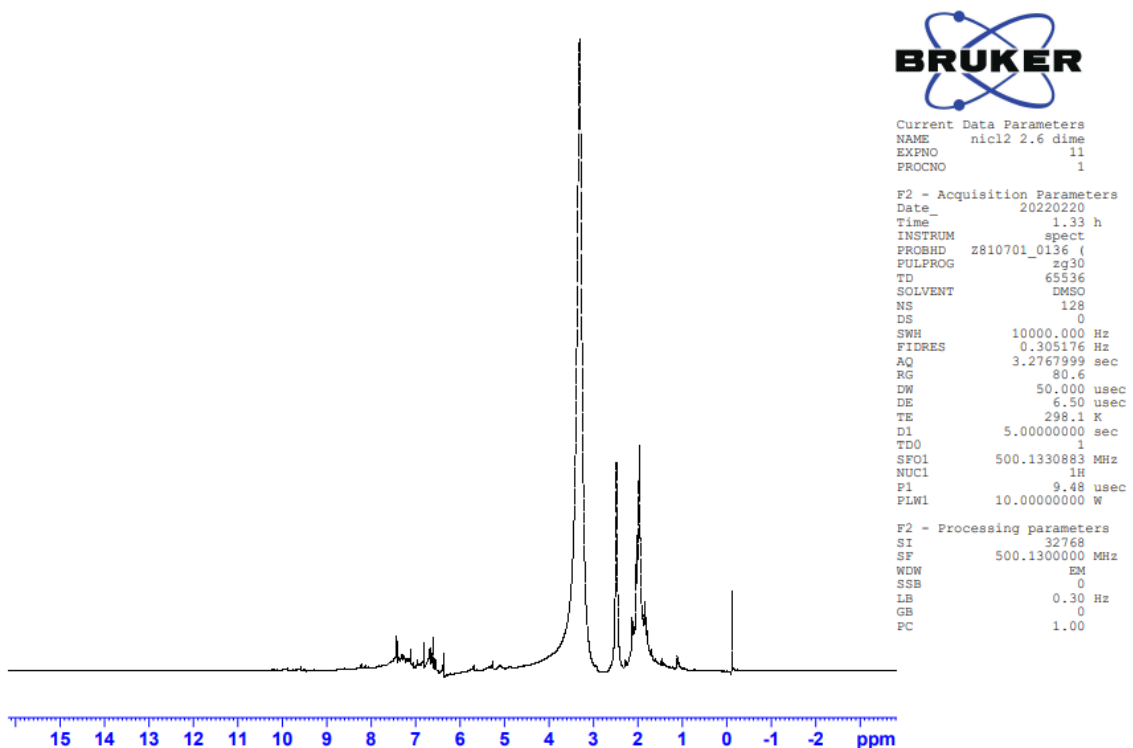
## APÊNDICE B: Espectros de RMN $^1\text{H}$ dos complexos

Figura 29 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,4\text{-Dime})]$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.

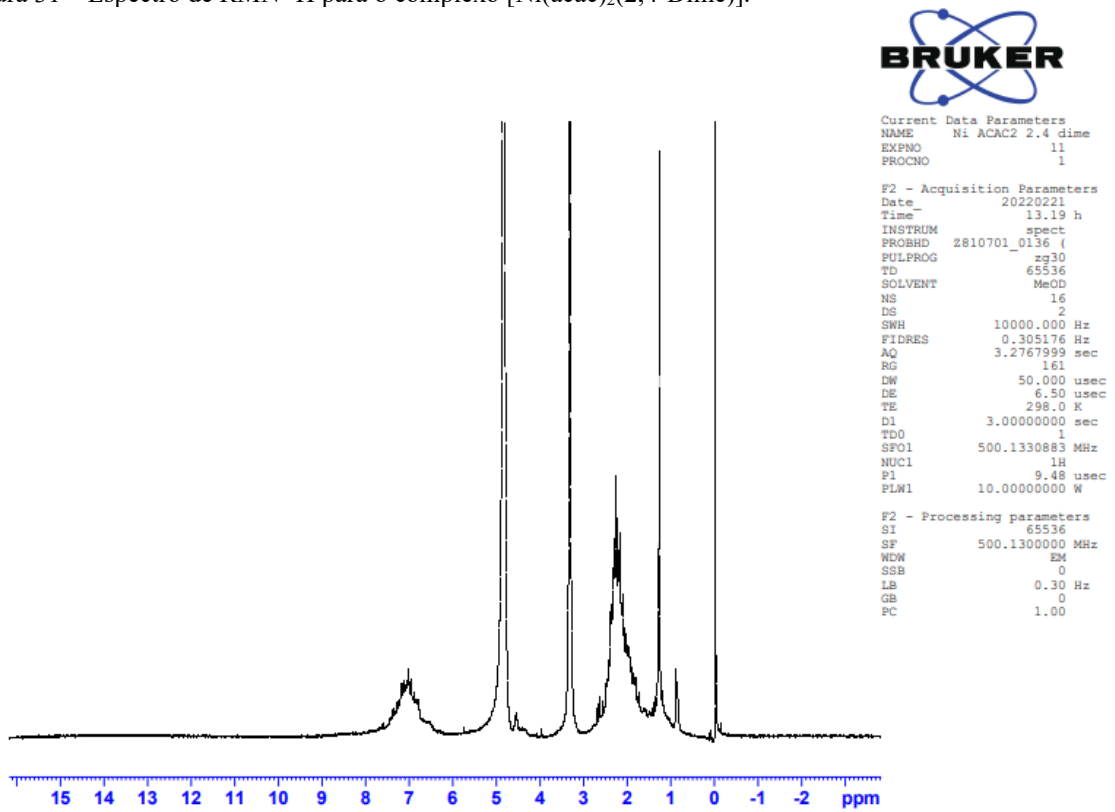
Figura 30 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{NiCl}_2(2,6\text{-Dime})]$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.



Figura 31 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(2,4\text{-Dime})]$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.