

3

Resultados e Discussões

3.1.

Complexo de Ni(II) com Dodecanotiol

3.1.1.

Teste de confirmação da presença de Ni(II) com DMG

Durante a realização do teste de confirmação para a presença de Ni (II) no complexo de Ni(II) com dodecanotiol, conforme descrito no item 2.3.1 houve formação de coloração vermelho escarlate mostrando que realmente havia Ni (II) no complexo citado.

3.1.2.

Teste de confirmação da presença de Insaturação (dupla ligação) no complexo de Ni II com dodecanotiol

Esse teste de confirmação da presença de dupla ligação foi feito com solução 0,01M de KMnO_4 na presença de meio básico, solução 0,01M de KOH, conforme descrito no item 2.3.1, pois na Análise de Infravermelho do complexo, na região entre $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ apareceu um pequena banda em 1638 cm^{-1} , colocando em dúvida a possível formação de uma insaturação (dupla ligação) no complexo citado . O teste deu negativo, descartando a presença de dupla ligação, e com isso, deduzimos que essa pequena banda era apenas um desvio, pois essa pequena banda com o mesmo valor de 1638 cm^{-1} , também aparece no Infravermelho do ligante dodecanotiol, na região de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$.

3.1.3.

Análise Elementar (CHNS) e Espectrometria de Absorção Atômica(AA)

Tendo em vista a formação do complexo binário de Ni (II) e dodecanotiol, efetuou-se a análise elementar e de AA, e calculou-se a fórmula mínima do composto. Em seguida, comparou-se a composição centesimal obtida experimentalmente, com os resultados da análise elementar e da absorção atômica.

A Tabela 8, apresenta os resultados experimentais obtidos para composição centesimal do complexo, e sugere a formação do complexo binário ML_4 , de fórmula $NiC_{48}H_{102}S_4$.

Tabela 8 – Composição centesimal teórica e experimental para o complexo de Ni (II) com Dodecanotiol.

Elemento	% Teórica	%Complexo
Ni	6,79	6,82
C	66,61	66,31
H	11,80	10,61
S	14,80	15,90

3.1.4.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho(IV)

O complexo binário $NiC_{48}H_{102}S_4$, foi analisado por espectroscopia de absorção de infravermelho, para se verificar as frequência de vibração na sua molécula. Como os resultados anteriores indicam a possível formação do complexo binário entre o Ni (II) com o dodecanotiol, realizou – se uma comparação entre as frequências de vibração presentes no espectro do ligante dodecanotiol, no complexo citado e com os valores da literatura.

As frequências de vibração dos principais grupos que podem estar presentes nos complexos citados, estão listadas na Tabela 9. (Coates , 2000 e Nakamoto, 1997).

Tabela 9 - Comparação entre as principais freqüências de vibração (cm^{-1}) dos principais grupos do dodecanotiol e do complexo de Ni (II) com dodecanotiol.

Grupos e tipos de	Freqüências	Ligante	Complexo de Ni (II)
Vibração-v	Teóricas cm^{-1}	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{-SH}$	$\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$
$\nu\text{C-H}_s$	3000 - 2850	2925,85	2919,83
$\nu\text{C-H}_{as}$	2900 - 2800	2856,50	2850,20
$\nu\text{C-H}_b$	1500 - 1400	1461,49	1465,04
$\nu\text{C-C}$	1350 - 1000	1079,58	1183,13
$\nu\text{C-S}$	725 - 685	720,61	723,01
$\nu\text{S-H}$	2600 - 2350	2367,33	2365,32
$\nu\text{Ni-S}$	400 - 300	-----	375,47

Tipos de estiramenros => s- simétrico , as.- assimétrico, b - bend (dobra) .

Os espectros de absorção na região de $4000 - 370\text{ cm}^{-1}$ do infravermelho do complexo de Ni (II) com dodecanotiol e do dodecanotiol estão representados na Figura 7. Fazendo-se uma comparação entre estes dois espectros, pode – se fazer uma avaliação dos grupos das moléculas de dodecanotiol que estão interagindo com o íon Ni (II). Há uma pequena diferença entre as freqüências de vibração das ligações S – H (ligante – $2367,33$ e do complexo – $2365,32\text{ cm}^{-1}$) e da ligação C – S (ligante - $720,61$ e do complexo - $723,01\text{ cm}^{-1}$), devido à interação das ligações entre níquel e o enxofre, Ni – S. Como pode ser visto na Tabela 10, as freqüências de vibrações que ocorrem na região do IV médio, praticamente não variam, já que mesmo no complexo sugerido, existem ainda 2 moléculas de dodecanotiol e 2 íons em que houve perda somente do hidrogênio do grupo SH.

Conforme representado na Figura 8, a freqüência de vibração que se destaca mais na região de $710 - 30\text{ cm}^{-1}$ é da Ligação Ni – S ($375, 47\text{ cm}^{-1}$) para o complexo citado, que está entre os valores $400 - 300\text{ cm}^{-1}$ existentes na literatura. (NaKamato, 1997; Oliveira et al, 2003).

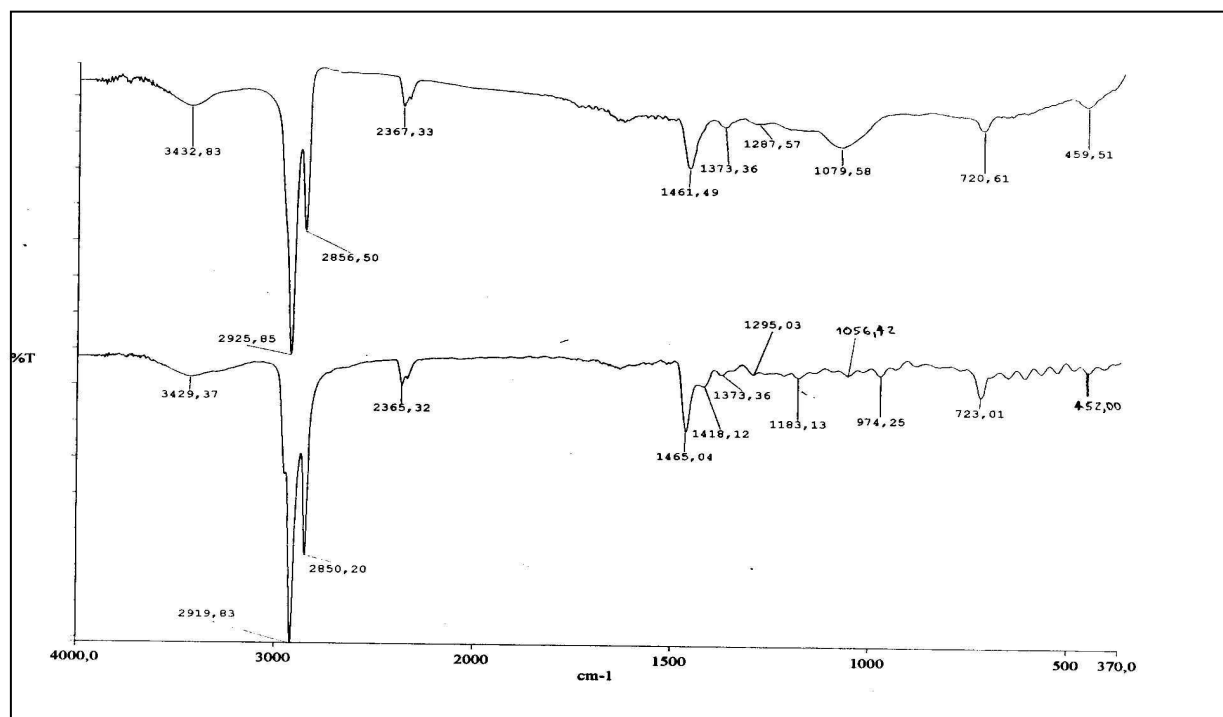


Figura 7 – Espectros de absorção de infravermelho na região de 4000 – 370 cm^{-1} :
A – Ligante dodecanotiol e B – Complexo de Ni (II) com dodecanotiol.

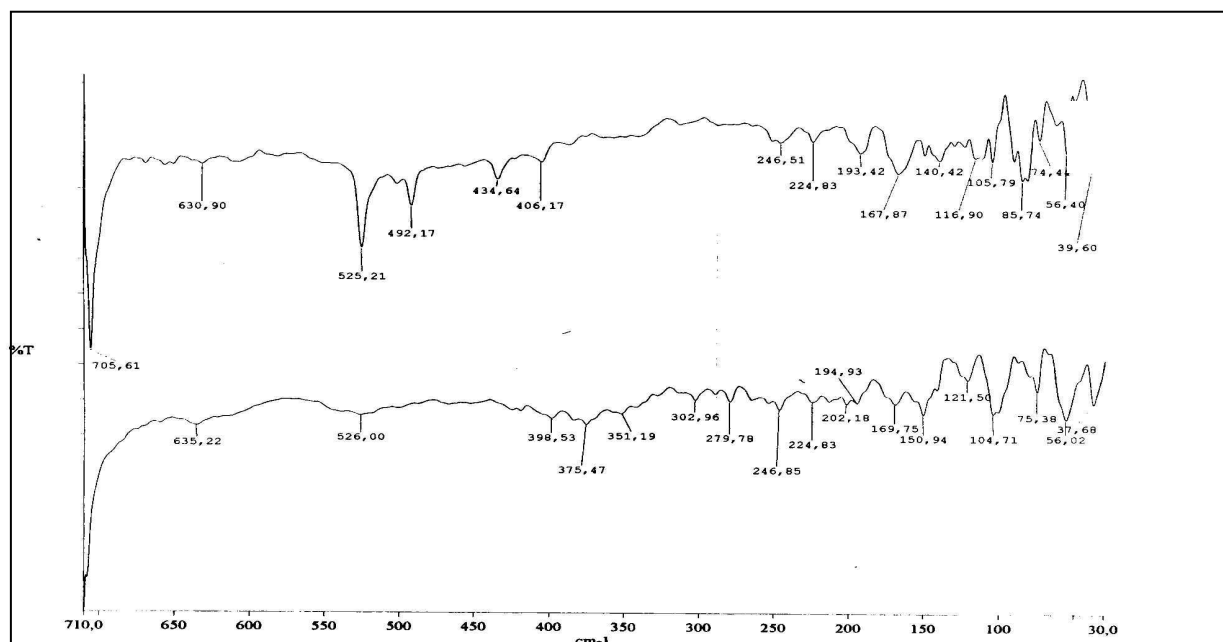


Figura 8 – Espectro de absorção de infravermelho na região de (710 - 30) cm^{-1} ; A – ligante Dodecanotiol e B – Complexo de Ni (II) com dodecanotiol.

3.1.5.

Espectroscopia de Absorção na Região UV – Visível

A Figura 9, nos mostra duas regiões; Ultravioleta (190 – 400 nm) e o Visível (400 – 800 nm).

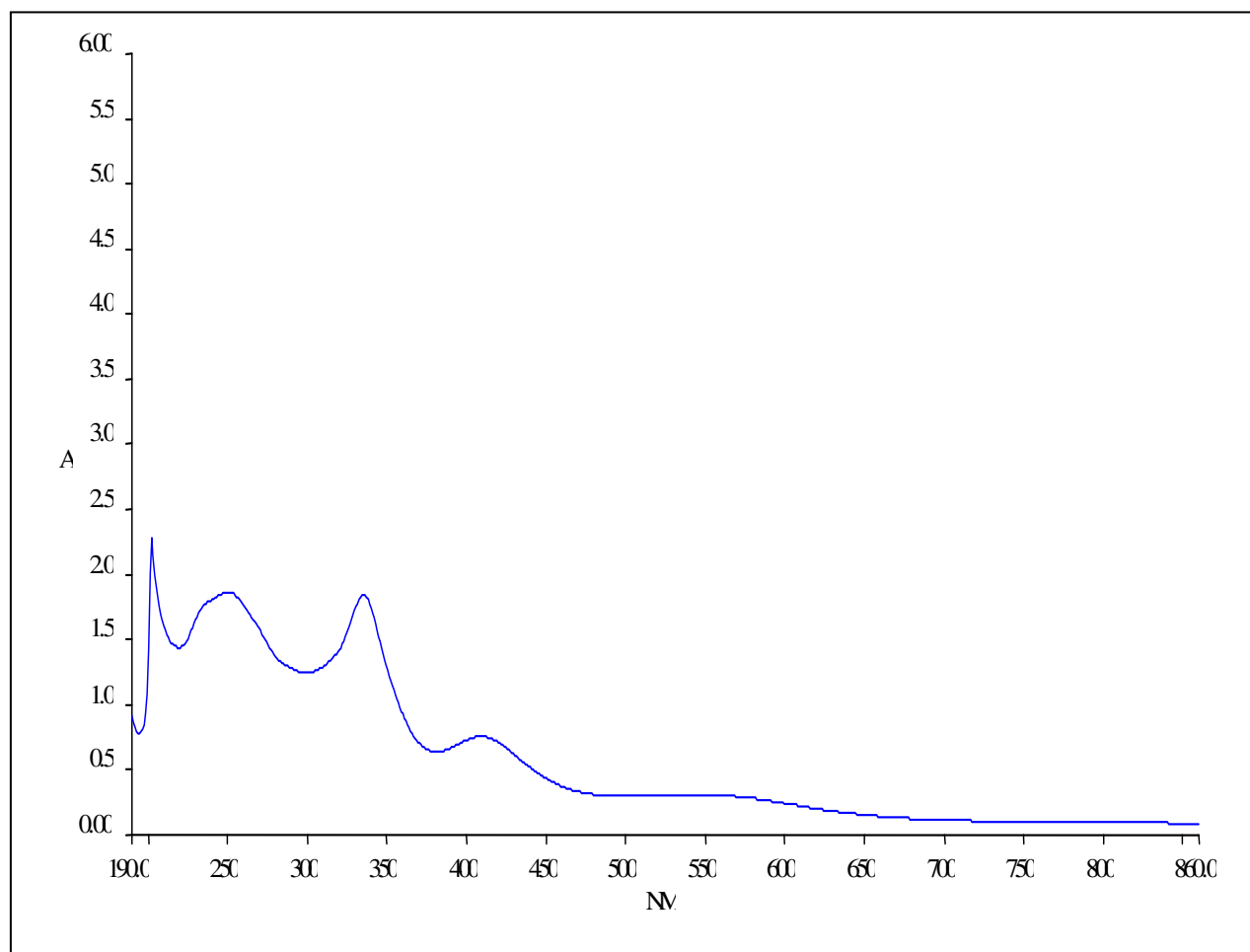


Figura 9 – Espectro de Ultravioleta – Visível do complexo de Ni (II) com dodecanotiol.

No Espectro Ultravioleta da Figura 10, na região ampliada entre 300 e 400 nm, observamos uma banda de transferência de carga em 335 nm.

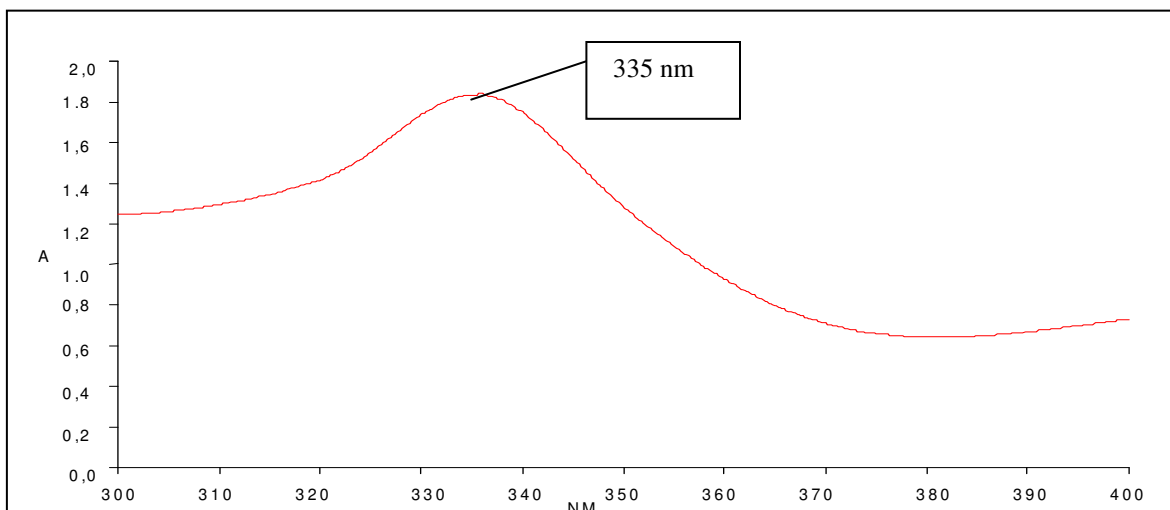


Figura 10 – Espectro de Ultravioleta na região de 300 – 400 nm, onde ocorre a formação das transferências de carga do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$.

A Figura 11, mostra a região do visível (400 – 800) nm, onde observamos um pequeno ombro em 550 nm, para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol. Esse pico de absorção pouco intenso, caracteriza uma transição $d-d$, LaPorte proibida, o que sugere este composto, como quadrangular plano. (Duckett & Gilbert ,2000).

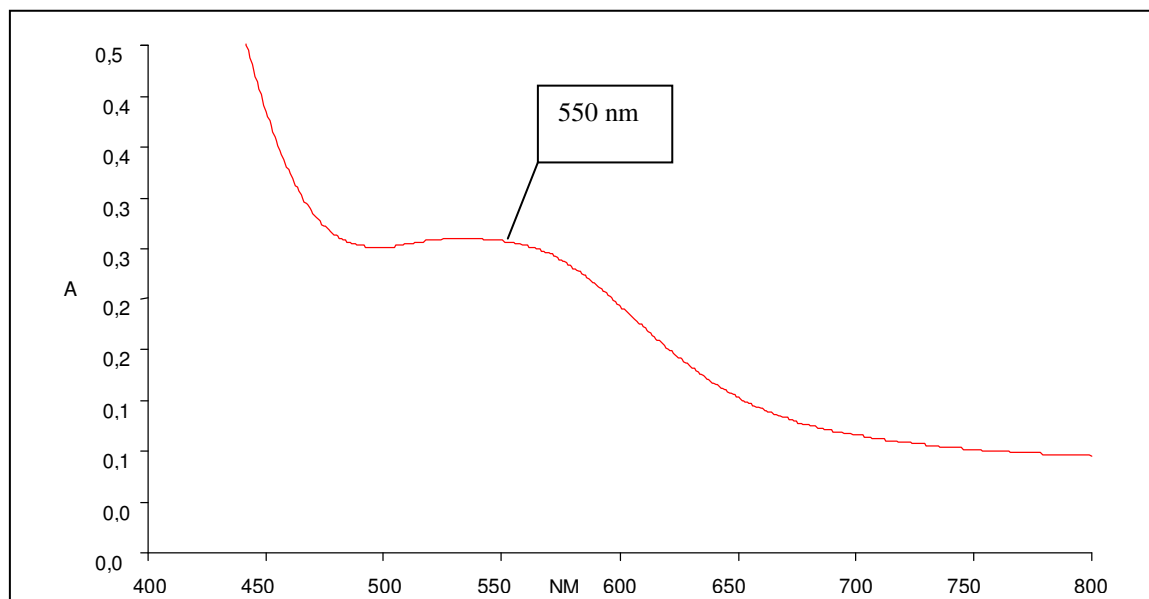


Figura 11 – Espectro Ultravioleta na região do Visível (400 – 800) nm para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol.

3.1.6.

Análise Termogravimétrica (TGA) do complexo de Ni (II) com dodecanotiol

A curva de perda de massa versus temperatura para o complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, obtido da síntese de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com dodecanotiol, está ilustrada na Figura 12. A amostra analisada apresentou uma perda de massa de 81,95% à temperatura de 281°C, que se refere a saída de 2 moléculas de dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) e 2 fragmentos $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$. A 660 °C, há perda de massa de 1,92%, que se refere a saída de uma molécula de metano (CH_4), e a 900°C, ocorre a perda de massa de 4,64% e cujo fragmento de saída é o CS, resultando numa molécula de NiS, que corresponde a 11,48% de massa. Essa seqüência de decomposição térmica do complexo citado, é proposta na Figura 13.

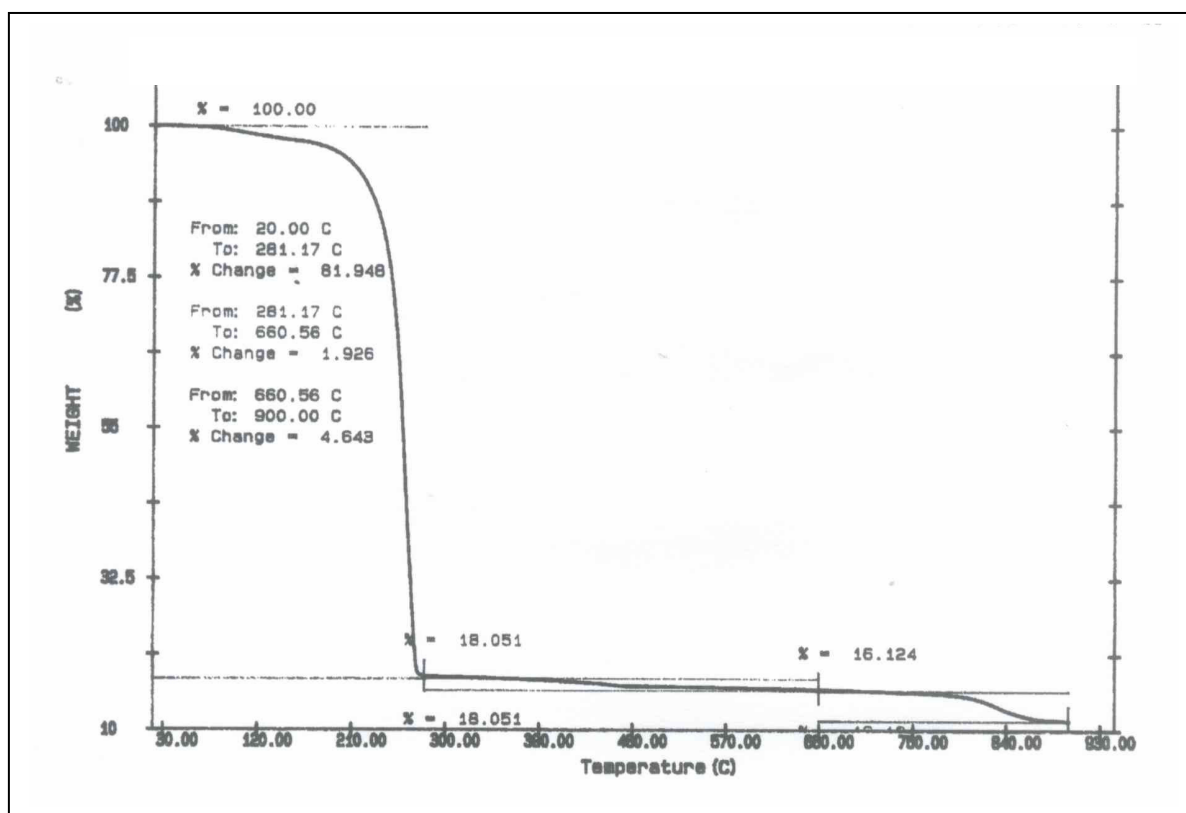


Figura 12 – Curva de perda de massa versus temperatura para o complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, obtido da síntese de Ni (II) com dodecanotiol.

Tabela 10 – Resultados dos cálculos de perda de massa do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, obtido da síntese do Ni (II) com dodecanotiol, no intervalo de temperatura de 20 – 900°C.

Faixa de Temperatura °C	Perda de massa %	Massa (g) (experimental)	Massa molar teórica – g/mol	Fragmento proposto
20 – 281	81,948	708,61	714,00	2 C ₁₂ H ₂₆ S e 2 C ₁₁ H ₂₃
281 – 660	1,926	16,65	16,00	CH ₄
660 – 900	4,643	40,15	44,00	CS

Os valores teórico e experimental para a perda de massa do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, apresentam – se bem próximos, o que pode sugerir que os fragmentos perdidos durante a decomposição térmica do complexo citado, sejam propostos. Sendo assim, propõe – se a seqüência de decomposição térmica do complexo analisado, que está ilustrada na Figura 13.

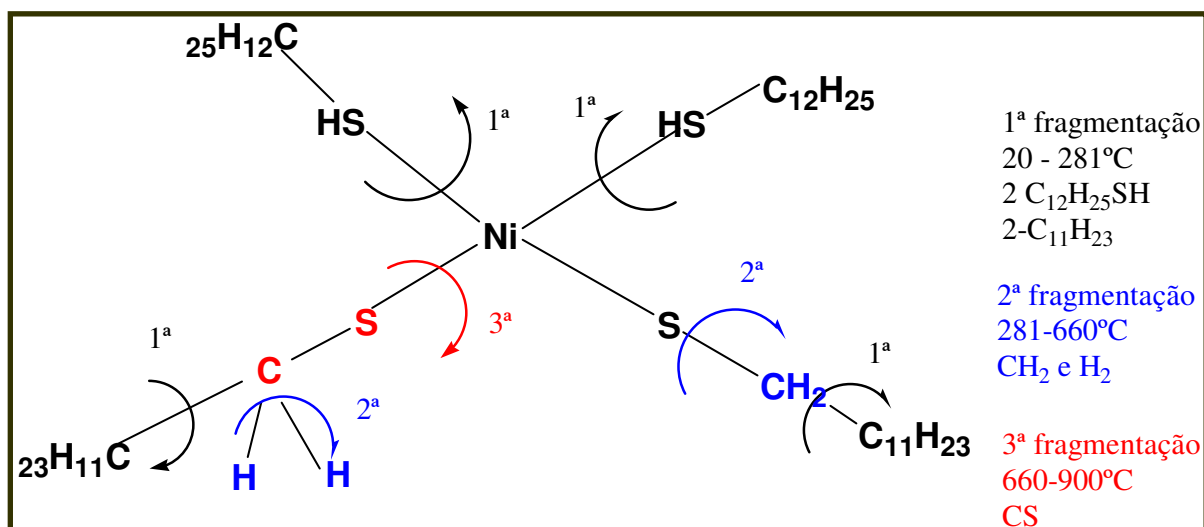


Figura 13 – Proposta de seqüência de decomposição térmica do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, realizada por Análise termogravimétrica de 20 – 900 °C com rampa de 5 °C/min.

Considerando que os resultados anteriores parecem indicar que o complexo obtido apresenta fórmula $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$ ou $\text{Ni}(\text{HSC}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$, de massa molar 864,71 g/mol, a estrutura apresentada na Figura 14, pode ser proposta para representar esse complexo.

O complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$ obtido da síntese de Ni (II) com dodecanotiol, com geometria planar quadrada, é um sólido marrom avermelhado e está representado na foto da Figura 15.

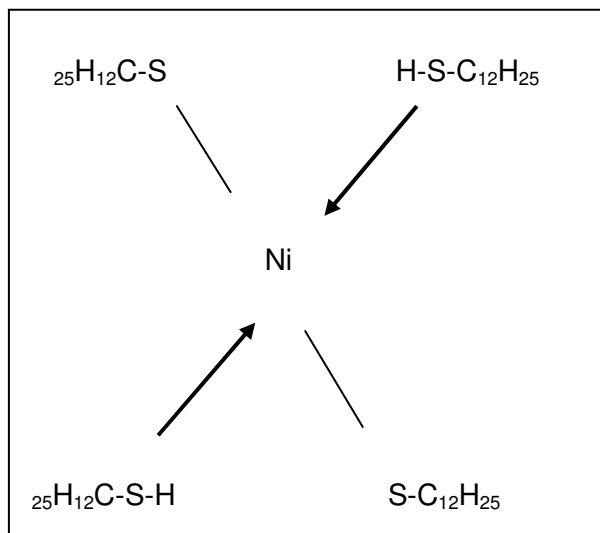


Figura 14 – Estrutura proposta para o complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$.

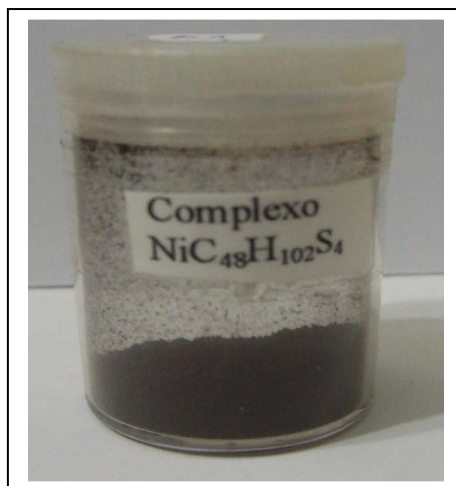


Figura 15 – Foto do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$.

3.2.

Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico

O complexo de Ni (II) com ácido hexanóico foi obtido pela síntese de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ com o ácido hexanóico. A síntese foi realizada na ausência de água, com agitação e leve aquecimento, conforme descrito no item 2.2.2.

Todas as análises descritas a seguir, foram feitas inicialmente, para o complexo em solução. Estes resultados foram confirmados posteriormente, para os cristais obtidos.

3.2.1.

Análise Elementar (CH) e Absorção Atômica (AA)

No complexo em solução, foi somente possível fazer análise elementar do Ni (II) por Espectrometria de absorção atômica. Pelo percentual obtido (11,38%), sugere-se que a composição deste composto seja $\text{NiC}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_8$, já que para este, o percentual teórico é de 11,28%. Entretanto, como recentemente, obteve-se os cristais do complexo de Ni (II), foi possível para este, a análise elementar completa.

Os valores obtidos para os cristais, estão representados na Tabela 11. A partir destes resultados, foi possível propor a fórmula do composto como $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (NC=6) ou seja, com a proporção Ni (II) : ácido hexanóico 1:2, completando-se os outros locais de coordenação com 4 moléculas de H_2O . O percentual de oxigênio foi obtido por diferença.

Tabela 11 – Composição Centesimal Teórica e Experimental para o complexo sólido de Ni (II) e ácido hexanóico.

Elemento	% Teórica	% Complexo
Ni	16,27	16,36
C	39,72	43,70
H	8,00	8,91
O	35,48	31,03

3.2.2.

Análise Termogravimétrica (TGA) do Complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico

A curva de perda de massa versus temperatura para o complexo de Ni (II) com ácido hexanóico está representada na Figura 16. A amostra analisada apresentou uma perda de massa de 5,52% no intervalo de temperatura de 20 - 180°C, que se refere a saída de uma molécula de H₂O. Entre 180 – 340°C, houve perda de 56,29% de massa, que se refere a saída de 2 fragmentos C₅H₁₁ e 3 moléculas de H₂O de coordenação. De 340 – 900°C, houve perda de 15,97% de massa, que se refere a saída de 2 moléculas de CO, restando acima de 900°C, uma molécula de NiO₂.

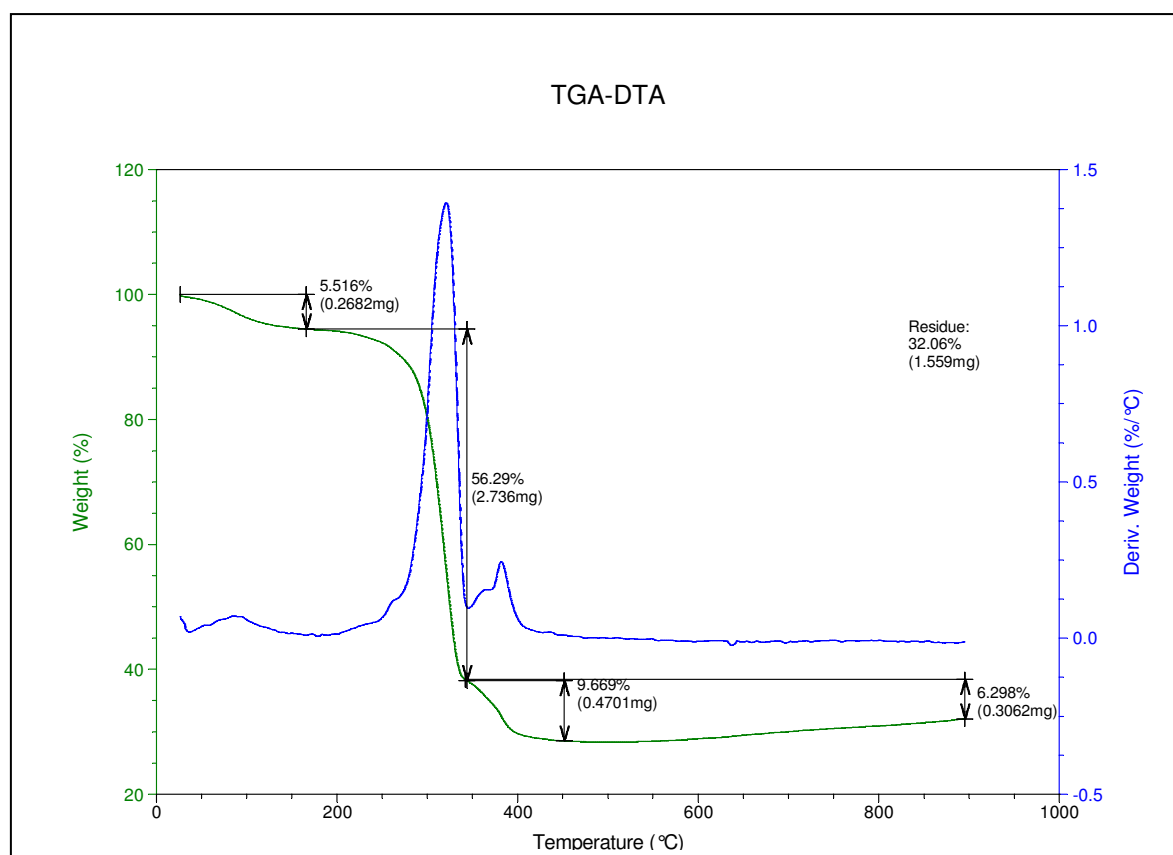


Figura 16 – Curva de perda de massa versus temperatura para o complexo sólido NiC₁₂H₃₀O₈.

A Tabela 12, apresenta os valores de perda de massa em cada faixa de temperatura. Considerando a fórmula proposta para o complexo, NiC₁₂H₃₀O₈., pode-

se sugerir que os fragmentos da molécula teriam sido perdidos em cada intervalo de temperatura, comparando-se com a massa molar teórica desse fragmento com a massa obtida experimentalmente.

Tabela 12 – Resultados dos cálculos de perda de massa do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$, no intervalo de 20-900°C.

Faixa –T(°C)	% Perda	Massa(g) exp.	Massa(g) teor.	Fragmentos
20 - 180	5,52	19,9	18,0	1 H ₂ O
180 - 340	56,29	203,0	196,0	2C ₅ H ₁₁ e 3H ₂ O
340 - 900	15,97	57,6	56,0	2 CO

Os valores teórico e experimental para a perda de massa do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$, apresentam – se bem próximos, o que pode sugerir que os fragmentos perdidos durante a decomposição térmica do complexo, sejam propostos. Sendo assim, propõe – se a seqüência de decomposição térmica do complexo analisado, que está ilustrada na Figura 17.

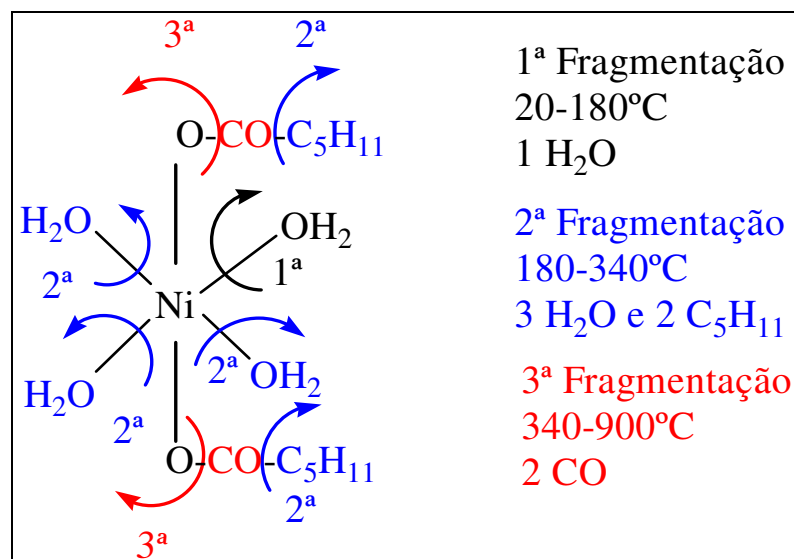


Figura 17 – Proposta de seqüência da decomposição térmica do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$, feita por Termogravimetria de 20 – 900°C com rampa de 5 °C/minuto.

3.2.3.

Espectroscopia de Absorção na região UV – Visível

A Figura 18, mostra o espectro Ultravioleta – Visível, nas regiões de 300 – 850 nm, do composto em solução. Na região UV(300-450) nm, observa-se bandas de transferência de cargas na faixa de 370-430nm, com uma banda mais acentuada em 391nm. Na região do Visível(500-800) nm, observa-se uma imensa banda entre 600-800nm. Esta banda d-d, parcialmente permitida(Regra de LaPorte), já que é bastante intensa, sugere que o composto seja tetraédrico(Cowan, 1993).

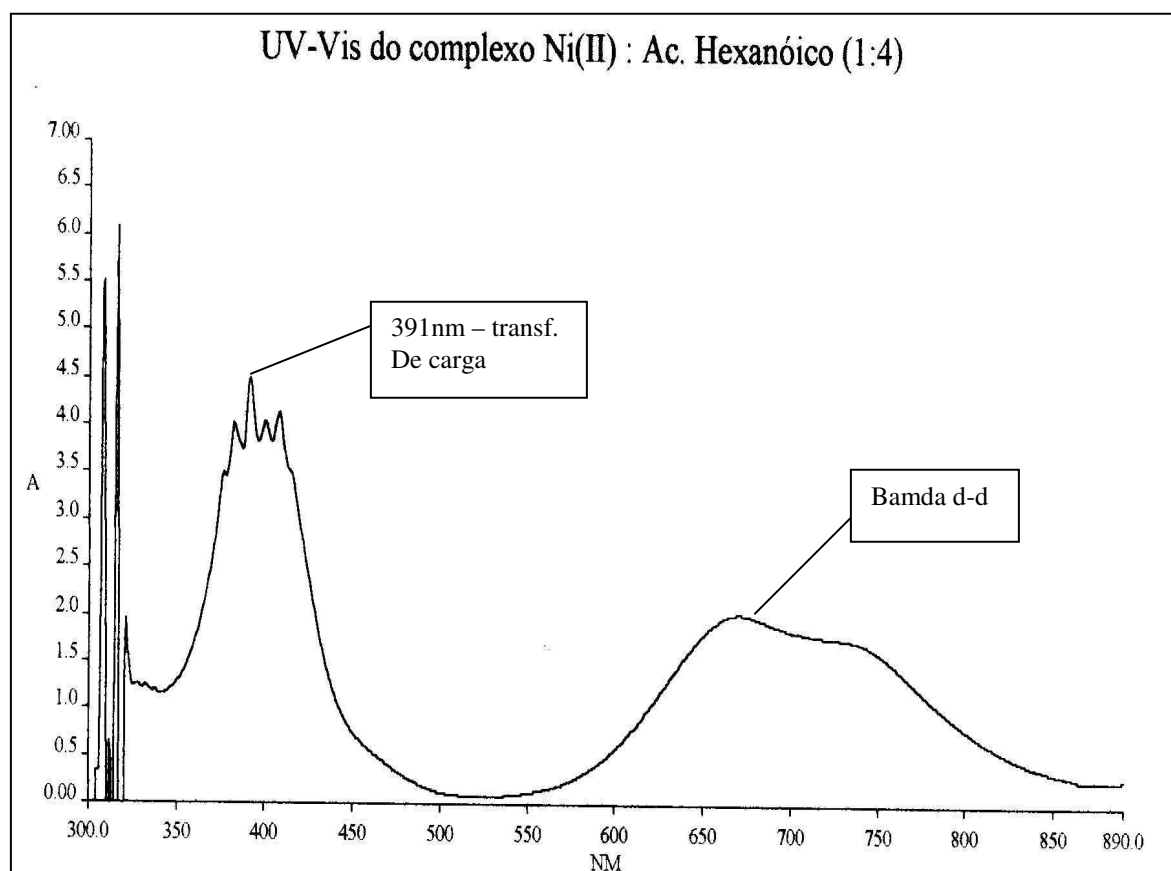


Figura 18 – Espectro Ultravioleta – Visível para o complexo de Ni (II) e ácido hexanóico em solução.

Para o composto sólido, na região ultravioleta (300 – 550 nm), observa-se bandas de absorção na faixa de 380 – 420 nm, com uma banda mais acentuada em 395 nm, que corresponde a bandas de transferência de cargas. Estas bandas, estão representadas na Figura 19.

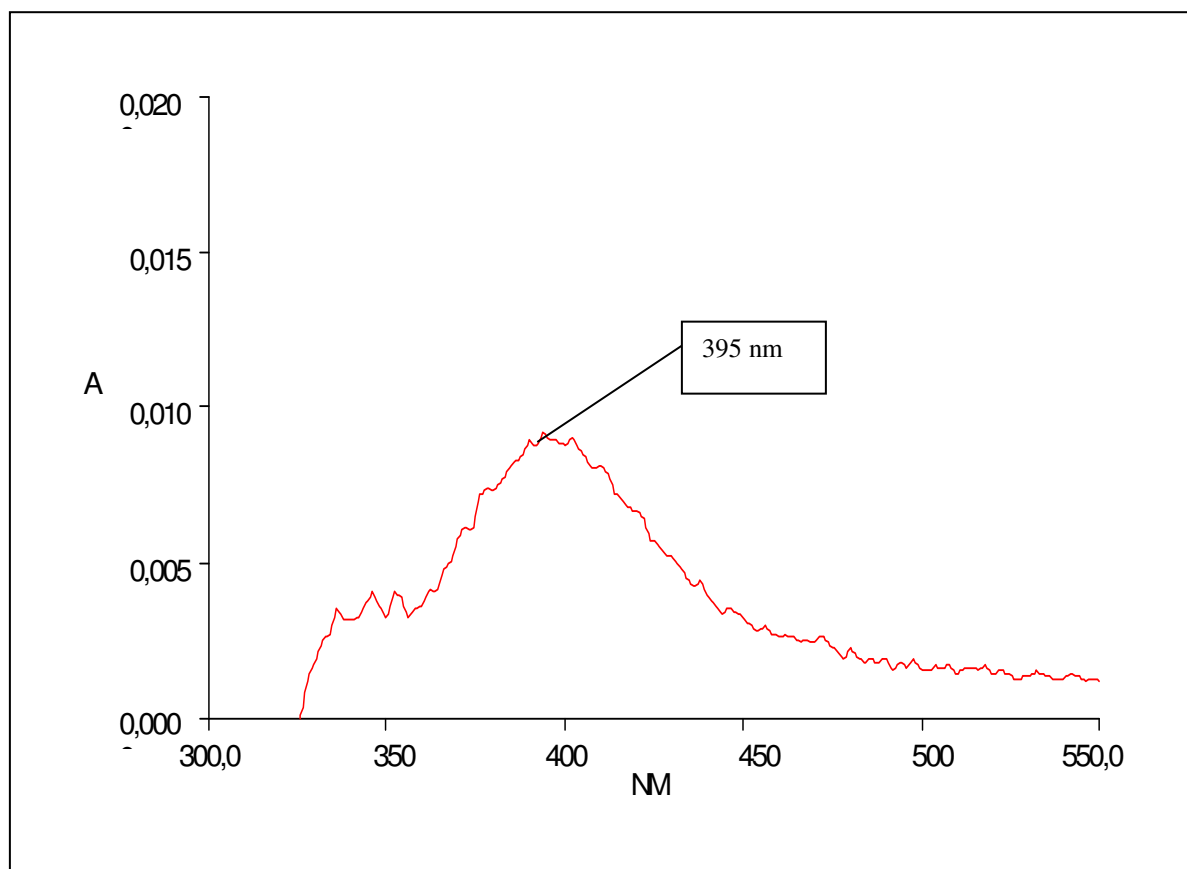


Figura 19 – Espectro Ultravioleta na região (300 – 550) nm, para o complexo Ni (II) e ácido hexanóico sólido.

Na região do visível (550-800) nm, para o composto sólido, que está representado na Figura 20, observa – se uma banda em torno de 660 nm. Esta banda d – d de pouca intensidade, proibida (regra de LaPorte), sugere que o composto seja octaédrico. (Cowan, 1993).

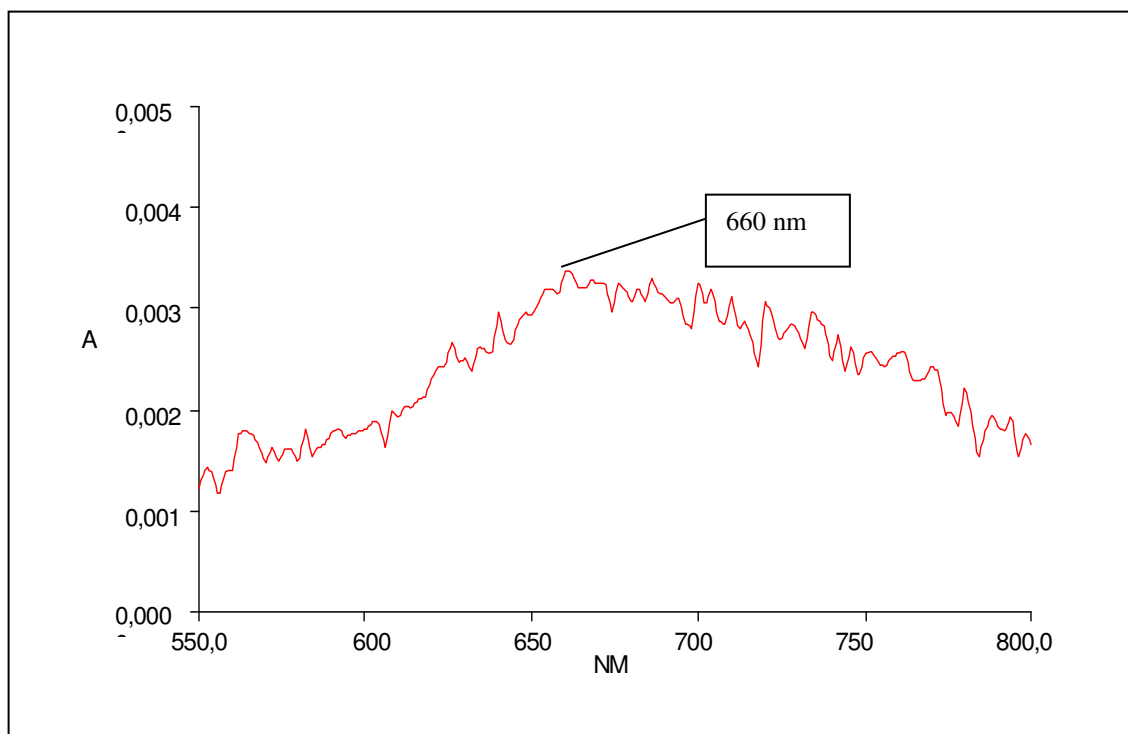


Figura 20 – Espectro UV, na região do visível (550– 800nm), para o complexo de Ni (II) com ácido hexanóico sólido.

3.2.4.

Espectroscopia Infravermelho do complexo de Ni (II) e ácido hexanóico

A análise de espectroscopia infravermelho do complexo de Ni (II) com ácido hexanóico, foi feita em 2 regiões; $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ e $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Na região IV de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$, a análise foi feita com pastilhas de KBr. No composto em solução, adicionou-se 2 gotas do complexo em solução em 50 mg de KBr, em vidro de relógio e deixou-se em dessecador por um mês, até a secagem. Antes da análise, secou-se a 80°C em estufa por 2 horas. O mesmo procedimento foi feito com o ligante ácido hexanóico. Na região de $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$, a leitura foi feita em solução e no estado sólido. Os resultados em solução, na região IV de $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$, não nos forneceram valores de frequências de vibrações precisos, pois o excesso de ligante interferiu na banda da ligação Ni – O. O espectro nesta mesma região ($710 - 30 \text{ cm}^{-1}$) para o composto sólido cristalino verde, nos

forneceu valores mais precisos da ligação Ni–O, que estão representados na Figura 22.

Comparando as freqüências de vibrações dos principais grupos funcionais do ligante ácido hexanóico e do complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico, que estão representadas na Tabela 13, observamos que no espectro do ligante ácido hexanóico, aparecem bandas correspondentes às vibrações de OH⁻ em 3400,31 cm⁻¹ (da hidroxila do carboxilato) e 3132,19 cm⁻¹ (da água), e em 1557,79 cm⁻¹ (ν_{as}COO⁻) menos intensa, e 1403,29 cm⁻¹ (ν_sCOO⁻) um pouco mais intensa. No espectro IV do complexo citado, as freqüências correspondentes à vibração de OH⁻, desaparecem, indicando que o íon Ni (II), se coordenou pelo oxigênio da hidroxila do carboxilato, e a freqüência de vibração das bandas correspondendo ao carboxilato (ν_{as}COO⁻) e (ν_sCOO⁻), aumentaram de intensidade, passando para 1559,4 cm⁻¹ e 1415,55 cm⁻¹, respectivamente. O Δν_{COO⁻} = 143,86 cm⁻¹, caracteriza o modo de complexação monodentado. (Baran, 1995; Nakamoto, 1997; Monte, 2001).

Tabela 13 – Comparação entre as principais freqüências de vibrações (cm⁻¹) dos grupos do ligante ácido hexanóico e do complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico.

Grupos e tipos	Freqüências	Ligante	Complexo
de vibrações(ν)	teóricas(cm ⁻¹)	C ₅ H ₁₁ COOH	sólido
νC-H _s	3000 –2850	2940,29	2957,04
νC-H _{as}	2900–2800	2865,67	2866,33
νC-C	1350–1000	1209,24	108,97
νO-H	3500–3200	3400,31	3392,92
νCOO ⁻ _{as}	1700–1500	1557,79	1559,41
νCOO ⁻ _s	1500–1400	1403,29	1415,55
νNi-O	420–380	-----	397,81

A Figura 21 representa os espectros IV na região de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ para o ligante ácido hexanóico e o complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico.

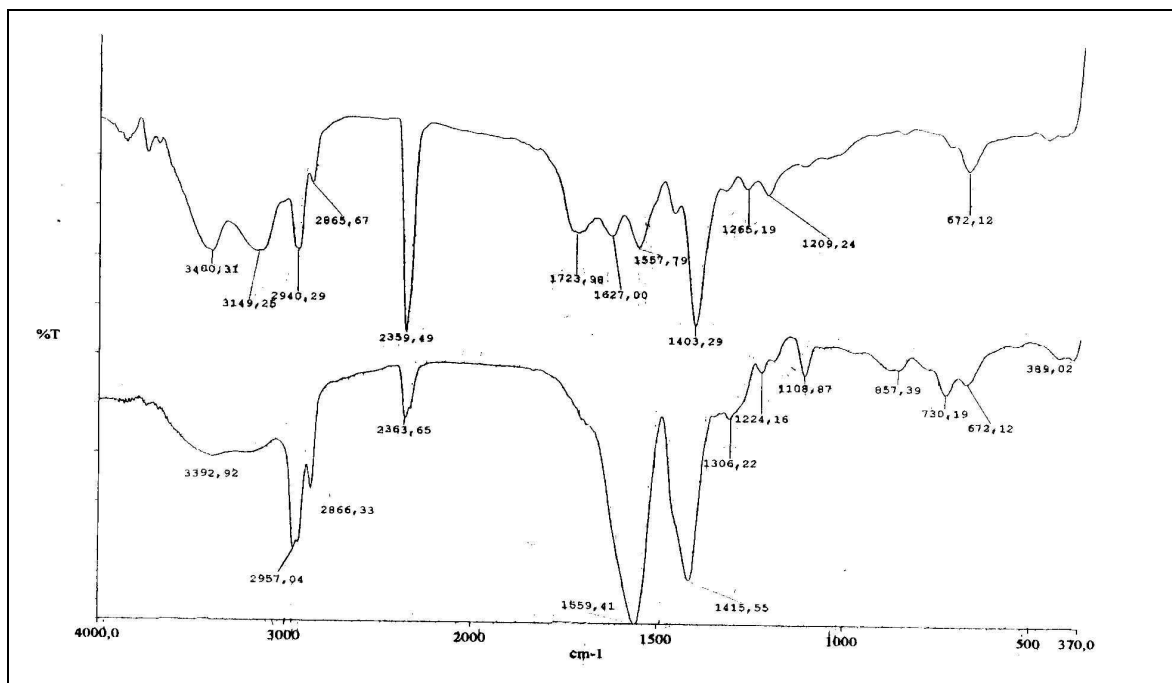


Figura 21 – Espectros IV na região de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$: A – Ligante ácido hexanóico e B – Complexo Sólido de Ni (II) com ácido hexanóico.

Na região IV de $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$, o espectro do complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico apresenta as bandas Ni – O, com valores de, $419,04$; $397,81$; $384,50$ e $375,28 \text{ cm}^{-1}$. Esses valores representam as frequências de vibração da ligação $\nu\text{Ni} - \text{O}$, que estão entre $380 - 420 \text{ cm}^{-1}$. (Nakamoto, 1997)

A Figura 22, mostra os espectros IV, na região de $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$ para o ligante ácido hexanóico e o complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico.

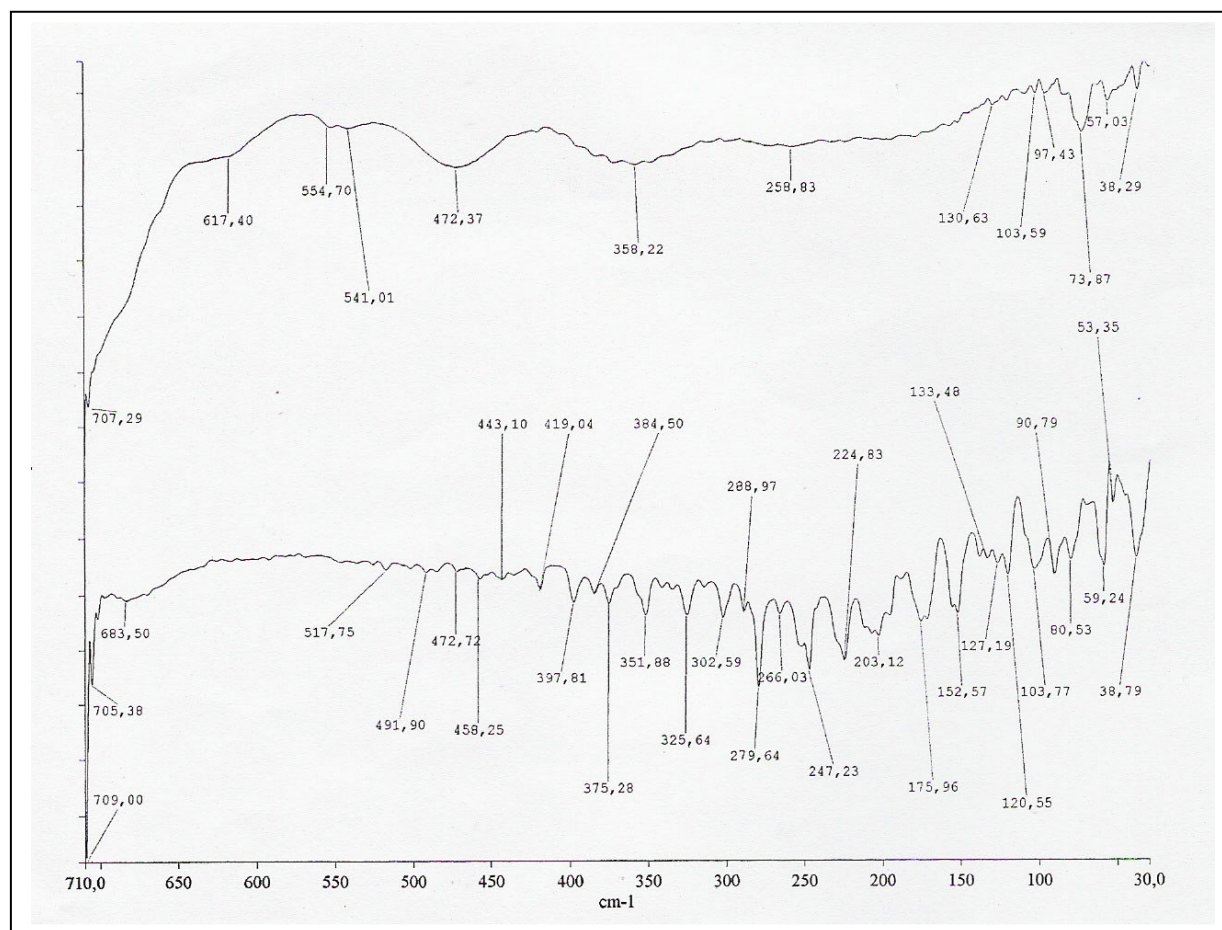


Figura 22 – Espectro IV na região de 710 – 30 cm^{-1} : A – ligante ácido hexanóico e B – Complexo Sólido de Ni (II) com ácido hexanóico.

3.2.5.

Estruturas propostas para o Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico, em solução e no estado sólido

As Estruturas propostas para o complexo de Ni (II) com ácido hexanóico, estão representadas na Figura 23, a Foto do complexo de Ni (II) com ácido hexanóico em solução e no estado sólido, está representada na Figura 24 e os cristais do complexo sólido com aumento de 100 a 200 vezes em microscópio óptico, estão representados na Figura 25.

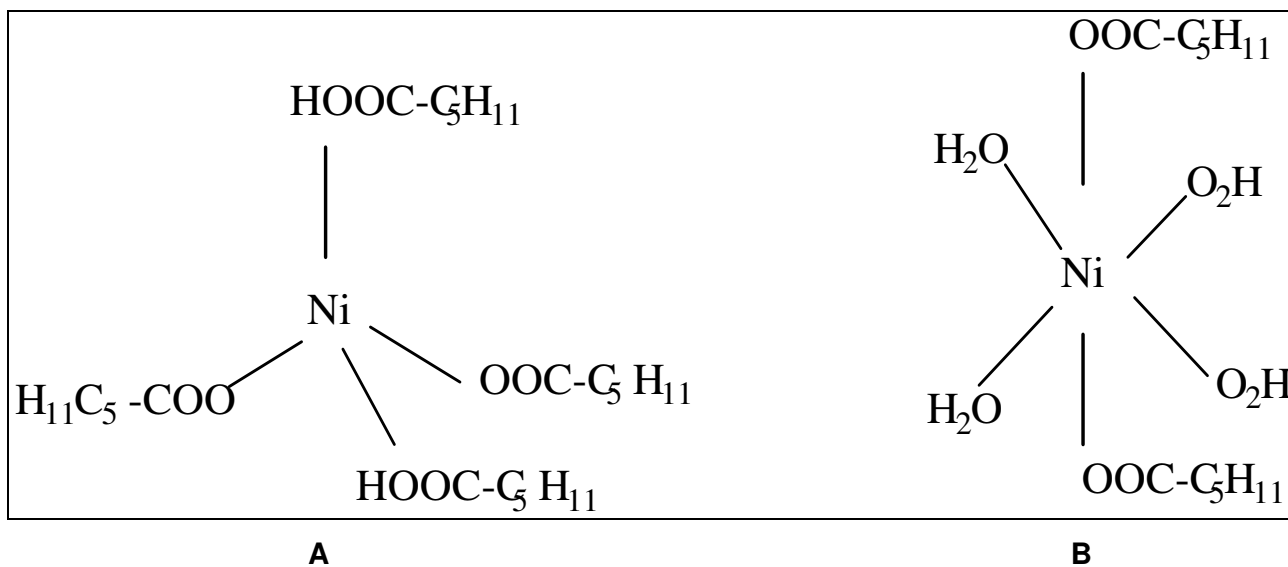


Figura 23 – Estruturas propostas para o complexo sólido de Ni (II) com ácido hexanóico; A – Solução verde e B – Cristais verdes.



A

B

Figura 24 – Foto do complexo de Ni (II) com ácido hexanóico ; A – Solução Verde e B – Sólido Cristalino Verde Claro.

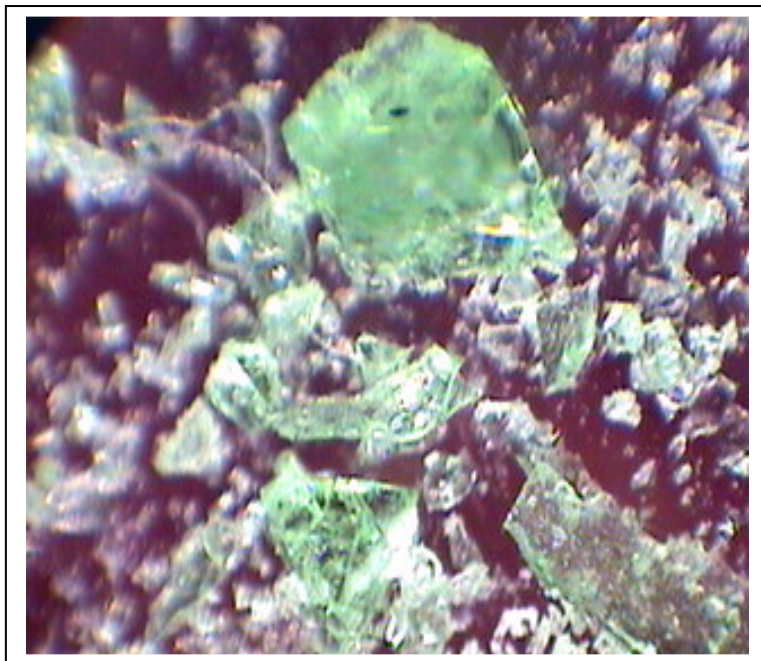


Figura 25 – Foto dos Cristais do Complexo Sólido de Ni (II) com ácido hexanóico - com aumento de 100 a 200 vezes no Microscópio óptico.