

2

Experimental

2.1.

Reagentes

No presente estudo, os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

Foram eles:

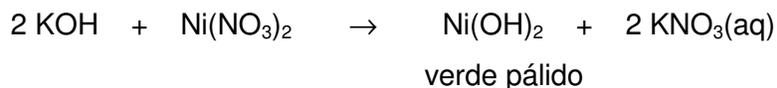
- 1-Dodecanotiol P. A . (Merck) ;
- Ácido Hexanóico P. A. (Merck – Schuchardt);
- Carbonato Dibásico de Níquel Tetrahidratado P. A. (Carlo Erba) ;
- Hidróxido de Níquel II P. A (preparado no Laboratório- PUC-Rio);
- Acetona P. A . (Controltec / Merck);
- Eter Etílico P. A.(Vetec);
- Tolueno P. A. (Vetec);
- Etanol P. A (Isofar);
- Hexano P. A. (Vetec);
- Metanol P.A (Isofar);
- Álcool Isopropílico P. A (Isofar);
- Ácido Nítrico P. A (Merck);
- Solução de Dimetil-Glioxima 0,1 M;
- Solução de KMnO_4 0,01M;
- Solução de KOH 0,01M;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ P. A (Carlo Erba).

2.1.1.

Preparação do Reagente Ni(OH)₂

Aqueceu – se 600 ml de água destilada à ebulição por 10 minutos, para se retirar todo gás carbônico. Dissolveu – se 2,5 g de KOH em pastilhas em 25 ml de água decarbonatada (solução 1). Dissolveu – se 6 g de Ni(NO₃)₂ em 25 ml de água decarbonatada a 35°C, com agitação (solução 2). Adicionou – se a solução 1 , à solução 2 aos poucos, à temperatura de 35°C, sob agitação. Houve formação de um precipitado verde pálido, que foi lavado por filtração com 500 ml de água decarbonatada. O precipitado foi colocado em ácido sulfúrico por 2 dias, e após esse tempo, foi colocado em dessecador com cloreto de cálcio por mais 3 dias, até retirada de todo excesso de água. (Mellor et al , 1955)

Reação de formação do Ni(OH)₂



2.2.

Síntese dos Complexos de Ni (II) com dodecanotiol e ácido hexanóico

Para a síntese dos dois complexos, reagiu-se inicialmente cada um dos ligantes com o carbonato de níquel e com o hidróxido de níquel. Com o dodecanotiol, a reação mostrou melhor rendimento com o hidróxido de níquel, e para o ácido hexanóico, isto ocorreu com o carbonato de níquel. Assim, em cada caso, utilizou-se o composto de níquel mais adequado.

2.2.1.

Síntese do Complexo de Ni (II) com Dodecanotiol

Nesta síntese, reagiu-se 1 mmol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (0,0927g) com 4 mmols (0,96 ml) de dodecanotiol. Após 30 minutos, adicionou-se 10 ml de acetona sob agitação até completar uma hora com aquecimento a 40°C . Após esse tempo, deixou-se em repouso sem agitação, ocorrendo imediatamente o início da formação do precipitado de cor marrom avermelhado. O precipitado ficou em dessecador por um dia, e após esse tempo, lavou-se o precipitado 2 vezes com 25 ml de uma mistura de 90% de metanol com 10% de acetona, e também 2 vezes com 20 ml de éter etílico, onde também houve pequena perda de precipitado, que foi recuperado em seguida. Após a purificação, deixou-se o complexo em vidro de relógio no dessecador por 2 dias, e em seguida, foi feito o teste de solubilidade. O complexo foi solúvel em acetona, éter etílico e hexano, e insolúvel em água, metanol e etanol. Na água, o complexo ficou sobrenadante, e em metanol e etanol, ficou precipitado. O complexo apresentou densidade entre 0,79 e 1,0 g/ml. O complexo foi secado por 2 horas em estufa a 80°C , e guardado em recipiente apropriado no dessecador para a realização das análises de Absorção Atômica (AA), Análise Elementar (CHNS), Ultravioleta – Visível (UV), Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

O rendimento desta reação foi de 67 %, aproximadamente.

2.2.2.

Síntese do Complexo de Ni (II) com Ácido Hexanóico

Para a síntese deste complexo, reagiu-se 1,0 mmols (0,37613 g) de carbonato dibásico tetraidratado de Ni (II) com 12 mmols (1,47 ml) de ácido hexanóico sob agitação magnética e aquecimento de 40°C por 3 horas. Após este tempo, formou-se uma solução de coloração cinza esverdeada, e após 24 horas, a solução ficou esverdeada. O complexo citado, ficou 3 meses em repouso. Decorrido este tempo, iniciou-se as análises de Absorção Atômica (AA), Análise

Elementar (CHNS), Ultravioleta – Visível (UV) e Infravermelho (IV), para a caracterização do composto formado. Após aproximadamente 8 meses, houve a formação de cristais verdes. Assim, este composto foi estudado em solução e no estado sólido.

2.3.

Técnicas Analíticas

Para caracterizar os compostos obtidos, foram empregadas as seguintes técnicas analíticas: Teste para confirmação da presença de Ni (II) com dimetil – glioxima, Teste de Identificação de Insaturação (dupla ligação), com KMnO_4 em meio básico, Espectrometria de Absorção Atômica (AA), Espectroscopia na região do Ultravioleta – Visível (UV), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Elementar (CHNS-O), cujos procedimentos estão descritos a seguir. Com os resultados das análises, foi possível propor as estruturas dos complexos obtidos, analisando-se a possibilidade de formação dos complexos.

2.3.1.

Teste de confirmação de Ni (II) com Dimetil – Glioxima (DMG)

Dissolve – se 5 mg do composto em 10 mL de ácido nítrico a 10% sob agitação magnética, até completa solubilização, e em seguida, neutraliza – se com certo volume de solução 10% de NaOH até $\text{pH} = 7$. Adiciona – se 3 a 5 gotas de solução a 1% em meio alcoólico de dimetil – glioxima. Se um sólido vermelho escarlate aparecer, o teste é positivo, confirmando a presença de Ni (II), na forma do complexo bis (dimetilglyoximato) de Ni (II). (Harris D. C., 2000).

2.3.3.

Espectrometria de Absorção Atômica (AA)

A análise foi realizada em Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo A 5, da Varian com comprimento de onda de 327 nm e banda espectral de passagem de 0,1 nm. Para esta análise, foram pesados 5 mg do complexo digerindo-os em 2 ml de solução 10% de HNO₃ até completa solubilização. E em seguida, dilui-se para 50 ml com água destilada, obtendo-se 100 mg/kg de cada amostra, que ficaram na geladeira, para posterior leitura no aparelho. Os resultados obtidos foram comparados com uma curva analítica do íon Ni (II), construída a partir da análise de soluções desse íon, preparadas em concentração de 0, 3, 6, 9, 12 ppm, respectivamente. Para algumas amostras, tornou-se necessário fazer diluições, para que os resultados das análises pudessem estar contidos na curva padrão. Assim, com os resultados obtidos a partir da realização dessa técnica, foi possível determinar a concentração do íon Ni (II) em cada amostra analisada.

2.3.4.

Análise Elementar (CHNS-O)

Utilizou-se um Analisador Elementar (CHNS-O), modelo EA 1110, da CE Instruments. As amostras foram pesadas (2 - 3 mg) em balança analítica com precisão de 10⁻⁴ g acondicionadas em capsulas de estanho. Os elementos carbono, hidrogênio e enxofre, foram analisados simultaneamente, mediante curva de calibração obtida com padrões secos e de alta pureza em condições iguais às das análises, com tempo de queima de 600 segundos, sob temperatura de 1000°C e fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em duplicatas.

Através desta análise, foi possível obter a composição percentual dos principais elementos C, H e S para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol, onde determinou-se a fórmula mínima do complexo, e C, H, para os cristais do composto de Ni(II) com ácido hexanóico. O oxigênio foi calculado por diferença.

2.3.5.

Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Na análise utilizou-se um Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho, modelo 2000 FT-IR, da Perkin - Elmer, coletando-se os dados com intervalos de $0,5\text{cm}^{-1}$, com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e varredura de $0,2\text{ cm.s}^{-1}$ e número de scans de 60 a 120.

Os espectros foram registrados em duas regiões de frequência: $4000 - 370\text{ cm}^{-1}$ e $710 - 30\text{ cm}^{-1}$. Para a região de $4000 - 370\text{ cm}^{-1}$, foram preparadas pastilhas de KBr com a amostra, utilizando-se 90 mg de KBr com 10 mg da amostra. Para a região de $710 - 30\text{ cm}^{-1}$, as pastilhas foram preparadas com polietileno, na mesma proporção utilizada para o KBr.

Através de um exame dos espectros obtidos após análise, tornou-se possível comparar as frequências vibracionais específicas com os grupos funcionais responsáveis pela absorção. Sendo assim, os resultados obtidos permitiram uma previsão das estruturas presentes no complexo obtido.

2.3.6.

Espectroscopia de Absorção na região UV - Visível

Para essa análise, foram preparadas soluções de $0,2\text{ mg / mL}$ do complexo de Ni (II) com dodecanotiol em éter etílico, devido à solubilidade deste complexo no éter etílico. Foi utilizado um espectrofotômetro UV – Visível Perkin – Elmer Lambda 19 de feixe duplo. As soluções foram acondicionadas em cubetas de quartzo. A análise foi feita com varredura automática de 190 a 850 nm, sendo de 190 à 400 nm a região do Ultravioleta, onde ocorrem as bandas de transferências de carga, e de 400 à 850 nm a região do Visível, onde ocorrem as bandas d – d. Antes de analisar cada amostra do complexo de Ni (II) com dodecanotiol, realizou-se uma varredura em branco, utilizando-se o éter etílico como padrão. Para o complexo em solução verde, de Ni (II) com ácido hexanóico a análise UV – Visível foi feita no mesmo equipamento, apenas usando – se o ácido hexanóico como padrão.

2.3.7.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Para as análises, utilizou-se uma Balança Termogravimétrica Perkin – Elmer TGA 7, e um SDT- 2960 da TA Instruments.

As análises termogravimétricas foram feitas com fluxo de 100mL/min. de gás nitrogênio, rampa de 5 °C por minuto e faixa de temperatura de aquecimento de 20 a 900° C. As amostras foram acondicionadas em cadinho de platina.