

Estudos cristalográficos de complexos de zinco com biperidina, fenantrolina e acetato: coordenação não usual e desordem.

Prisciane Carmo da Silva¹(IC), Bernardo Lages Rodrigues^{1*}(PQ)

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, bernardo@qui.ufmg.br

Palavras Chave: cristalografia química, complexos de coordenação

Introdução

Complexos de metais de transição com ligantes como fenantrolina e/ou biperidina podem ter geometria de coordenação usual, como a octaédrica em $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$. A adição de um terceiro ligante quelante como acetato, carbonato ou nitrato, pode favorecer uma interação não convencional com o átomo metálico, formando um anel de quatro membros bastante tensionado, em que dois átomos do ligante (por exemplo os dois oxigênios de um acetato) interagem com o metal.

Esse trabalho apresenta estudos estruturais de complexos de zinco coordenado a fenantrolina, biperidina e acetato. Os complexos $[\text{Zn}(\text{bipi})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram sintetizados a partir de aquecimento moderado ($\sim 70^\circ\text{C}$) de soluções aquosas contendo acetato de zinco, biperidina ou fenantrolina, e NH_4BF_4 , com 20% de excesso estequiométrico do ligante nitrogenado. O complexo $[\text{Zn}_2(\text{bipi})(\text{phen})(\text{ac})_2(\text{OH})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi obtido em uma solução contendo relação estequiométrica entre a fenantrolina e a biperidina de 3:2.

Resultados e Discussão

Os complexos $[\text{Zn}(\text{bipi})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 1) apresentam geometria de coordenação semelhantes, e seus cristais apresentam similaridades nas interações intermoleculares. Ambos apresentam interação π - π entre planos formados por ligantes nitrogenados de moléculas vizinhas. Os dois complexos possuem água de solvatação, que possibilita a estabilização da rede cristalina através da formação de ligações de hidrogênio.

O complexo misto, $[\text{Zn}_2(\text{bipi})(\text{phen})(\text{ac})_2(\text{OH})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresenta dois átomos de zinco, um coordenado à fenantrolina, outro à biperidina. Duas moléculas de acetato e uma hidroxila em ponte ligam os dois átomos de zinco (figura 2). Refinamentos de ocupação dos sítios ocupados pelos ligantes nitrogenados indicam a presença de desordem estática entre esses dois ligantes. Esses refinamentos indicam a presença de água no volume que seria ocupado pelos dois átomos de carbono adicionais da fenantrolina, no caso do átomo de zinco se ligar à biperidina.

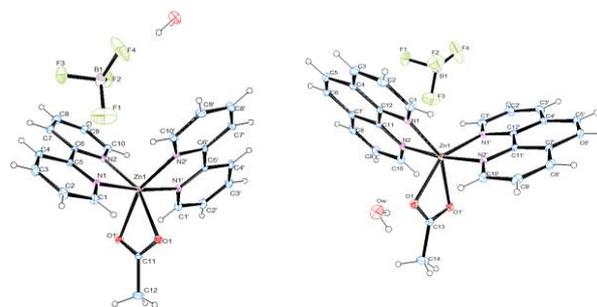


Figura 1. Estruturas moleculares dos complexos (a) $[\text{Zn}(\text{bipi})_2(\text{ac})]\text{BF}_4$ e (b) $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

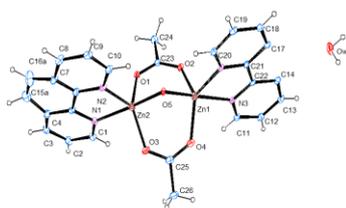


Figura 2.

$[\text{Zn}_2(\text{bipi})(\text{phen})(\text{ac})_2(\text{OH})]\text{BF}_4$

Tabela 1. Resultados experimentais

Composto	$[\text{Zn}(\text{bipi})_2(\text{ac})]\text{BF}_4$	$[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{ac})]\text{BF}_4$	$[\text{Zn}_2(\text{bipi})(\text{phen})(\text{ac})_2(\text{OH})]\text{BF}_4$
Grupo espacial	P2/c	P2/n	P -1
a(Å)	9,70536(14)	9,56738(18)	8,4919(4)
b(Å)	8,38131(10)	8,14071(15)	8,7795(5)
c(Å)	15,0668(2)	17,1106(3)	18,4648(8)
α (°)	90	90	84,904(4)
β (°)	105,4296(15)	103,8059(18)	78,103(4)
γ (°)	90	90	76,327(4)
T(K)	110(2)	110(2)	120(2)
R(2 σ), Nref	0,0476; 8820	0,0343; 3158	0,0426; 4162
wR(2 σ (I)); S	0,0149; 1,09	0,0989; 1,05	0,0128; 1,06

Conclusões

Parâmetros geométricos sugerem que as interações Zn – O são similares para os dois complexos contendo coordenação não usual, $[\text{Zn}(\text{bipi})_2(\text{ac})]\text{BF}_4$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{ac})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O cristal do complexo misto, $[\text{Zn}_2(\text{bipi})(\text{phen})(\text{ac})_2(\text{OH})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresenta desordem entre os grupos fenantrolina e biperidina, com molécula de água ocupando a diferença de volume entre os dois ligantes quando o átomo de zinco coordena-se à biperidina.

Shriver, DF; Atkins, PW; Langford, CH (1994) Inorganic chemistry 2. ed. Oxford University Press, Oxford, Inglaterra.

Agradecimentos

FAPEMIG e FINEP