

SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DO COMPLEXO TRANS-BIS[(3-(2-FLUOROFENIL)-1-(4-NITROFENIL)TRIAZENIDO- kN^3)] BIS(TRIFENILFOSFINA- kP)PALÁDIO(II)

Lorenzo do Canto Visentin¹(PG)*, Herton Fenner¹(PQ), Jairo Bordinhão²(PQ), Manfredo Hörner¹(PQ).
visentin72@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, UFSM, Cx. Postal 5056, 97.110-900, Santa Maria-RS.

²Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Estrutura cristalina, triazeno, paládio(II).

Introdução

Triazenos¹ são moléculas caracterizadas pelo grupo N=N-N(H). Estas cadeias catenadas com três nitrogênios não estabilizadas eletronicamente podem decompor-se explosivamente originando H₂ e N₂. Para estabilizar estas cadeias alocamos substituintes aos nitrogênios terminais. Triazenos desprotonados despertam interesse na química de coordenação, pois apresentam pares de elétrons livres aptos a coordenar sítios metálicos em diversos estados de oxidação, configurando diversas geometrias de coordenação. A difração de raios-X revela interessantes propriedades de triazenos livres e complexos triazenidos, destacando-se interações intramoleculares e intermoleculares. Depois do trabalho de Bombieri² em 1976 nenhum outro complexo neste sistema tinha sido sintetizado. Este é o primeiro complexo triazenido onde dois ligantes triazenidos e duas trifenílfosfinas estão coordenados a um centro metálico de Pd(II).

Resultados e Discussão

O complexo (**1**) foi sintetizado reagindo 3-(2-fluorfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno previamente desprotonado com KOH em acetona, para posterior reação com o complexo precursor [Pd(Cl)₂(PPh₃)₂] em CHCl₃/Acetona. Monocristais adequados para a análise por difração de raios-X foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe. Um monocristal com dimensões de 0.129 x 0.159 x 0.240 mm foi fixo em um fio de vidro, e submetido à coleta de dados de difração com radiação MoK α (0.71073 Å) à temperatura ambiente com um difratômetro Bruker APEX II CCD. No estado sólido o complexo (**1**) mononuclear, centrossimétrico, cristaliza no sistema cristalino *monoclínico* e o grupo espacial *P2₁/c*. A cela elementar do complexo (**1**) contém duas fórmulas elementares. A coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina e molecular, para (**1**): *FM* = C₆₀H₄₆F₂N₈O₄P₂Pd; *M_r* = 1149,44 g/mol; *T* = 293(2)K, *a* = 12,2658(2) Å; *b* = 12,9953(2) Å; *c* = 19,0813(3) Å; β = 91,5110(10)°; *R*₁ = 0,0275; *wR*₂ = 0,0864. No complexo (**1**) o átomo de paládio(II) exibe uma geometria de coordenação quadrado-plana, NC = 4, com dois ligantes trifenílfosfina e dois ligantes

aniônicos triazenidos ligados ao centro metálico. A geometria entre os diferentes ligantes é *trans*. O ligante desprotonado 3-(2-fluorfenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido atua em uma coordenação monodentada N1-*h*¹ (doadores dois elétrons). No estado sólido existem interações inter e intramoleculares. O conteúdo de cela está associado a um arranjo supramolecular *via* interações C-H...O, C-H...F e C-H...C. As interações têm os seguintes comprimentos O2ⁱ...H19ⁱⁱ é 2.662 Å, Fⁱ...H20ⁱⁱⁱ é 2.547 Å e C33ⁱⁱⁱⁱ...H02Bⁱ é 2.793 Å [código de simetria (i) x,y,z; (ii) 1-x,1/2+y,1/2-z; (iii) 1+x,y,z; (iiii) 1+x,1+y,z]. Os principais comprimentos de ligações são (Å): Pd1-N1 2,052(17); N1-N2 1,326(3); N2-N3 1,273(3); Pd1-P1 2,368(5) Å e o ângulo para a cadeia N1-N2-N3 é 112,83(9)°.

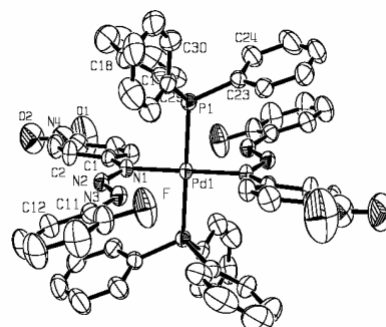


Figura 1. Projeção da estrutura molecular do complexo (**1**)³. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Conclusões

Moléculas de triazenos quando desprotonadas apresentam centros nucleofílicos mais fortes para atuar na coordenação a centros metálicos deficientes de elétrons. Os substituintes terminais podem ser responsáveis pelo arranjo supramolecular através das interações inter e intramoleculares observadas. No complexo (**1**), estas propriedades resultam de interações C-H...O, C-H...F e C-H...C.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

1- Moore, D.S. & Robinson, S.D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 1-68.

2- Bombieri, G.; Immirzi, A. & Toniolo, L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2428-2432.

3- Farrugia, L.J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.