

Influência de Grupamentos 2-Arilsustituídos em Complexos 1,3-Triazenido Assimétricos de Hg (II) e de Ag (I)

Leandro Renato Simon de Camargo¹(IC)*, Ângela Silva¹(PG), Manfredo Hörner¹(PQ).

¹Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos – NITriCo - Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, 97105-900, Santa Maria-RS.

leandro.simon@gmail.com

Palavras Chave: complexo de Mercúrio (II), complexo de prata (I), difração de raios-X

Introdução

A química dos compostos de coordenação é uma das áreas mais nobres da química inorgânica. Nela também se inserem os trizenos na forma de moléculas orgânicas que neutras e/ou desprotonadas apresentam uma rica química de coordenação.^{1a,b}

A versatilidade de coordenação destas espécies é muito influenciada pelo tipo de substituinte e posição no anel arila terminal da cadeia triazenídica, ArN=N-N(H)Ar. Um importante aspecto de avaliação é a nuclearidade da entidade molecular do complexo e/ou desta auto-organizada no estado sólido, em função da atividade estérica e/ou eletrônica como tendência de interação com o centro metálico. Em função disso, foram escolhidos íons de metais de transição com preferências idênticas quanto ao número e geometria de coordenação na esfera de coordenação primária.

Resultados e Discussão

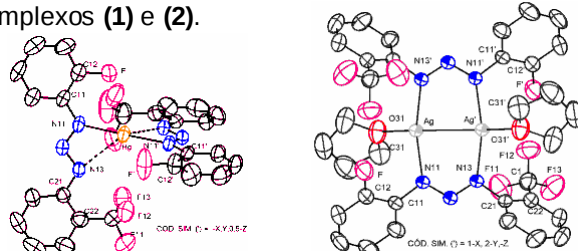
Os complexos $[(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{Hg}]$ (**1**) e $[(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{THF})_2\text{Ag}]$ (**2**), foram obtidos através da desprotonação do ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(2-trifluorometilfenil)triazeno na presença de $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ (MeOH) e AgNO_3 ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$).

IR $\nu_{\text{s}}[\text{NNN}]^-$: 1399 cm^{-1} (**1**) e 1384 cm^{-1} (**2**).

A coleta de dados para (**1**) e (**2**) foi realizada com um difratômetro Bruker ApexII-CCD. A solução da estrutura (**1**) decorreu com o grupo espacial $\text{C}2/c$, sistema cristalino monoclinico e $Z=4$ e, da estrutura (**2**) com o grupo espacial $P(-1)$, sistema cristalino triclinico e $Z=2$. Dados da coleta e refinamento das estruturas cristalina e molecular (**1**): $a = 20,3319(4)$, $b = 9,9220(2)$, $c = 14,7741(3)$ Å $\beta = 117,370(1)^\circ$, $R_1 = 0,0421$, $wR_2 = 0,1128$, reflexões coletadas = 11729, reflexões independentes = 2463 [$R_{\text{int}} = 0,0253$]. (**2**) $a = 7,9751(1)$, $b = 10,8228(2)$, $c = 10,8512(2)$ Å, $\alpha = 84,838(1)^\circ$, $\beta = 78,184(1)^\circ$, $\gamma = 74,825(1)^\circ$, $R_1 = 0,021$, $wR_2 = 0,0617$, reflexões coletadas = 13934, reflexões independentes = 3296 [$R_{\text{int}} = 0,0220$].

Os ângulos e distâncias selecionadas: (**1**) $\text{Hg}-\text{N}11$, $\text{N}11'-\text{Hg}-\text{N}11' = 177,24(0)^\circ$, o ângulo interplanar entre as cadeias triazenídicas $\text{N}11-\text{N}12-\text{N}13$ e $\text{N}11'-\text{N}12'-\text{N}13'$ de $85,4(5)^\circ$. (**2**) $\text{N}11-\text{Ag} = 2,1675(2)$ Å, $\text{N}13'-\text{Ag} = 2,1683(2)$ Å, $\text{N}11-\text{Ag}-\text{N}13' = 163,60(8)^\circ$, $\text{Ag}\cdots\text{Ag}' = 2,763$ Å, $\text{Ag}-\text{O}31 = 2,495(2)$ Å, $\text{Ag}-\text{F} = 2,975$ Å, $\text{N}11-\text{Ag}-\text{O}31 = 94,5^\circ$, ângulo de cone $\text{CF}_3 = 53,496^\circ$.

Figura 1: projeções das estruturas moleculares dos complexos (**1**) e (**2**).



A Fig-1² mostra o íon mercúrio(II) com uma geometria de coordenação basicamente linear (N.C. = 2). A ligação polarizada $\text{Hg}\cdots\text{N}3$ (2,634 Å) estende o modo de coordenação do ligante para quelatizante. No complexo (**2**), cada íon prata(I) apresenta uma geometria de coordenação linear (N.C. = 2), estendida para T distorcida (N.C. = 3) em função da coordenação das moléculas de thf. Simultaneamente, o ligante triazenido forma uma ponte entre os íons Ag^+ , formando um anel inorgânico com oito membros $(\text{AgNNN})_2$ (r.m.s. = 0,0723 Å). Desta função $m_2-\text{Ag}$ do ligante triazenido, deduz-se uma interação intermetálica do tipo $d^0-d^{10} \text{Ag}\cdots\text{Ag}$ [distância mais curta comparada ao metal puro (2,89 Å)].

Conclusões

O complexo (**1**) é mononuclear por imposição do efeito estérico pronunciado pelo grupamento CF_3 (ângulo de cone $53,496^\circ$). Ocorre o impedimento da auto-associação molecular via ligações secundárias com o íon metálico e, a presença de outros ligantes juntamente com o triazenido. O complexo (**2**) é binuclear, devida à tendência da interação $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ do tipo $d^{10}-d^{10}$, que aparentemente supera o efeito estérico do substituinte na posição *orto* do substituinte arila terminal sobre o íon Ag^+ viabilizando a multinuclearidade e a expansão da geometria e número de coordenação com a presença inédita do ligante THF.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

^{1a} Moore; D.D. & Robinson, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1986**, 30, 1-68. ^b Payehghadr, M.; Rofouei, M. K.; Morsali, A.; Shamsipur, M.; *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, in press

² K. Brandenburg. DIAMOND. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.