

Nuclearidade em função da posição de substituição de fragmentos arila terminais em complexos triazenido com fragmentos Cu(II)(Py)₂

Leandro Renato Simon de Camargo¹(IC)*, Paulo Villis¹(PG), Herton Fenner¹(PQ), Manfredo Hörner¹(PQ).

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

leandro.simonq@gmail.com

Palavras Chave: complexo de Cobre(II), difração de raios-X

Introdução

Entre os sistemas catenados homonucleares, encontram-se os triazenos que são compostos orgânicos formados por uma seqüência de três átomos de nitrogênio. Triazenos envolvem interesse na química de coordenação com íons metálicos, na catalise, neste caso utilizando, em especial, complexos binucleares.¹

A química dos triazenos envolvendo a coordenação a centros metálicos é muito versátil, rica e sujeita a influências geradas pelo tipo de substituinte R (R= Br, Cl, NO₂, etc.) ligados aos anéis arila terminais da cadeia diazoamínica. Quando estes substituintes são alocados em posições especiais como *orto* e *para*, atuam influenciando a nuclearidade de complexos, proporcionando também, interações intramoleculares e intermoleculares.

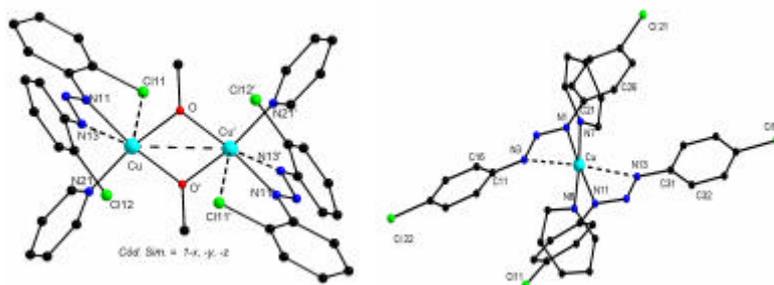
Resultados e Discussão

Os complexos [Cu(ClC₆H₄NNNC₆H₄Cl)(CH₃O)(py)]₂ (**1**) e [Cu(ClC₆H₄NNNC₆H₄Cl)₂(py)₂] (**2**) foram sintetizados através das reações dos pré-ligantes 1,3-*bis*(2-clorofenil)triazeno e 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno desprotonados em MeOH/KOH com acetato de cobre(II), previamente solubilizado em metanol e piridina nas proporções de 1:1 e 1:2, respectivamente.

As coletas de dados, para os compostos (**1**) e (**2**), foram realizadas em um difratômetro Bruker ApexII-CCD. A solução da estrutura (**1**) decorreu com o grupo espacial *R*(-3), sistema cristalino: hexagonal obverso e *Z*= 9. A solução da estrutura (**2**) decorreu com o grupo espacial *P*2₁/*n*, sistema cristalino monoclinico, com *Z*= 4. Dados da coleta e refinamento das estruturas cristalina e molecular: (**1**) *a* = *b* = 24,6516(5), *c* = 16,7958(8) Å, *g* = 120°, *V* = 8839,4(5)Å³, *R*₁ = 0,0434, *wR*₂ = 0,1034, reflexões coletadas = 44845, reflexões independentes = 3639 [*R*_(int) = 0,1691]. (**2**) *a* = 11,6081(2), *b* = 16,4023(4), *c* = 18,0976(3) Å, *β* = 91,811(1)°, *V* = 3444,05(12)Å³, *R*₁ = 0,0369, *wR*₂ = 0,0976, reflexões coletadas = 29956, reflexões independentes = 6398 [*R*_(int) = 0,0340].

Os ângulos e distâncias selecionadas: (**1**) Cu–N11 = 1,988(3)Å, Cu–N13 = 2,549Å, Cu×××Cu' = 3,0214(10)Å, N11–Cu–O = 170,6°, (**2**) Cu–N1 = 1,999Å, Cu–N3 = 2,449Å Cu–N11 = 2,003Å, Cu–N13 = 2,488 Å, Cu–N8 = 2,037 Å, Cu–N7 = 2,026 Å, N3–Cu–N13 = 145,6°.

Figura 1: Projeções das estruturas moleculares dos complexos (**1**) e (**2**), respectivamente.



Na Figura 1, o íon Cu(II), do composto (**1**) apresenta uma geometria de coordenação quadrática planar considerando as ligações formais Cu–N e Cu–O e expande-se para uma geometria octaédrica distorcida devido a presença das ligações polarizadas Cu–N13 e Cu–Cl11. Os grupos metóxi também favorecem a interação intermetálica Cu×××Cu' = 3,022Å. Infere-se que esta interação intermetálica envolva um acoplamento antiferromagnético entre os íons Cu(II). O complexo mononuclear (**2**), envolve uma geometria de coordenação quadrática distorcida sofrendo uma expansão para geometria rômica distorcida em função das interações polarizadas N3---Cu(II) (2,449Å) e N13---Cu(II) (2,488Å), e do efeito Jahn-Teller vinculado ao íon Cu(II) presente no complexo (**2**) em estudo.

Conclusões

O complexo (**1**) apresenta uma geometria octaédrica distorcida resultante, provavelmente, das interações secundárias Cl11---Cu devido ao átomo de cloro estar na posição *orto* do anel arila terminal, favorecendo a binuclearidade com o auxílio do íon CH₃O⁻ atuando como ponte entre os dois íons metálicos. Já no complexo (**2**) não ocorrem interações secundárias Cl11---Cu (II) favorecendo a mononuclearidade, embora tenha havido a presença do íon metóxido no meio de reação.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

¹ (a) Moore D.D., Robinson S.D., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 1. -68 (b). Rodríguez,J.G ; Parra-Hake M.; Aguirre G., Ortega; F.Walsh; P.J , *Polyhedron* 18 (1999) 3051 (c) G.R.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Moreno, G. Aguirre; Parra-Hake M.; P.J. Walsh, *Polyhedron* 22
(2003) 563.