Estrutura Cristalina/Molecular do $Cu[CH_3OOCC_6H_4NNNC_6H_4COOCH_3]_2[(CH_3)_2NH]_2$

André Bilibio Westphalen[1](PG)*, Manfredo Hörner[1](PQ), Vanessa Santana Carratu[2](PQ), Leandro Bresolin[3](PQ) - * awbilibio@terra.com.br

1. Centro de Ciências Naturais e Exatas – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Maria/RS – UFSM.

2. Fundação Universidade Federal de Rio Grande/RS – FURG.

3.Universidade Federal do Acre/AC – CampusFloresta. Cruzeiro do Sul – UFAC.

Palavras Chave: *triazenos, efeito de Jahn-Teller , cobre(II)*

Introdução

Os triazenos são moléculas de cadeia aberta que contém três átomos de nitrogênio ligados em seqüência. Essa classe de compostos possui uma grande afinidade para complexar metais do bloco d, especialmente íons cobre (II). Dentro do contexto da química de coordenação salienta-se os modos monodentado, quelante e ponte dos ligantes triazenos. Um aspecto importante da química estrutural do íon cobre(II) encontra-se associado ao fato de apresentar uma configuração eletrônica d^9 e, portanto, tem um elétron desemparelhado podendo assim gerar estruturas com o efeito de Jahn-Teller. Sabe-se que esse efeito é caracterizado por um preenchimento assimétrico dos orbitais e_g. Quando o orbital dz^2 apresentar dois elétrons e o dx^2-y^2 tiver apenas um, o efeito de Jahn-Teller mostra-se através de um alongamento do octaedro sobre o eixo z que recebe o nome de distorção tetragonal.

Neste trabalho temos como objetivos descrever a estrutura cristalina/molecular do $\{Cu[CH_3OOCC_6H_4NNNC_6H_4COOCH_3]_2[(CH_3)_2NH]_2\}$, bem como salientar as distorções estruturais proporcionadas por efeitos eletrônicos .

Resultados e Discussão

Monocristais aptos a difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta de uma solução do complexo na mistura metanol e dimetilamina(1:1). Com base na análise de difração de raios X em monocristais verificou-se que o complexo pertence ao sistema cristalino triclínico, grupo espacial P(-1) e os índices finais de discordância para todas as reflexões são R_1=0.0433 e wR_2=0.1293. A **figura 1** representa a estrutura do complexo em questão.

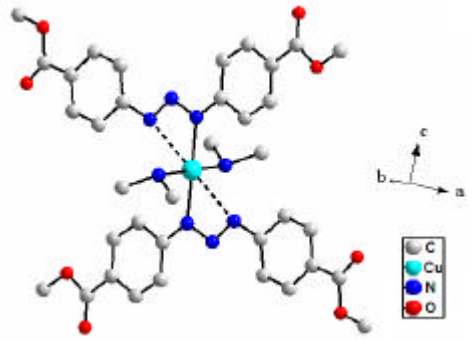

Figura 1. Projeção da Estrutura Molecular do Complexo $\{Cu[CH_3OOCC_6H_4NNNC_6H_4COOCH_3]_2[(CH_3)_2NH]_2\}$.

Fundamentalmente a geometria de coordenação do íon de Cu(II) é quadrada-plana, incluindo as ligações Cu(11)–N(11) [2,026(16)Å], Cu(1)–N(31) [2,061(16)Å] e as respectivas geradas pela operação de inversão, Cu(1)–N(11') e Cu(1)–N(31'). O efeito característico da distorção de Jahn-Teller expande a geometria de coordenação do íon Cu(II) para octaédrica distorcida axialmente (**Figura 1**). A expansão axial é observada através das ligações Cu(1)–N(13) [2,592(2) Å] e a correspondente gerada pelo centro de inversão Cu(1)–N(13'). Os comprimentos de ligação Cu(II)–N axiais diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação Cu(II)-N equatoriais, sendo mais longos e correspondendo portanto à uma interação do ligante. As interações axiais estão representadas através de pontilhados na **figura 1**. Verificou-se que a esfera de coordenação do íon cobre (II) é formado por dois ligantes triazenos desprotonados e duas moléculas de dimetilamina, Os ângulos de ligação da coordenação equatorial são próximos aos ângulos retos ideais. A acentuada distorção da geometria de coordenação octaédrica também é verificada pelo ângulo N(11)–Cu(1)–N(13) = 77,0(5)°, que desvia significativamente do ângulo ideal de 90°. Observa-se também que as quatro ligações curtas formadas pelos ligantes triazenos e dimetilamina são as que compõe a base do octaedro. Já as posições axiais são ocupadas por interações fracas existentes entre os ligantes triazenos e o íon cobre(II).

Conclusões

A estrutura cristalina/molecular descrita neste trabalho apresenta uma distorção tetragonal, ou seja, um alongamento do octaedro sobre o eixo z. Esse alongamento tetragonal pode ser justificado através da presença de quatro ligações curtas e duas longas. Esse tipo de distorção ocorre com freqüência em complexos de cobre(II).

Agradecimentos

UFSM – UFAC – FURG

Bresolin, L.; **Tese de Doutorado** Universidade Federal de Santa Maria – RS 2003