

Síntese e caracterização estrutural via difratometria de raios X em monocristal de um novo complexo de Cu(II) com o ligante Me₃AAZ

Fernando R. Xavier(PG)*, Rafael Jovito(PG), Rosely A. Peralta(PQ), Adailton J. Bortoluzzi(PQ) e Ademir Neves(PQ)

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia – 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil. *xavier@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: Ligante Macrocíclico, Complexo de Cu(II), Estrutura Cristalina.

Introdução

A amina macrocíclica 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me₃TACN) é um ligante com forte tendência de coordenação facial, o que promove estabilização de diversos motivos estruturais inorgânicos e bioinorgânicos.^[1] No entretanto, sua síntese é extremamente trabalhosa e dispendiosa em termos de tempo de reação e custos financeiros. Recentemente, Jovito e colaboradores^[2] reportaram o emprego do ligante Me₃AAZ como uma molécula alternativa viável no sentido de mimetizar as, já bem conhecidas, propriedades do Me₃TACN uma vez que a síntese do Me₃AAZ é mais simples e apresenta baixos custos se comparada ao clássico macrociclo. Neste trabalho apresenta-se a síntese e estrutura cristalina de um novo complexo mononuclear com unidade estrutural [Cu^{II}(Me₃AAZ)₂]Cl₂·2H₂O (1), buscando investigar as propriedades do ligante Me₃AAZ como um potencial mimético para o Me₃TACN.

Resultados e Discussão

O ligante Me₃AAZ foi sintetizado de acordo com rota descrita por Jovito e colaboradores.^[2] O complexo 1 foi preparado pela adição de 0,5 mmol de CuCl₂·2H₂O em 20 mL de uma solução de acetonitrila contendo 1,0 mmol de ligante Me₃AAZ sob agitação magnética e leve aquecimento (40° C). Após 30 minutos a solução verde formada foi filtrada e, 24 horas depois, cristais verdes adequados à análise por difratometria de raios X foram coletados da solução mãe. Rendimento: 55%.

Foram coletadas 2305/2210 reflexões com [$R_{\text{int}} = 0,0103$], $R = 0,0346$ e $R_w = 0,0928$. O complexo 1 cristalizou segundo o sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ com parâmetros de cela (Å): $a = 10,087$, $b = 8,939$, $c = 13,800$ e $\beta = 92,42^\circ$. A unidade assimétrica consiste em cátions complexos de Cu^{II}, dois ânions cloreto como contraíons e duas moléculas de água na estabilização do retículo cristalino. Como pode ser visto na Figura 1, o ambiente de coordenação em torno do centro Cu1 é melhor descrito por uma geometria octaédrica distorcida onde cada ligante Me₃AAZ encontra-se coordenado de maneira facial ao centro metálico.

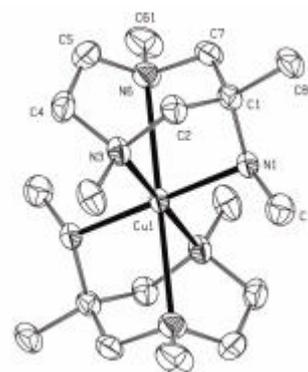


Figura 1. Estrutura Cristalina do complexo (1).

A distância média Cu1...N é de 2,237 Å, sendo comparável ao valor encontrado para o complexo [Cu^{II}(AAZ)₂](ClO₄)₂·2H₂O^[3] (2,205 Å). Os ângulos *cis* e *trans* N...Cu1...N variam entre 71,76° a 108,24° e 180°, respectivamente, confirmando a distorção octaédrica imposta pelo ligante. Os principais comprimentos de ligação (Å) são: Cu1...N1 2,019 Å, Cu1...N3 2,113 Å e Cu1...N6 2,580 Å. Dessa forma pode-se visualizar a presença do efeito *Jahn-Teller* de “*z-out*” ao longo do eixo N6...Cu1...N6’ onde a distância Cu1...N é pronunciadamente maior. Embora não existam complexos de estequiometria 2:1 (ligante/metal) com Me₃TACN descritos na literatura, devido ao impedimento espacial exercido pelos grupamentos metila, atribui-se que a formação de 1 possa ter sido favorecida pela maior facilidade alterações conformacionais no ligante Me₃AAZ.

Conclusões

O complexo [Cu^{II}(Me₃AAZ)₂]Cl₂·2H₂O foi sintetizado e caracterizado cristalograficamente e o ligante Me₃AAZ apresentou-se um bom mimético para química de coordenação do Me₃TACN, mostrando-se porém mais maleável que este.

Agradecimentos

CNPQ, DQ-UFSC

^[1] Neves, A. et. al. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, nº 22, 7690.

^[2] Jovito, R. et. al. XIII BMIC. **2006**, nº 315, Fortaleza-CE.

^[3] Terra, G. G. Dissertação de Mestrado – UFSC, **2006**.