

Avaliação do Efeito Estérico do ligante PPh₃ no complexo [1-(4-Nitrofenil)-3-(4-etóxicarbonilfenil)-triazenido-²N¹N³]-bis(trifenilfosfina)-cobre(I) (1)

Fernanda Broch^{1*}(PG), Leandro R. Simon de Camargo¹(IC), Herton Fenner¹(PQ), Manfredo Hörner¹(PQ).
fernandabroch@mail.ufsm.br

¹Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos/NiTriCo/Departamento de Química/UFMS/Santa Maria/RS CEP 97110-970.

Palavras Chave: complexos triazenidos, difração de raios-X, fragmento (Ph₃P)₂Cu(I)

Introdução

A química de coordenação, envolvendo complexos triazenido com metais de transição e representativos, relaciona diversos ramos de interesse. Neste contexto, insere-se a avaliação da interação estérica entre fragmentos no estado sólido, visando à reatividade destes complexos como precursores sintéticos. Neste trabalho, ocorre a avaliação da reação do ligante 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido frente ao precursor sintético cloreto de tetrakis trifenilfosfina cobre(I) e, o efeito estérico do ligante trifenilfosfina no fragmento (Ph₃P)₂Cu(I) estabilizado pelo ligante triazenido.

Resultados e Discussão

A reação entre cloreto de tetrakis trifenilfosfina cobre(I) e 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(4-nitrofenil) triazeno previamente desprotonado com KOH em metanol/acetona na proporção de 1:1 originou o complexo {Cu[O₂NC₆H₄NNCO₂C₂H₅][P(C₆H₅)₃]₂}(1). A Figura 1 mostra a representação da fórmula estrutural do pré-ligante utilizado neste estudo.

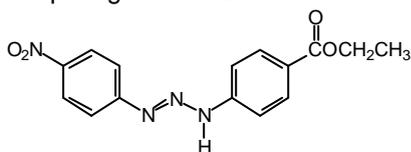


Figura 1. Fórmula estrutural do 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

A estrutura cristalina de (1) é formada por um complexo mononuclear discreto no qual o íon Cu(I) apresenta uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Um íon do 3-(4-carboxifenil)-1-(4-nitrofenil)triazido desprotonado atua como ligante bidentado, enquanto que duas moléculas neutras de trifenilfosfina completam a esfera de coordenação do íon metálico. A coleta dos dados (difratômetro Bruker ApexII-ccd) e refinamentos da estrutura reúne os seguintes parâmetros para (1):

F.M = C₅₁H₄₃N₄O₄P₂Cu, T = 293(2)K, Sistema cristalino Triclínico, Grupo espacial P(-1), a = 10,9853(2), b = 14,6006(3), c = 16,0638(3) Å,

α=97,12°, β=102,96°, γ= 110,80°, V=3939,62(4)Å³, Z = 2, R₁ = 0,046, wR₂ = 0,095. Na Figura 2 encontra-se a projeção da estrutura molecular do complexo (1).

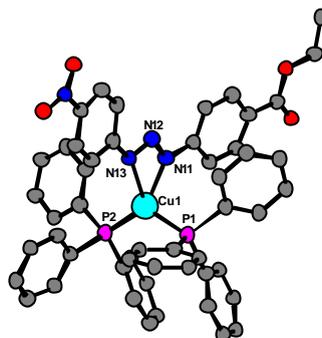


Figura 2. Projeção da estrutura molecular do complexo (1). (Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza).

Destacam-se no complexo (1) as ligações Cu1-P1 [2,250 Å] e Cu1-P2 [2,219], incluindo um ângulo de ligação P1-Cu1-P2 de 124,11°. Os diferentes comprimentos de ligação Cu1-N11 [2,0502 Å] e Cu1-N13 [2,2773 Å] demonstram a coordenação assimétrica do ânion triazenido. Apesar de estas ligações serem diferentes, o ligante triazenídico atua como bidentado, em boa concordância com as distâncias Cu-N encontradas no complexo [Cu(O₂NC₆H₄NNC₆H₄NO₂)-(C₁₈H₁₅P)₂]²⁻.

Conclusões

O ângulo P1-Cu1-P2 significativamente diferente de 109,5° demonstra a atuação estérica dos ligantes PPh₃ sobre o ligante triazenido, impondo sua coordenação assimétrica em função dos diferentes comprimentos de ligação Cu-N.

Agradecimentos

CNPq, CAPES.

¹ Griess, P; Proc. Roy. London, **1859**, 9, 594; *Ann. Chim. Paris*, **1861**, 117, 1; *Ann. Chim. Paris*, **1862**, 121, 257.

² HORNER M ; et al.. Crystal Structure of [1,3-bis(4-nitrophenyl)triazenido k^2N^1, N^3]bis(triphenylphosphine)copper(I), $[Cu(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)(C_{18}H_{15}P)_2]$. *Analytical Sciences*, Japão, v. 22, p. x129-x130, 2006.