

Síntese e estrutura do $\{[Ti(C_6H_4)_2C\equiv CNNN]_2\}_2\}_\infty$ – um complexo de Ti(I) com o primeiro ligante *bis*-triazenido macrocíclico tetradentado incluindo interações $Ti(I)-h^2$ -etnil-*p*

Manfredo Hörner^{a*}, Johannes Beck^b, Gertrud Dittmann^b, Lorenzo do Canto Visentin^c

*hoerner@smail.ufsm.br

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

^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, Germany.

^cDepartamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

Palavras Chave: Ligante *bis*-tolano-ciclo-*bis*-triazenido; Complexo triazenido; Interações $Ti(I)-h^2$ -etnil-*p*.

Introdução

Em 1859 Peter Griess sintetizou o 1,3-bis(fenil)-triazeno – o primeiro triazeno monocatenado¹. A química desta classe de compostos se consolidou com diversas estratégias para a derivatização da cadeia diazoamínica, $[Ar-N=N-N(H)-Ar]$ e, a multiplicação desta cadeia na mesma molécula (*bis*-triazenos). Recentemente, o incremento dos modos de coordenação dos ligantes triazenos desprotonados (triazenidos) em função dos tipos de substituintes arila, desencadeou estratégias para a produção de polímeros de coordenação com auto-associação de entidades moleculares no estado sólido através de ligações secundárias. Neste contexto, apresentamos o primeiro complexo triazenido de Ti(I) com arranjo supramolecular 1-D, derivado do primeiro *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado 9,26-*Diidro-bis*-10,27-*ilidina-tetrabenz*[d,h,m,q]-[1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecina, $[(C_6H_4)_2-C\equiv C=N-N(H)]_2$ (Fig. 2).

Resultados e Discussão

Monocristais do complexo $\{[Ti(C_6H_4)_2C\equiv CNNN]_2\}_2\}_\infty$ (**1**) foram obtidos da reação de $TiNO_3$ com $[(C_6H_4)_2C\equiv C=N-N(H)]_2$ desprotonado com sódio metálico em *thf* anidro, sob N_2 (técnica de Schlenk).

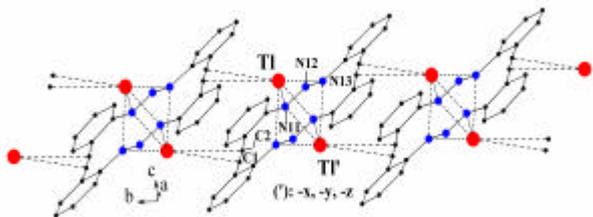


Fig.1: Arranjo 1-D, $\{[Ti(C_6H_4)_2C\equiv CNNN]_2\}_2\}_\infty$ (**1**), através da auto-associação de unidades $\{[Ti(C_6H_4)_2C\equiv CNNN]_2\}_2$ incluindo interações $Ti(I)-h^2$ -etnil-*p*.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

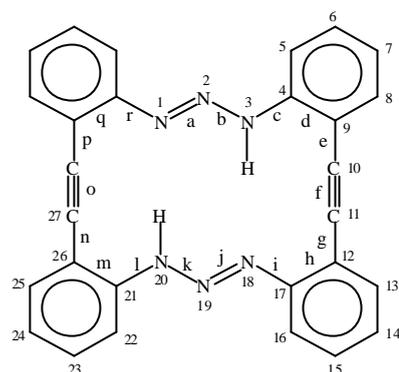


Fig.2: 9,26-*Diidro-bis*-10,27-*ilidina-tetrabenz*[d,h,m,q]-[1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecina, $[(C_6H_4)_2-C\equiv C=N-N(H)]_2$.

Coleta de dados: Bruker APEXII-ccd, rad. MoK_{α} , monocromador de grafite. Solução da estrutura (Métodos Diretos, ShelXS-97); refinamento (ShelXL-97²). Dados selecionados (**1**): $C_{28}H_{16}N_6Ti_2$, 845,21 g/Mol, ortorrômbico, *Cmca* (N° 64), $a = 23,1372(12)$, $b = 7,2242(3)$, $c = 13,8102(7)$ Å, $Z = 4$, $R_1 = 0,0327$, $wR_2 = 0,1229$, $S = 1,247$. Fig. 1: o ligante triazenido atua bidentado e simultaneamente μ_2 - NTi_2 . Unidade molecular: Ti(I) apresenta uma geometria trigonal piramidal. No polímero, Ti dista 3,51 Å do centro da ligação $C1\equiv C2$ na interação $Ti(I)-h^2$ -etnil-*p*. A distância $Ti\cdots Ti'$ é 3,4123(9) Å; (') $-x, -y, -z$. A estrutura cristalina revela moléculas $\{[Ti(C_6H_4)_2C\equiv CNNN]_2\}_2$ associadas ao longo da direção [010]; moléculas separadas por 7,2242(3) Å.

Conclusões

A geometria do ligante *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado planar favorece interações intermoleculares $Ti(I)-h^2$ -etnil-*p*, bem como, a auto-associação das entidades moleculares no estado sólido. O polímero de coordenação (**1**) é o primeiro exemplo na literatura com um ligante *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado.

Agradecimentos

CNPq, CAPES.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

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

²Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97; Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**, University of Göttingen, Germany.