

Avaliação do Efeito da Desordem Posicional de Mercúrio(II) Coordenado por Ligante Triazenido Aril *orto*-Substituído.

Vinícius F. Giglio^{1*} (PG), Paulo C. M. Villis² (PG), Mariana B. Behm¹ (PG), Manfredo Hörner¹ (PQ).
*viniquimica@gmail.com

¹Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos – NITriCo, Departamento de Química, UFSM, Santa Maria – RS, CEP 97110-970 (www.ufsm.br/nitrico). ²UNICAMP-Instituto de Química-Caixa postal :6154 – Campinas-SP.

Palavras Chave: Complexo triazenido, Desordem molecular, Raio-X em monocristal.

Introdução

Compostos aril triazenos são formados pela cadeia diazoamínica alifática [-N=N(H)-]¹ contendo anéis fenila ligados aos nitrogênios terminais, e quando o seu hidrogênio é abstraído [-N...N...N]⁻ tornam-se boas bases de Lewis, podendo se coordenar a metais por diversos modos de coordenação. A substituição *orto* nos anéis fenila por grupos que contenham oxigênio podem formar ligações polarizadas estabilizando o centro metálico e podendo desordenar o metal. Neste trabalho serão investigados os efeitos do substituinte *orto*-metóxi com o mercúrio(II) do ligante 1,3-*bis*-(2-metóxi-4-nitrofenil)triazenido em relação a desordem posicional do mercúrio(II).

Resultados e Discussão

Para a síntese do complexo **1**, dissolve-se o pró-ligante 1,3-*bis*-(2-metóxi-4-nitrofenil)triazeno em 20 mL de metanol e desprotona-se com algumas gotas de solução alcalina de metóxido de potássio. Posteriormente, adiciona-se a esta solução Hg₂Cl₂ dissolvido em metanol e após 5 minutos de agitação 3 mL de piridina. Com base na análise de difração de raios-X (difratômetro Bruker ApexII-CCD) em monocristal verificou-se que o complexo pertence ao Sistema cristalino Triclínico, Grupo espacial P(-1) e os índices de discordância para todas as reflexões são $R_1 = 0,0679$, $wR_2 = 0,1618$. A **Figura 1** representa a estrutura do complexo **1**.

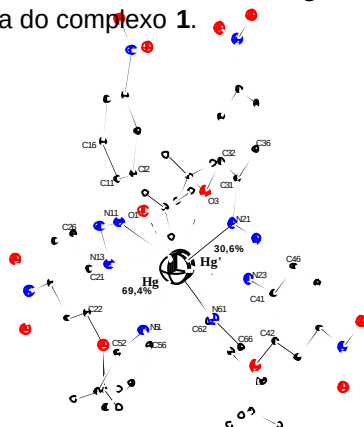


Figura 1: Projeção da estrutura cristalina do complexo 1.

O Hg(II) encontra-se coordenado a dois ânions [CH₃O(NO₂)C₆H₃NNNC₆H₃(NO₂)OCH₃]⁻ através dos nitrogênios N11 e N21 e completando a esfera de coordenação duas moléculas de piridina ligadas pelos nitrogênios N51 e N61. As distâncias de ligação estão na Tabela 1.

Tabela 1. Comprimento de ligação (Å)* selecionados para o complexo 1.

	N11	N21	N51	N61
Hg	2,264(12)	2,28(13)	2,239(15)	2,32(3)
Hg'	2,28(3)	2,18(3)	2,49(3)	2,449(14)

* Desvio padrão entre parênteses.

Existem ligações polarizadas entre o Hg(II) e os nitrogênios N13 e N23 e os oxigênios O1 e O3, suas distâncias de ligação estão na Tabela 2.

Tabela 2. Comprimento de ligações polarizadas (Å)* selecionados para o complexo 1.

	N13	N23	O1	O3
Hg	2,902(11)	2,905(12)	2,961(11)	3,042(14)
Hg'	2,842(39)	2,987(40)	3,133(43)	2,732(46)

* Desvio padrão entre parênteses.

Um efeito de desordem posicional foi observado devido às ligações polarizadas entre Hg...O e Hg...N conforme Tabela 2, que concorrem entre si pelo metal, encontrando-se duas posições distintas para os átomos de Hg [Hg e Hg']. O refinamento final da estrutura revelou para os átomos desordenados com fator ocupacional local para o Hg de 69,4% e Hg' de 30,6%, [s.o.f. = 0.694] e [s.o.f. = 0.306], respectivamente.

Conclusões

A desordem posicional do íon Hg(II) pode ser compreendida pelo efeito *orto* do átomo de oxigênio do grupo metóxi *o*-OCH₃, onde há a disputa pelo centro metálico pelo oxigênio, onde o Hg e Hg' ocorrem em 69,4% e 30,6%, respectivamente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq.

¹ Moore,D.S.;Roson,S.D; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; **1986**, 30, 1-68.