

Síntese e estrutura do $[[Zn^{II}(C_6H_4)_2C\equiv C N N N]_2(C_5H_5N)_2] \cdot C_5H_5N$ - um complexo de Zn(II) com o primeiro ligante *bis*-triazenido macrocíclico tetradentado incluindo uma interação Zn(II)- h^2 -etnil-*p*

Manfredo Hörner^{a*} (PQ), Johannes Beck^b (PQ), Gertrud Dittmann^b (TC), Lorenzo do Canto Visentin^c (PG)

*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; Interação Zn(II)- η^2 -etnil- π

Introdução

Com a síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno por Peter Griess em 1859 - o primeiro triazeno monocatenado¹ - a química desta classe de compostos se consolidou com diversas estratégias para a derivatização da cadeia diazoamínica, $[Ar-N=N-N(H)-Ar]$. Atualmente, a investigação de triazenos implica na multiplicação da cadeia diazoamínica na mesma molécula (*bis*-triazenos), bem como, na aproximação das características do ligante triazenido às propriedades de sistemas macrocíclicos multidentados como miméticos de sistemas biológicos. Neste contexto, apresentamos o primeiro complexo triazenido com um elemento essencial, Zn(II), envolvendo o primeiro *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado, 9,26-Diidro-*bis*-10,27-ilidina-tetra-benzo[d,h,m,q][1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecina, $[(C_6H_4)_2-C\equiv N=N-N(H)]_2$ (Fig. 2).

Resultados e Discussão

Monocristais do complexo $[[Zn^{II}(C_6H_4)_2C\equiv C N N N]_2(C_5H_5N)_2] \cdot C_5H_5N$ (**1**) foram obtidos da reação de $ZnNO_3$ anidro com $[(C_6H_4)_2C\equiv N=N-N(H)]_2$ desprotonado com sódio metálico em *thf* anidro na presença de piridina e sob atmosfera de N_2 (técnica de Schlenk).

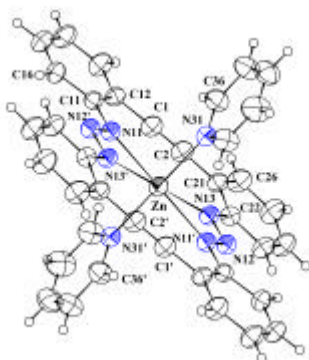


Fig.1: Projeção da molécula $[[Zn^{II}(C_6H_4)_2C\equiv C N N N]_2(C_5H_5N)_2] \cdot C_5H_5N$ (**1**) - molécula do solvato de cristalização piridina excluída para maior clareza. Código de simetria ('): 1,5-x, 0,5-y, 1-z.

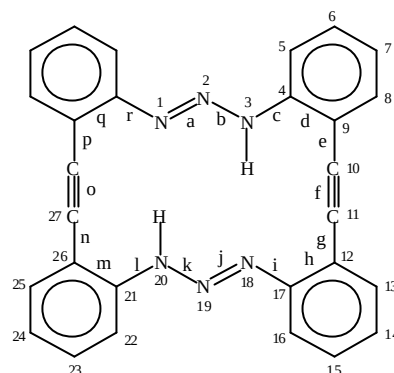


Fig.2: 9,26-Diidro-*bis*-10,27-ilidina-tetra-benzo[d,h,m,q][1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecina, $[(C_6H_4)_2-C\equiv N=N-N(H)]_2$.

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**): $C_{48}H_{36}N_{10}Zn$, 818,24 g/Mol, monoclinico, $C2/c$ (N° 15), $a = 23,7332(12)$, $b = 16,4412(3)$, $c = 10,8172(7)$ Å, $\beta = 110,92(2)^\circ$, $Z = 4$, $R_1 = 0,0369$, $wR_2 = 0,0712$, $S = 0,874$. Fig. 1: o ligante triazenido atua tetradentado. Zn(II) apresenta uma geometria octaédrica, com duas moléculas de piridina axiais. No polímero, TI dista 3,51 Å do centro da ligação $C1\equiv C2$ inferindo-se uma interação Zn(II)- h^2 -etnil-*p*. A estrutura cristalina revela moléculas de (**1**) sem interações não-covalentes secundárias.

Conclusões

A geometria do ligante *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado planar favorece interações intramoleculares Zn(II)- h^2 -etnil-*p*., neste caso, sem auto-associação molecular. O complexo (**1**) é o primeiro exemplo na literatura com um ligante *bis*-triazeno macrocíclico tetradentado incluindo Zn(II).

Agradecimentos

CNPq, CAPES.

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.