

# Um exemplo raro de efeito Jahn-Teller estático em complexos de Cu(II)

Geovana G. Terra<sup>1(PG)\*</sup>, Adailton J. Bortoluzzi<sup>1(PQ)</sup>, Ademir Neves<sup>1(PQ)</sup>

1 Labinc- UFSC , 2 Laboratório de Equilíbrio Químico-UFSC. [geuterra@yahoo.com.br](mailto:geuterra@yahoo.com.br)

Palavras Chave: Cobre, Efeito Jahn-Teller, Estrutura cristalina.

## Introdução

Complexos octaédricos de Cu(II) mostram um alto grau de distorção da esfera de coordenação em função do pronunciado efeito Jahn-Teller resultante da peculiar configuração eletrônica  $d^9$  deste íon.<sup>1,2</sup>

A distorção mais comumente observada consiste no alongamento das ligações axiais e na compressão das ligações equatoriais, quando o elétron desemparelhado encontra-se no orbital  $x^2-y^2$ . Também pode ocorrer um encurtamento das ligações ao longo do eixo z e alongamento no plano xy. Neste caso, o elétron desemparelhado encontra-se no orbital  $d_{z^2}$ .

A presença de uma amina primária no ligante quelante AAZ (6-amino-6-metilprehidro-1.4-diazepina)<sup>3</sup> promove uma assimetria na basicidade dos sítios N-doadores. Este fato aliado a flexibilidade estrutural permite ao AAZ apresentar formas de coordenação diferenciadas em relação ao clássico ligante  $N_3$ -doador 1,4,7-triazaciclonoano.<sup>4</sup>

Neste sentido, reportamos aqui a obtenção e a caracterização dos complexos confôrmeros  $[Cu(AAZ)_2](ClO_4)_2$  (**1**) e  $[Cu(AAZ)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$  (**2**).

## Resultados e Discussão

Os complexos de Cu(II) (**1** e **2**) foram preparados através da reação do ligante AAZ com os sais  $Cu(ClO_4)_2$  e  $CuCl_2$ , respectivamente.

Os espectros de infravermelho indicam a formação de complexos distintos. Principais bandas:  $\nu(N-H)$  3459 – 3126(**1**) e 3322 – 3121(**2**);  $\delta_s(N-H)$  1598(**1**) e 1624 (**2**);  $\omega(N-H)$  843 (**1**) e 871(**2**).

A espectroscopia eletrônica mostra uma banda bastante alargada centrada em 600,8 nm (**1**) e 597,6 nm (**2**), típica de transições  $d-d$  do íon Cu(II) em geometria de coordenação octaédrica. Os espectros de reflectância e de transmitância mostram um mesmo perfil, indicando que a estrutura dos confôrmeros **1** e **2** no estado sólido é mantida quando dissolvidos, revelando um comportamento estático do efeito Jahn-Teller

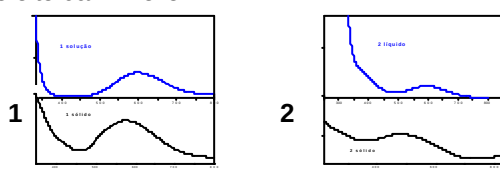


Figura 1. Espectros de uv-vis e reflectância.

As estruturas cristalinas dos complexos **1** e **2** foram solucionadas nos grupos espaciais  $Pnma$  e  $P2_1/c$ , respectivamente, e apresentam simetrias locais distintas,  $C_s$  para o complexo **1** e  $C_i$  para o complexo **2**. As estruturas dos complexos mostram duas moléculas de AAZ estão coordenadas de forma tridentada ao íon  $Cu^{II}$ . As moléculas do ligante AAZ estão rotacionadas de  $90^\circ$  no complexo **1** em relação ao complexo **2**, considerando os átomos de N das aminas primárias como referência. No complexo **1**, os grupos amínicos primários ocupam as posições axiais (Cu-N média 2,007 Å), enquanto que no complexo **2** estes grupos ocupam posições equatoriais (Cu-N 1,999(2) Å). O cálculo do parâmetro T(distorção tetragonal)<sup>5</sup> de 1,12 e 0,80 demonstram uma compressão axial e um alongamento axial nos complexos **1** e **2**, respectivamente.

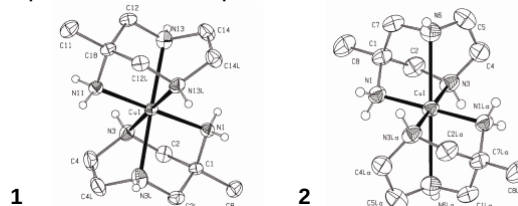


Figura 2. ORTEP da estrutura dos cátions  $[Cu^{II}(AAZ)_2]^{2+}$  (**1** e **2**). Simetrias: (**1**)  $x, -y+1/2, z$ ; (**2**)  $-x, -y+1, -z+1$ .

O estudo envolvendo o tipo de contra-íon usado na síntese é decisivo no direcionamento do confôrmero a ser obtido. A utilização de um contra-íon de carga deslocalizada como o perclorato produz o confôrmero com compressão axial, enquanto que a presença de um contra-íon de carga pontual dirige a reação para o complexo com alongamento axial.

## Conclusões

A obtenção dos complexos **1** e **2** apresentando as duas formas possíveis de expressão do efeito Jahn-Teller mostrou-se dependente do contra-íon. A espectroscopia eletrônica revelou que a estrutura dos confôrmeros determinadas por difração de raios x são mantidas quando os complexos estão em solução. Desta forma, os complexos **1** e **2** representam um exemplo raro de efeito Jahn-Teller estático.

## Agradecimentos

CNPq, FINEP e UFSC

<sup>1</sup> Persson, I. et.al.. *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* **2002**, 1256.

<sup>2</sup> Collings, M. D. et .al.. *Chem. Geol.* **2000**, 167, 65.

<sup>3</sup> Aimm, S. et.al.. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7588.

<sup>4</sup> Kavana, M. et. al. *Inorg.Chim Acta.* **2000**, 297, 351.

<sup>5</sup> Hathaway, B.J. & Hodgson, P.G. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 4071-4081.