

# Caracterização Estrutural de Dois Novos Complexos Dinucleares de Cobre(II) com Base de Schiff e Azida como Ponte

Regina Helena de Almeida Santos<sup>1\*</sup> (PQ), Janaina Gomes Ferreira<sup>1,2</sup> (PQ), Ana Maria da Costa Ferreira<sup>3</sup> (PQ), Wendel A. Alves<sup>3,4</sup> (PQ) [reginas@iqsc.usp.br](mailto:reginas@iqsc.usp.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP;

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Julio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, SP;

<sup>3</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP;

<sup>4</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP.

Palavras Chave: cobre(II), arranjo supramolecular, estrutura cristalina e molecular

## Introdução

Como parte de um estudo de complexos de cobre com bases de Schiff<sup>1-3</sup> foram obtidos, na mesma preparação, dois complexos de Cu(II), fórmula geral  $[Cu_2L_2(N_3)_2](ClO_4)_2$ , onde L = (4-imidazolil)etileno-2-amino-1-etilpiridina (apyhist), contendo,  $\mu_1$ , pontes azida, entre os íons  $Cu^{2+}$  em arranjo dinuclear. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados tanto em estado sólido como em solução. A determinação da estrutura por difração de raios X mostrou a existência de espécies diméricas com azida em ponte formando  $[Cu_2L_2(N_3)_2]^{2+}$ , íon perclorato e contendo água estrutural.

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os principais dados cristalográficos para os complexos **1** e **2**.

Tabela 1. Dados da coleta e refinamento

	<b>1</b>	<b>2</b>
Fórmula complexo	$C_{24}H_{28}Cu_2N_{14} \cdot 2(ClO_4) \cdot 2(H_2O)$	$C_{24}H_{28}Cu_2N_{14} \cdot 2(ClO_4) \cdot (H_2O)$
unidade assimétrica	$C_{12}H_{14}Cu_1N_7 \cdot ClO_4 \cdot H_2O$	$C_{12}H_{14}Cu_1N_7 \cdot ClO_4 \cdot \frac{1}{2}(H_2O)$
MM	874,64	855,61
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	C2/c
a [Å]	7,6725(6)	18,423(4)
b [Å]	9,4398(6)	9,0862(16)
c [Å]	12,5990(8)	18,9374(19)
$\alpha$ [°]	71,237(6)	
$\beta$ [°]	82,375(5)	107,069(13)
$\gamma$ [°]	78,005(6)	
V [Å <sup>3</sup> ]	843,01(11)	3030,4(9)
Z	2	4
D(calc) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,723	1,875
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1,496	1,660
Dimensões [mm]	0,01 x 0,05 x 0,08	0,15 x 0,15 x 0,20
$\theta$ Min-Max [°]	2,3 - 30,0	2,6 - 32,3
Ref.:Total, Únic., R(int)	5001, 4261, 0,098	4780, 4659, 0,058
Obs.[I>2.0 $\sigma$ (I)], Nref, Npar	1834; 4261; 244	2330; 4659, 236
R, wR2, S	0,060, 0,143, 0,97	0,076, 0,234, 0,99
D. Resd.. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0,68, 0,46	-0,83, 1,17

As estruturas dos dois complexos diferem essencialmente pelo  $ClO_4^-$ , que na estrutura **2** está coordenado ao cobre (Fig. 1). Os dois dímeros são formados pela ação do centro de inversão cristalográfico. Na Fig. 2 o empacotamento cristalino ressalta a influência da vizinhança dos átomos de Cu na cristalização dos dois compostos, enfatizando a formação das ligações de hidrogênio, que geram cadeias supramoleculares infinitas na direção [011] para **1** e tridimensionais para o **2**.

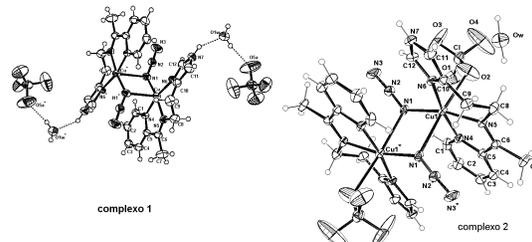


Figura 1. Complexos **1** em **2**.

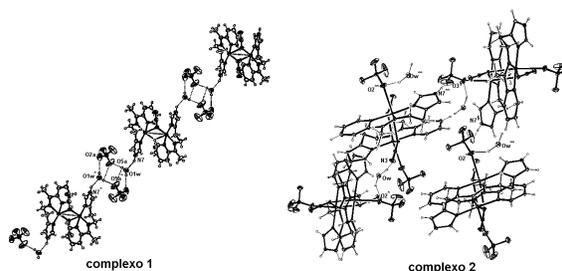


Figura 2. Empacotamento cristalino dos complexos **1** e **2** mostrando as ligações de hidrogênio.

As distâncias d(Cu...Cu) no dímero sofrem a influência da coordenação do perclorato (3,309(1) para **1** e 3,391(1)Å para **2**.

## Conclusões

A ligação Cu–O (do  $ClO_4^-$ ; 2,488(8) Å) em **2** influencia as ligações Cu–N4, (1,944(5)Å para **1** e 2,011(5)Å para **2**), Cu – N6 (1,922(5)Å para **1** e 1,954(5)Å para **2** e na segunda ligação na ponte de azida (Cu1–N1\* 2,442(6) e 2,519(5)Å, para **1** e **2** respectivamente). Nas duas estruturas o N7 (imidazol) faz ligações de hidrogênio fortes; em **1** com o Ow (da água, 2,743(9)Å) e com O3 ( $ClO_4^-$ ) em **2** (2,783(15)Å). A água de cristalização de **2** está sobre o centro de inversão e seus H ligam-se apenas ao O2 do  $ClO_4^-$  e seu simétrico (2,90(1)Å). Em **1** o esquema é mais complexo.

## Agradecimentos

GNPq, FAPESP, CAPES.

<sup>1</sup> W.A. Alves, R.H.A. Santos, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.C. Borin, A.M.D.C. Ferreira, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2269.

<sup>2</sup>W.A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R.H.A. Santos, A. Paduan-Filho, A.M.D.C. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15 872.

<sup>3</sup>A.C. Sant'Ana, W.A. Alves, R.H.A. Santos, A.M.D.C. Ferreira, M.L.A. Temperini, *Polyhedron* **2003**, 22, 1673.