

## Estrutura Cristalina de um Complexo de Zn(II) com Ácido 1,2,4-Benzenotricarboxílico.

Chris H. J. Franco<sup>1\*</sup>(IC) e Renata Diniz<sup>1</sup>(PQ)

chris\_jf07@ig.com.br

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

Palavras chave: estrutura cristalina, ácidos carboxílicos.

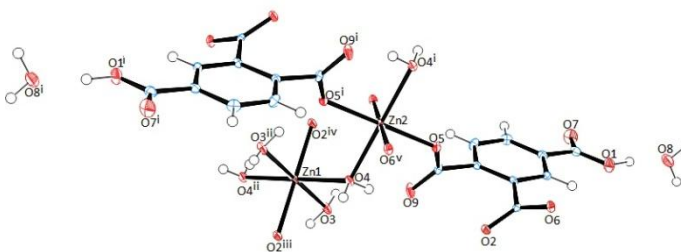
### Introdução

O ligante 1,2,4-benzenotricarboxílico pode apresentar diferentes modos de coordenação devido a presença dos grupos carboxilato. Essa versatilidade nos modos de coordenação pode gerar diferentes arranjos que pode levar a varias aplicações tecnológica, tais como catalise heterogênea e separação gasosa. Outro fator interessante é que os ligantes policarboxilatos quando ligados com metais podem formar aglomerados ou séries de metais com geometria octaédrica<sup>[1]</sup>.

### Resultados e Discussão

O ácido 1,2,4- Benzenotricarboxílico (216 mg, 1,03 mmol) foi dissolvido em uma mistura de água e etanol e neutralizado com hidróxido de potássio (99 mg, 1,77 mmol). Em seguida, acrescentou-se uma solução aquosa de nitrato de zinco hexaidratado (328 mg, 1,12 mmol) por difusão. Após 7 dias observou se a formação de alguns cristais incolores (C31). A análise dos cristais foi realizada no equipamento Gemini-A Ultra à temperatura ambiente e radiação  $K\alpha Mo$  (1,5406 Å). Os programas utilizados para tratamento dos dados de difração de raios X por monocristal foram XPREP, XS e XL<sup>[2]</sup>. O complexo cristalizou-se no sistema triclinico e grupo espacial  $P\bar{1}$ , cuja célula unitária é,  $a = 6,913(3)$  Å,  $b = 7,197(2)$  Å,  $c = 12,464(4)$  Å,  $\alpha = 78,03(3)^\circ$ ,  $\beta = 89,48(3)^\circ$ ,  $\gamma = 64,92(4)^\circ$  e volume igual a  $547.36(3)$  Å<sup>3</sup>. O refinamento final de 186 parâmetros utilizando 2216 reflexões observadas [ $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ ] apresentou  $R=0,025$ ,  $wR=0,06$  e  $S=0,996$ . Na estrutura do complexo encontram-se dois sítios metálicos formados pelos átomos Zn1 e Zn2, e dois ligantes 1,2,4-BTC parcialmente desprotonados, como pode ser observado na Figura 1. Pela estrutura cristalina obtida verifica-se que o íon Zn2 está coordenado há seis átomos de oxigênio o que gera uma geometria octaédrica distorcida. Em posições equatoriais encontram-se dois átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água (distâncias Zn2-O4 e Zn2-O4<sup>i</sup> de 2,175(13) Å) e outros quatro oriundos dos grupos carboxilato (distâncias Zn2-O6 e Zn2-O6<sup>i</sup> de 2,112(13) Å). Os outros dois átomos de oxigênio, também referentes

a um dos grupos carboxilato, encontram-se em posições axiais assumindo uma distância Zn2-O5 e Zn2-O5<sup>i</sup> de 2,065(14) Å. Para o íon metálico Zn1, observa-se uma geometria octaédrica levemente distorcida com movimentação maior dos dois vértices localizados sobre O4 e O4<sup>ii</sup>.



**Figura 1.** Estrutura Cristalina do complexo C31. Código de simetria: *i* (-x,-y,-z), *ii* (1-x,-1-y,-z), *iii* (-x, -1-y,-z), *iv* (x+1,y,z), *v* (-1-x,-y,-z).

A estrutura tridimensional do complexo é formada devido ao íon metálico Zn2 se ligar de forma bisonodentada ao ligante 1,2,4-BTC ao longo do eixo cristalográfico a. As moléculas de água de do ânion 1,2,4-BTC interagem entre si por ligações de hidrogênio. As distâncias entre os átomos doadores e receptores estão entre 2,6 e 2,9 Å, indicando que as interações podem ser classificadas entre médias e fracas. Essas interações formam uma estrutura estendida em 3 dimensões.

### Conclusões

Os resultados do refinamento por DRXM comprovam a formação do complexo de coordenação C31. Tal estrutura se estende em 3 dimensões por ligações intermoleculares de hidrogênio classificadas como moderadas a fracas. O arranjo tridimensional ocorre também devido à presença do íon Zn1 na rede que se estende em ponte, ao longo do eixo cristalográfico b.

### Agradecimentos

UFJF, CNPQ, LabCri-UFMG.

[1] Riou-cavellec,M.;Lesaint,C.;Nogues,M.;Greneche,JM.;Ferey,G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5669.

[2] G.M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Madison, Wisconsin, USA, **1990**.