

Elucidação estrutural por difração de raios x de complexos naftoquinônicos de zinco contendo a 4-4'-bipiridina.

Marcos M. P. da Silva^(PG), Lucas J. de Carvalho^{*(IC)}, Jackson A. L. C. Resende^(PQ), Mauricio Lanznaster^(PQ), junqueira2000@yahoo.com

Instituto de Química - Outeiro São João Batista s/nº - Campus do Valonguinho – Niterói – RJ

Palavras Chave: Complexos Naftoquinônicos, 4-4'-bipiridina, lausona, Difração de raios X de monocristais

Introdução

A 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona) é um composto natural que tem sido estudado na química de coordenação por suas propriedades de transferência eletrônica e atividades biológicas. Além disso, a formação de complexos poliméricos (CP) contribui para o aumento da eficiência de diversas propriedades.

Com o objetivo de associar as propriedades eletroativas da lausona (HL) com a possibilidade de formação de cadeias poliméricas da 4-4'-bipiridina(4-4'-bip), foram realizadas sínteses de complexos desses ligantes com o zinco.

No presente trabalho são apresentadas as sínteses e caracterizações estruturais por difração de raios x de monocristais de três complexos de zinco contendo a HL e a 4-4'-bip sob diferentes condições de síntese. Nas reações, feitas em metanol, utilizou-se $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, lausona desprotonada (L^-) com trietilamina e 4-4'-bip nas proporções 1:2:1, 1:2:2 e 1:2:3, respectivamente, sendo esta última realizada sob refluxo a 50 °C.

Resultados e Discussão

A caracterização dos cristais obtidos por meio de evaporação lenta do solvente da solução mãe foi feita utilizando o equipamento Kappa CCD, com radiação $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{Å}$) a temperatura ambiente. A estrutura foi resolvida por métodos diretos, utilizando o programa SHELXS-97, e refinada utilizando o programa SHLEXL-97. As proporções 1:2:1, 1:2:2 e 1:2:3 dos reagentes deram origem aos complexos (1), (2) e (3), respectivamente. Suas estruturas são mostradas na figura 1. Dados Cristalográficos:

(1) $[C_{50}H_{40}N_6O_{10}Zn_2] \cdot 2H_2O \cdot 2C_{10}H_8N_2$, Triclínico, P-1, Z=2, $a=10.577(5)\text{Å}$; $b=10.874(5)\text{Å}$; $c=15.187(5)\text{Å}$; $\alpha=77.295(5)^\circ$; $\beta=89.891(5)^\circ$; $\gamma=71.792(5)^\circ$; $S=1,06$, $R1 = 5,50\%$ para 5672 reflexões com $I > 2\sigma(I)$ e 437 parâmetros; (2) $[C_{30}H_{20}N_2O_7Zn] \cdot 2H_2O \cdot C_{10}H_8N_2$, Triclínico, P-1, Z=2, $a=81,1449(2)\text{Å}$; $b=14,179(3)\text{Å}$; $c=15.910(3)\text{Å}$; $\alpha=73,90(3)^\circ$; $\beta=88.59(3)^\circ$; $\gamma=89,53(3)^\circ$; $S=0,94$, $R1=4,70\%$ para 6847 reflexões com $I > 2\sigma(I)$ e 487 parâmetros (3) $[C_{50}H_{40}N_6O_{14}Zn_2] \cdot H_2O$, Triclínico, P-1, Z=2, $a=8.0578(2)\text{Å}$; $b=12.3314(3)\text{Å}$; $c=12.8150(3)\text{Å}$; $\alpha=68.458(3)^\circ$; $\beta=76.443(3)^\circ$; $\gamma=75.957(3)^\circ$; $S=1,127$, $R1=6,34\%$ para 5184 reflexões com $I > 2\sigma(I)$ e 338 parâmetros.

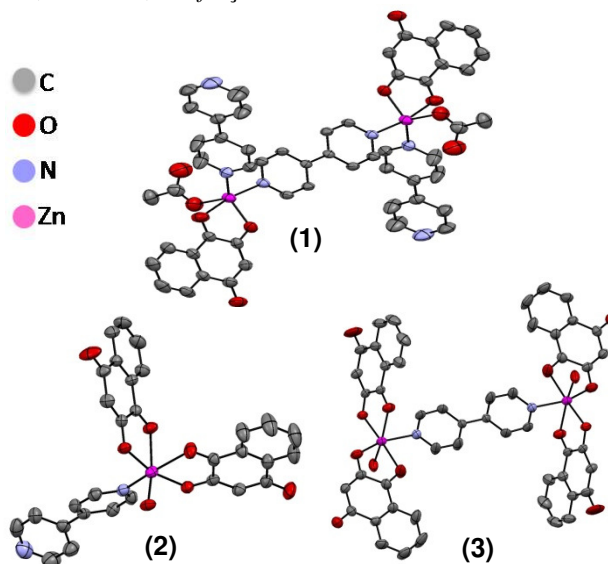


Figura 1: Representação ORTEP (elipsóides com 30% de probabilidade) de (1), (2) e (3). Os contra-íons e os hidrogênios são omitidos.

Os compostos (1) e (3) são binucleares com a 4-4'-bip pontecendo os dois metais, e a coordenação dos L^- em (2) e (3) dá-se de forma cis, assim como em compostos análogos^[1]. Em (1) a H_2O de cristalização faz interação com o acetato (Ac^-) coordenado e o contra-íon 4-4'-bip, formando uma rede limitada por $Ac^-H_2O-4-4'-bip-H_2O-Ac^-$. Em (2) as interações hidrogênio ocorre entre a água de cristalização e 4-4'-bip não coordenada, além da água coordenada e o oxigênio da hidroxila do L^- . O empacotamento cristalino em (3) é mantido devido a ligação hidrogênio entre a H_2O coordenada e o oxigênio da carbonila.

Conclusões

Compostos de zinco com L^- têm-se mostrado coordenar em forma cis, e com tendência a formação de complexos binucleares. A variação da concentração de 4-4'-bip mostrou-se determinante no resultado das sínteses.

Agradecimentos

À FAPERJ, ao CNPq e ao LDRX/UFF

1 Silva, M. M. P.; Bustamante, F. L. S. ; Resende, J. A. L. C.; Lanznaster, M. *Polymorphism in Lawsons Complexes*. In XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010.