

Coordenações distintas do ânion tiocianato em complexos de cobre(II)-isonicotinamida.

Gislaine A. da Cunha^{1*} (PG); Rodrigo A. de Souza¹ (PG); Antonio E. Mauro¹ (PQ); Alexandre O. Legendre² (PQ); Gustavo L. Paraginski³ (PG); Manfredo Hörner³ (PQ).

¹ Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara-SP *cunha.gislaine@yahoo.com.br

² Departamento de Química, UFES, Vitória-ES

³ Departamento de Química UFSM Santa Maria RS

Palavras Chave: coordenação do tiocianato, cobre(II) e isonicotinamida.

Introdução

Muita atenção é dada ao *design* e síntese de novas estruturas metalo-orgânicas pois delas se originam materiais que encontram importantes aplicações em áreas como catálise e reconhecimento molecular¹. Particularmente compostos de coordenação contendo pseudohalotos são úteis para tais finalidades, como o SCN⁻, o qual apresenta modos distintos de coordenação ao metal: terminal via átomo de N ou S; ou por ambos estabelecendo uma ponte entre os centros metálicos². Neste trabalho foi possível observar os dois modos de coordenação do SCN⁻, pela formação de duas espécies: [Cu(NCS)(μ_{N,S}SCN)(isn)]₂ (**1**) e [Cu(SCN)₂(isn)₂] (**2**). A isonicotinamida (isn), derivado piridínico contendo um grupo amida na posição 4 do anel, foi importante na obtenção desses compostos, pois favorece a estabilidade dos mesmos mediante interações de ligação de hidrogênio do tipo NH...O.

Resultados e Discussão

O composto [Cu(NCS)(μ_{N,S}SCN)(isn)]₂, (**1**), foi preparado mediante reação, na proporção de 1:2:2 de Cu(NO₃)₂·3H₂O/KSCN/isn, respectivamente. A recristalização resultou em cristais cuja determinação estrutural por difratometria de raios X em monocristal (DRX), revelou outra espécie de fórmula [Cu(SCN)₂(isn)₂] (**2**). No espectro no IV de **1**, a presença de uma banda larga em 2054 e um ombro, em 2125 cm⁻¹, referentes ao modo νCN, indicam coordenação N-terminal e em ponte N,S do SCN⁻. No espectro de **2**, há uma banda em 2106 cm⁻¹ (modo νCN), indicando coordenação N-terminal do SCN⁻. Quanto à isn, evidencia-se sua coordenação via N-piridínico, em ambos os complexos. A figura 1 mostra o espectro no IV de **1** e **2**.

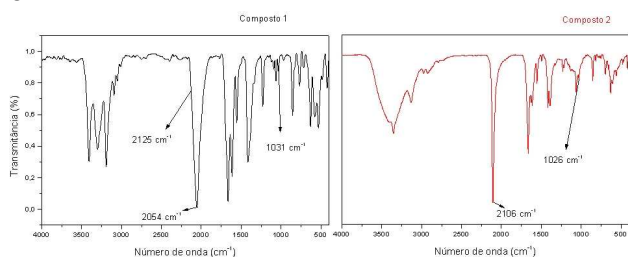


Figura1: Espectros no IV dos compostos **1** e **2**.

Os dados espectroscópicos e a análise elementar sugerem uma estrutura dimérica para **1** (% obt. (% calc.), C: 32,84(31,83); H: 2,01(2,00); N: 18,34(18,56)).

O composto **2**, que teve sua estrutura resolvida por DRX, é um monômero, em que dois grupos SCN⁻ estão coordenados terminalmente via átomo de N, e duas moléculas de isn coordenam-se pelo N-piridínico, originando um ambiente quadrático planar ao redor do metal. Esta geometria ao redor do centro metálico é inferida pelos ângulos de ligação N_{isn}-Cu-N_{SCN} 89,9° e N_{isn}-Cu-N'_{isn} 180°, indicando, com isso, uma estereoquímica *trans*. As distâncias de ligação entre N_{isn}-Cu é 2,012Å e N_{SCN}-Cu é 1,944Å. Há também ligações de hidrogênio entre os grupos NH₂...O=C, das moléculas de isn, cujos valores são: DH= 0,812Å; H...A= 2,047Å; D...A= 2,857Å. A figura 2 mostra a estrutura e as interações de hidrogênio em **2**.

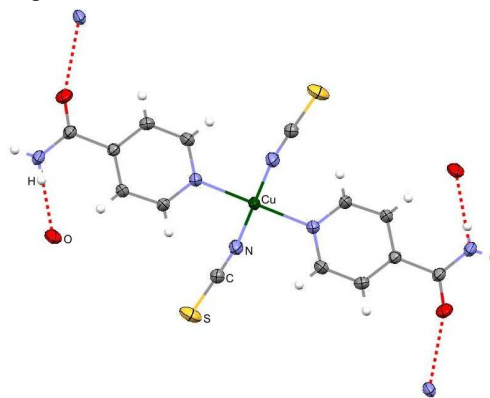


Figura 2: Representação do monômero e das ligações de hidrogênio presentes em **2**.

Conclusões

Mostrou-se neste trabalho, pelas técnicas de IV e difratometria de raios X em monocristal, que espécies distintas, [Cu(NCS)(μ_{N,S}SCN)(isn)]₂ (**1**) e [Cu(SCN)₂(isn)₂] (**2**), são formadas apresentando diferentes modos de coordenação do tiocianato.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq.

¹ Dakovic, M.; et al. *Polyhedron*. **2010**, 29, 1910.

² Golub, A. M.; Köhler, H.; Skopenko, V. V. *Chemistry of pseudohalides*. New York: Elsevier, 1986. 479 p.