

Caracterização estrutural do complexo de cobre(II) com o ligante 2,6-Bis(imidazol-2-il)piridina.

Eduardo G. R. de Arruda^{1*} (IC), Stella de Almeida Gonsales¹ (PG) e André L. B. Formiga¹ (PQ).
*earruda@gmail.com

¹Laboratório de Química de Coordenação do Instituto de Química da UNICAMP. CP 6154, Cidade Universitária, Campinas-SP, CEP 13083-970. <http://www.iqm.unicamp.br/~formiga>

Palavras Chave: complexo de coordenação, determinação estrutural, novos ligantes.

Introdução

Os ligantes do tipo bis(imidazol) são de particular interesse devido à sua grande versatilidade química frente aos diversos blocos de construção de compostos supramoleculares. Isso se deve a possibilidade de formação de interações intra- e intermoleculares destes.¹

Compostos de coordenação contendo ligantes imidazol são de interesse biológico devido a similaridade destes com diversas metaloproteínas. Isso somado a interações cobre-imidazol são de particular interesse devido a semelhança que os mesmos apresentam com diversos sítios ativos de enzimas, como o presente em algumas superóxido dismutases.²

Neste trabalho apresentamos a caracterização estrutural de um complexo de Cu(II) com o ligante 2,6-Bis(imidazol-2-il)piridina, abreviado como impy, através da cristalografia de raio-X.

Resultados e Discussão

O ligante foi sintetizado e caracterizado de acordo com a metodologia descrita na literatura³. A síntese do complexo foi realizada através de uma rota proposta adaptada da literatura⁴, onde o ligante é dissolvido em metanol e a este é adicionada uma solução de CuCl₂. Parte do solvente é evaporada sob pressão reduzida, e o complexo é então precipitado após a adição de NH₄PF₆.

O monocristal foi obtido através da evaporação lenta de uma solução contendo o complexo em água e metanol. O cristal resultante era verde-azulado, com o hábito cristalino laminar.

A análise preliminar via ESI-MS indicou a formação do cátion do complexo [Cu(impy)Cl]⁺ em solução, mostrando uma proporção 1:1 entre o ligante bis(imidazol) e o íon metálico.

Porém a cristalografia de raio-x revelou a formação de um dímero no estado sólido com o Cu(II) pentacoordenado através de uma ponte de cloreto. Essa ponte pode ser confirmada pela diferença de tamanho entre a ligação do cloreto equatorial e axial com o cobre, a qual foi de 0,6Å. É observado que o comprimento da ligação Cu-Cl axial é maior devido ao efeito Jahn-Teller no Cu(II) (d⁹) que ocasiona uma redução de simetria do sistema. A estrutura obtida é representada na Figura 1:

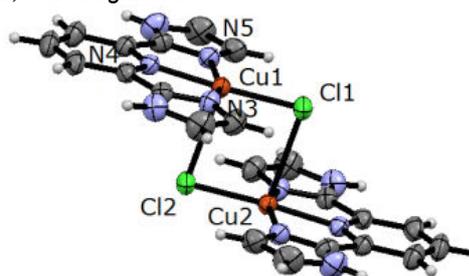


Figura 1. Estrutura do dímero do complexo [Cu(impy)Cl]⁺ (cobre em vermelho, cloro em verde, nitrogênio em azul e carbono em cinza).

O comprimento da ligação equatorial Cu1-Cl1 é de 2.2297(4)Å enquanto a axial é de 2.8416(5)Å. A ligação entre o nitrogênio da piridina(N4) e Cu1 é levemente menor em relação a do nitrogênio do imidazol(N3), sendo N4-Cu1 de 1,975(1)Å e N3-Cu1 de 1.997(2)Å.

Os ângulos obtidos são: Cu1-Cl1-Cu2 é 86.20(2)°, Cl1-Cu1-Cl2 é 93.80(2)°, N5-Cu1-N3 é 158.53(7)°, N4-Cu1-Cl1 é 176.69(4)° e N4-Cu1-N5 é 79.67(6)°.

A fórmula mínima obtida foi C₁₁H₁₁ClCuF₆N₅OP confirmando a observação preliminar da proporção 1:1 entre o ligante e o Cu(II), além da existência de uma molécula de H₂O no retículo. Os parâmetros da cela unitária foram a=12.8088(5)Å, b=6.9009(3)Å e c=18.8547(6)Å. Os ângulos obtidos são α=90.00°, β=102.050(2)° e γ=90.00°. O grupo espacial é P 2₁/c, a razão Z=4 e o fator-R foi de 4,3%.

Conclusões

O complexo obtido possui fórmula molecular [Cu(impy)Cl]⁺, no estado sólido se apresenta na forma de dímero com os cloretos em ponte. O sistema cristalino é monoclinico e com um volume total da cela unitária de 1629.89Å³.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências FAPESP (2006/55367-2), CAPES e CNPq (proc. 479415/2009-9).

¹ Chen, W.; Chu, J.; Mutikainen, I.; Reedijk, J.; Turpeinen, U. e Song, Y. *CrystEngComm*. **2011**, 13,7299.

² Song, Y.; Massera, C.; Roubeau, O.; Lanfredi, A. M. M. e Reedijk, J. *Polyhedron*. 2005, 24, 1599.

³ Voss, M. E.; Beer, C. M.; Mitchell, S. A.; Blomgren, P. A. e Zhichkin, P. E. *Tetrahedron*, **2008**, 64, 645-651.

⁴ Stupka, G.; Gremaud, L.; Bernardinelli, G. e Williams, A. F. *Dalton Trans.*, **2004**, 407-412.