

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**COMPLEXOS DE ZINCO(II) CONTENDO LIGANTES
HIDROTRIS(PIRAZOLIL)BORATO ALTAMENTE IMPEDIDOS: SÍNTESE,
REATIVIDADE E ESTRUTURA NO ESTADO SÓLIDO**

JOICE SANDRA KLITZKE

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, 2009

BANCA EXAMINADORA

- Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Adriano Monteiro – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Ricardo Gomes da Rosa – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Fábio André Kunrath – Braskem S/A – Triunfo, Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Orientador Osvaldo Casagrande Jr., pela oportunidade concedida, pela orientação deste trabalho, e, principalmente, pela confiança, compreensão, dedicação e pelo exemplo.

Aos meus pais Darci e Elta pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Itacir e Rosani, pelos cuidados, amizade, força e carinho doados a mim.

Aos meus amigos que envelhecerão ao meu lado, Rodrigo, Leonardo, Juceli e Ana Luísa, pela companhia.

Aos meus amigos e colegas, Pedro, Diego, Carolina, Aline, Miloud, Adriana e Mariana, que dividiram questões tanto científicas como pessoais, e sempre desejaram o melhor para mim.

Aos professores Ricardo Rosa e Kátia Gusmão, que me instigaram a refletir minha escolha pela academia. Através deles, redescobri meu interesse pela ciência e descobri meu amor pelo ensino da química, de modo que, tornei-me uma pessoa mais madura e realizada.

Ao professor Jean-François Carpentier pelas análises realizadas em Rennes.

À banca examinadora pelas considerações gerais.

À CAPES pelo suporte financeiro à pesquisa.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a sabedoria conquistada nesse período.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo publicado em revista internacional

- Zinc(II) Complexes Based on Sterically Hindered Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands: Synthesis, Reactivity and Solid-State Structures.
Klitzke, J.S.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O.L., Jr.; *Inorg. Chim. Acta.*, 2009.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA	II
AGRADECIMENTOS	III
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	X
ABREVIATURAS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ABREVIACÕES	3
1.2. OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATO	6
2.2. APLICAÇÕES DE COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATOS	18
2.2.1. Polimerização por abertura de anel	18
2.2.2. Modelagem enzimática	20
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. MATERIAIS	23
3.2. ANÁLISES: RMN ¹ H E ¹³ C, INFRAVERMELHO, ESI-HRMS, ANÁLISE ELEMENTAR C, H E N.	23
3.3. SÍNTESE DE COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATO	24
3.3.1. Síntese do Complexo Tp ^{Ms} ZnCl (1).	24
3.3.2. Síntese do Complexo Tp ^{Ms} ZnEt (2).	24
3.3.3. Síntese do Complexo Tp ^{Ms*} ZnEt (3).	25

3.3.4. Síntese do Complexo (κ^2 -Tp ^{Ms*}) ₂ Zn (4).	25
3.3.5. Síntese do Complexo Tp ^{Ms} ZnOAc (5).	25
3.3.6. Síntese do Complexo Tp ^{Ms} ZnOCOPh (6).	26
3.3.7. Síntese do Complexo [Tp ^{Ms*} ZnOAc] ₂ (7).	26
3.4. ESTUDOS CRISTALOGRAFICOS DE RAIOS-X	27
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO	53
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	54
ANEXO A	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação genérica dos ligantes poli(pirazolil)boratos	1
Figura 2. Representação da analogia entre Tp e Cp	2
Figura 3. Complexos de Zinco 6-, 5- e 4- coordenados contendo ligantes tris(pirazolil)borato. Exemplos de coligantes duros = carboxilatos. Exemplos de coligantes moles = Cl, Br, I, tiolatos.	3
Figura 4. Representação dos complexos $\text{Tp}^{\text{pTol}}\text{ZnCl}$ e $\text{Tp}^{\text{Anr}}\text{ZnCl}$.	9
Figura 5. Representação de 3-mesitilpirazol, e seus complexos derivados de Tl(I): $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ e $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$.	10
Figura 6. Representação do complexo $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{ZnOH}$.	11
Figura 7. Representação do complexo $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})$.	12
Figura 8. Representação dos sais de K(I) contendo os ligantes $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}$	15
Figura 9. Representação dos complexos $\text{Tp}^{\text{Menth}}\text{ZnCl}$ e $\text{Tp}^{\text{Mementh}}\text{ZnCl}$.	16
Figura 10. Representação da reação de metatése entre o aduto $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{Ag}(\text{THF})$ e ZnEt_2 formando o complexo $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{ZnEt}$.	17
Figura 11. Representação de $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnOSiMe}_3$	17
Figura 12. Representação de um complexo heteroescorpionato utilizado em Polimerização por Abertura de Anel de ésteres cíclicos.	19
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1) em CDCl_3 . Os picos em 3,77 ppm e 1,9 ppm, aproximadamente, podem ser referentes ao THF utilizado na reação de síntese. Por isso, a integral dos 18 hidrogênios das metilas ligadas às mesitilas em aproximadamente 2,00 resultou em um valor maior, já que um dos picos do solvente encontra-se junto ao singlete do produto.	29
Figura 14. Estrutura molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1). (Elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza). Somente uma das duas moléculas independentes é apresentada.	31
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2) em C_6D_6 .	33

Figura 16. Estrutura Molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (2). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza). Somente uma das duas moléculas independentes é apresentada.	35
Figura 17 . Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (3) em C_6D_6 .	36
Figura 18. Estrutura Molecular do composto $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (4). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).	39
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$ (5) em C_6D_6 .	42
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOCOPh}$ (6) em C_6D_6 .	43
Figura 21. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$ (5).	44
Figura 22. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOCOPh}$ (6).	44
Figura 23. Estrutura Molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$ (5). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).	47
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (7) em C_6D_6 .	49
Figura 25. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (7).	49
Figura 26. Estrutura Molecular do composto $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (7) (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).	51
Figura A-1. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnCl}$ (1) em CDCl_3 .	58
Figura A-2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (2) em C_6D_6 .	59
Figura A-3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (3) em C_6D_6 .	60
Figura A-4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$ (5) em C_6D_6 .	61
Figura A-5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOCOPh}$ (6) em C_6D_6 .	62
Figura A-6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (7) em C_6D_6 .	63

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação geral das estratégias de síntese empregadas e dos produtos obtidos.	5
Esquema 2. Reatividade do Complexo $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnH}$.	7
Esquema 3. Reatividade do Complexo $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnR}$ (onde R = Me, Et, tBu).	7
Esquema 4. Reatividade do sal $\text{K}[\text{Tp}^{\text{An}}]$.	9
Esquema 5. Representação da rota de síntese de $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{ZnOH}$ e reatividade perante H_2S , CS_2 e KCS_2OEt .	11
Esquema 6. Derivados de zinco $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnX}$.	13
Esquema 7. Clivagem de ésteres cíclicos por $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ em metanol. Possivelmente, a espécie responsável pela clivagem é o forte nucleófilo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOMe}$ que existe em equilíbrio com $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ em metanol.	14
Esquema 8. Equação química da clivagem de tris(p-nitrofenil)fosfato por $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$.	14
Esquema 9. Reação de polimerização de Lactídeo (dímero do ácido láctico) produzindo o PLA (Polilactato).	18
Esquema 10. Ciclo catalítico da polimerização por abertura de anel, onde X = OR, OSiMe ₃ , NR ₂ , e M = Zn, Ca, Mg.	19
Esquema 11. Ciclo catalítico para hidratação de CO ₂ .	20
Esquema 12. Reação de alquilação de um tiol com $\text{Tp}^{\text{X}}\text{ZnOH}$.	22
Esquema 13. Reação de síntese de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1)	28
Esquema 14. Reações de síntese dos complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2) e $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{ZnEt}$ (3)	32
Esquema 15. Desproporcionamento do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{ZnEt}$ (3), com redistribuição dos ligantes e formação do complexo $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms*}})_2\text{Zn}$ (4)	37
Esquema 16. Reação entre $\text{TI}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ e $(\text{RO})\text{ZnEt}$ (R = iPr, Et)	40
Esquema 17. Reações de síntese de $\text{Tp}'\text{Zn}(\text{OCOR})$ (5-7)	41
Esquema 18. Outra rota de síntese para $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (5)	42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1)	30
Tabela 2. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1)	32
Tabela 3. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2)	34
Tabela 4. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2)	36
Tabela 5. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}*})_2\text{Zn}$ (4)	38
Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}*})_2\text{Zn}$ (4)	39
Tabela 7. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (5)	46
Tabela 8. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (5)	48
Tabela 9. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{ZnOAc}]_2$ (7)	50
Tabela 10. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $[\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{ZnOAc}]_2$ (7)	51

ABREVIATURAS

v	- frequência de estiramento
An	- anisila
Bn	- benzila
CAIMS	- “cobalamine independent methionine synthase”
CL	- caprolactona
Cp	- ciclopentadienila
Cum	- cumenila
DMSO	- sulfóxido de dimetila
ESI-HRMS	- “Electron Spray Ionisation – High Resolution Mass Spectra”
Et	- etila
Fu	- furila
His	- histidina
ⁱ Pr	- iso-propila
IV	- infravermelho
L	- ligante
L ³	-2,4-Di(terc-butil)-6-{bis[(3,5-dimetil-pirazol-1-il)aminoetil] aminometil}fenol
M	- metal
Me	- metila
Mementh	- metilmentona
Menth	- mentona
Ms	- mesitila
OAc	- acetato
Ph	- fenila
PLA	- polilactato
Py	- piridil
Pz	- pirazol, pirazolil
R	- substituinte alquila
rac-	- isômero racêmico
RMN	- ressonância magnética nuclear

^t Bu	- terc-butila
THF	- tetraidrofurano
TNP	- “tris(<i>p</i> -nitrophenyl)phosphate”
Tol	- toluila
Tp	- tris(pirazolil)borato
Tp*	- Tp ^{Me2}
Tp ^{Ms}	- hidrotris(3-mesitil-pirazol-1-il)borato
Tp ^{Ms*}	- hidrotris(3-mesitil-pirazol-1-il) ₂ (5-mesitil-pirazol-1-il)borato
X	- halogeneto

RESUMO

A química de coordenação e reatividade dos complexos de zinco(II) contendo ligantes mono aniônicos hidrottris(pirazolil)borato substituídos por grupos 3,3,3 - mesitil (Tp^{Ms}) e 3,3,5 - mesitil (Tp^{Ms^*}) foram investigadas. A metátese dos sais $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ ou $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ com ZnCl_2 , ZnEt_2 , e $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ permitiu a formação dos compostos correspondentes puros $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ e $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$. O composto $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$, lentamente, desproporcionou-se em solução de benzeno para produzir o complexo bis(ligante) $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$. Alternativamente, o complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$, como também $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$ e $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ foram preparados por acidólise dos complexos análogos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ e $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ com o correspondente ácido carboxílico. Não foi observada reação entre $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ e $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ com os álcoois (ROH ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, \text{Bn}$), enquanto que as reações de metátese de $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ com $\text{ZnEt}(\text{OR})$ levaram à formação do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, ao invés do complexo desejado zinco-alcóxido.

Compostos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$, $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , e $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$, $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ e $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ por estudos de difração de raio-X. Os compostos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ e $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ adotaram uma estrutura monomérica no estado sólido enquanto que o composto $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ existe como um dímero em ponte *anti-sin* por grupos acetato. O complexo $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ é tetracoordenado, representando um raro modo de coordenação bidentado dos ligantes Tp^{Ms^*} . Os resultados foram racionalizados em termos da restrição estérea, que envolve o átomo de zinco, causada pelos ligantes Tp^{Ms} e Tp^{Ms^*} .

ABSTRACT

The coordination chemistry and reactivity of zinc(II) complexes supported by monoanionic hydrotris(pyrazolyl)borate ligands substituted by 3,3,3-mesityl groups (Tp^{Ms}) and 3,3,5-mesityl groups (Tp^{Ms^*}) have been investigated. Salt metathesis of ZnCl_2 , ZnEt_2 , and $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ or $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ cleanly afforded the corresponding compounds $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ and $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$. Compound $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ slowly disproportionates in benzene solution to afford the bis(ligand) complex $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$. Acetate complex $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ as well as $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$ and $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ were alternatively prepared by acidolysis of the parent ethyl complexes with the corresponding carboxylic acid. No reaction was observed between $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ and $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ and alcohols (ROH ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Bn}$), while salt metathesis reactions of $\text{ZnEt}(\text{OR})$ with $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ led to $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ instead of the desired zinc-alkoxide complex.

Compounds $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$, $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ were characterized by elemental analysis, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, as well as by X-ray diffraction studies for $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$, $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ and $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$. The former compounds adopt a monomeric structure in the solid state while $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ exists as an *anti-syn* bridged acetate dimer. Complex $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ is four-coordinated, featuring a rare bidentate coordination mode of the Tp^{Ms^*} ligands. The results are rationalized in terms of the variable steric constraint around the zinc atom provided by the Tp^{Ms} and Tp^{Ms^*} ligands.

1. INTRODUÇÃO

Desde a introdução em 1966¹ por Trofimenko, poli(pirazolil)boratos têm sido aplicados largamente na química de coordenação, de modo que complexos com a maioria dos metais da tabela periódica têm sido preparados. O crescimento dessa área foi acelerado desde a introdução da “segunda geração” de ligantes de controle de coordenação em 1986².

A característica fundamental em todos os complexos poli(pirazolil)borato é o anel de seis membros $RR^1B(\mu\text{-pz}^*)_2M$ (onde M pode conter ligantes adicionais), e onde R, R¹ pode ser H, alquil, aril, NR₂, ArS, ou pz* (pz* = pirazol-1-il ou pirazol-1-il substituído). Devido aos ângulos de ligação e distâncias envolvidas, este anel tem quase sempre uma estrutura de barco de profundidade variável. Em tais estruturas (Figura 1), o grupo R¹ pseudoaxial é encurvado em direção ao metal e pode ligar-se a ele, interagir com ele ou somente, protegê-lo.

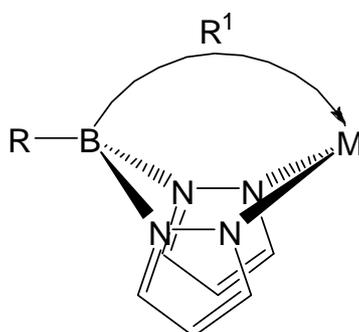


Figura 1. Representação genérica dos ligantes poli(pirazolil)boratos.

A natureza oferece uma analogia mais próxima, englobando estas funcionalidades, ao escorpião. Esta criatura agarra sua presa com duas garras idênticas $[(\text{pz}^*)_2]$ e, em seguida, pode proceder a picada com o ponto agudo do curvamento da cauda (= pseudoaxial R¹). Por isso, Trofimenko achou oportuno chamar de ligantes *escorpionatos* para descrever os poli(pirazolil)boratos, e a versatilidade de sua química de coordenação torna-se explicável em termos de variações sobre o tema agulhão.

Dois tipos de ligantes *escorpionatos* podem ser distinguidos:

O primeiro é homoesorpionatos, onde o grupo pseudoaxial R¹ é pz* (ou seja, a picada torna-se uma terceira garra idêntica às outras duas) e o ligante apresentará simetria C_{3v}. Estes são os ligantes mais comumente usados, já que o ligante fornece ao metal um firme enlace tridentado.

O segundo tipo é heteroesorpionatos, onde o grupo R¹ que coordena é tudo menos

pz*; ele pode, contudo, ser um grupo pz diferentemente substituído.

Através dos anos, os ligantes tridentados $[RB(pz)_3]$ têm sido comparados^{3,4} à Cp, como mostrado a seguir na Figura 2:

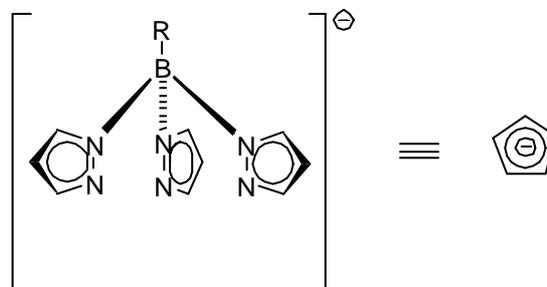


Figura 2. Representação da analogia entre Tp e Cp.

Ambos os ligantes possuem carga negativa -1, cada um com capacidade de doação de seis elétrons e podem ocupar três sítios de coordenação frente ao centro metálico. Entretanto, essas similaridades acabam aqui, os ligantes Tp exibem muitas características únicas e distintas:

1. A simetria do fragmento TpM é C_{3v} , enquanto para CpM é C_{5v} .
2. Existem dez posições para substituições no ligante Tp: uma no átomo de Boro, e um total de três em cada posição 3, 4 e 5 do anel pirazolil. Somente isso, permite muitas modificações para o ligante Tp.
3. Se for considerado um número de possíveis ligantes R-substituídos com retenção da simetria original, então existe somente uma possibilidade para Cp (C_5R_5), no caso de Tp, existem 15 possibilidades: quatro monossustituídos, seis dissustituídos, quatro trissustituídos e um tetrassustituído. Se os substituintes R não forem idênticos, o número dessas possibilidades aumenta. É importante ressaltar, que a simetria do ligante Tp não muda com os diferentes substituintes R. Dessa forma, o ligante $[Tp^{tBu, Me, Br}]^-$ apresenta a mesma simetria que o parente Tp.
4. Em termos da capacidade de produzir espécies monoméricas LMX (X= haleto), Cp somente produz com $M= Be$, enquanto espécies estáveis $Tp^R MX$ são prontamente obtidas por numerosos metais de transição, usando ligantes Tp^R de grande demanda estérea.
5. Os sais de metais alcalinos dos ligantes Tp são sólidos estáveis ao ar, e não requerem precauções especiais para estocagem. Em contra partida, tais sais metálicos dos ligantes Cp são instáveis ao ar, e requerem manuseio especial.

Então, os chamados *escorpionatos* constituem um sistema de alta versatilidade, que pode ser eletronicamente e estereicamente modificado de modo desejado, dependendo do centro metálico.

Em particular, muitos complexos de zinco contendo ligantes *escorpionatos* foram discutidos na literatura, e sua reatividade intensamente explorada⁵. A geometria ao redor do centro de zinco pode ser facilmente controlada pela troca dos substituintes nos ligantes Tp. Por exemplo, ligantes hidrotris(pirazolil)borato com alta demanda estérea podem prevenir a formação de complexos saturados hexacoordenados $(Tp^R)_2Zn$ e favorecer a síntese de complexos tetraédricos Tp^RZnX .

Além disso, Vahrenkamp através de uma pesquisa dos complexos de zinco já existentes contendo ligantes Tp dissustituídos, constatou que os complexos podem ser tetra, penta ou hexacoordenados dependendo da natureza dos coligantes presentes, como é representado na Figura 3⁶.

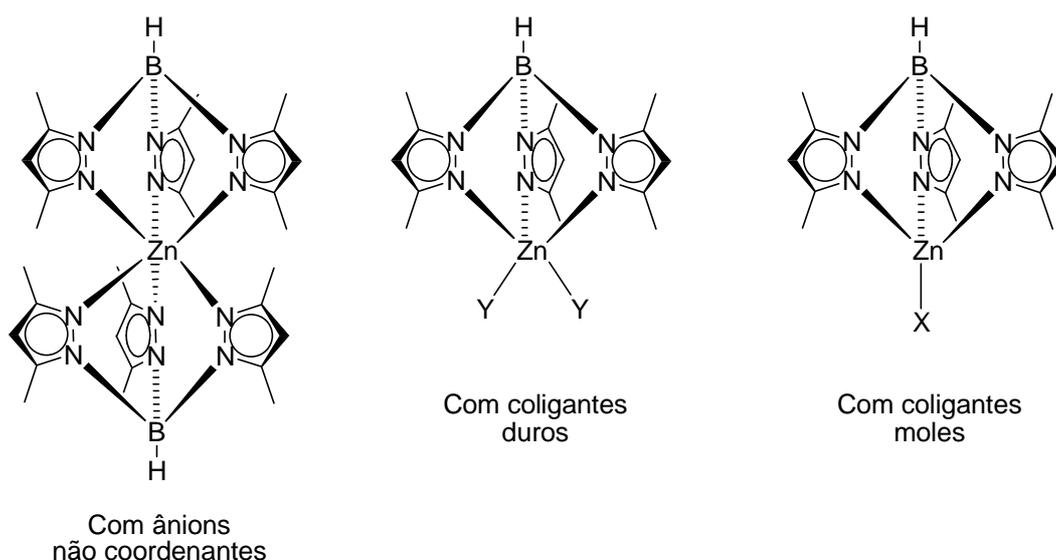


Figura 3. Complexos de Zinco 6-, 5- e 4- coordenados contendo ligantes tris(pirazolil)borato. Exemplos de coligantes duros = carboxilatos. Exemplos de coligantes moles = Cl, Br, I, tiolatos.

1.1. ABREVIATÕES

Químicos de coordenação têm trabalhado predominantemente com dois ligantes poli(pirazolil)boratos: $HB(pz)_3$ e $HB(3,5Me_2pz)_3$. Curtis⁷ introduziu a abreviação Tp para o

primeiro e Tp* para o último. Entretanto, isto não é suficiente, pois outros ligantes homoescorpionatos foram desenvolvidos contendo diversos outros substituintes, principalmente na posição 3, mas também na posição 4 e 5.

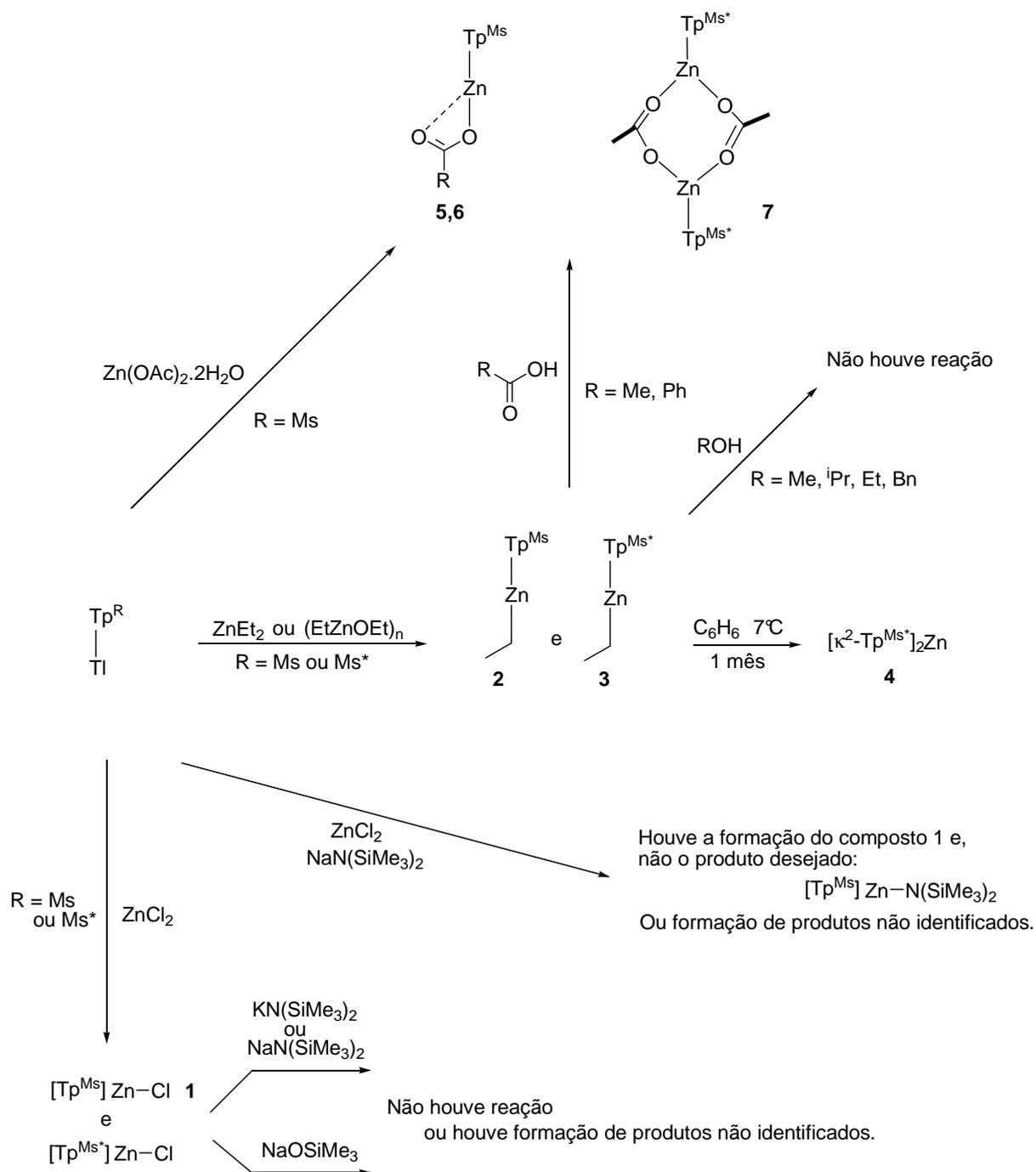
Por razão conveniente Trofimenko adotou a nomenclatura Tp, com Tp e Tp* designando HB(pz)₃ e HB(3,5Me₂pz)₃, respectivamente. O ligante B(pz)₄ é representado por pzTp. Outros ligantes homoescorpionatos são identificados com base na abreviação Tp, visando a maior proximidade com essa maneira de representação, e usando as convenções seguintes:

1. O substituinte da posição 3 do anel pirazolil é denotado por um sobrescrito acima do Tp; então Tp^{iPr} é HB(3-^{iPr}pz)₃, Tp^{tBu} é HB(3-^{tBu}pz)₃, Tp^{Ph} é HB(3-fenilpz)₃, etc. Essa nomenclatura é conveniente, porque pirazóis mono substituídos ao ligarem-se ao B, ficam com o substituinte na posição 3 do anel pirazolil, porque esta posição está menos impedida estereamente.
2. O substituinte da posição 5, com exceção do H, segue o substituinte na posição 3 sobrescrito, separado por uma vírgula; então, Tp^{iPr, Me} é HB(3-^{iPr}-5-Me pz)₃. Quando os substituintes da posição 3- e 5- são idênticos, o grupo substituinte é seguido de um 2; então Tp^{Ph²} é HB(3,5 - fenil₂pz)₃, etc.
3. O substituinte da posição 4 é denotado por um sobrescrito 4R; então Tp^{iPr4Br} é HB(3-^{iPr}-4-Brpz)₃, e Tp^{4Me} poderia ser HB(4-Me pz)₃, etc

1.2. OBJETIVOS

Como uma extensão do contínuo interesse na classe de ligantes Tp, neste trabalho foram investigadas as reações de metátese entre ZnCl₂, ZnEt₂, e Zn(OAc)₂ e Tl[Tp'], onde (Tp' = Tp^{Ms}, Tp^{Ms*}).

Aqui são relatadas a síntese e estrutura de uma série de complexos de zinco mono e dinucleares, como também sua reatividade com ácidos carboxílicos, álcoois, hexametildisilazida de sódio e potássio e trimetilsiloxato de sódio, visando a síntese de complexos de zinco Tp'ZnOR (R= Me, Et, ⁱPr, Bn, SiMe₃) e Tp'ZnN(SiMe₃)₂ para utilização em polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos. A seguir, é apresentado um esquema geral das rotas de síntese empregadas e dos produtos obtidos.



Esquema 1. Representa\~{c}\~{a}o geral das estrat\~{e}gias de s\~{i}ntese empregadas e dos produtos obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

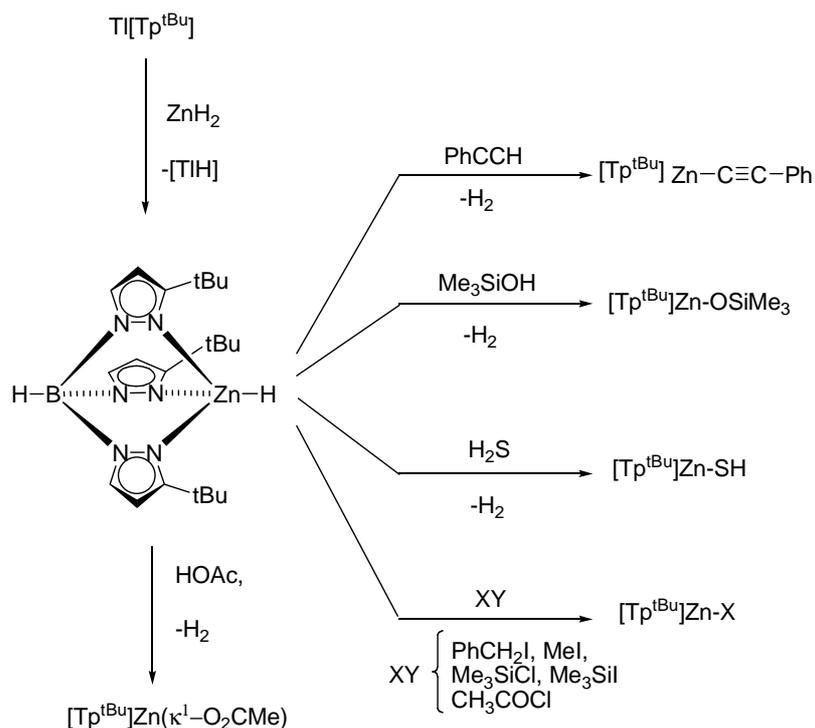
2.1. COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATO

As estruturas de Tp_2Zn^8 , e $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]_2\text{Zn}^9$, foram determinadas por cristalografia de Raio-X. Ambos os complexos apresentaram geometria octaédrica, embora o zinco tenha apresentado geometria tetraédrica em solução. O complexo $\text{TpZn}(\text{NO}_3)$ contendo o ligante nitrato ligado ao zinco de modo bidentado, exibiu comprimentos das ligações Zn-O de 1,981 Å e 2,399 Å¹⁰. O complexo caracterizado estruturalmente $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnMe}$ foi preparado através da reação de metátese entre $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]$ e ZnMe_2 . Foi testada a reatividade entre $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnMe}$ e uma série de reagentes, entre eles: Br_2 , I_2 , MeOH , PhOH , $^t\text{BuOOH}$, MeI , HBr e HCl^9 . Contudo, em cada caso o produto majoritário foi o complexo sanduíche hexacoordenado $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]_2\text{Zn}$. O complexo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]_2\text{Zn}$ também foi obtido diretamente da reação entre $\text{K}[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]$ com ZnCl_2 . Complexos tiolatos, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnSR}$ ($\text{R} = \text{Et}$, CH_2Ph) foram sintetizados a partir de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnCl}$ e o tiolato de sódio correspondente; a estrutura de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnSEt}$ foi determinada por cristalografia de Raio-X. Estes complexos produziram os correspondentes tioéteres reagindo-os com iodeto de metila ou sulfato de dimetila¹¹.

Enquanto os estudos de complexos contendo os ligantes Tp e Tp^{Me_2} continuaram, surge a segunda geração de ligantes homoescorpionatos que foi introduzida em 1986²: Tp^{R} , onde R é um substituinte volumoso, por exemplo: ^tBu ou um grupo aril. Esses ligantes são capazes de exercer considerável controle estéreo. Entre as numerosas contribuições para a química do zinco, destacam-se os trabalhos de Parkin e col., que preparam complexos monoméricos estáveis $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnR}^{5,12}$, e de Vahrenkamp e col., que trabalharam com complexos contendo, principalmente, os ligantes $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$, $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}$ para explorar a bioquímica do zinco.

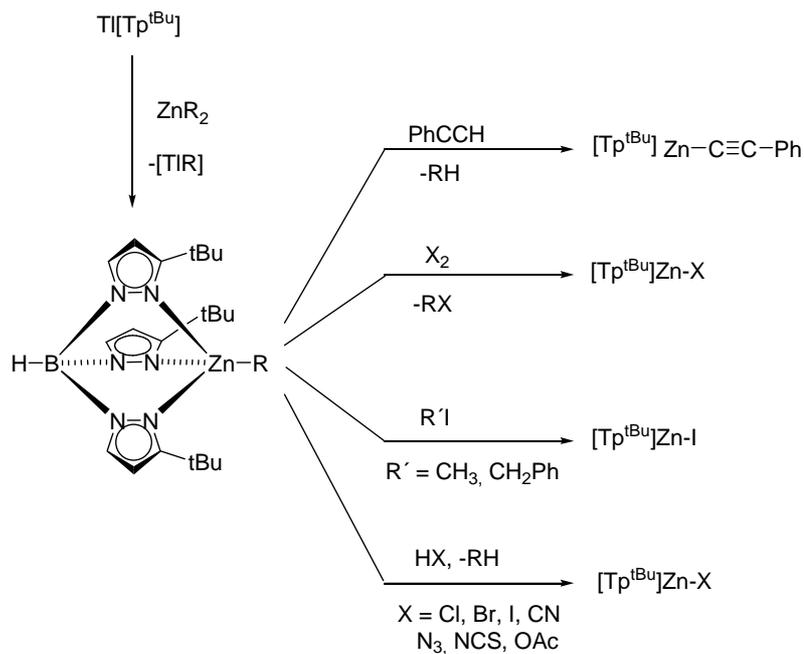
Complexos tetracoordenados $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnX}$ foram obtidos, onde $\text{X} = \text{Cl}$, NCS , NCO , N_3 , e se mostraram resistentes a solvatação. Espécies $[\text{Tp}^{\text{tBu}}]_2\text{Zn}$ não foram obtidas, em contraste com os Tp e Tp^{Me_2} ¹³.

Metátese de $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{tBu}}]$ com ZnH_2 produziu o complexo monomérico $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnH}$ (Esquema 2). Este complexo reage com HX , liberando H_2 e formando $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnX}$ ($\text{X} = \text{SH}$, OSiMe_3 , OCOMe), enquanto reações com vários haletos, RX , produziram $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnX}$.



Esquema 2. Reatividade do Complexo $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnH}$.

Derivados monoméricos tetracoordenados alquil zinco, $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, }^{\text{t}}\text{Bu}$), foram preparados por metátese de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{tBu}}]$ com ZnR_2 . Os complexos $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnR}$ foram submetidos às mesmas reações que o complexo $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnH}$, formando os mesmos produtos (Esquema 3). Várias estruturas foram determinadas por difração de Raio-X, entre elas $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnH}$, $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnMe}$, $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{Zn}(\eta^1\text{-O}_2\text{CMe})$ e $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnNCS}$ ⁹.



Esquema 3. Reatividade do Complexo $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnR}$ (onde $\text{R} = \text{Me, Et, }^{\text{t}}\text{Bu}$).

Para muitas aplicações a ligação B - H dos ligantes homoescorpionatos, pode ser um sítio de reatividade, dessa forma, ligantes que incorporam butil e fenil no lugar de hidrogênio foram estudados em complexos de zinco. Enquanto que os complexos contendo os ligantes BuTp e PhTp formaram complexos octaédricos, o ligante mais volumoso PhTp^{tBu} formou complexos monoméricos tetraédricos. O derivado monomérico alquil zinco PhTp^{tBu}ZnMe foi preparado por metátese de PhTp^{tBu}Tl e ZnEt₂. A estrutura molecular foi determinada por difração de Raio-X¹⁴. A geometria em torno do átomo de zinco é melhor descrita como tetragonal distorcida, com N-M-C e N-M-N aproximadamente 125° e 90°, respectivamente. Além disso, comparações com o complexo similar Tp^{tBu}ZnMe indicaram que o efeito da incorporação do substituinte fenil ao boro foi quase negligenciável no comprimento da ligação Zn-C.

Foram sintetizados também complexos de Zn(II) contendo substituintes aril (Tp^{Ph}, Tp^{Tol}, Tp^{An}) na posição 3 do anel pirazolil ou substituinte do tipo CHR₂ onde R = iPr ou Ph. Na maioria dos casos os complexos apresentaram coordenação tetraédrica, com geometria tetragonal distorcida. A coordenação tetraédrica é esperada, já que os substituintes dos ligantes são volumosos. O ligante Tp^{Ph} foi convertido a Tp^{Ph}ZnX (X= NCO, NCS, N₃)¹⁵. As estruturas de Tp^{Ph}ZnX (X = Me, NO₃, SEt) foram determinadas por cristalografia de Raio-X¹⁶. O ligante NO₃ é assimetricamente bidentado, com uma longa ligação O - Zn, e Zn(II) é pentacoordenado. Na estrutura Tp^{Ph}ZnMe, a geometria melhor descrita para o átomo de zinco, foi tetraédrica, com comprimentos de ligação Zn - C (1,95 Å), e a média dos comprimentos Zn - N (2,108 Å). Uma outra estrutura adotada: [Tp^{Ph}]₂Zn, apresentou-se tetraédrica, com os ligantes Tp^{Ph} de modo κ², e uma estrutura heteroléptica para Tp^{Ph}Zn(OAc)¹⁷. Os complexos Tp^{Ph}Zn(OOCCH₂CN)¹⁸ e Tp^{Ph}Zn(OAc)¹⁹ foram estudados como catalisadores para descarboxilação do ácido cianoacético e do malonato, respectivamente.

Tp^{Tol}Tl e Tp^{An}Tl produziram vários derivados Tp^RZnX (R = Tol, pAn; X= NCS, NCO, N₃)²⁰. Derivados mono funcionais de zinco Tp^{pTol}ZnX onde X= Cl, Br, I, NO₃, e derivados alquílicos Tp^{pTol}ZnR, onde R= Me, Et, ^tBu, Ph, foram obtidos com bons rendimentos, estes últimos, pela reação entre Tp^{pTol}ZnCl (Figura 4) e LiR ou através da reação de metátese entre K[Tp^{pTol}] e ZnR₂²¹. Complexos tetraédricos Tp^{An}ZnX foram obtidos através da reação entre K[Tp^{An}] e ZnX₂ (X= Cl, Br, I, NO₃), enquanto que Tp^{An}ZnR (R = Me, Et, ^tBu, Ph) foram obtidos a partir de Tp^{An}ZnCl (Figura 4) com RLi ou da reação entre K[Tp^{An}] e ZnR₂ (Esquema 4)²¹. Tp^{CHPh₂}ZnCl foi sintetizado a partir da reação entre Tl[Tp^{CHPh₂}] e ZnCl₂, Tp^{CHPh₂}Zn(NCO) a partir de K[Tp^{CHPh₂}], KNCO e Zn(NO₃)₂, enquanto que Tp^{CHPh₂}Zn(NCS) foi sintetizado a partir de Tl[Tp^{CHPh₂}] e ZnCl₂ e KNCS²².

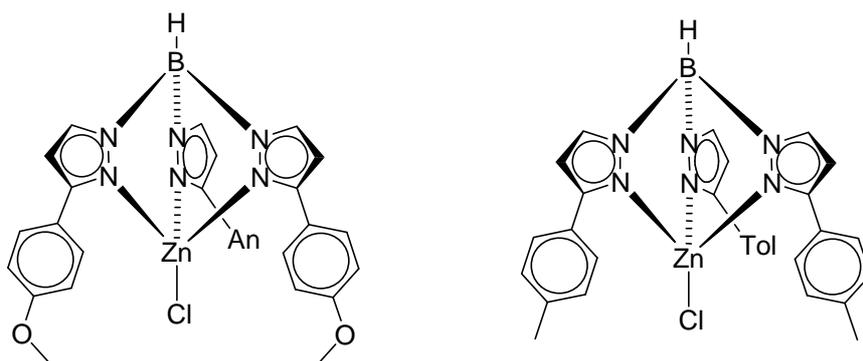
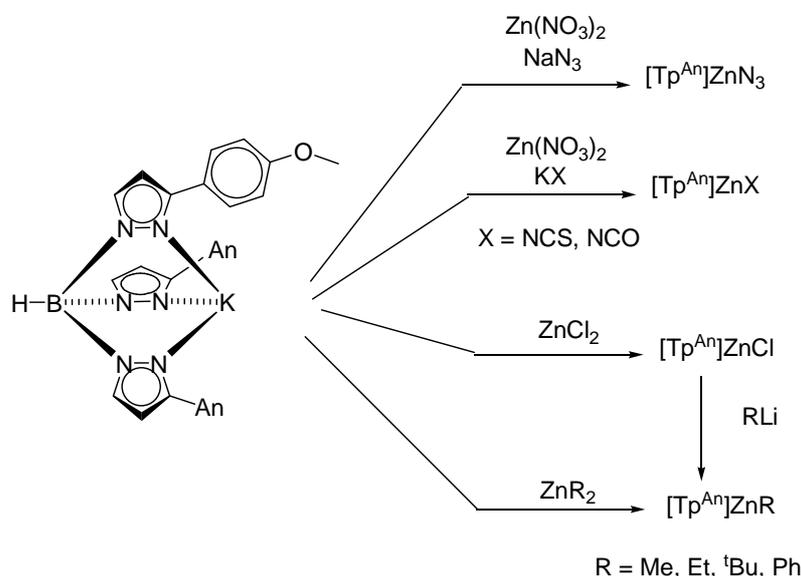


Figura 4. Representação dos complexos $\text{Tp}^{\text{pTol}}\text{ZnCl}$ e $\text{Tp}^{\text{An}}\text{ZnCl}$.



Esquema 4. Reatividade do sal $\text{K}[\text{Tp}^{\text{An}}]$.

O ligante Tp^{Ms} (Figura 5) foi sintetizado com o objetivo de restringir a rotação da ligação entre o grupo fenil e o anel pirazolil. Devido à grande demanda estérea provocada pelas metilas substituintes na fenila, a ortogonalidade entre o anel pirazolil e o grupo fenil substituído foi conseguida. Portanto, não houve a formação de complexos octaédricos, como ocorre no caso do ligante Tp^{Ph} .

Após os ligantes foram convertidos a vários complexos de zinco e cádmio, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnX}$ e $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{MX}$ (onde, $\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{NCS}$), $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Pd}(\eta^3\text{-metalil})$, $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Rh}(\text{COD})$, $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{Rh}(\text{COD})$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)$ e $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)$. As estruturas de $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{ZnI}$ e

$\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)$ foram obtidas por cristalografia de Raio-X²³.

No estudo cristalográfico de $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{ZnI}$, é confirmada a presença de um grupo mesitil por ligante na posição 5 do anel pirazolil. Os desvios para a ortogonalidade foram 10,2°, 12,8° e 31,8°, sendo o menor valor para o grupo mesitil substituinte na posição 5 do anel pirazolil. Esta molécula apresentou geometria tetraédrica, com comprimentos de Zn-N = 2,03 Å, 2,05 Å e 2,06 Å, com a distância menor relacionada ao grupo mesitil substituinte na posição 5.

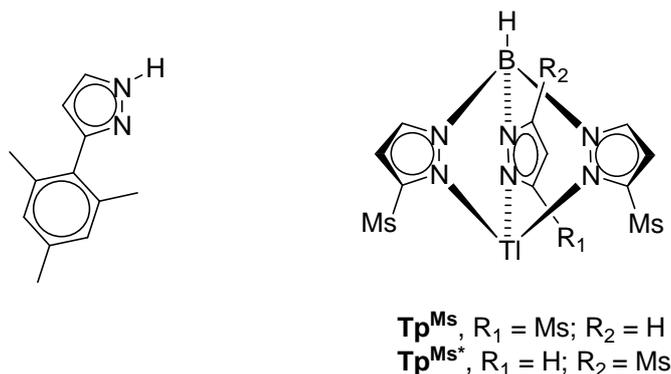


Figura 5. Representação de 3-mesitilpirazol, e seus complexos derivados de Tl(I): $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ e $\text{Tl}[\text{Tp}^{\text{Ms*}}]$.

Uma maneira para proteger a ligação B - H, é a substituição na posição 5. A proteção estérea proporcionada por grupos metilas do ligante $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$ permite a síntese de complexos que não eram obtidos a partir de sistemas com Tp^{tBu} . Quando comparada à substituição na posição 3, a substituição de grupos alquila na posição 5 não exerce forte influência sobre o centro metálico, entretanto o aumento das interações estéreas entre os substituintes na posição 5, proporciona maior força de ligação entre os grupos pirazolil e o centro metálico²⁴.

O complexo estruturalmente caracterizado $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnOH}$ ²⁵ com média dos comprimentos das ligações Zn-N igual a 2,10 Å e comprimento da ligação Zn-O = 1,85 Å age analogamente a enzima carbônica anidrase, absorvendo reversivelmente CO_2 para produzir o complexo bicarbonato isolado, que lentamente se transforma no complexo carbonato dinuclear²⁶. O complexo $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnOH}$ também foi convertido no derivado alquil carbonato, $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnO}(\text{CO})\text{OR}$ que foi descarboxilado sob vácuo à $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnOR}$ ³.

O complexo $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{ZnOH}$ (Figura 6) é um forte nucleófilo que promove a quebra das ligações de ésteres e fosfatos²⁷. Foi sintetizado a partir de $\text{K}[\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}]$ com $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e KOH . O complexo $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{ZnOH}$ foi analisado por cristalografia de

Raio-X²⁸ e a geometria em redor do átomo de zinco é tetraédrica distorcida. A ligação Zn-O (1,85 Å) mede exatamente o mesmo que no complexo Tp^{tBu,Me}ZnOH. A reação de Tp^{Cum,Me}ZnOH com H₂S²⁹ produziu o derivado Tp^{Cum,Me}ZnSH e com CS₂ produziu Tp^{Cum,Me}ZnSCSOEt (Esquema 5).

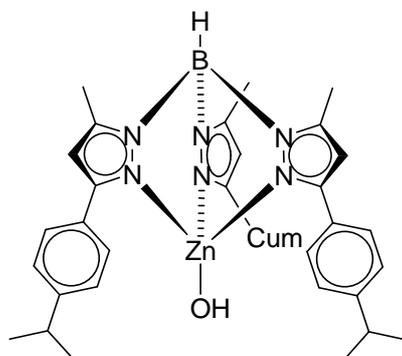
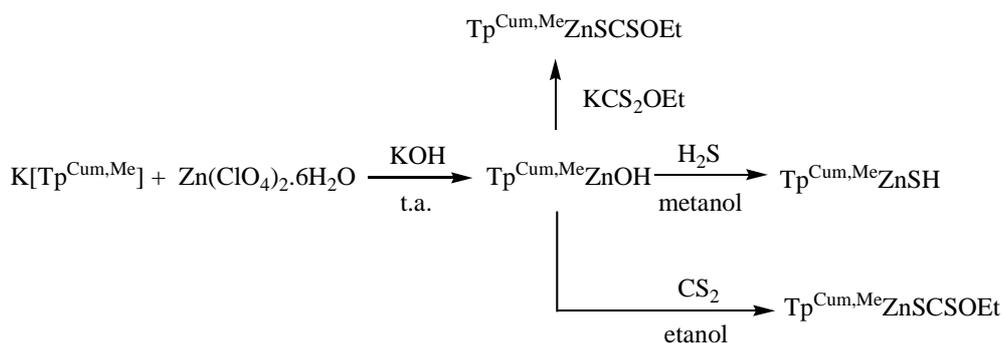


Figura 6. Representação do complexo Tp^{Cum,Me}ZnOH.



Esquema 5. Representação da rota de síntese de Tp^{Cum,Me}ZnOH e reatividade perante H₂S, CS₂ e KCS₂OEt.

Complexos Tp^{Ph,Me}ZnL foram preparados, onde L = OR, OAr, cisteína, histidina. Complexos Tp^{Ph,Me}ZnSR, onde R = Et, CH₂Ph foram obtidos a partir de Tp^{Ph,Me}ZnOH com os correspondentes tióis¹¹. O complexo Tp^{Ph,Me}ZnI, foi determinado por análise cristalográfica de Raio-X³⁰. A geometria melhor descrita ao redor do átomo de zinco é tetraédrica distorcida. O ângulo de cone, baseado no giro dos grupos fenil, é por volta de 250° e apresentou ângulo de cunha por volta de 31,6°. Inere-se através desses valores, que o complexo é altamente estável. Pois, quanto maior o ângulo de cone e menor o ângulo de cunha, torna-se mais difícil a coordenação para outros ligantes ao centro metálico e a formação de complexos do tipo

sanduíche $[\text{Tp}^x]\text{M}$.

Com a finalidade de tornar os complexos Tp^RZnOH utilizados em modelagem enzimática mais solúveis em meio fisiológico, foram sintetizados ligantes contendo substituintes polares, como por exemplo $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}$, $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}$, $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}$. Pois, para tal, a alta hidrofobia de alguns ligantes utilizados, como por exemplo $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}$, desfavorecem o acesso da água ao centro Zn-X, e formam complexos muito estáveis com carboxilatos e fosfatos resultantes da hidrólise, que são produtos que inibem a catálise.

O ligante $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}$ foi sintetizado³¹, e reagindo-se $\text{K}[\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}]$ com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ produziu $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{ZnNO}_3$, com $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, produziu $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})$ e com $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, produziu $[(\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn})_2\text{OH}]\text{ClO}_4$, o qual forneceu cristais em metanol/éter. A adição de mais éter ao líquido mãe forneceu os cristais $[\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{ClO}_4$ ³². A natureza do complexo formado mostrou ser altamente dependente da natureza do sal de zinco utilizado. Assim, a geometria melhor descrita ao redor do átomo de zinco para o complexo com o coligante NO_3 foi pseudotetraédrica. Nenhuma molécula de água estabilizou ligações de H na esfera de coordenação, conseqüentemente todos os oxigênios da carbonila apontam para longe do metal. O íon NO_3 é coordenado ao zinco de modo semibidentado. A estrutura do complexo de zinco formado quando o sal de acetato é usado, revela duas moléculas independentes na célula unitária. Uma contém um complexo $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn}(\text{OAc})$ pseudotetraédrico e a outra contém um complexo aquo penta coordenado, no qual a água coordenada é estabilizada por duas fortes ligações de hidrogênio, uma com o grupo acetato e outra com o oxigênio da carbonila do braço Tp apontando para o centro metálico (Figura 7). Quando o sal de zinco utilizado é o perclorato, duas espécies distintas foram formadas: um complexo mononuclear hexacoordenado, com fortes ligações de hidrogênio, e um complexo tetracoordenado, binuclear, com ponte hidroxô com a geometria melhor descrita como bipiramidal trigonal distorcida.

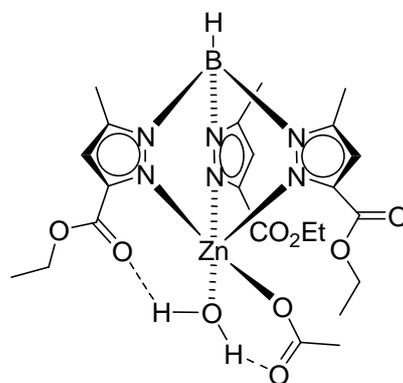
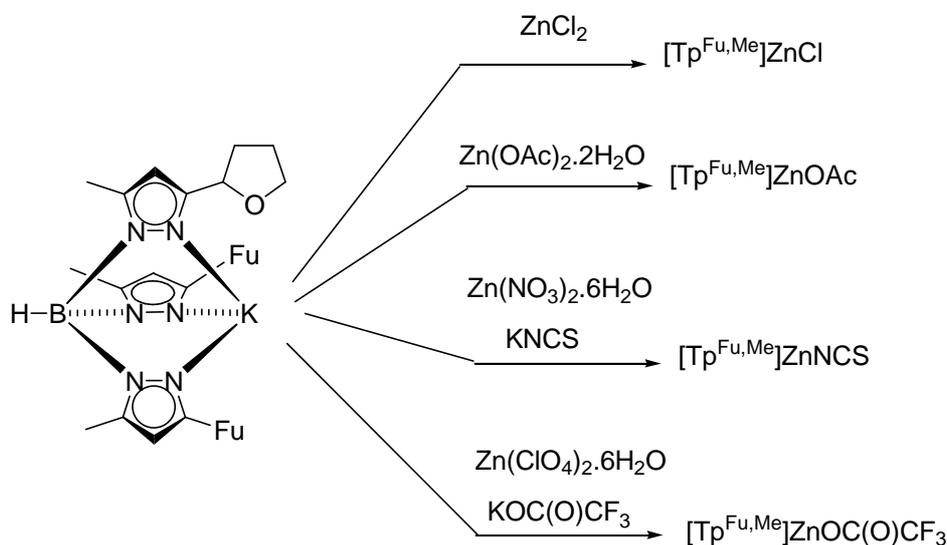


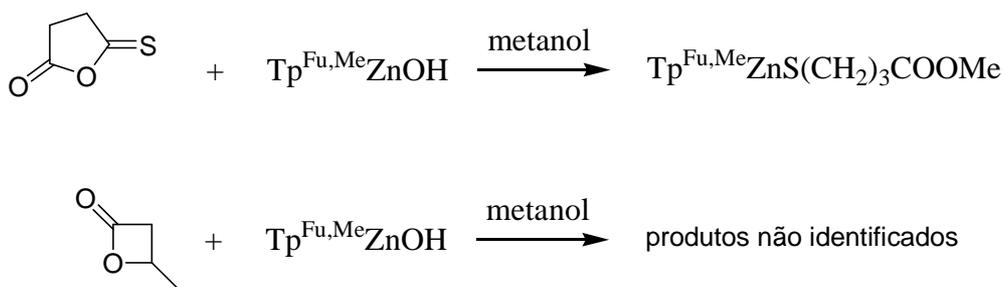
Figura 7. Representação do complexo $\text{Tp}^{\text{CO}_2\text{Et,Me}}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})$.

Muitos derivados de zinco $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnX}$ (onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{OAc}, \text{OCOCF}_3$) foram sintetizados (Esquema 6) e identificados por Infravermelho e RMN de ^1H .

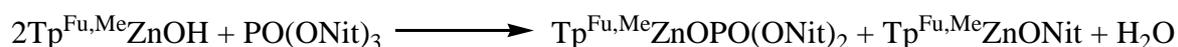


Esquema 6. Derivados de zinco $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnX}$.

E, em particular, as estruturas dos complexos $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnNCS}$ e $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOAc}$ foram determinadas por cristalografia de Raio-X³³. No complexo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnNCS}$, o coligante tiocianato é ligado ao Zn(II) via átomo de nitrogênio, como usual⁹, com Zn-N-C um pouco inclinado. O ligante acetato em $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOAc}$, é ligado de modo semibidentado. Em ambos os casos, dois átomos de oxigênio dos grupos furil apontam para o metal, enquanto que o terceiro aponta para fora. O complexo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ foi sintetizado a partir de $\text{Zn(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e reagido com CO_2 e CS_2 em solução metanólica, para comparações com outros complexos usados em modelagem enzimática, formando os complexos $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOCOOMe}$ e $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnSCSOMe}$, este último caracterizado por cristalografia de Raio-X, com geometria melhor descrita para o átomo de zinco como tetraédrica. O complexo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ também foi testado na clivagem de ésteres cíclicos (Esquema 7) e de PO(ONit)_3 [tris(p-nitrofenil)fosfato] substrato normalmente usado para modelagem de complexos de zinco ativos hidroliticamente na clivagem de esterases e fosfatases}, formando os complexos $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOPO(ONit)}_2$ e $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnONit}$ (Esquema 8).



Esquema 7. Clivagem de ésteres cíclicos por $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ em metanol. Possivelmente, a espécie responsável pela clivagem é o forte nucleófilo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOMe}$ que existe em equilíbrio com $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ em metanol.



Esquema 8. Equação química da clivagem de tris(p-nitrofenil)fosfato por $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$.

O complexo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$ exibe uma tendência maior para a formação de $[\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}]_2\text{Zn}$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que os análogos $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{ZnOH}$ e $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{ZnOH}$. Isso corresponde às observações prévias dos autores, no qual, o grupo pirazolil contendo substituintes mais polares, preferem uma coordenação penta ou hexa. De acordo com isso, o ligante acetato no complexo $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOAc}$ apresentou características bidentadas. Observou-se que pela reação normalmente empregada, houve a formação do complexo octaédrico e não do complexo esperado $\text{Tp}^{\text{Fu,Me}}\text{ZnOH}$, então o complexo $(\text{Tp}^{\text{Fu,Me}})_2\text{Zn}$ foi isolado e estudado por cristalografia de Raio-X, e outra maneira para formação do produto desejado foi empregada, utilizando-se a temperatura de 0°C .

Os ligantes $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}$ (Figura 8) foram sintetizados e convertidos em complexos $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnOH}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}\text{ZnOH}$. Esses complexos foram um pouco solúveis em água, contudo, houve perda da coordenação tetraédrica. No estado sólido, os novos complexos foram pentacoordenados; isso era esperado, já que os substituintes doadores são polares (mais duros).

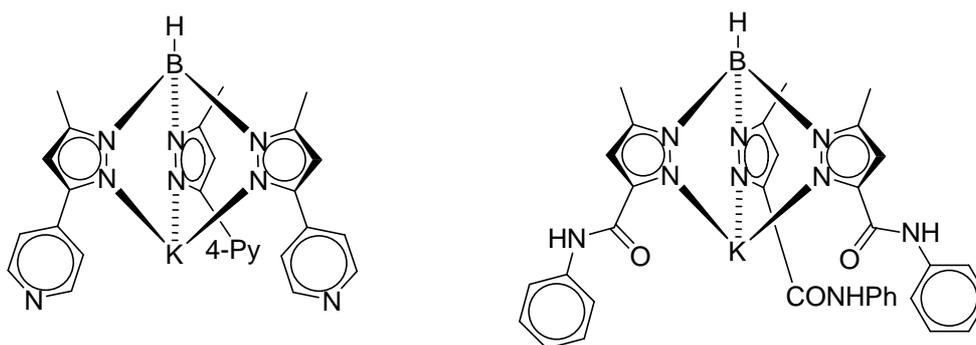


Figura 8. Representação dos sais de K(I) contendo os ligantes $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}$

Em metanol, $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnOH}$ inseriu CO_2 e CS_2 formando Zn-OCOOME e Zn-SCSOME . Os produtos foram identificados por RMN de ^1H , e através de lento crescimento de cristais do complexo $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnOCOOME}$, uma pequena quantidade de cristais adequados para análise de difração de Raio-X foi isolada. Os estudos de difração de Raio-X mostram a formação do complexo $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnOCOOME} \cdot \text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnCl}$, contendo unidades assimétricas no cristal, tendo esse cristal unidades $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnOCOOME}$ e $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}\text{ZnCl}$, (os autores assumiram que o íon cloreto é originário de traços de HCl encontrados em CH_2Cl_2 usado na solução metanólica (metanol/ CH_2Cl_2 /água)), cada unidade usa um dos seus substituintes piridil nos Tps para se coordenar a próxima unidade, como se fosse uma cadeia polimérica. Dessa maneira, todos os íons de zinco tornam-se pentacoordenados com geometria bipirâmide trigonal distorcida. A formação de dímeros e polímeros é muito comum para complexos de Zn contendo $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}^{34}}$, e complexos relacionados $\text{Tp}^{3\text{-Py,Me}}\text{ZnOCOOME}$ que é um dímero em ponte por um grupo piridil.

Os ligantes $\text{Tp}^{4\text{-Py,Me}}$ e $\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}^{34}}$ em solução, formam os complexos aquo-zinco estáveis em DMSO-água e metanol-água contendo o tampão MOPS (ácido 3-morfolinopropanosulfônico, $\text{pK}_a = 7,2$)³⁵. Nessas soluções, catalisaram a hidrólise de *p*-nitrofenil acetato e tris(*p*-nitrofenil)fosfato (TNP - Tris(*p*-nitrophenyl)phosphate). O melhor catalisador foi o complexo contendo o substituinte carboxilamido ($\text{Tp}^{\text{CONHPh,Me}}$) que foi capaz de remover dois grupos *p*-nitrofenil do fosfato.

Também usado em modelagem enzimática, o complexo dinuclear $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Zn}(\mu\text{-OH})]_2$ foi convertido ao derivado com carbonato em ponte $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Zn}(\mu\text{-CO}_3)]_2$, no qual o íon carbonato foi bidentado a um íon Zn e mono dentado a outro³⁶. Reagiu-se o complexo $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{ZnBr}$ com pentafluortiofenolato de sódio, e obteve-se $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{ZnSC}_6\text{F}_5$, que foi determinado por cristalografia de Raio-X³⁷. O complexo tetracoordenado apresentou

geometria tetraédrica distorcida.

Foram sintetizados também, complexos de zinco contendo ligantes opticamente ativos: Tp^{Menth} e $\text{Tp}^{\text{Mementh}}$. Os complexos $\text{Tp}^{\text{Menth}}\text{ZnCl}$ e $\text{Tp}^{\text{Mementh}}\text{ZnCl}$ (Figura 9) foram obtidos a partir de metátese dos complexos de Tl(I) e ZnCl_2 , e caracterizados por difração de Raio-X³⁸. Ambos os complexos apresentaram geometria pseudotetraédrica, com o centro metálico tetracoordenado. Os ligantes exibiram a típica coordenação $\kappa^3\text{-N,N,N}$, com ângulos de ligação $\text{N-Zn-N} = 93^\circ$ e $\text{N-Zn-Cl} = 123^\circ$. A média dos comprimentos de ligação $\text{Zn-N} = 2,04 \text{ \AA}$ e $\text{Zn-Cl} = 2,16 \text{ \AA}$, são similares àqueles publicados por Yoon e Parkin para $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnCl}$ ³⁹. Os dados estruturais e sintéticos, sugerem que em termos de química de coordenação, estes ligantes quirais apresentaram características entre os ligantes aquirais Tp^{iPr} e Tp^{tBu} .

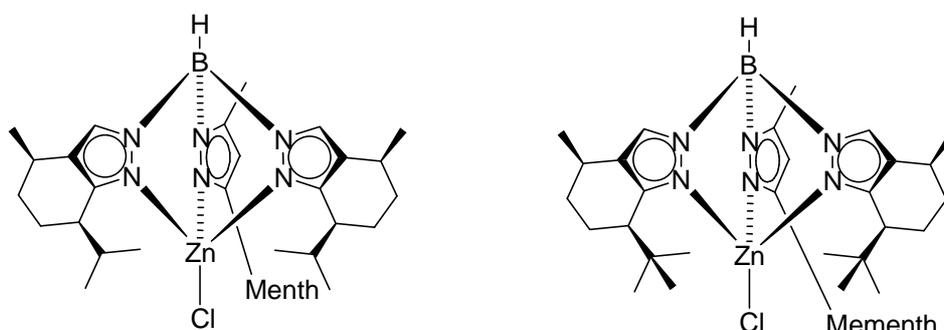


Figura 9. Representação dos complexos $\text{Tp}^{\text{Menth}}\text{ZnCl}$ e $\text{Tp}^{\text{Mementh}}\text{ZnCl}$.

O complexo $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{Ag}(\text{THF})$ serviu como um aduto na reação de metátese com ZnEt_2 (Figura 10), produzindo o derivado alquil zinco. $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{ZnEt}$ foi analisado por cristalografia de Raio-X⁴⁰, com a típica coordenação κ^3 do ligante. O centro metálico é tetraédrico, com comprimentos de ligação Zn-C de $1,959 \text{ \AA}$; não muito diferentes daqueles complexos análogos não fluorados $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{ZnMe}$ ($1,981 \text{ \AA}$) ou $\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{ZnMe}$ ($1,95 \text{ \AA}$)⁹. Portanto, o efeito eletrônico dos grupos CF_3 se mostrou negligenciável.

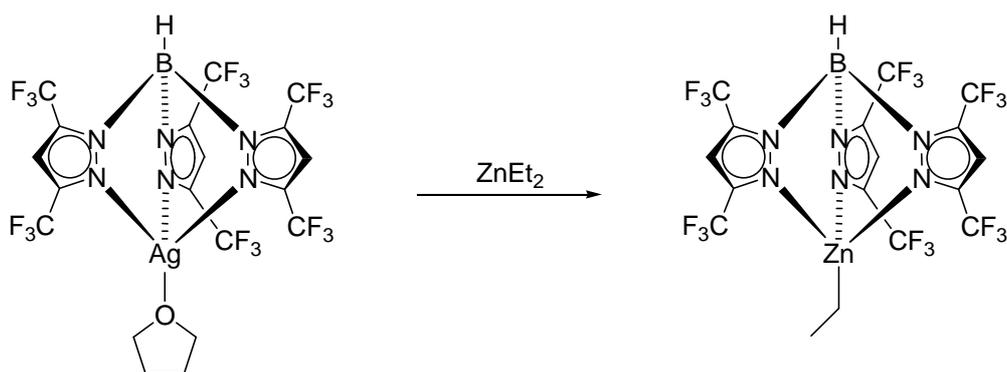


Figura 10. Representação da reação de metatése entre o aduto $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{Ag}(\text{THF})$ e ZnEt_2 formando o complexo $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2}\text{ZnEt}$.

Chisholm e col., sintetizaram o ligante Tp^{C^*} , que é uma modificação do ligante Tp^{tBu} , com a incorporação de um grupamento éter. Enquanto o ligante Tp^{tBu} prefere a coordenação κ^3 , o ligante modificado Tp^{C^*} pode agir como hexadentado; κ^6 via coordenação N e O. Após a síntese dos sais $\text{M}[\text{Tp}^{\text{C}^*}]$ (onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ e Tl)⁴¹, estes foram convertidos à $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{MI}$ (onde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$) através da reação entre $\text{M}[\text{Tp}^{\text{C}^*}]$ e MI_2 , além disso, a reação de $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnI}$ com KOSiMe_3 produziu o derivado $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnOSiMe}_3$ (Figura 11). Quase todos caracterizados por difração de Raio-X, inclusive $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnI}$ ⁴². O complexo $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnI}$ apresentou geometria pseudotetraédrica, com um eixo de simetria C_3 .

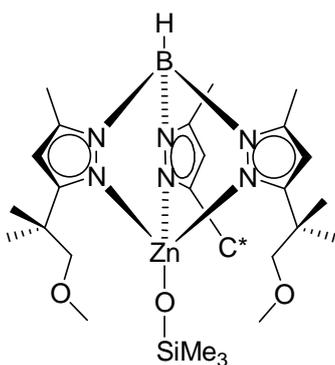
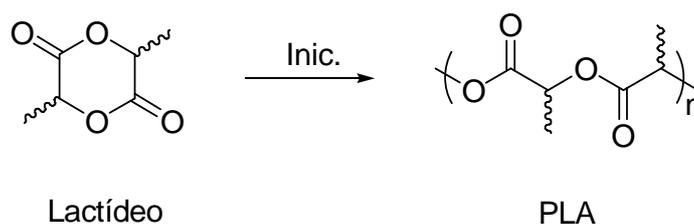


Figura 11. Representação de $\text{Tp}^{\text{C}^*}\text{ZnOSiMe}_3$.

2.2. APLICAÇÕES DE COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATOS

2.2.1. POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL

Complexos altamente impedidos (η^3 -L)MOR onde, M = Zn, Mg; L = η^3 -HB(3-^tBupz) ou η^3 -HB(3-^tBupz)(3,5-(CF₃)₂pz)₂ e R = Et, Ph, ^tBu ou SiOMe₃ agiram como iniciadores em diclorometano à 25° da polimerização por abertura de anel estereoseletiva de lactídeos (Esquema 9), através de mecanismo de clivagem acil-oxigênio (Esquema 10). Tp^{tBu}ZnOEt polimeriza 500 eq. de *l*-Lactídeo, com conversão de 90% após 6 dias, enquanto que Tp^{tBu}MgOEt, nas mesmas condições, apresenta conversão de 90% em 1 hora^{5b}. Complexos similares de Ca(II)⁴³ contendo os ligantes Tp^{tBu}, Tp^{iPr}, Tp^{Menth} foram sintetizados e apresentaram atividade catalítica maior que no caso do Zn(II) e do Mg(II). Os complexos de Ca(II) polimerizaram 100 eq. de Lactídeo em apenas um minuto.



Esquema 9. Reação de polimerização de Lactídeo (dímero do ácido láctico) produzindo o PLA (Polilactato).

Também foram usados complexos heteroescorpionatos alquil zinco⁴⁴ na polimerização por abertura de anel (Figura 12). Estes, foram eficientes na polimerização da ϵ -Caprolactona e de Lactídeos. Os complexos onde R = Me e R' = Me ou Et polimerizaram mais de 90% de 500 eq. de CL em 2 h a 65°C ou 85°C, com $M_w/M_n = 1,23$. O complexo onde R' = CH₂SiMe₃ polimerizou 24% de 500 eq. do monômero CL a temperatura ambiente após 15 h, produzindo um polímero com polidispersão estreita ($M_w/M_n = 1,09$); a 85 °C, 97% de 500 eq. foram convertidos em 40 min, e como esperado houve aumento da massa molecular do polímero e da polidispersão ($M_w/M_n = 1,82$). A polimerização do *l*-lactídeo ocorreu mais lentamente que da caprolactona, contudo, foi bem controlada, isto é, obteve-se um polímero isotático, altamente cristalino, com polidispersões estreitas ($M_w/M_n = 1,05$) e temperaturas de fusão

elevadas ($T_m = 165^\circ\text{C}$). A polimerização de *rac*-lactídeo, onde $R = \text{'Bu}$ e $R' = \text{Me}$ ou Et , produziram PLAs 68% heterotáticos.

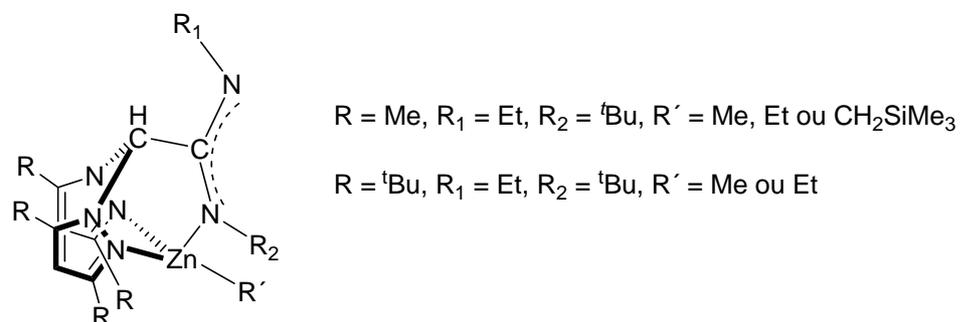
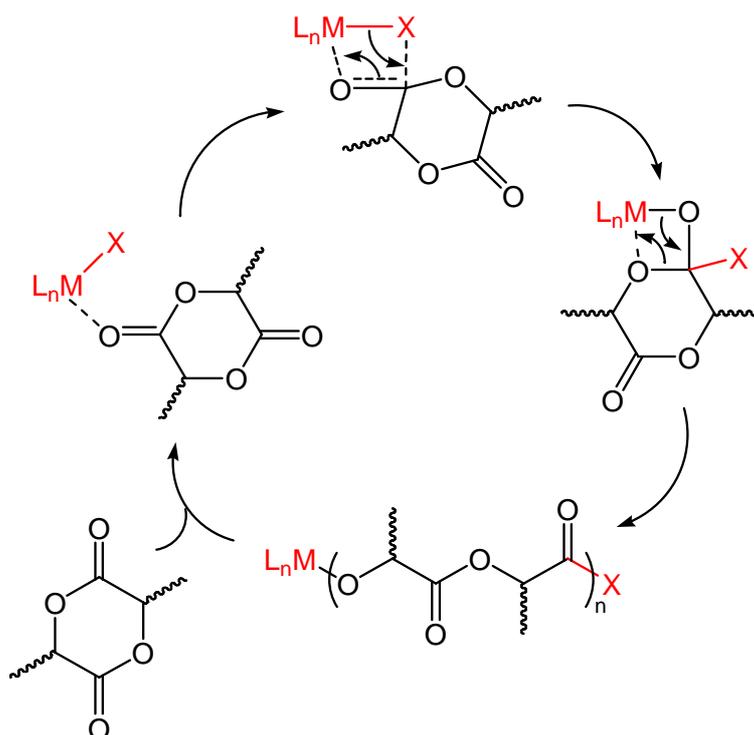


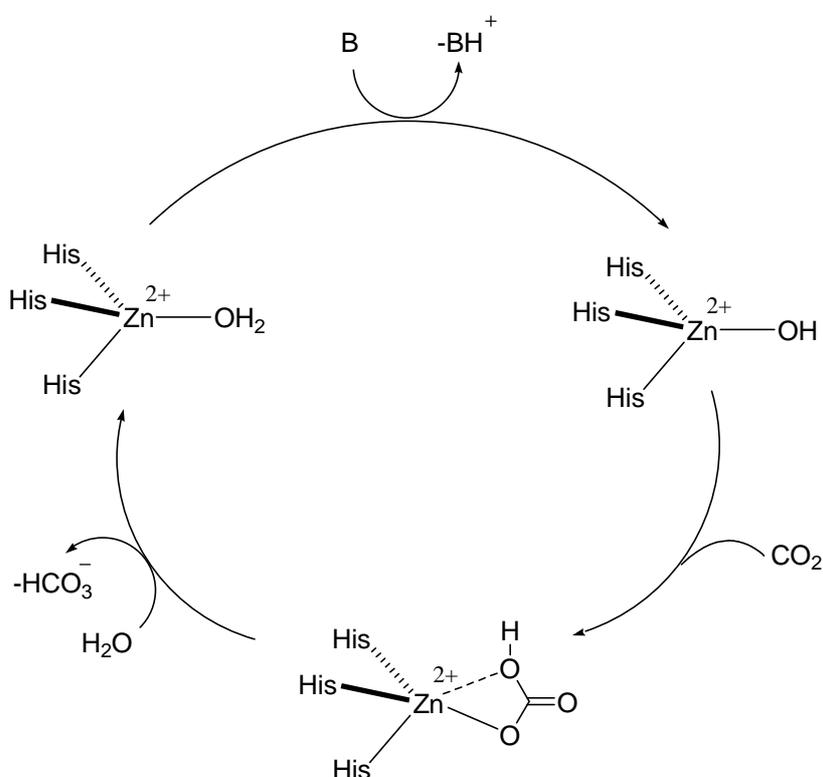
Figura 12. Representação de um complexo heteroescorpionato utilizado em Polimerização por Abertura de Anel de ésteres cíclicos.



Esquema 10. Ciclo catalítico da polimerização por abertura de anel, onde $X = \text{OR}, \text{OSiMe}_3, \text{NR}_2$, e $M = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$.

2.2.2. MODELAGEM ENZIMÁTICA

Muitos esforços em modelar enzimas baseadas em zinco foram centrados na anidrase carbônica, na qual o zinco é ligado a três grupos imidazolil da histidina. A enzima catalisa a interconversão hidrolítica entre o dióxido de carbono e o bicarbonato, por um processo que envolve a desprotonação em pH neutro da molécula de água ligada ao zinco, seguida por um ataque nucleofílico da hidroxila ao substrato dióxido de carbono para produzir um intermediário bicarbonato. Na etapa final do ciclo, a água desloca o íon bicarbonato para regenerar o material de partida (Esquema 11).



Esquema 11. Ciclo catalítico para hidratação de CO₂.

Para a modelagem enzimática os complexos utilizados são monoméricos, nesse caso, complexos do tipo Tp^xZnOH . Dessa maneira, os substituintes dos ligantes Tp devem ser volumosos para impedir a formação de espécies Tp^x_2Zn . Como por exemplo: $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$. Assim, o complexo $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnOH}$ reagiu rapidamente e reversivelmente com CO₂, formando o complexo bicarbonato $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Zn}(\text{OCO}_2\text{H})$ caracterizado por espectroscopia de infravermelho. Este complexo foi lentamente convertido no complexo carbonato $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Zn}]_2(\mu-$

CO₃), no qual o íon carbonato é ligado em ponte a dois centros de zinco de modo simétrico e unidentado. Outra evidência foi a formação do complexo bicarbonato através da reação entre Tp^{tBu,Me}ZnOH e [MeOC(O)]₂O²⁵.

O complexo Tp^{tBu,Me}ZnOH foi protonado por (C₆F₅)₃B(OH₂) para produzir o derivado Tp^{tBu,Me}Zn(OH₂)B(C₆F₅)₃, que foi caracterizado por cristalografia de Raio-X⁴⁵. A protonação é reversível, e o tratamento de [Tp^{tBu,Me}Zn(OH₂)]⁺ com Et₃N regenera o complexo Tp^{tBu,Me}ZnOH. Consistente com a noção de que a hidratação catalítica do CO₂ pela enzima anidrase carbônica necessita a desprotonação de uma molécula de água coordenada, [Tp^{tBu,Me}Zn(OH₂)]⁺ é inerte à CO₂, entretanto Tp^{tBu,Me}ZnOH existe em um rápido equilíbrio com o complexo bicarbonato. A ligação Zn-O (1,937 Å) do complexo Tp^{tBu,Me}Zn(OH₂)B(C₆F₅)₃ é significativamente maior do que a ligação Zn-O (1,85 Å) do complexo Tp^{tBu,Me}ZnOH. O estudo estrutural também indica que o complexo aquo exhibe interações de hidrogênio com o íon [(C₆F₅)₃BOH]⁻, caracterizada por uma separação de 2,480 Å.

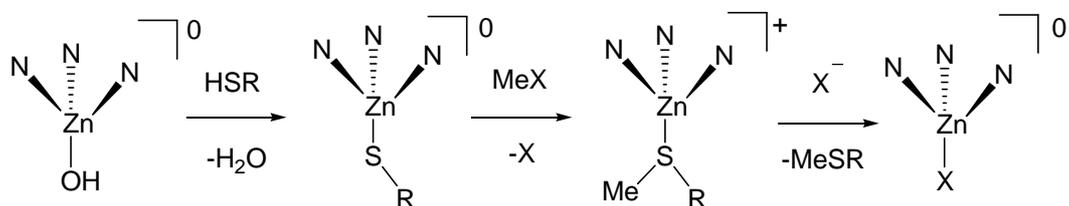
Em contraste à Tp^{tBu,Me}ZnOH, Tp^{iPr²}ZnOH produziu o complexo carbonato, no qual o íon carbonato é ligado de modo bidentado a um centro metálico, e monodentado a outro centro metálico²⁶.

Para correlacionar a atividade da anidrase carbônica substituída com o modo de coordenação do ligante bicarbonato ao centro metálico, foram feitos estudos estruturais dos modos de como os ligantes nitrato e carbonato ligam-se nos complexos Tp^{tBu}M(NO₃) e [Tp^{iPr}M]₂CO₃. O centro metálico demonstrou grande influência; no caso dos complexos com nitrato, quando M = Ni, Cu, os ligantes coordenaram-se de modo simétrico bidentado, com Co, assimétrico bidentado e com Zn, monodentado^{46,36}. No caso dos complexos contendo carbonato, os modos de ligação foram: simétrico bis(bidentado) para Ni e Cu, assimétrico bis(bidentado) para Fe e Co e monodentado/bidentado para Zn.

Outra enzima de zinco que foi mimetizada por complexos contendo ligantes Tp^x, foi a fosfatase alcalina, que catalisa a hidrólise de mono ésteres fosfatados. O tratamento de Tp^{iPr}ZnOH com mono(*p*-nitrofenil)fosfato produziu o complexo dinuclear [Tp^{iPr}Zn]₂[OP(O)(OC₆H₄NO₂)O], a estrutura foi estabelecida por cristalografia de Raio-X. Este foi o primeiro exemplo de um complexo dinuclear em ponte exclusivamente por um ligante fosfato, assemelhando-se à enzima fosfatase alcalina⁴⁷.

Uma série de complexos poli(pirazolil)borato tiol zinco Tp^{Ph,Me}Zn-SR e Tp^{Me₂}Zn-SR foram sintetizados, incluindo dois derivados homocisteína e caracterizados estruturalmente. A reação de Tp^xZn-OH para formar espécies Tp^xZn-SX ocorre rapidamente a pH neutro com

compostos do tipo HSX liberando água. Dessa forma, esses complexos tornam-se modelos interessantes e viáveis para a ativação de tióis por enzimas contendo zinco sob condições fisiológicas. O complexo $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{Zn-S-iC}_4\text{H}_9$ apresentou geometria tetragonal distorcida e o comprimento da ligação Zn-S de 2,22 Å. Enquanto que o $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{Zn-Hcys-ZnTp}^{\text{Ph,Me}}$ formou um complexo dinuclear, no qual a função tiolato age como um ligante mono dentado numa unidade $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{Zn}$, por outro lado, a função amino combina-se com a função carboxilato como um ligante quelato do tipo N,O, formando um anel quelado de 5 membros com o íon zinco da outra unidade $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{Zn}$. Então a geometria é descrita como bipirâmide-trigonal distorcida, com ângulos N-Zn-N de 173° ⁴⁸. A alquilação (Esquema 12) destes com MeI resultam na formação de tio éteres, incluindo derivados de metionina (tioéter de metila).



Esquema 12. Reação de alquilação de um tiol com Tp^xZnOH .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnica de tubos de Schlenk e câmara de luvas (MBraun) sob atmosfera de argônio purificada. Argônio (White Martins Co.) foi desoxigenado e seco através de coluna de BTS (BASF) e ativado com peneira molecular (3 Å) antes de seu uso. A vidraria utilizada foi deixada em estufa a 120°C por 24 h e resfriadas sob vácuo. Et₂O, THF, tolueno, C₆H₆, C₆D₆, hexano e pentano foram destilados na presença de sódio e benzofenona sob argônio antes de seu uso. CH₂Cl₂ foi destilado na presença de P₂O₅ sob argônio antes de seu uso. EtOH foi destilado na presença de magnésio e iodo sob argônio antes de seu uso. BnOH e ⁱPrOH foram destilados na presença de CaH₂ sob argônio antes de seu uso. ZnCl₂ (Aldrich), Zn(CH₂CH₃)₂ (solução na concentração de 1 mol/L em hexano) (Aldrich), Zn(CO₂CH₃)₂.2H₂O (Aldrich), HOOCCH₃ glacial (Nuclear) foram usados como recebidos. Os ligantes Tp^{Ms*} e Tp^{Ms} (Tp^{Ms*} = hidrobis(3-mesitil-pirazol-1-il)₂(5-mesitil-pirazol-1-il) e Tp^{Ms} = hidrottris(3-mesitil-pirazol-1-il)) foram sintetizados a partir de métodos descritos na literatura²³.

3.2. ANÁLISES: RMN ¹H E ¹³C, INFRAVERMELHO, ESI-HRMS, ANÁLISE ELEMENTAR C, H E N.

Espectros de RMN de ¹H e ¹³C{¹H} (ANEXO A) foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz a 25°C, usando benzeno-d₆ e clorofórmio-d. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs. SiMe₄, e foram determinados por referência para os picos de solvente residual. Os espectros de Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Alpha-P. ESI-HRMS dos complexos de Zn(II) foi realizada em um espectrômetro Perkin Elmer Sciex API-I usando uma solução de metanol; o instrumento foi operado a pressão atmosférica em modo íon-positivo (5 kV). A análise elementar para C, H e N foi realizada pelo Laboratório de Microanalítica do Instituto de Química de Rennes (França).

3.3. SÍNTESE DE COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATO

3.3.1. $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1).²³ A uma solução de ZnCl_2 (0,056 g, 0,410 mmol) em 5 mL de THF, adicionou-se uma solução de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (0,295 g, 0,382 mmol) em 10 mL de THF. Logo após a adição do $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ houve a formação de um precipitado branco grumoso (TiCl). Agitou-se a suspensão por 30 min., filtrou-se com celite e evaporou-se o solvente. Restou um pó branco que foi deixado sob vácuo. Dissolveu-se em THF, e houve a formação de cristais incolores. (0,219 g, 86%). RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,85 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$ Hz, CH Pz), 6,84 (6H, s, H aro), 6,12 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$ Hz, CH Pz), 2,24 (9H, s, Me-mesitil), 1,9 (18H, s, Me-mesitil). RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,44 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,05$ Hz, CH Pz), 6,7 (6H, s, H aro), 5,83 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$ Hz, CH Pz), 2,04 (18H, s, Me-mesitil), 2,02 (9H, s, Me-mesitil). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 152,84 (C), 138,03 (C), 137,03 (C), 136,29 (CH Ph), 128,12 (CH Pz), 127,97 (C), 106,3 (CH Pz), 21,16 (CH_3), 20,25 (CH_3).

3.3.2. $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2). A uma solução de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (0,1262 g, 0,163 mmol) em 20 mL de tolueno foi adicionada uma solução de ZnEt_2 (0,25 mL, concentração da solução 1 mol/L em hexano, 0,248 mmol). Logo após a adição do ZnEt_2 houve a formação de um precipitado preto. Agitou-se a suspensão por 24 h à temperatura ambiente, filtrou-se com celite e evaporou-se o solvente. O produto é um sólido branco. Houve a formação de cristais incolores a 20°C através da difusão de pentano na solução em THF do produto. (0,277g, 66%). Anal. Calc.. para $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BN}_6\text{Zn}$ (%) C, 68,94; H, 6,85; N, 12,69; encontrada(%): C, 68,15; H, 6,64; N, 12,27. RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,55 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,05$ Hz, CH Pz), 6,74 (6H, s, H aro), 5,87 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,05$ Hz, CH Pz), 2,05 e 2,04 (27H, 2s, Me-mesitil), 0,26 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 8,06$ Hz, ZnCH_2CH_3), -0,54 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 8,06$ Hz, ZnCH_2CH_3). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 152,67 (C), 137,9 (C), 137,37 (C), 135,76 (CH Ph), 130,08 (C), 128,04 (CH Pz), 105,62 (CH Pz), 21,1 (CH_3), 20,75 (CH_3), 11,3 (ZnCH_2CH_3), -3,0 (ZnCH_2CH_3). ESI-HRMS (m/z): $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{N}_6^{11}\text{BNa}^{64}\text{Zn}$): calc.: 683,29879; encontrada: 683,2981 (1 ppm); $[\text{M} + \text{H}]^+$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_6^{11}\text{B}^{64}\text{Zn}$): calc.: 661,31685; encontrada: 661,3184 (2 ppm); $[\text{M} - \text{Et} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$ ($\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}^{11}\text{B}^{64}\text{Zn}$): calc.: 663,29611; encontrada: 663,2995 (5 ppm).

3.3.3. $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{ZnEt}$ (3). A uma solução de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}*}]$ (0,11 g, 0,142 mmol) em 10 mL de tolueno foi adicionada uma solução de ZnEt_2 (0,22 mL concentração da solução 1 M em hexano, 0,214 mmol). Logo após a adição do ZnEt_2 houve a formação de um precipitado preto. Agitou-se a suspensão por 24 h à temperatura ambiente, filtrou-se com celite e evaporou-se o solvente. Obteve-se um produto em pó de cor branca. (0,065 g, 70%). Anal. Calc. para $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BN}_6\text{Zn}$ (%) C, 68,94; H, 6,85; N, 12,69; encontrada (%): C, 68,56; H, 6,73; N, 12,13. RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,51 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,76$ Hz, CH Pz), 7,37 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$ Hz, CH Pz), 6,92 (2H, s, H aro), 6,81 (2H, s, H aro), 6,77 (2H, s, H aro), 5,83 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,2$ Hz, CH Pz), 5,8 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,91$ Hz, CH Pz), 2,24 (3H, s, Me-mesitil), 2,09 (6H, s, Me-mesitil), 2,05 (6H, s, Me-mesitil), 2,01 (6H, s, Me-mesitil), 1,94 (6H, s, Me-mesitil), 1,01 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 8,14$ Hz, ZnCH_2CH_3), 0,05 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 8,07$ Hz, ZnCH_2CH_3). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 152,65 (C), 146,9 (C), 140 (CH), 138,25 (C), 138 (C), 137,9 (C), 137,8 (C), 137,3 (C), 135,9 (CH), 130,1 (C), 129,9 (C), 128,45 (CH Pz), 128,2 (CH Pz), 105,6 (CH Pz), 105,4 (CH Pz), 21,3 (CH_3), 21,1 (CH_3), 20,6 (CH_3), 20,4 (CH_3), 20,1 (CH_3), 12,8 (ZnCH_2CH_3), -3,8 (ZnCH_2CH_3).

3.3.4. $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}*})_2\text{Zn}$ (4). Uma solução de **3** (50 mg) em benzeno (4 mL) foi deixada a 7°C por um mês, resultando em cristais incolores de **4**, que foram separados da solução e analisados por difração de Raio-X.

3.3.5. $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (5). Procedimento 1: A uma solução de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (0,050 g, 0,0755 mmol) em 10 mL de benzeno, adicionou-se (em excesso) 2 gotas de H_3COOH glacial. Após 20 h de agitação à temperatura ambiente, evaporou-se o solvente e deixou-se o resíduo de cor branca sob vácuo. Dissolveu-se em benzeno, e houve a formação de cristais incolores a 7°C (0,046 g, 86%). **Procedimento 2:** A uma solução de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0535 g, 0,244 mmol) em 10 mL de THF, adicionou-se gota a gota uma solução de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (0,094 g, 0,122 mmol) em 15 mL de THF. Agitou-se à temperatura ambiente por dois dias, evaporou-se o solvente, dissolveu-se em tolueno, filtrou-se com celite, e evaporou-se o solvente. O produto é um pó de cor branca (0,033 g, 50%). Anal. Calc. para $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{BN}_6\text{O}_2\text{Zn}$ (%) C, 65,95; H, 6,26; N, 12,14; encontrada (%): C, 65,77; H, 6,04; N, 12,06. RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,51 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,05$ Hz, CH Pz), 6,76 (6H, s, H aro), 5,85 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,05$ Hz, CH Pz), 2,11 (27 H, s, Me-mesitil), 2,06 (3H, s, CH_3COO). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 180,4 (CH_3CO), 153,4 (C), 137,74 (C), 137,5 (C), 136,2 (CH Ph), 129,5 (C),

128,15 (CH Pz), 106,2 (CH Pz), 21,0 (CH₃), 20,8 (CH₃). IV: 2486 (m, ν (B-H)); 1579 (s, ν (C=O)). ESI-HRMS (m/z): [M + Na]⁺ (C₃₈H₄₃N₆O₂¹¹BNa⁶⁴Zn): calc.: 713,27297; encontrada: 713,2741 (2 ppm).

3.3.6. Tp^{Ms*}ZnOCOPh (6). A uma solução de Tp^{Ms*}ZnEt (0,100 g, 0,151 mmol) em 15 mL de tolueno, adicionou-se gota a gota uma solução de PhCOOH (0,030 g, 0,246 mmol) em 10 mL de tolueno. Após 48 h de agitação à temperatura ambiente, evaporou-se o solvente e lavou-se o produto com etanol seco ou éter etílico. O produto de cor branca foi deixado sob vácuo. (0,097g, 85%). Anal. Calc. para C₃₈H₄₃BN₆O₂Zn (%) C, 65,95; H, 6,26; N, 12,14; encontrada (%): C, 65,81; H, 6,11; N, 11,98. RMN ¹H (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,58 (2H, m, H aro), 7,51 (3H, d, ³J_{H-H} = 2,4 Hz, CH Pz), 7,1 – 7,01 (3H, m, H aro), 6,67 (6H, s, H aro), 5,89 (3H, d, ³J_{H-H} = 2,1 Hz, CH Pz), 2,10 (18H, s, Me-mesitil), 1,93 (9H, s, Me-mesitil). RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 153,4 (C), 137,7 (C), 137,6 (C), 136,2 (CH Ph), 133,3 (C), 130,57 (CH Ph), 130,2 (CH Ph), 129,2 (C), 128,0 (CH Pz), 127,1 (CH Ph), 106,0 (CH Pz), 21,0 (CH₃), 20,8 (CH₃), a ressonância para PhCO não foi identificada no espectro. IV: 2473 (m, ν (B-H)); 1602 (s, ν (C=O)). ESI-HRMS (m/z): [M + Na]⁺ (C₄₃H₄₅N₆O₂¹¹BNa⁶⁴Zn): calc.: 775,28862; encontrada: 775,2901 (2 ppm).

3.3.7. [Tp^{Ms*}ZnOAc]₂ (7). A uma solução de Tp^{Ms*}ZnEt (0,068 g, 0,103 mmol) em 10 mL de benzeno, adicionou-se (em excesso) 2 gotas de H₃COOH glacial. Após 20 h de agitação à temperatura ambiente, evaporou-se o solvente e deixou-se o resíduo de cor branca sob vácuo. Dissolveu-se em benzeno, e houve a formação de cristais incolores a 7°C. (0,064 g, 90%). Anal. Calc. para C₃₈H₄₃BN₆O₂Zn (%) C, 65,95; H, 6,26; N, 12,14; encontrada (%): C, 65,81; H, 6,11; N, 11,98. RMN ¹H (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 7,34 (1H, d, ³J_{H-H} = 2,1 Hz, CH Pz), 7,33 (2H, d, ³J_{H-H} = 2,1 Hz, CH Pz), 6,9 (2H, s, H aro), 6,79 e 6,77 (4H, 2 s, H aro), 5,81 (2H, d, ³J_{H-H} = 2,1 Hz, CH Pz), 5,79 (1H, d, ³J_{H-H} = 1,8 Hz, CH Pz), 2,24 (3H, s, Me-mesitil), [2,12, 2,09, 2,03] (18H, 3s, Me-mesitil), 1,91 (6H, s, Me-mesitil), 1,59 (3H, s, CH₃COO). RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ (ppm) 181,0 (C=O), 153,2 (C), 147,3 (C), 140,55 (CH Ph), 138,35 (C), 137,9 (C), 137,7 (C), 136,45 (CH Ph), 129,6 (C), 129,4 (C), 128,2 (CH Pz), 105,8 (CH Pz), 21,25 (CH₃), 21,1 (CH₃), 20,6 (CH₃), 20,2 (CH₃), 20,0 (CH₃), 19,8 (CH₃). IV: 2503 (m, ν (B-H)); 1572 (s, ν (C=O)).

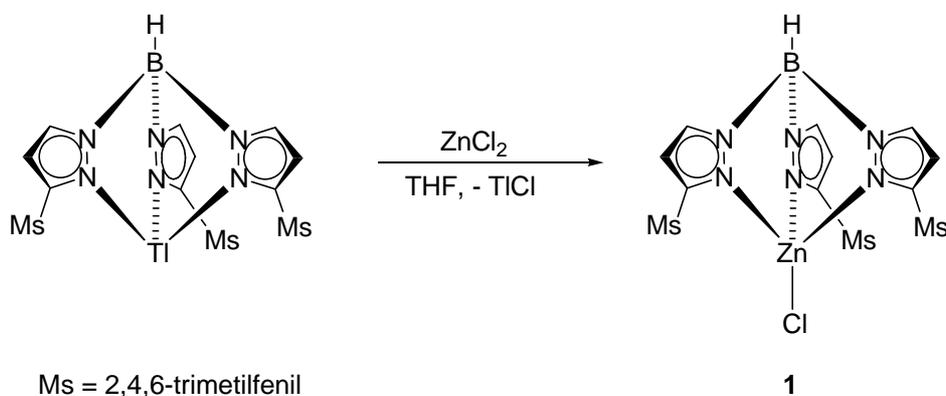
3.4. ESTUDOS CRISTALOGRAFICOS DE RAIOS-X

Os monocristais dos complexos **1**, **2**, **4**, **5** e **7** foram montados sobre uma fibra de vidro usando o método de “oil-drop”. Dados de difração foram coletados a 100 K utilizando um difratômetro APEXII Bruker-AXS com monocromador de grafite Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). As estruturas foram resolvidas pelo método direto utilizando o programa SIR97⁴⁹ e então refinadas com o método de matriz quadrada baseado em F^2 (SHELX-97)⁵⁰ com o auxílio do programa WINGX⁵¹. Todos os átomos não hidrogênicos foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio foram finalmente incluídos em suas posições calculadas. Nos cristais de **4** foram encontradas moléculas de solvente desordenadas, que não foram suficientemente modeladas nos ciclos de refinamento. Estas moléculas foram removidas usando o procedimento SQUEEZE⁵² implementado no empacotamento PLATON⁵³.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo **1**, foi sintetizado com a finalidade de o reagir com NaOSiMe_3 e $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, de maneira que seus produtos fossem utilizados na polimerização por abertura de anel de lactonas e lactídeos, pois é descrito na literatura que complexos do tipo $\text{Tp}^{\text{R}}\text{ZnOSiMe}_3$ e $\text{Tp}^{\text{R}}\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$ são iniciadores da polimerização de ésteres cíclicos^{5b} (onde $\text{R} = ^i\text{Pr}$, *tert*-Bu, Ment). Contudo, não houve reação com NaOSiMe_3 , $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ e $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$; em alguns casos os produtos não foram identificados. Assim, a síntese do complexo **1** somente é descrita, pois foram obtidos cristais e realizados os estudos cristalográficos do mesmo, que até o desenvolvimento deste trabalho não haviam sido publicados na literatura.

A reação de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ com 1,1 eq. de ZnCl_2 em THF à temperatura ambiente resultou na formação do complexo **1**, que foi isolado como sólido branco, estável ao ar, com rendimento de 86% (Esquema 13). O complexo **1** é solúvel em THF, diclorometano e clorofórmio; e, apresenta solubilidade moderada em benzeno e tolueno à temperatura ambiente. A identidade do complexo **1** foi confirmada, através de análise espectroscópica de ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e estudo de difração de Raio-X.



Esquema 13. Reação de síntese de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (**1**).

Os espectros de RMN de ^1H (Figura 13) e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **1** são consistentes com a proposta de simetria da estrutura ser C_{3v} , na qual os três grupos 3-mesitilpirazolil são equivalentes. Assim, o espectro de RMN de ^1H do complexo **1** em CDCl_3 contém um par de dubletos para os hidrogênios na posição 5 e 4 do anel pirazolil (em δ 7,83 e 6,12 ppm, respectivamente), além dos picos característicos para os grupos mesitil. Em adição, o RMN de

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mostra as ressonâncias dos carbonos na posição 5 e 4 do anel pirazolil em δ 152,8 e 106,3 ppm, respectivamente.

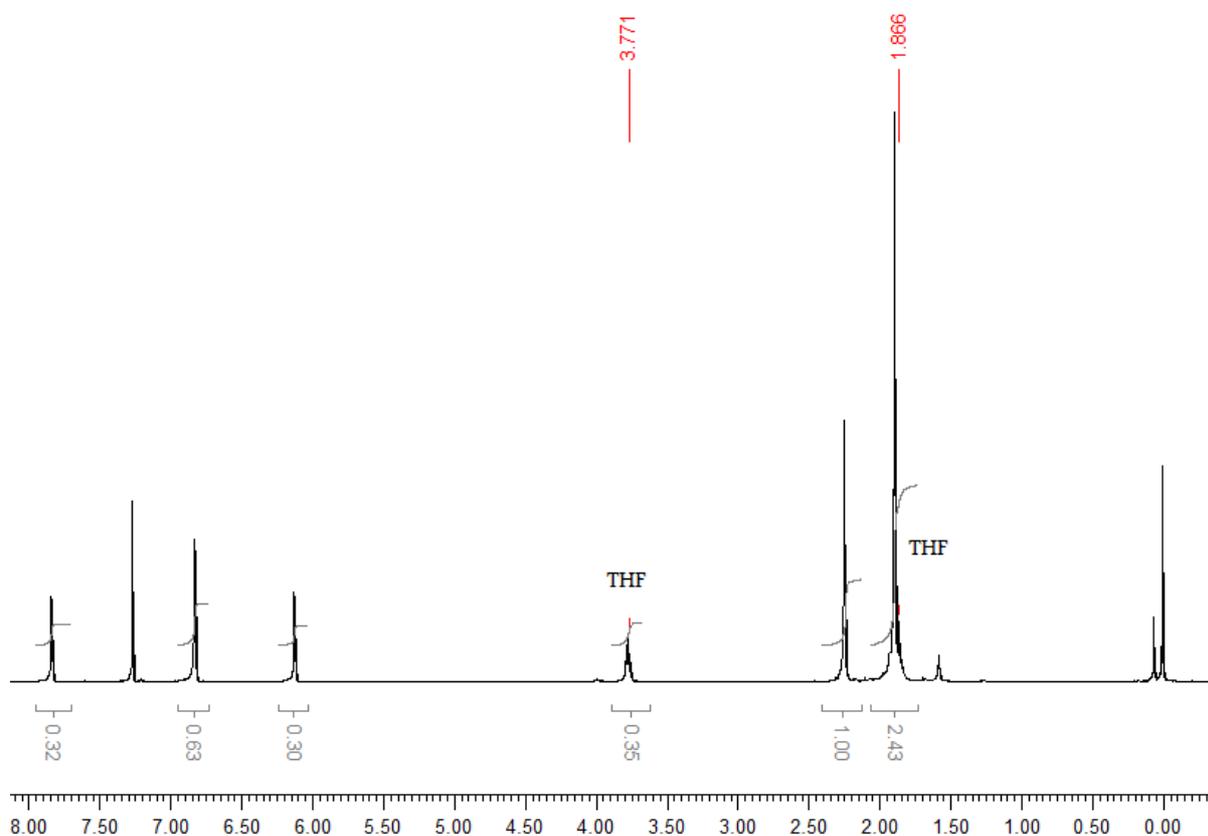


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (**1**) em CDCl_3 . Os picos em 3,77 ppm e 1,9 ppm, aproximadamente, podem ser referentes ao THF utilizado na reação de síntese. Por isso, a integral dos 18 hidrogênios das metilas ligadas às mesitilas em aproximadamente 2,00 resultou em um valor maior, já que um dos picos do solvente encontra-se junto ao singlete do produto.

Os monocristais do complexo **1**, adequados para estudos envolvendo a difração de raios-X, foram obtidos através de uma difusão lenta de hexano em uma solução de THF contendo **1**. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **1** são sumarizados na Tabela 1. A geometria e estrutura molecular estão representadas na Figura 14. Duas moléculas independentes foram encontradas em uma unidade assimétrica para **1**, mas as duas moléculas são similares, então somente as distâncias e os ângulos de ligação para uma delas é listado na Tabela 2.

Tabela 1. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $Tp^{Ms}ZnCl$ (**1**).

	$Tp^{Ms}ZnCl$ (1)
Fórmula empírica	$C_{36}H_{40}BN_6ZnCl$
Fórmula molecular	668,37
Temperatura (K)	120(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P 1
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	9,2178(2)
b (Å)	11,1068(3)
c (Å)	17,6986(4)
α (°)	102,6930(10)
β (°)	97,0360(10)
γ (°)	94,6990(10)
V (Å ³)	1743,27(7)
Z	2
Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,273
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,815
F(000)	700
Tamanho do cristal (mm)	0,32 x 0,12 x 0,05
θ (região para coleta de dados) (°)	3,5 até 27,48
Reflexões coletadas	25565
Precisão na medida	0,986
Dados/Limitações/Parâmetros	7464 / 1 / 579
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0481$, $wR_2 = 0,0741$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,087$, $wR_2 = 0,0841$
GOF	1,041

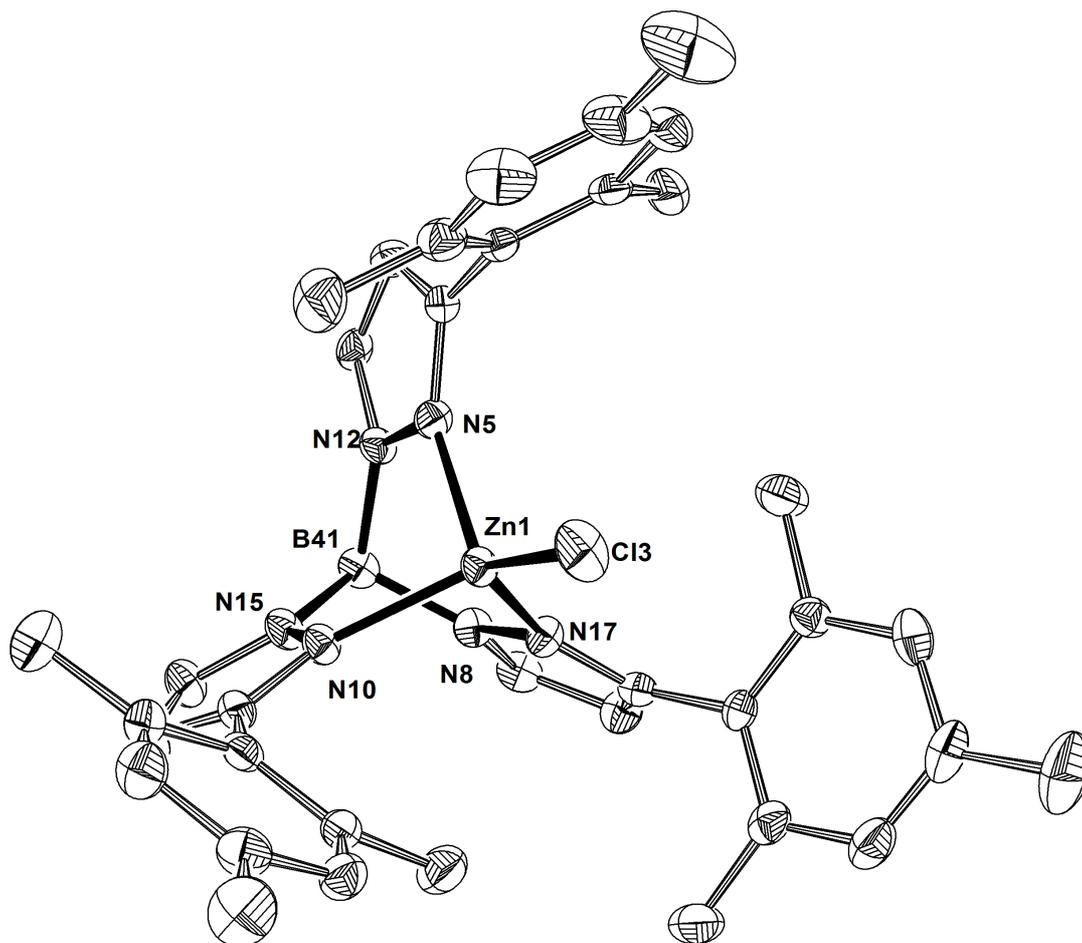


Figura 14. Estrutura molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (**1**). (Elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza). Somente uma das duas moléculas independentes é apresentada.

A estrutura cristalina e molecular de **1** confirma a natureza monomérica do complexo e coordenação κ^3 do ligante Tp^{Ms} frente ao átomo de Zn(II), estando todos os grupos mesitil na posição 3 do anel pirazolil. A geometria em volta do átomo de zinco é melhor descrita como tetragonal distorcida, como evidenciado pelos ângulos de N–Zn–Cl ($121,93\text{--}126,73^\circ$) e de N–Zn–N ($89,74\text{--}93,12^\circ$). Os grupos mesitil do ligante Tp^{Ms} estão longe do átomo de boro criando uma cavidade a qual contém o átomo de cloro. Além disso, o átomo de cloro esta posicionado essencialmente sobre os 3 eixos simétricos do fragmento TpZn definido pelo vetor B - Zn ($\text{B}\cdots\text{Zn}-\text{Cl} = 176,8^\circ$). As distâncias de ligação de Zn–N ($\text{Zn}-\text{N}_{\text{média}} = 2,039 \text{ \AA}$, variando de $2,018(3)\text{--}2,062(3) \text{ \AA}$) e de Zn–Cl ($2,1380(10) \text{ \AA}$) são comparáveis àquelas encontradas em compostos similares de zinco tais como $\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{ZnSC}_4\text{H}_9$ ($\text{Zn}-\text{N}_{\text{média}} = 2,076$

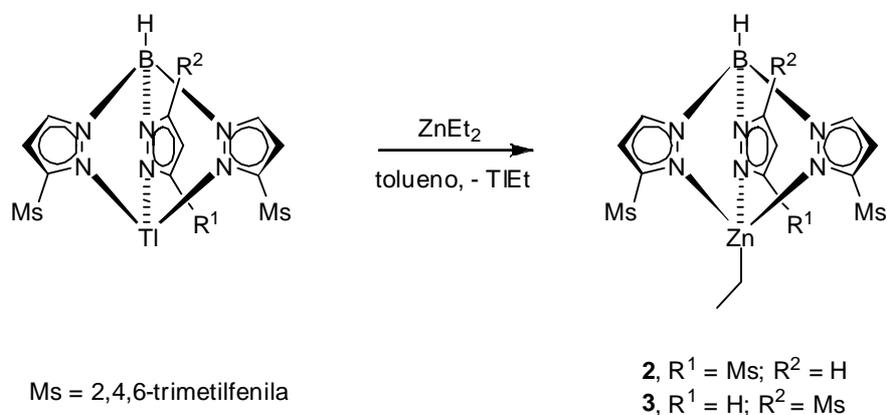
Å)⁵⁴, $\text{Tp}^{a,\text{Me}}\text{ZnI}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,051 \text{ \AA}$)³⁰, e $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{ZnI}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,047 \text{ \AA}$)³⁰, $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnI}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,047 \text{ \AA}$)²³, $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnCl}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,051 \text{ \AA}$, $\text{Zn-Cl} = 2,183 \text{ \AA}$)³⁹, $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{ZnOH}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,052 \text{ \AA}$)²⁵.

Tabela 2. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (**1**):

Zn(1)-N(5)	2,057(3)	Zn(1)-N(17)	2,043(3)
Zn(1)-N(10)	2,021(3)	Zn(1)-Cl(3)	2,1400(10)
N(10)-Zn(1)-N(17)	92,52(13)	N(17)-Zn(1)-Cl(3)	123,45(9)
N(10)-Zn(1)-N(5)	93,64(12)	N(10)-Zn(1)-Cl(3)	127,58(10)
N(17)-Zn(1)-N(5)	90,89(12)	N(5)-Zn(1)-Cl(3)	119,40(10)

Outra estratégia de síntese visando à obtenção de iniciadores para a polimerização por abertura de anel foi sintetizar primeiramente os complexos alquil zinco (**2** e **3**) para posteriormente os reagir com álcoois. Pois, metal alcóxidos são frequentemente iniciadores utilizados na polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos⁵⁵.

Assim, a reação de 1,5 eq. de ZnEt_2 com os $\text{Tp}'\text{Tl}$ ($\text{Tp}' = \text{Tp}^{\text{Ms}}, \text{Tp}^{\text{Ms}^*}$) em tolueno à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (**2**) e $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (**3**) (Esquema 14), os quais foram isolados como sólidos brancos com rendimentos de 66% e 70% respectivamente. A reação é acompanhada pela deposição de Tl metálico, devido à decomposição do composto instável TlEt . A identidade dos complexos **2** e **3** foi estabelecida, através de análise espectroscópica de ressonância magnética nuclear de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, análise elementar e para o complexo **2**, foi feito um estudo de difração de Raio-X



Esquema 14. Reações de síntese dos complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (**2**) e $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (**3**).

O espectro de RMN de ^1H do composto **2** (Figura 15) é consistente com a proposta de simetria da estrutura ser C_3 na qual os três grupos 3-metilpirazolil são equivalentes. Este espectro contém dois dubletos para o anel pirazolil com razão 3:3 e dois singletos para as metilas ligadas à mesitila. Um triplete e um quarteto do grupo etil aparecem em regiões mais blindadas do espectro. No espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ é possível verificar a presença do carbono primário e carbono secundário da etila.

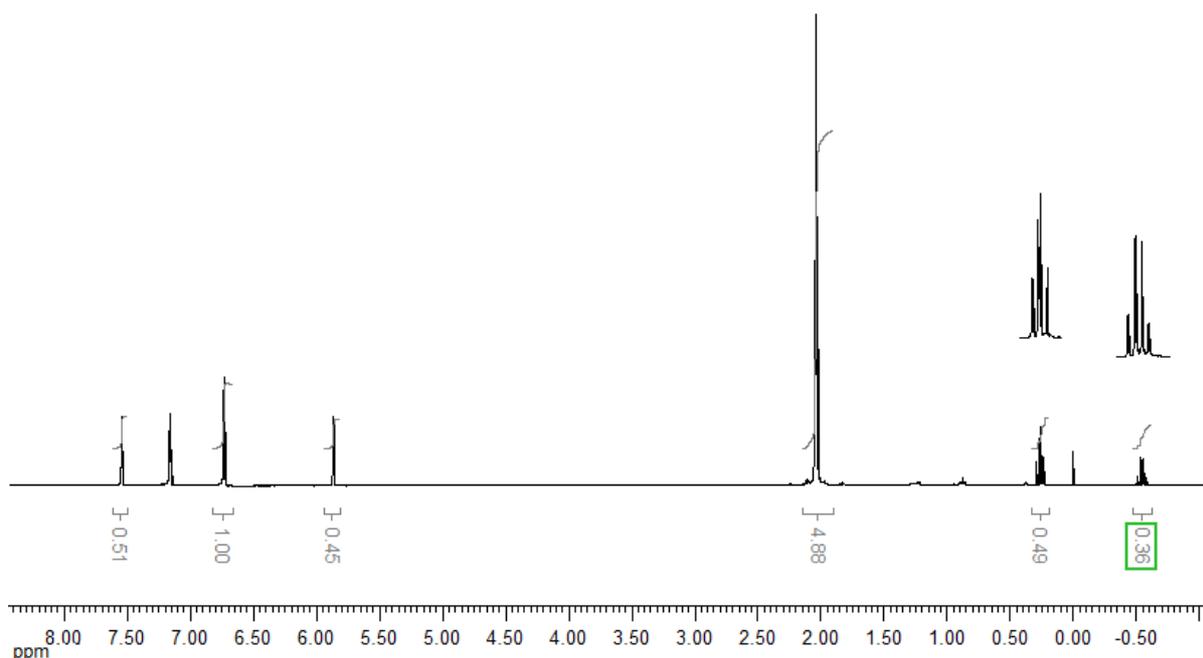


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (**2**) em C_6D_6 .

Monocristais do composto **2** adequados para análise de difração de Raio-X foram obtidos através da difusão de pentano em uma solução saturada de THF a 25°C . Dados do cristal e refinamento da estrutura para **2** são sumarizados na Tabela 3. A geometria e estrutura molecular está representada na Figura 16. Duas moléculas independentes foram encontradas em uma unidade assimétrica para **2**, mas as duas moléculas são similares, então somente as distâncias e os ângulos de ligação para uma delas é listado na Tabela 4.

Tabela 3. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $Tp^{Ms}ZnEt$ (**2**).

	$Tp^{Ms}ZnEt$ (2)
Fórmula empírica	$2(C_{38}H_{45}BN_6Zn)$
Fórmula molecular	1323,96
Temperatura (K)	100 (2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R 3 c
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	23,2152 (7)
b (Å)	23,2152
c (Å)	45,0221(18)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	21013,6(9)
Z	12
Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,255
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,737
F(000)	8400
Tamanho do cristal (mm)	0,44 x 0,38 x 0,13
θ (região para coleta de dados) (°)	3,51 até 27,47
Reflexões coletadas	35737
Precisão na medida	0,997
Dados/Limitações/Parâmetros	7464 / 1 / 579
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0467$, $wR_2 = 0,1102$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,07$, $wR_2 = 0,1218$
GOF	1,014

O complexo **2** é monomérico no estado sólido com coordenação κ^3 do ligante Tp^{Ms} ao Zn(II). A geometria ao redor do átomo de zinco é descrita como tetragonal distorcida como evidenciado pelos ângulos de ligação para N-Zn-C ($122,8(3)$ - $129,7(3)^\circ$) e para N-Zn-N ($87,10(11)$ - $88,51(11)^\circ$). Os comprimentos de ligação para Zn-N ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,098 \text{ \AA}$, variação entre $2,097(3)$ - $2,100(3) \text{ \AA}$) e Zn-C ($1,938(9) \text{ \AA}$) são comparáveis àqueles encontrados em compostos alquil zinco similares contendo grupos estereamente volumosos na posição 3 do anel pirazolil, tais como $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnMe}^9$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,109 \text{ \AA}$, $\text{Zn-C} = 1,971 \text{ \AA}$), e $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{ZnMe}^{21}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,108 \text{ \AA}$, $\text{Zn-C} = 1,950 \text{ \AA}$). Por outro lado, as distâncias de ligação em **2** são mais longas que aquelas encontradas no complexo metil zinco contendo um ligante menos blindado estereamente $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,053 \text{ \AA}$)⁹.

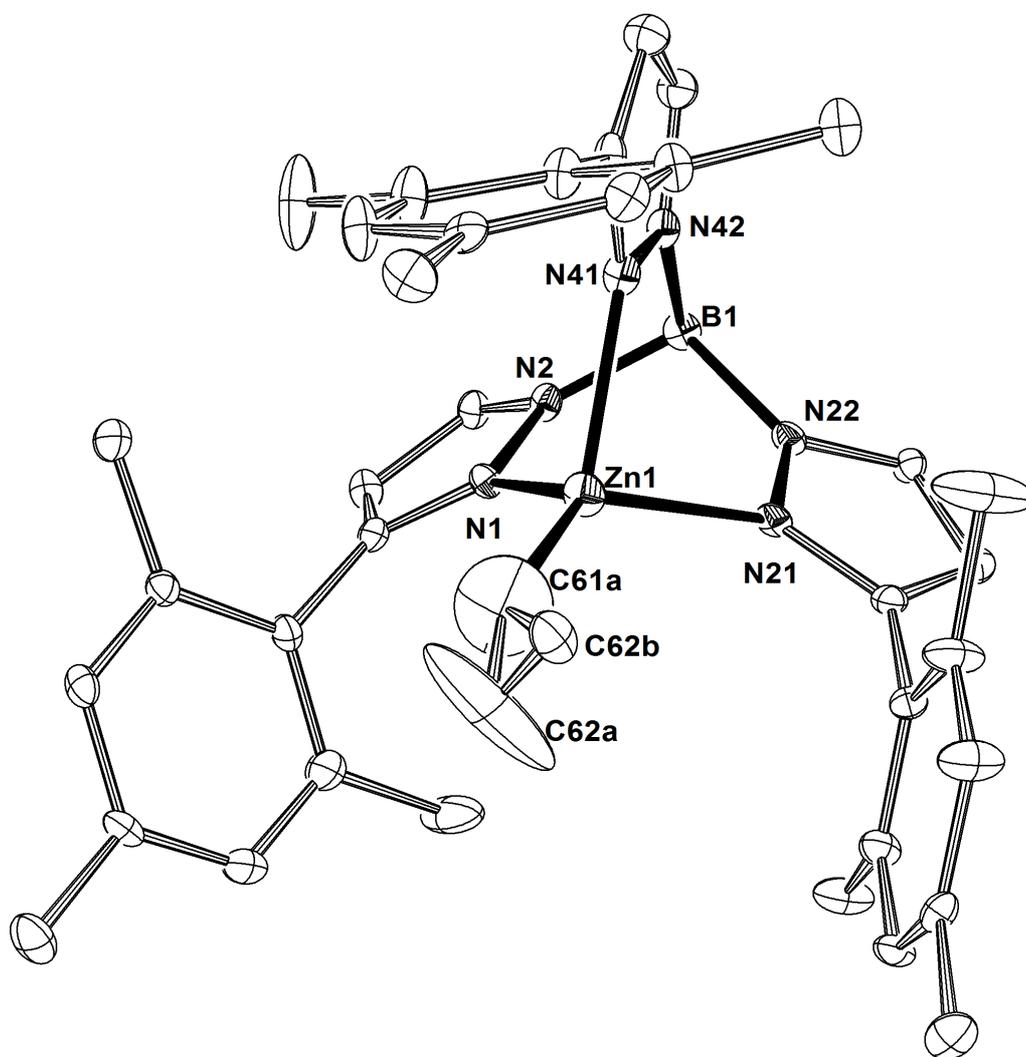


Figura 16. Estrutura Molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (**2**). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza). Somente uma das duas moléculas independentes é apresentada.

Tabela 4. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{-ZnEt}$ (**2**):

Zn(1)-N(1)	2,098(3)	Zn(1)-N(41)	2,097(3)
Zn(1)-N(21)	2,100(3)	Zn(1)-C(61a)	1,938(9)
N(41)-Zn(1)-N(1)	88,51(11)	N(41)-Zn(1)-C(61a)	127,7(3)
N(41)-Zn(1)-N(21)	87,10(11)	N(21)-Zn(1)-C(61a)	129,7(3)
N(1)-Zn(1)-N(21)	87,97(10)	N(1)-Zn(1)-C(61a)	122,8(3)

O espectro de RMN de ^1H do complexo **3** (Figura 17) é consistente com a proposta da simetria ser C_s . Este espectro contém dois pares de dubletos para os anéis pirazolil com razão de 1:2 para o grupo único 5-mesitilpirazolil e para os dois grupos equivalentes 3-mesitilpirazolil. Devido à restrição da rotação da ligação pirazolil-mesitila, as metilas em posição *orto* da mesitila dos dois grupos 3-mesitilpirazolil são separadas em pares “*outer*” e “*inner*” com relação ao plano de simetria que passa através do grupo 5-mesitilpirazolil. Conseqüentemente, o espectro contém cinco singletos referentes às metilas ligadas às mesitilas com razão de 3:6:6:6:6.

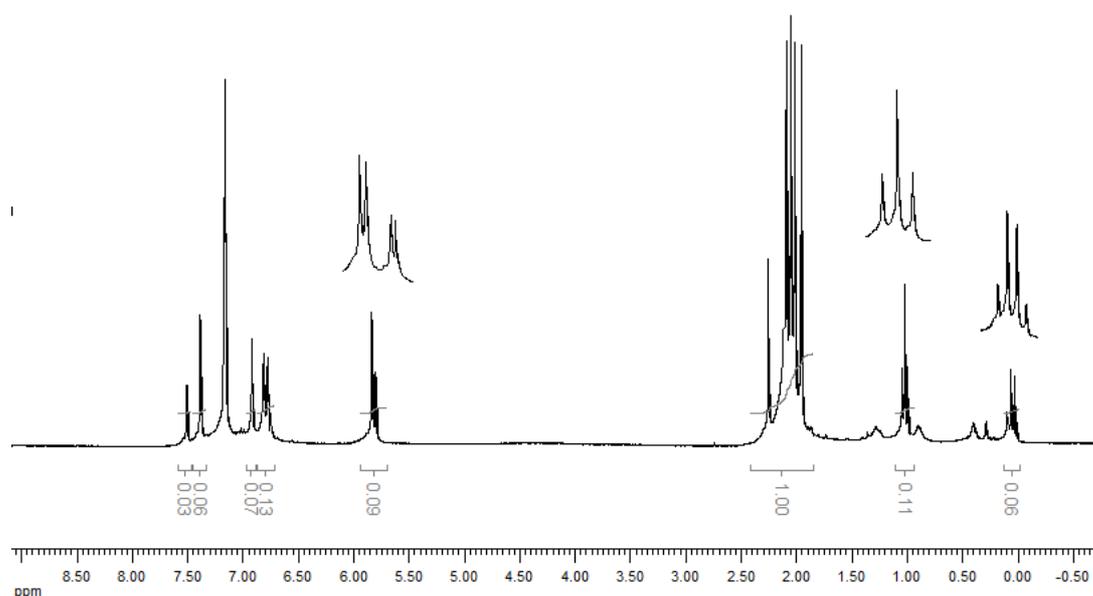
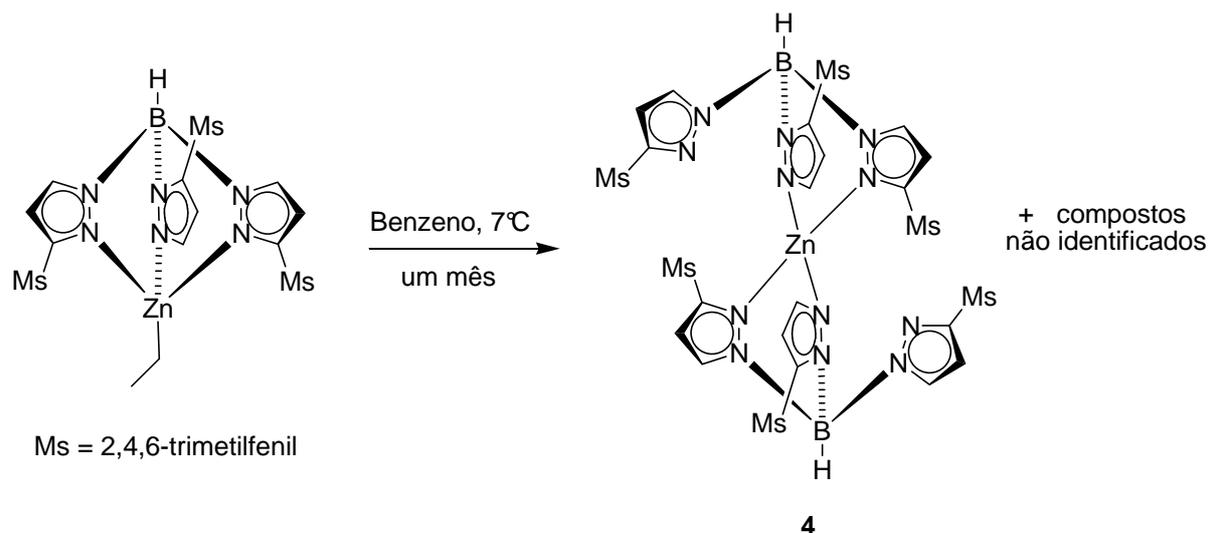


Figura 17 . Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{-ZnEt}$ (**3**) em C_6D_6 .

A recristalização do complexo etil zinco com uma demanda estérea menor $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (**3**) em benzeno a 7°C permitiu a formação de cristais incolores de $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**) (Esquema 15). A formação do complexo homoléptico bis(bidentado) **4** pode ser racionalizada em termos da redistribuição dos ligantes, como previamente observado para $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{ZnMe}$ e para os derivados $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{ZnX}^{56}$, que induz a formação de complexos sanduíche hexacoordenados $(\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2})_2\text{Zn}$ e $(\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Ph}})_2\text{Zn}$, respectivamente.



Esquema 15. Desproporcionamento do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (**3**), com redistribuição dos ligantes e formação do complexo $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**).

Dados do cristal e refinamentos estruturais para **4** são sumarizados na Tabela 5, e distâncias e ângulos de ligação selecionados são listados na Tabela 6. As geometria e estrutura molecular são representadas na Figura 18. Esta estrutura não esperada mostra dois ligantes potencialmente tripodais Tp^{Ms^*} agindo como ligantes bidentados com um anel pirazolil apontando para o metal, mas sem interação ($\text{Zn}\cdots\text{N}(42) = 3,432 \text{ \AA}$). Como resultado, a estrutura molecular de **4** representa uma espécie monomérica tetra-coordenada com uma geometria tetraédrica distorcida, como evidenciado pelos ângulos de ligação de N-Zn-N ($99,48(11)\text{-}129,37(17)^\circ$). E a média das distâncias de ligação Zn-N ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,00 \text{ \AA}$, variação entre $1,987(3)\text{-}2,016(3) \text{ \AA}$) é comparável àquelas encontradas para os compostos relacionados $(\text{Tp}^{\text{Ph}})_2\text{Zn}$ ($\text{Zn-N}_{\text{média}} = 2,01 \text{ \AA}$). Uma inversão do centro metálico está presente.

É interessante ressaltar que a formação de complexos de zinco bis(ligante) hexacoordenados foram relatados para ligantes sem demanda estérea, tais como $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ e Tp relacionados. Por outro lado, tais complexos de zinco bis(ligante) não são conhecidos com

ligantes muito volumosos, tais como Tp^{Ms} e Tp^{tBu} ; esse último força a formação de complexos do tipo tetra coordenados $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnX}$. A formação única de **4**, na qual suporta dois ligantes Tp^{Ms^*} estereamente volumosos coordenados ao centro metálico em um raro modo bidentado, possivelmente, resulta devido à presença de um grupo mesitol na posição 5 do anel pirazolil que libera a restrição estérea ao redor do átomo de zinco.

Tabela 5. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**).

	$(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (4)
Fórmula empírica	$\text{C}_{72}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{Zn}$
Fórmula molecular	1200,47
Temperatura (K)	100 (2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	14,0207(6)
b (Å)	19,7386(10)
c (Å)	27,3480(14)
α (°)	90
β (°)	101
γ (°)	90
V (Å ³)	7413,9(6)
Z	4
Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,076
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,377
F(000)	2544
Tamanho do cristal (mm)	0,26 x 0,24 x 0,07
θ (região para coleta de dados) (°)	3,43 até 27,46
Reflexões coletadas	29253
Precisão na medida	0,995
Dados/Limitações/Parâmetros	8467 / 0 / 402
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0751$, $wR_2 = 0,1874$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0953$, $wR_2 = 0,1945$
GOF	1,107

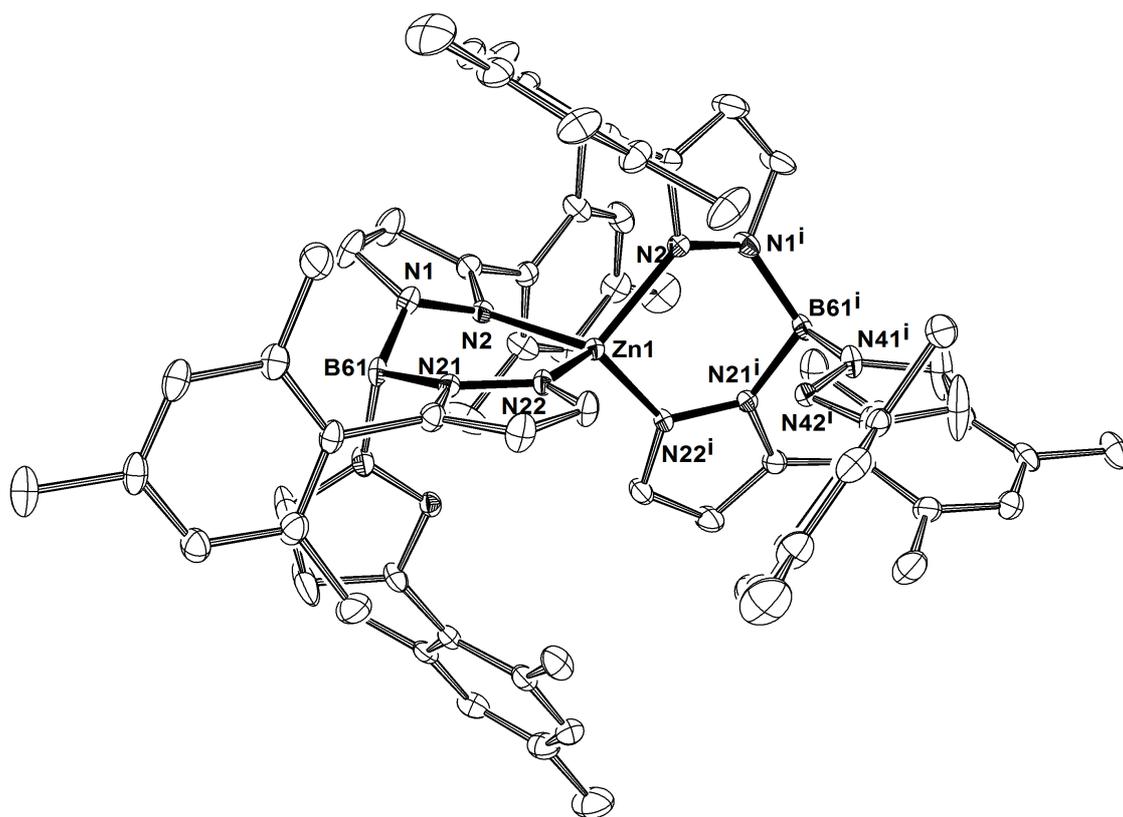


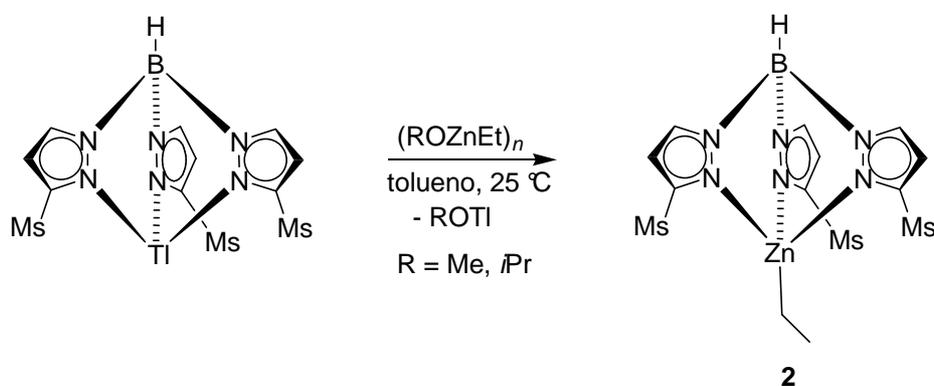
Figura 18. Estrutura Molecular do composto $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).

Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados do composto $(\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**).

Zn(1)-N(22)	1,987(3)	Zn(1)-N(2)	2,016(3)
Zn(1)-N(22) ⁱ	1,987(3)	Zn(1)-N(2) ⁱ	2,016(3)
N(22)-Zn(1)-N(22) ⁱ	129,37(17)	N(22)-Zn(1)-N(2)	99,48(11)
N(22) ⁱ -Zn(1)-N(2)	108,60(12)	N(22)-Zn(1)-N(22) ⁱ	108,60(12)
N(22) ⁱ -Zn(1)-N(2) ⁱ	99,48(11)	N(2)-Zn(1)-N(22) ⁱ	111,09(17)

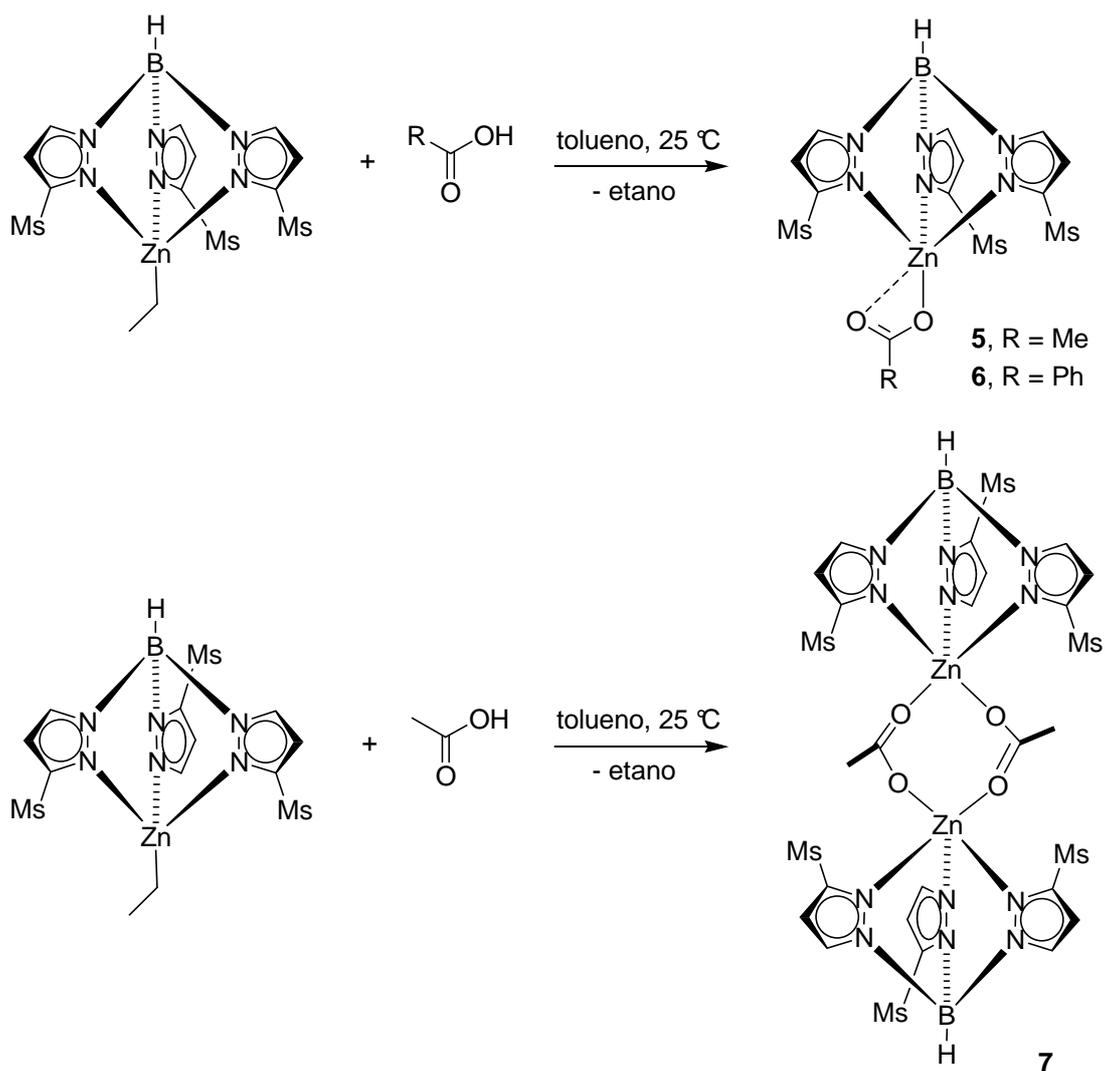
Após a síntese dos complexos **1** e **2**, nós tentamos preparar os metais alcóxidos partindo do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (**2**) e de diferentes tipos de álcoois ROH (R= Me, Et, $i\text{Pr}$ e Bn) sob várias condições reacionais (1 eq. até excesso de álcool, 25°C até 120°C, 2h até 48h). Entretanto, através de avaliação dos espectros de RMN de ^1H , observou-se sempre, somente, o produto **2**.

Considerando os resultados não satisfatórios, decidiu-se pelo uso de um composto de partida de zinco o qual contém a unidade alcóxi ligada ao centro metálico. Desta forma, realizou-se a reação do composto $(\text{RO})\text{ZnEt}$ (R = $i\text{Pr}$, Et), gerado *in situ* pela reação do ZnEt_2 e o respectivo ROH, com 1 eq. de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (Esquema 16).



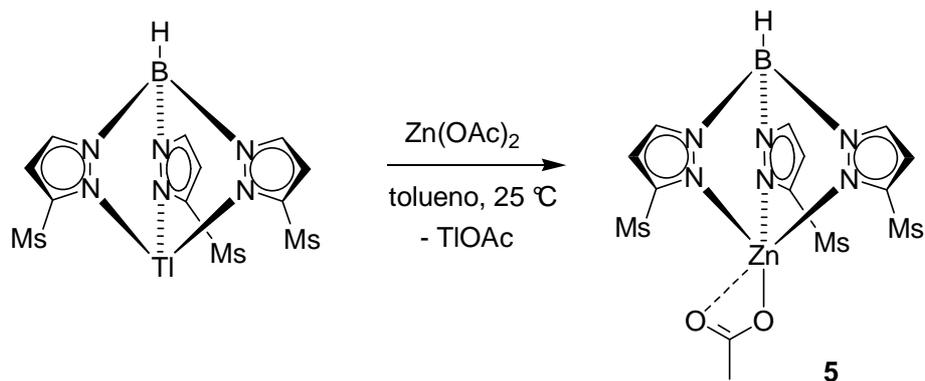
Esquema 16. Reação entre $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ e $(\text{RO})\text{ZnEt}$ (R = $i\text{Pr}$, Et).

A reação procedeu por 48h sendo que houve a formação de um sólido branco (provavelmente, ROTi) e não a esperada deposição de Ti metálico. O espectro RMN ^1H do composto mostrou a formação do composto **2**. Resultados similares tem sido descritos na literatura, onde a reação do $(\text{EtO})\text{ZnEt}$ com o ligante L^3 ($\text{L}^3 = 2,4\text{-Di(terc-butil)-6-}\{ \text{bis}[(3,5\text{-dimetil-pirazol-1-il)aminoetil}] \text{aminometil}\} \text{fenol}$) resultou na formação do composto L^3ZnEt com a liberação de EtOH ⁵⁷. Considerando estas tentativas, observa-se que nas reações envolvendo o complexo **2** e os álcoois, a ligação Zn–C mostrou-se inerte a alcólise^{5b}. Por outro lado, o tratamento dos complexos etil zinco **2-3** com 1,5 eq. de ácido acético ou benzóico em tolueno a temperatura ambiente produziu os derivados carboxilatos de zinco $\text{Tp}'\text{Zn(OCOR)}$ (**5-7**) (Esquema 17), que foram isolados como sólidos brancos em altos rendimentos (tipicamente entre 85-90%).



Esquema 17. Reações de síntese de $\text{Tp}'\text{Zn}(\text{OCOR})$ (**5-7**).

Alternativamente, o complexo **5** pode ser também convenientemente preparado pela reação de 2 eq. do $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$. (Esquema 18). A identidade dos complexos **5-7** foi estabelecida com base na análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e infravermelho, e por estudos de difração de Raio-X para os complexos **5** e **7**.



Esquema 18. Outra rota de síntese para $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (**5**).

Os espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5** e **6** são consistentes com a simetria C_3 , na qual os três grupos 3-mesitilpirazolil são equivalentes. Em todos os casos, os espectros de RMN de ^1H (Figura 19 e 20) contêm dois dubletos em 7,5 e 5,85-5,88 ppm para as ressonâncias dos H na posição 5 e na posição 4 do anel pirazolil, respectivamente. Além dos picos característicos correspondentes aos grupos mesitil e acetato/benzoato. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostra, além dos picos relacionados ao ligante Tp, um o pico em 180,38 ppm, relacionado a carbonila do grupo acetato para o complexo **5**.

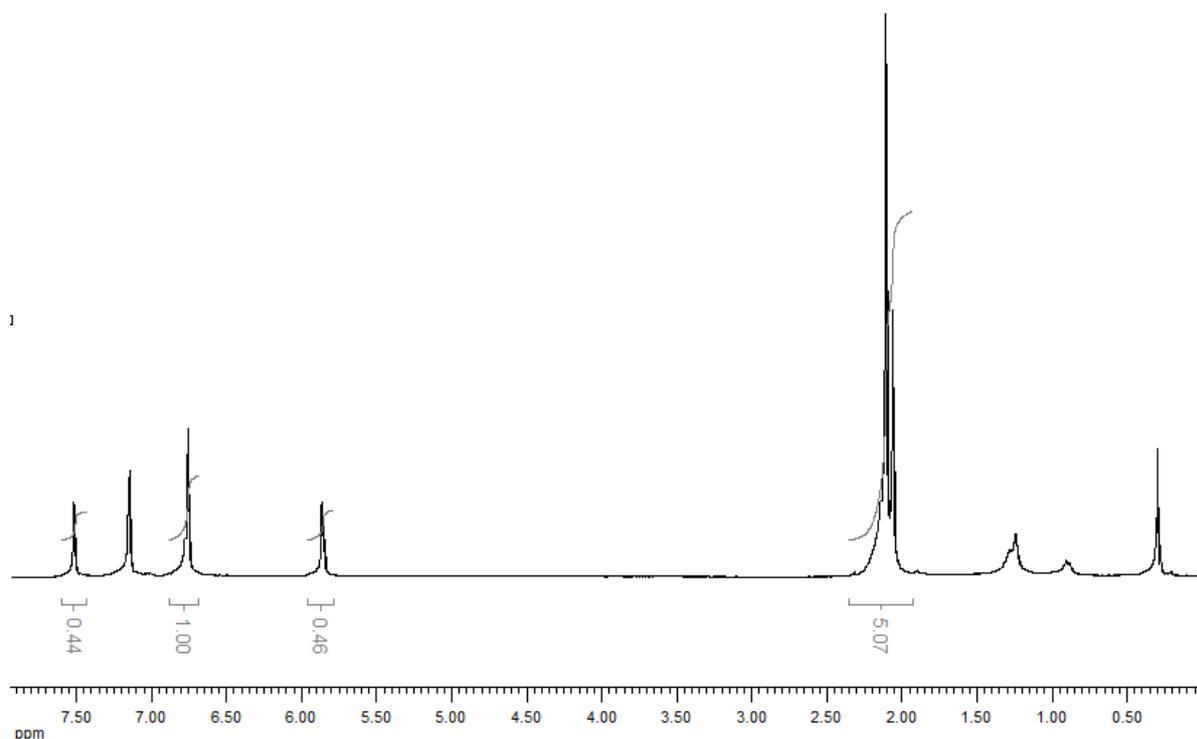


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (**5**) em C_6D_6 .

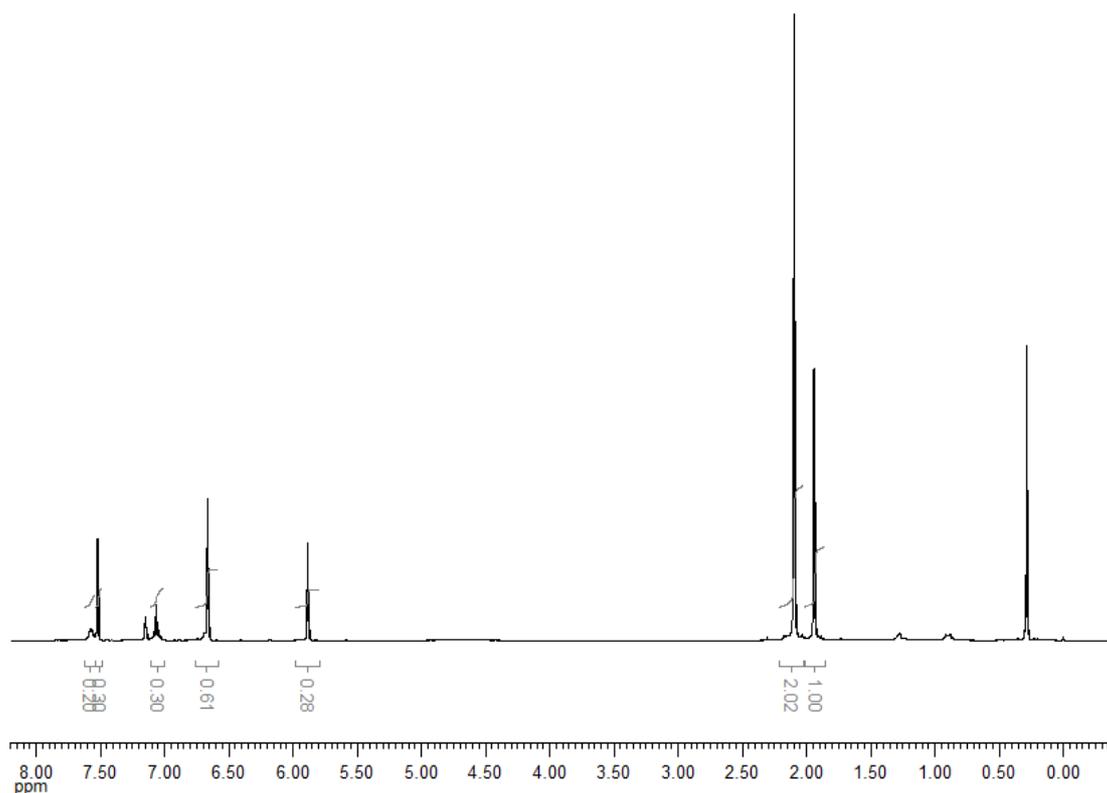


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$ (**6**) em C_6D_6 .

Para os complexos **5** e **6** (Figura 21 e 22) os espectros de infravermelho no estado sólido forneceram os estiramentos para a ligação B-H de 2486 cm^{-1} e 2473 cm^{-1} ; valores típicos em complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnX}^{23}$, e as vibrações assimétricas e simétricas de $\nu(\text{CO}_2)$ para **5** em 1572 e 1354 cm^{-1} , e para **6** em 1602 e 1370 cm^{-1} . Os valores de $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ (**5**, 218 cm^{-1} ; **6**, 232 cm^{-1}) indicam que o ligante carboxilato está ligado de modo κ^1 . Complexos carboxilatos com $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ acima de 200 cm^{-1} apresentam coordenação unidentada⁵⁸. No entanto, como os valores são próximos a 200 cm^{-1} , esses complexos podem ser intermediários entre mono e bidentados.

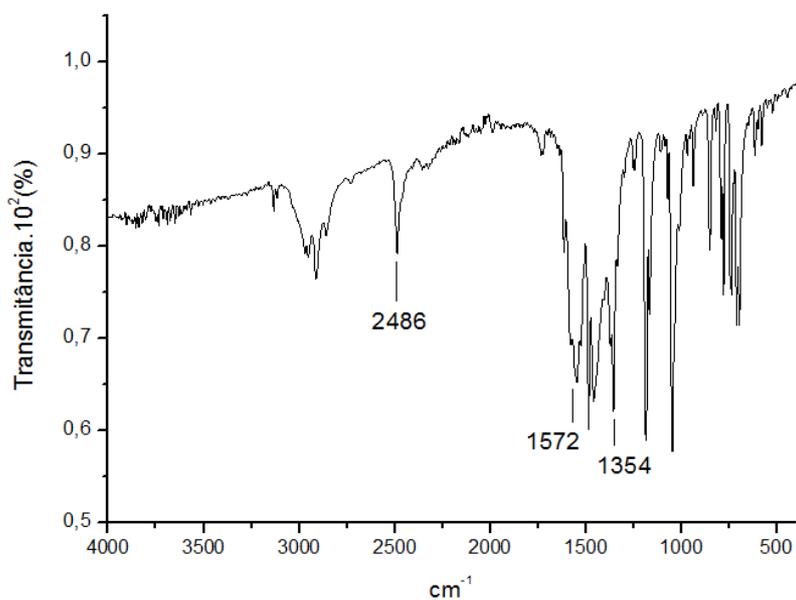


Figura 21. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (**5**).

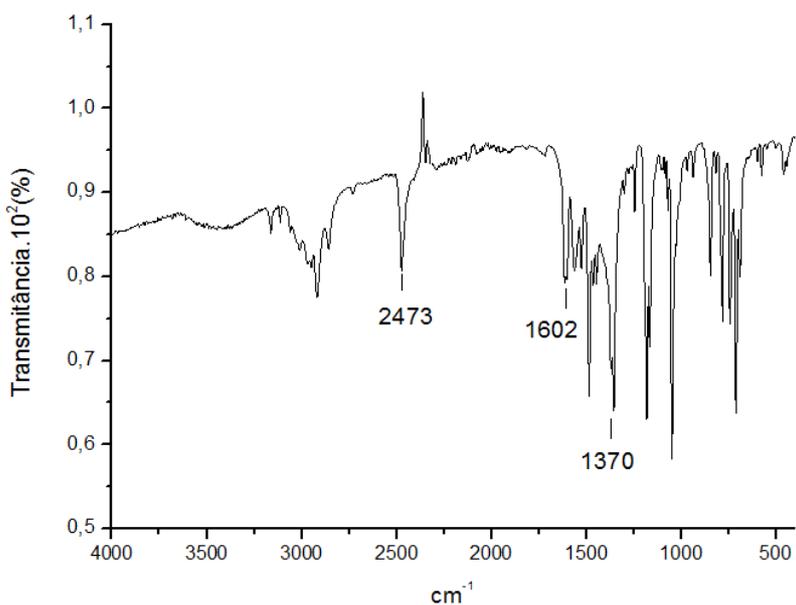


Figura 22. Espectro de Infravermelho do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$ (**6**).

Os monocristais do complexo **5** possíveis para estudos de difração de Raio-X foram obtidos através de uma solução concentrada em benzeno à temperatura de 7°C. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **5** estão sumarizados na Tabela 7. Principais distâncias e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 8. As geometria e

estrutura molecular estão representadas na Figura 23.

A estrutura cristalina de **5** confirma a natureza monomérica do complexo e coordenação κ^3 do ligante Tp^{Ms} . O átomo de zinco encontra-se com o número de coordenação entre 4 e 5: os átomos N(11), N(31), N(51) e O(3) estão fortemente ligados [Zn-O(3) = 1,9465(15) Å], mas a distância Zn-O(1) de 2,3659(16) Å indica uma interação fraca.

A geometria do átomo de Zn(II) é melhor descrita com uma bipirâmide trigonal distorcida (parâmetro geométrico (τ)= 0,64, o τ varia de 0 a 1, no qual o valor igual a 0 significa que a geometria é descrita como uma pirâmide de base quadrada e o valor igual a 1 significa que a geometria é descrita como uma bipirâmide trigonal, e é calculado através da fórmula $\tau = (\beta - \alpha) / 60$, com β sendo o ângulo dos átomos na posição equatorial, e α sendo o maior ângulo entre os átomos que ocupam as posições axiais⁵⁹, com os átomos O(1) e N(51) ocupando as posições axiais, com um ângulo O(1)-Zn-N(51) de 170,19(6)° e os átomos O(3), N(11) e N(31) ocupando as posições equatoriais, com os ângulos de ligação sobre os átomo de Zn entre 96,21(7) e 131,75(7)°. As distâncias de ligação Zn-N e ângulos de ligação estão de acordo com dados encontrados na literatura para complexos similares de zinco contendo o grupo acetato atuando de modo bidentado⁶⁰.

Tabela 7. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $Tp^{Ms}ZnOAc$ (**5**).

	$Tp^{Ms}ZnOAc$ (5)
Fórmula empírica	$C_{38}H_{43}BN_6O_2Zn$
Fórmula molecular	691,96
Temperatura (K)	100(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	11,9383(9)
b (Å)	12,0005(10)
c (Å)	12,9725(11)
α (°)	102,4
β (°)	101,2
γ (°)	97,33
V (Å ³)	1752,3(2)
Z	2
Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,311
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,743
F(000)	728
Tamanho do cristal (mm)	0,45 x 0,40 x 0,08
θ (região para coleta de dados) (°)	3,51 até 27,48
Reflexões coletadas	23933
Precisão na medida	0,992
Dados/Limitações/Parâmetros	7840 / 0 / 443
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0427$, $wR_2 = 0,0825$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0497$, $wR_2 = 0,0857$
GOF	1,076

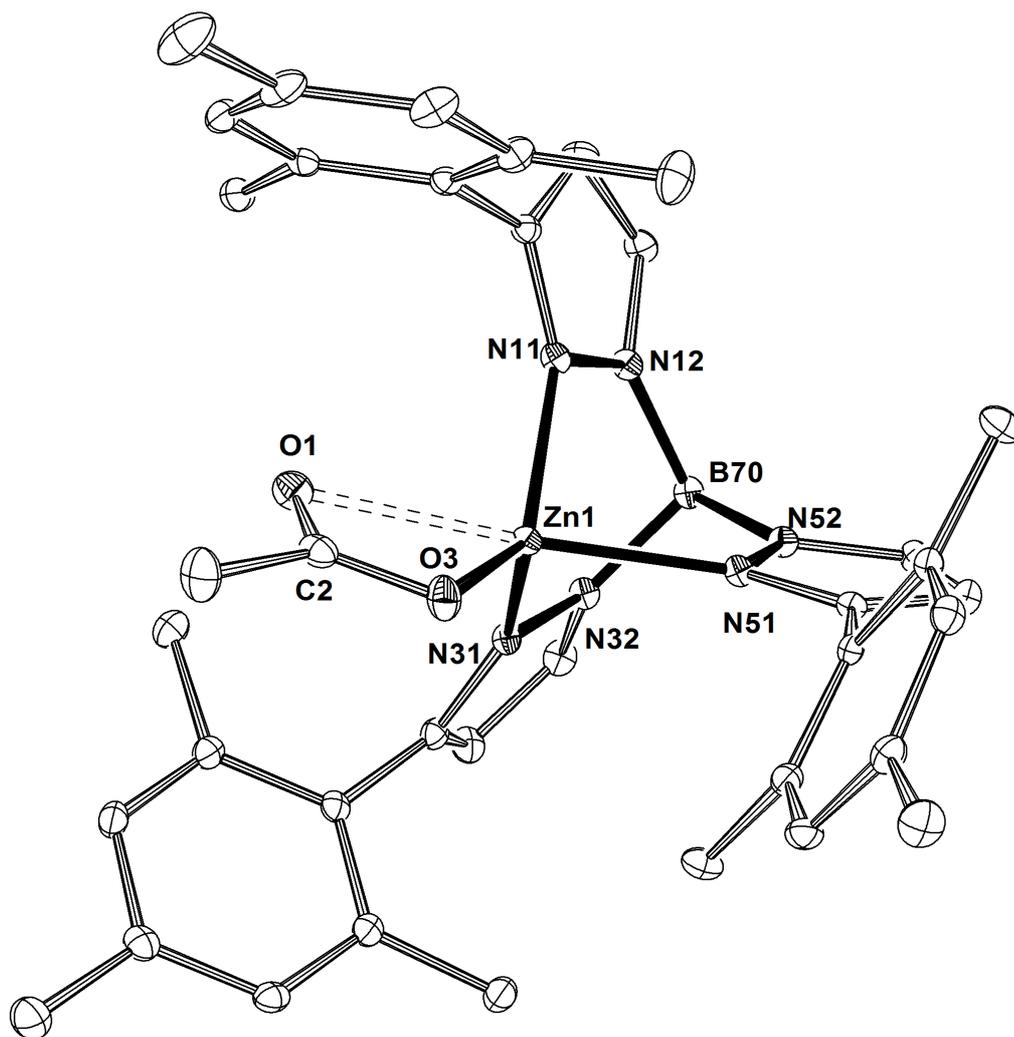


Figura 23. Estrutura Molecular do composto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (**5**). (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).

Dados estruturais de um composto similar $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{ZnOAc}$ ⁹, mostram que o grupo acetato coordena-se ao átomo de Zn de modo monodentado, com uma apreciável diferença entre as distâncias Zn-O, sendo uma delas caracterizada como uma ligação química formal (Zn-O = 1,859 (6) Å) e outra não (Zn-O = 2,95 Å). Esta última distância Zn-O é significativamente maior que a encontrada para o composto **5** (Zn-O(1) de 2,3659(16) Å), sendo este fato atribuído ao efeito estereo dos grupos terc-butil presentes na posição 3 dos anéis pirazolil. Adicionalmente, este efeito estereo proporciona uma maior ângulo de ligação Zn-O-C (122,7 (6)°) com relação à aquele encontrado para **5** (Zn(2)-O(3)-C(2) = 98,46 (13)°).

Tabela 8. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{ZnOAc}$ (**5**):

Zn(1)-O(3)	1,9465(15)	Zn(1)-N(11)	2,0389(17)
Zn(1)-O(1)	2,3659(16)	Zn(1)-N(51)	2,1063(17)
Zn(1)-N(31)	2,0376(16)	O(1)-C(2)	1,240(3)
O(1)-C(3)	1,283(3)		
O(3)-Zn(1)-N(31)	124,99(7)	O(3)-Zn(1)-N(51)	113,02(6)
O(3)-Zn(1)-N(11)	131,75(7)	N(31)-Zn(1)-N(51)	89,79(6)
N(31)-Zn(1)-N(11)	96,21(7)	N(11)-Zn(1)-N(51)	88,33(7)
O(3)-Zn(1)-O(1)	60,24(6)	N(11)-Zn(1)-O(1)	91,73(6)
N(31)-Zn(1)-O(1)	99,95(6)	N(51)-Zn(1)-O(1)	170,19(6)
O(3)-Zn(1)-C(2)	30,73(7)	N(31)-Zn(1)-C(2)	115,11(7)
N(11)-Zn(1)-C(2)	113,44(7)	N(51)-Zn(1)-C(2)	143,36(7)
O(1)-Zn(1)-C(2)	29,51(6)		

O espectro de RMN de ^1H (Figura 24) para o complexo **7** mostra dois pares de dubletos com razão 1:2, referentes aos hidrogênios do anel pirazolil, também, o espectro contém cinco ressonâncias referentes aos hidrogênios das metilas ligadas às mesitilas, e uma ressonância para os hidrogênios de CH_3COO^- em δ 1,59 ppm. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostra um pico em 181 ppm, referente a CH_3COO^- .

Para o complexo **7**, no espectro de infravermelho (Figura 25) os estiramentos foram de 2503 cm^{-1} para a ligação B-H, típico em complexos $\text{Tp}^{\text{Ms*}}\text{ZnX}^{23}$ e para as vibrações assimétrica e simétrica de $\nu(\text{CO}_2)$ 1572 e 1418 cm^{-1} , resultando num $\Delta\nu(\text{CO}_2) = 154\text{ cm}^{-1}$, sugerindo que o grupo acetato está em ponte, estando de modo bidentado⁶¹.

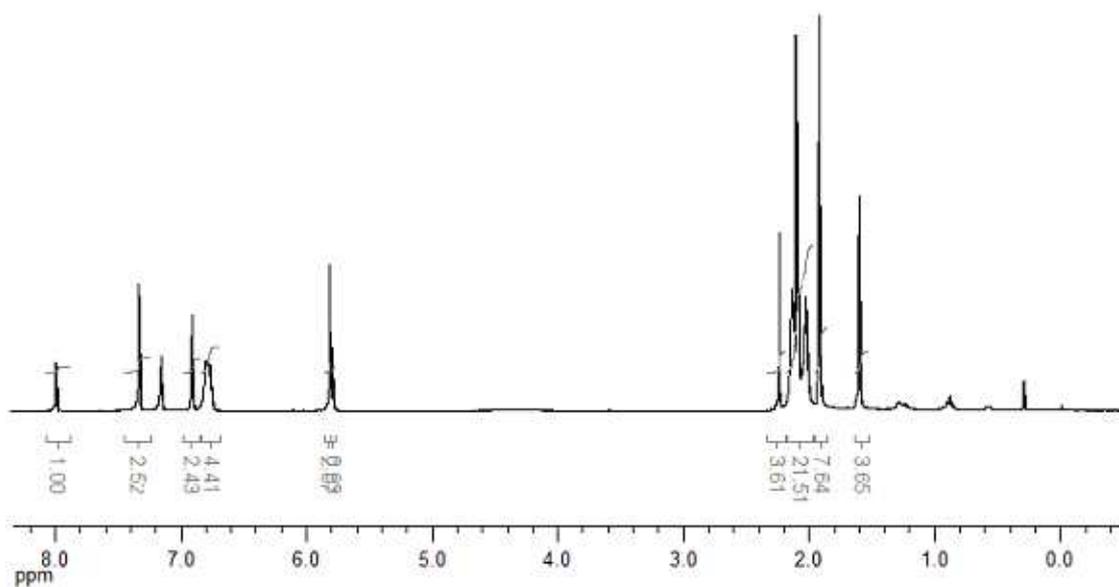


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (**7**) em C_6D_6 .

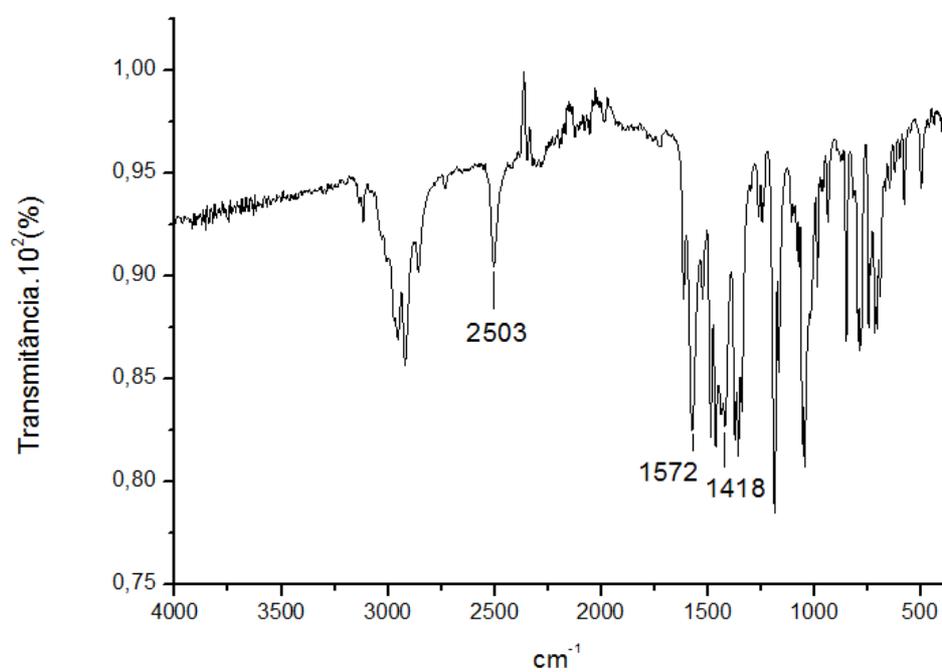


Figura 25. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (**7**).

Os monocristais, do complexo **7**, possíveis para estudos de difração de Raios-X, foram obtidos através de uma solução concentrada em benzeno à temperatura de 7°C. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **7** estão sumarizados na Tabela 9. Principais distâncias e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 10. As geometria e estrutura molecular estão representadas na Figura 26.

Tabela 9. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo $[Tp^{Ms*}ZnOAc]_2$ (**7**).

	$[Tp^{Ms*}ZnOAc]_2$ (7)
Fórmula empírica	$C_{76}H_{86}B_2N_{12}O_4Zn_2$
Fórmula molecular	1383,93
Temperatura (K)	100 (2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	12,6845(6)
b (Å)	12,9234(6)
c (Å)	13,1282(5)
α (°)	85,253(2)
β (°)	63,116(2)
γ (°)	65,733(2)
V (Å ³)	1735,75(13)
Z	1
Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,324
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,750
F(000)	728
Tamanho do cristal (mm)	0,45 x 0,40 x 0,08
θ (região para coleta de dados) (°)	3,51 até 27,48
Reflexões coletadas	23663
Precisão na medida	0,981
Dados/Limitações/Parâmetros	7802 / 0 / 443
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0423$, $wR_2 = 0,084$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0586$, $wR_2 = 0,0894$
GOF	1,035

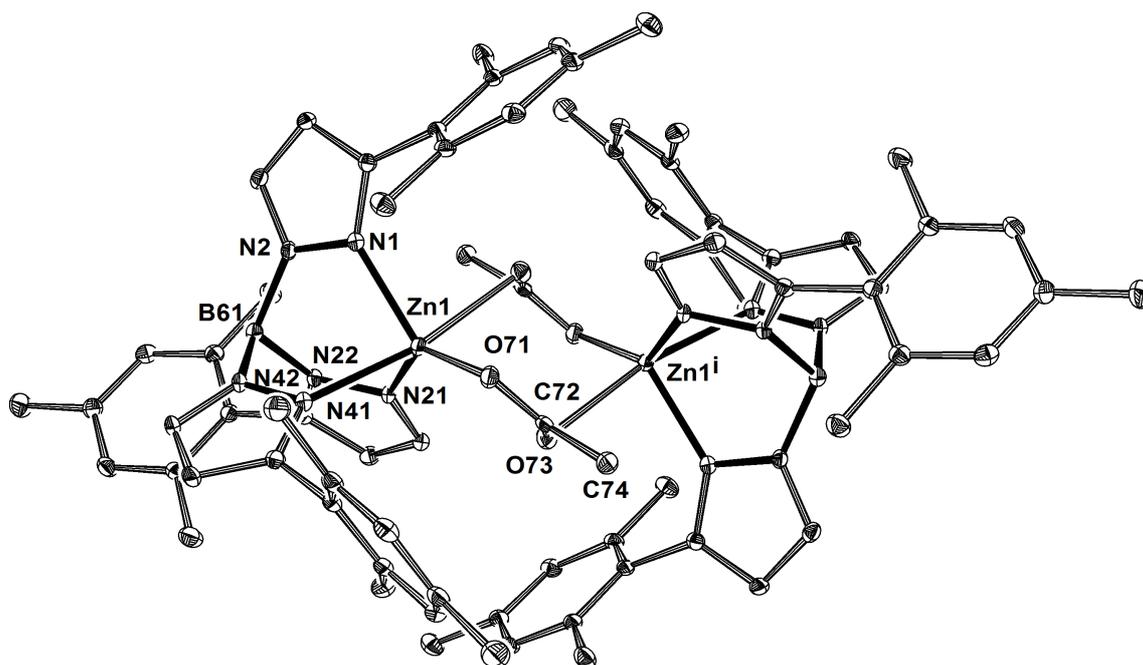


Figura 26. Estrutura Molecular do composto $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (**7**) (Elipsóides térmicas são representadas em 30% de nível de probabilidade; os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza).

Tabela 10. Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados do composto $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (**7**):

Zn(1)-O(71)	1,9357(15)	Zn(1)-N(21)	2,0243(17)
Zn(1)-N(1)	2,0405(17)	Zn(1)-N(41)	2,2049(17)
Zn(1)-O(73)	2,4179(16)		
O(71)-Zn(1)-N(21)	135,95(6)	O(71)-Zn(1)-N(1)	126,16(7)
N(21)-Zn(1)-N(1)	97,83(7)	O(71)-Zn(1)-N(41)	98,01(6)
N(21)-Zn(1)-N(41)	85,04(7)	N(1)-Zn(1)-N(41)	87,16(7)
O(71)-Zn(1)-O(73)	94,31(6)	N(21)-Zn(1)-O(73)	88,58(6)
N(1)-Zn(1)-O(73)	82,70(6)	N(41)-Zn(1)-O(73)	167,18(6)

O complexo **7** existe como um dímero em ponte *anti-sin* pelo grupo acetato no estado sólido, com uma distância sem ligação entre $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de 4,083 Å. Os dois ligantes acetato

ligados em ponte formam um metalacido de oito membros com dois centros metálicos. Este modo de ligação *anti-sin* dos grupos acetatos, com uma média das distâncias de ligação de 2,177(2) Å e ângulo de ligação de O–Zn–O de 94,31(6)°, induz a conformação de cadeira deste metalacido de oito membros, que minimiza a interação estérica entre os dois $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{-Zn}$. O modo de coordenação em ponte do ligante acetato em **7**, pode ser comparado a coordenação pseudo- η^2 na espécie monomérica $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}$ (**5**), que é, evidentemente, uma consequência do ambiente estereamente mais aberto do ligante Tp^{Ms^*} . A geometria ao redor do átomo de zinco é melhor descrita como uma bipirâmide trigonal distorcida ($\tau = 0,52$) com O(73) e N(41) ocupando as posições axiais, com ângulo de 167,18(6)° no átomo de Zn(II). E com O(71), N(1) e N(21) ocupando as posições equatoriais, com os ângulos no átomo de Zn(II) variando entre 97,83(7) e 135,95(6)°.

5. CONCLUSÃO

Em conclusão, foram preparados uma variedade de novos complexos de zinco(II) contendo ligantes volumosos mono aniônicos hidridotris(pirazolil)borato 3,3,3-substituídos pelo grupo mesitil (Tp^{Ms}) e 3,3,5-substituídos pelo grupo mesitil (Tp^{Ms^*}). Os complexos cloro, etil e carboxilatos podem ser preparados através de metátese e/ou acidólise. Estas reações procedem seletivamente, e os compostos obtidos são estáveis. Foi observado, que somente ocorre reação de redistribuição em um caso, produzindo um complexo homoléptico bis(ligante) (**4**). Por outro lado, a síntese de complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Zn}$ -alcóxi, desejáveis para polimerização por abertura de anel de lactídeos e lactonas, mostrou-se cineticamente inerte à ligação Zn-Et.

As estruturas no estado sólido fornecem informações interessantes sobre a influência dos ligantes Tp^{Ms} VS Tp^{Ms^*} nos complexos de zinco(II). Particularmente, é notável, a troca da estrutura monomérica para dimérica em ponte quando se troca o ligante Tp^{Ms} , volumoso, para o ligante Tp^{Ms^*} , mais aberto estereamente, nos complexos acetato **5** e **7**. Em adição, a estrutura no estado sólido do complexo $(\text{Tp}^{\text{Ms}^*})_2\text{Zn}$ (**4**), nos fornece, que os ligantes Tp^{Ms^*} representam um modo de coordenação bidentado muito raro.

6. REFERÊNCIAS:

- 1 Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.
- 2 Calabrese, J.C.; Trofimenko, S.; Thompson, J.S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1122.
- 3 Trofimenko, S.. Scorpionates—Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry, Imperial College Press, 1999.
- 4 Trofimenko, S.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- 5 (a) Bergquist, C.; Storrie, H.; Koutcher, L.; Bridgewater, B.M.; Friesner, R.A.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12651.
(b) Chisholm, M.H.; Eilerts, N.W.; Huffman, J.C.; Iyer, S.S.; Pacold, V.; Phomphrai, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845.
(c) Han, R.; Parkin, G.; *Organometallics* **1991**, *10*, 1010.
(d) Han, R.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 748.
(e) Olmo, C.P.; Bohmerle, K.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1510.
(f) Calvo, J.A.M.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4079.
(g) Ibrahim, M.M.; Olmo, C.P.; Tekeste, T.; Seebacher, J.; He, G.; Calvo, J.A.M.; Bohmerle, K.; Steinfeld, G.; Brombacher, H.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7493.
- 6 Vahrenkamp, H.; *Dalton Trans.* **2007**, 4751
- 7 Curtis, M.D.; Shiu, K.-B.; Butler, W.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550.
- 8 Nakata, K.; Kawabata, S.; Ichikawa, K.; *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 1092.
- 9 Looney, A.; Han, R.; Gorrell, I.B.; Cornebise, M.; Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 274.
- 10 Looney, A.; Parkin, G.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1234.
- 11 Brand, U.; Rombach, M.; Vahrenkamp, H.; *Chem. Commun.* **1998**, 2717.
- 12 Gorrell, I.B.; Looney, A.; Parkin, G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 220.
- 13 Trofimenko, S.; Calabrese, J.C.; Thompson, J.S.; *Inorg. Chem.* **1987**, 1508.
- 14 Kisko, J.L.; Fillebeen, T.; Hascall, T.; Parkin, G.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 22.
- 15 Trofimenko, S.; Calabrese, J.C.; Thompson, J.S.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507.
- 16 Alsfasser, R.; Powell, A.K.; Vahrenkamp, H.; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 939.
- ¹⁷ Kremer-Aach, A.; Kläui, W.; Bell, R.; Strerath, A.; Wunderlich, H.; Mootz, D., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1552.

-
- ¹⁸ Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W.; Londridge, M. E.; Khandelwal, B.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 318.
- ¹⁹ Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W.; Khandelwal, B.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2389.
- 20 Trofimenko, S.; Calabrese, J.C.; Kochi, J.K.; Wolowiec, S.; Hulsbergen, F.B.; Reedijk, J.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3943.
- 21 Alsfasser, R.; Powell, A.K.; Trofimenko, S.; Vahrenkamp, H.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 685.
- 22 Rheingold, A.L.; Liable-Sands, M.L.; Golen, J.A.; Yap, G.P.A.; Trofimenko, S.; *Dalton Trans.* **2004**, 598.
- 23 Rheingold, A.L.; White, C.B.; Trofimenko, S.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471.
- 24 Parkin, G.; *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291.
- 25 Alsfasser, R.; Trofimenko, S.; Looney, A.; Parkin, G.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4098.
- 26 Looney, A.; Han, R.; McNeill, K.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4690.
- 27 Ruf, M.; Weis, K.; Vahrenkamp, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 135.
- 28 Ruf, M.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6571.
- 29 Bräuer, M.; Anders, E.; Sinnecker, S.; Koch, W.; Rombach, M.; Brombacher, H.; Vahrenkamp, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 647
- 30 Rheingold, A.L.; Ostrander, R.L.; Haggerty, B.S.; Trofimenko, S.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3666.
- 31 Hammes, B.S.; Carrano, M.W.; Carrano, C.J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1448.
- 32 Hammes, B.S.; Luo, X.; Carrano, M.W.; Carrano, C.J.; *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *341*, 33.
- 33 Maldonado, J.A.C.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4079.
- 34 Ibrahim, M.M.; Perez Olmo, C.; Tekeste, T.; Seebacher, J.; He, G.; Maldonado, J.A.C.; Böhmerle, K.; Steinfeld, G.; Brombacher, H.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7493.
- 35 Olmo, C.P.; Böhmerle, K.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1510.
- 36 Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496
- 37 Matsunaga, Y.; Fujisawa, K.; Ibi, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K-I; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 325.
- 38 LeCloux, D.D.; Keyes, M.C.; Osawa, M.; Reynolds, V.; Tolman, W.B.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6361.
- 39 Yoon, K.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8414.
- 40 Jin, W.; Dias, H.V.R.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5034.

-
- 41 (a) Chisholm, M.H.; Gallucci, J.C.; Yamam, G.; *Chem. Commun.* **2006**, 1872. (b) Chisholm, M.H.; Gallucci, J.C.; Yamam, G.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8676.
- 42 Chisholm, M.H.; Gallucci, J.C.; Yamam, G.; *Dalton Trans.* **2009**, 368.
- 43 Chisholm, M.H.; Gallucci, J.C.; Phomphrai, K.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.
- ⁴⁴ Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fajardo, M.; Fernandez-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A.; Broomfield, L.; López-Solera, I. M.; Rodríguez A. M.; *Organometallics* **2008**, *27*, 1310.
- 45 Bergquist, C.; Fillebeen, T.; Morlok, M.M.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6189.
- 46 Han, R.; Looney, A.; McNeill, K.; Parkin, G.; Rheingold, A.L.; Haggerty, B.S.; *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *49*, 105.
- 47 Hikichi, S.; Tanaka, M; Moro-oka, Y.; Kitajima, N.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 814.
- 48 Brand, U.; Rombach, M; Seebacher, J.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6157.
- 49 Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- 50 SHELX97 - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998
- 51 Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- 52 Sluis, P.; Spek, A.L.; *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194
- 53 Spek, A. L.; *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C-34.
- 54 Brand, U.; Rombach, M; Seebacher, J.; Vahrenkamp, H.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6151.
- 55 (a) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147. (b) Stridsberg, K.M.; Ryner, M.; Albertsson, A.C.; *Adv. Polym. Sci.* **2001**, *157*, 41. (c) O'Keefe, B.J.; Hillmyer, M.A.; Tolman, W.B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- 56 Hartmann, F.; Kiaui, W.; Kremer-Aach, A.; Mootz, D.; Strerath, A.; Wunderlich, H.; *Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 2071.
- 57 Zheng, Z.; Zhao, G.; Fablet, R.; Bouyahyi, M.; Thomas, C.M.; Roisnel, T.; Casagrande, O.L.; Carpentier, J.; *New J. Chem.*, **2008** (DOI: 10.1039/b812754a).
- ⁵⁸ Deacon, G. B.; Phillips, R. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- ⁵⁹ Addison, A. W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J. ; Verschoor, G.C. ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

60 (a) He, H., *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2047. (b) Orpen, A.G.; Brammer, L.; Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Taylor, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, pp. S1–83. (c) Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, *2*, pp. S1–19.

⁶¹ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, **1986**; pp 231-233.

ANEXO A

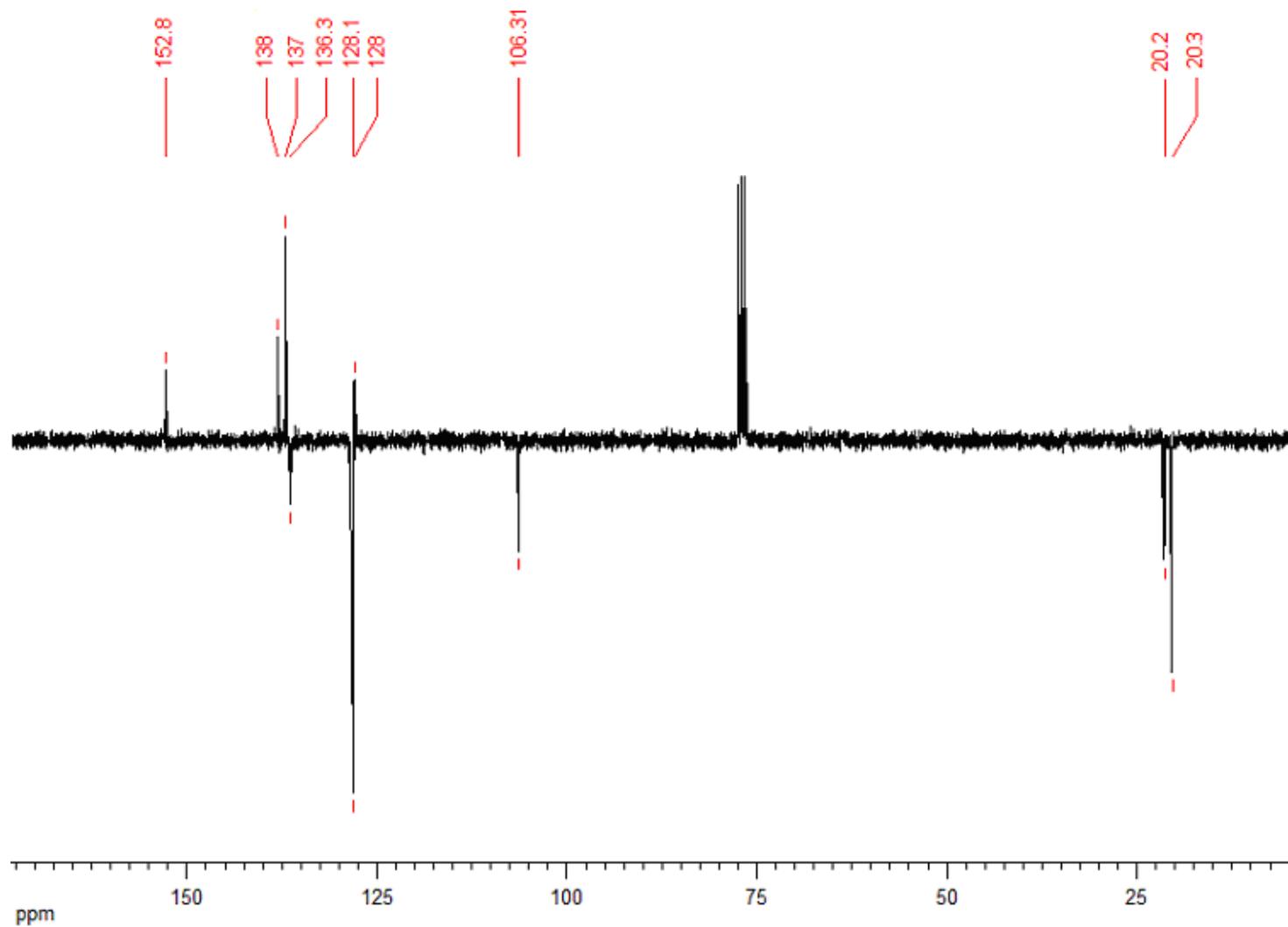


Figura A-1. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnCl}$ (1) em CDCl_3 .

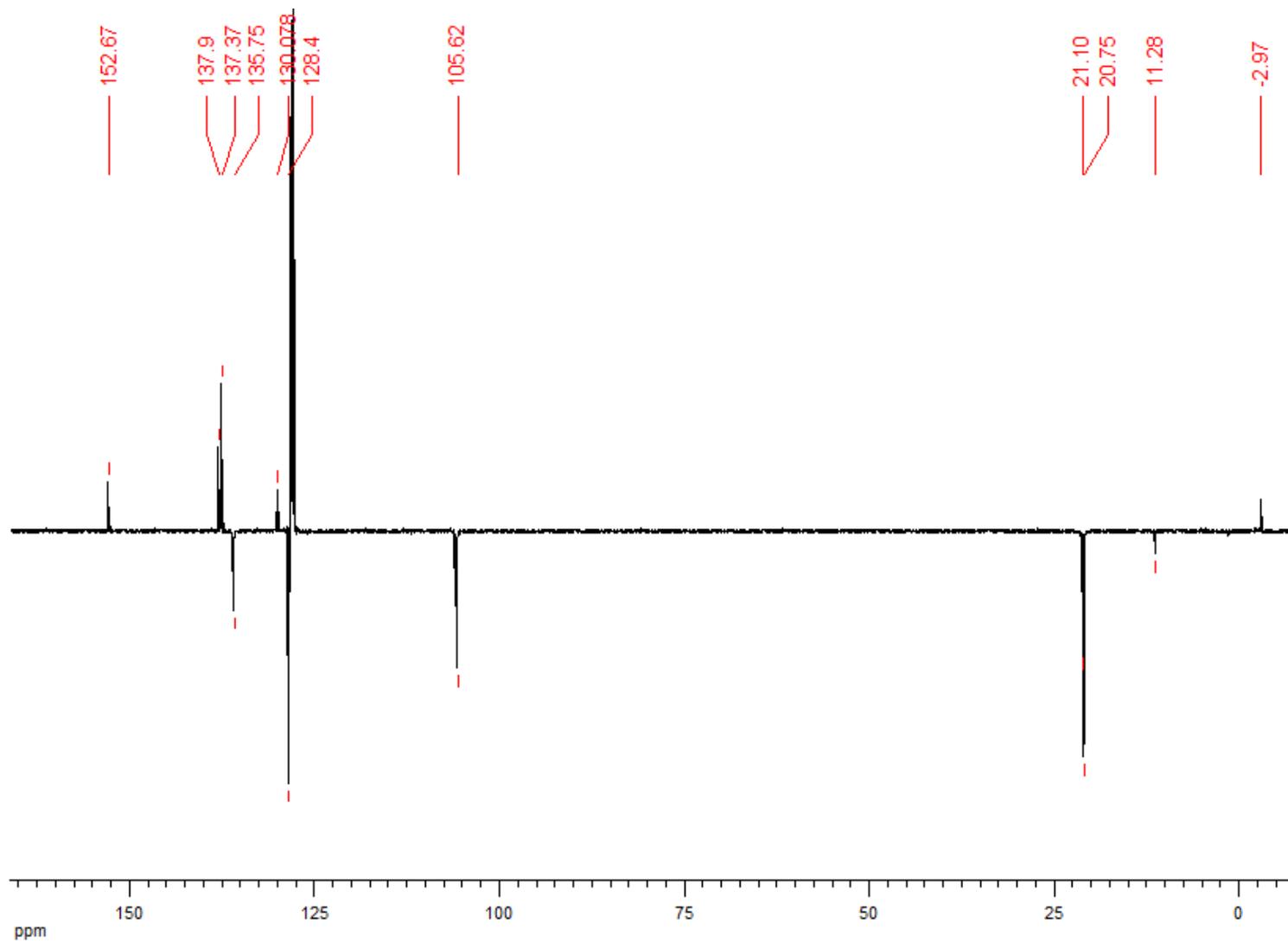


Figura A-2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnEt}$ (2) em C_6D_6 .

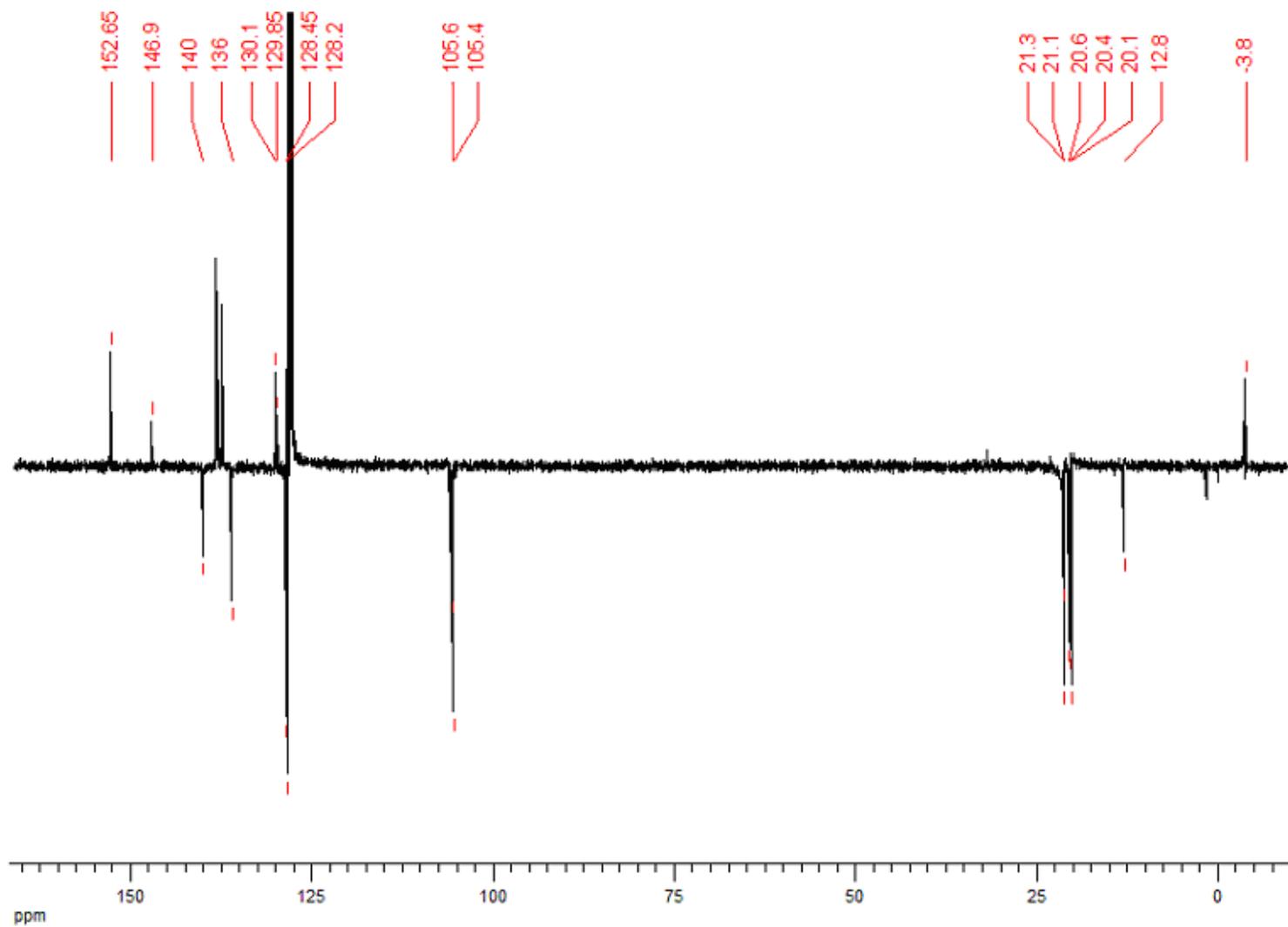


Figura A-3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnEt}$ (**3**) em C_6D_6 .

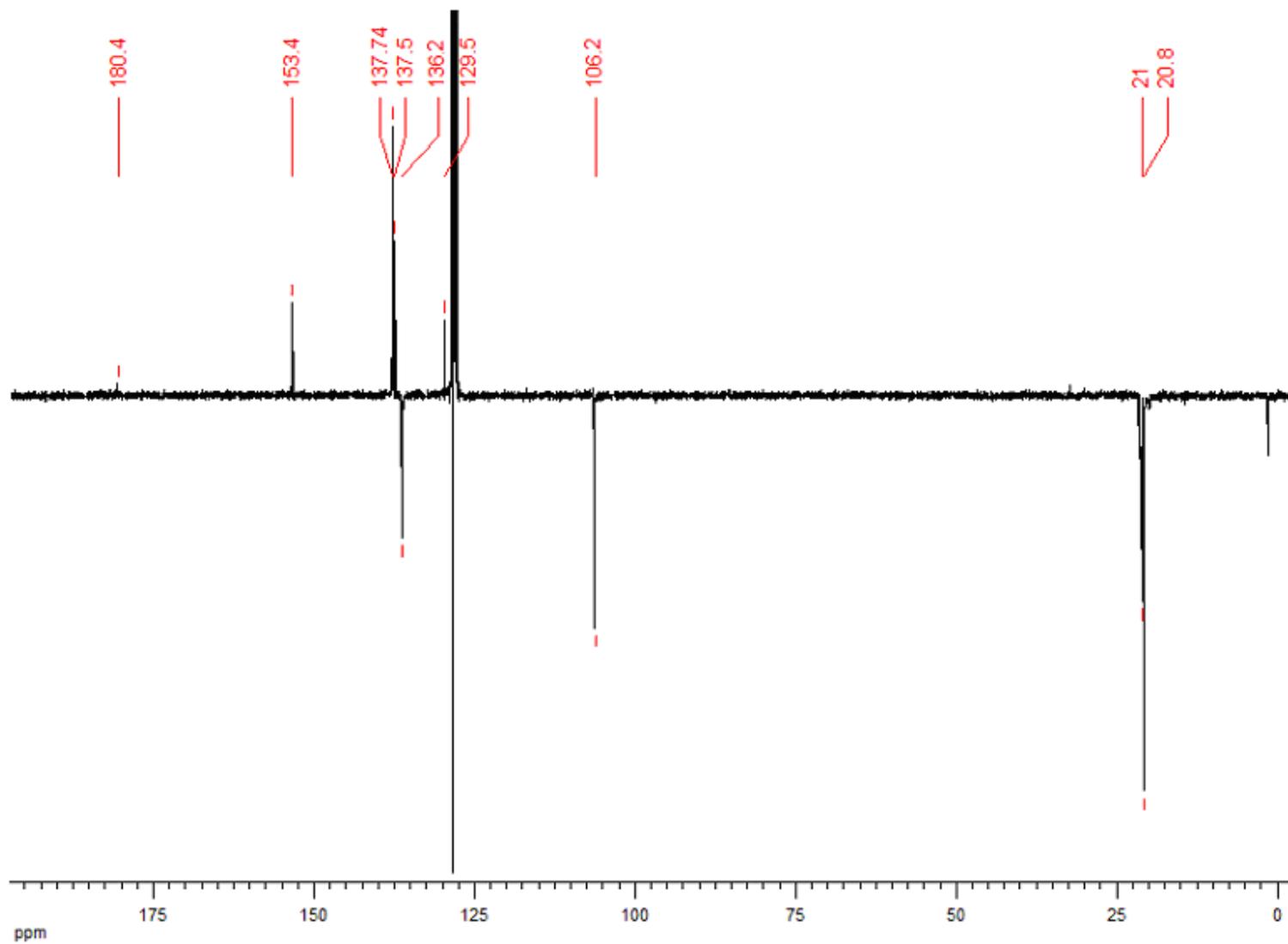


Figura A-4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOAc}$ (5) em C_6D_6 .

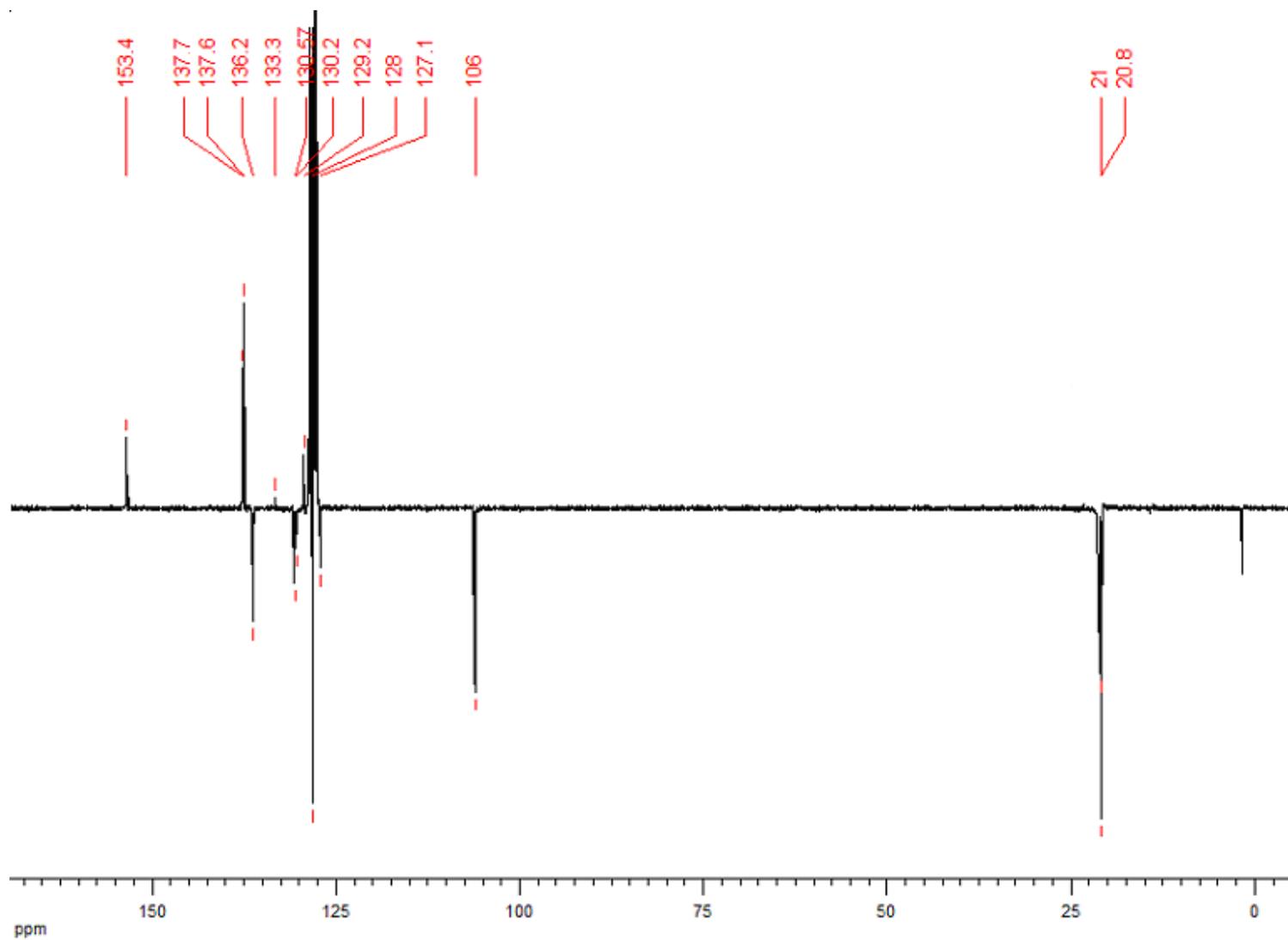


Figura A-5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{ZnOCOPh}$ (6) em C_6D_6 .

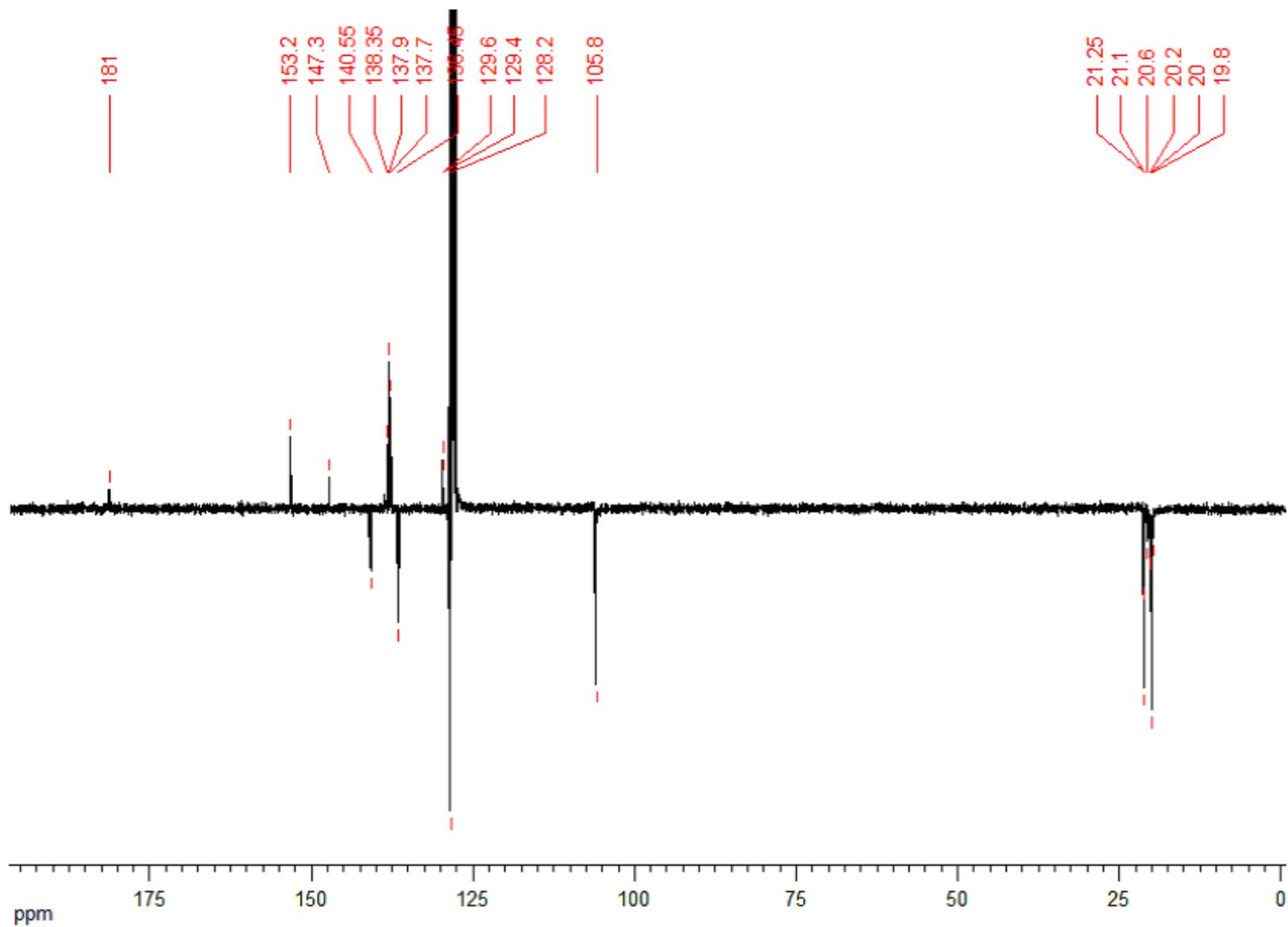


Figura A-6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{ZnOAc}]_2$ (**7**) em C_6D_6 .