



Universidade Federal de Santa Maria – UFSM

Centro de Ciências Naturais e Exatas

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese de Complexos de Cobre(II) com Ligantes Triazenido 4-Halofenil Substituídos e Investigação de Interações Secundárias entre Átomos de Halogênio

Dissertação de Mestrado

Felipe Boz Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**Universidade Federal de Santa Maria – UFSM
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

**Síntese de Complexos de Cobre(II) com Ligantes Triazenido 4-
Halofenil Substituídos e Investigação de Interações Secundárias
entre Átomos de Halogênio**

Por

Felipe Boz Santos

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química – área de concentração em Química Inorgânica, da
Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

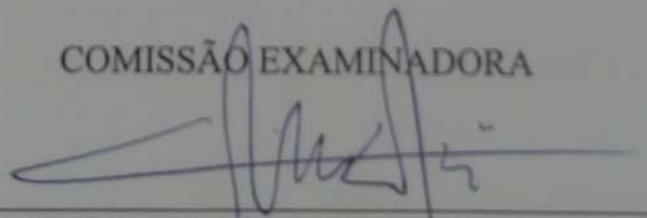
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
Aprova a dissertação

**SÍNTESE DE COMPLEXOS DE COBRE(II) COM
LIGANTES TRIAZENIDO 4-HALOFENIL
SUBSTITUÍDOS E INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES
SECUNDÁRIAS ENTRE ÁTOMOS DE HALOGÊNIO**


elaborada por
Felipe Boz Santos

como requisito parcial para defesa de
Dissertação de Mestrado em Química

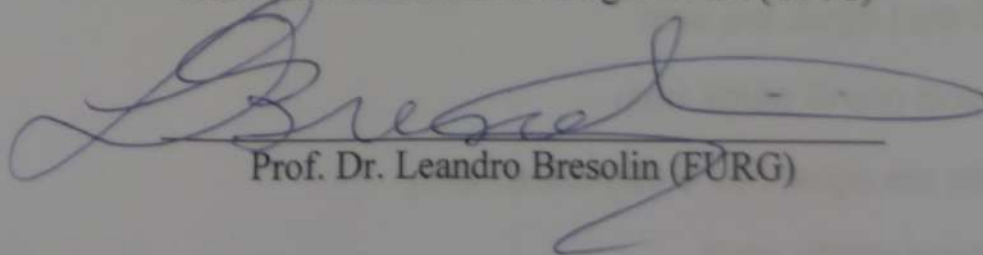
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Manfredo Hörner (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof. Dr. Mariana Boneberger Behm (UFFS)



Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG)

Santa Maria, 17 de Março de 2014

Dedico e agradeço

*A minha mãe Dometila Boz Santos,
meu pai Jorge Luis Santos Bueno e
meu irmão Bruno Boz Santos Bueno,
pela dedicação e confiança em mim depositados.
Esta vitória também é de vocês.
Obrigado por tudo! Amo vocês!*

Agradecimentos

Ao meu Prof. Orientador Manfredo Hörner, pela oportunidade e principalmente pela confiança em mim depositados.

Aos membros da banca Mariana B. Behm, Gustavo Paraginski e Leandro Bresolin pela competência e contribuição na realização deste trabalho.

Ao Professor Cristiano Giacomelli, por toda ajuda e auxílio prestado.

Ao Professor Adailton Bortoluzzi pelas análises de difração de raios X em monocristal realizadas na UFSC.

A Professora Fátima Squizani pela relação de respeito e amizade.

Ao meu coorientador (IC) e guru Professor Vinícius F Giglio, obrigado por várias vezes me guiar no escuro.

Aos meus colegas e ex-colegas de grupo Nítrico: Priscilla Jussiane Zambiasi (Priscilla, suas colaboração foi fundamental para realização deste trabalho), Guilherme Moraes (Manolo), Dieisson Morgan, Vanessa Paraginski, Aline Locatteli.

Aos meus colegas e amigos: Tanize Bortolotto, Paulo Isaias Rossato Muraro, Augusto Freitas, Giancarlo Belmonte, Sara Elisa Facchinetto, Patrícia Schmidt, Suelen Gauna Trindade (valeu a mão na voltametria Su), Éde Rafael Duarte, Joice Ceolin, Catilene Dalla Barba. Valeu galera pelos almoços, cafés, mates e churrascos, enfim pela boa CIA.

A Rosangela e Maria de Fátima pelo carinho e dedicação concebido a nós todos.

Ao irmão, parceiro e confidente Mário André Marangoni. Obrigado pela força e ensinamentos a mim transmitidos.

Ao irmão e mestre Vinícius Santos Brittes pela vivência compreensão e paciência ao longo destes oito anos de vida acadêmica.

A CAPES pela bolsa fornecida.

“Por mais longe que o homem vá. Jamais fugirá de si.”

Jayme Caetano Braun

RESUMO

Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

Síntese de Complexos de Cobre(II) com Ligantes Triazenido 4-Halofenil Substituídos e Investigação de Interações Secundárias entre Átomos de Halogênio

Autor: Felipe Boz Santos

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de quatro complexos de Cobre(II) com ligantes halofenil triazenido e 2,2'-bipiridina. Os ligantes triazenidos foram escolhidos de forma estratégica para o estudo de arranjos supramoleculares formados a partir de interações secundárias entre os átomos de halogênio F...F, Cl...Cl, Br...Br e I...I. Foram realizados também estudos referente a geometria de coordenação do cobre(II), comportamento dos ligantes em relação ao tipo de coordenação, distâncias de ligação e desvio da planaridade r.m.s tanto do ligante triazenido quando do ligante 2,2'-bipiridina.

As técnicas utilizadas para caracterização dos complexos foram difração de raios X em monocristal, análise elementar, espectroscopia de UV-vis e infravermelho. O trabalho apresenta também uma discussão envolvendo o procedimento *squeeze*, a partir do programa *PLATON*, para o tratamento de solvato desordenado localizado em pontos especiais da cela unitária.

Os complexos foram sintetizados em solventes orgânicos a partir dos pré-ligante (a) 1,3-bis(4-fluorfenil)triazeno, (b) 1,3-bis(4-clorofenil)triazeno, (c) 1,3-bis(4-bronofenil)triazeno e (d) 1,3-bis(4-iodofenil)triazeno os quais são: *cis*-bis[1,3-bis(4-fluorofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- $\kappa^2N^1,N^{1'}$) cobre(II)-CP-01, *cis*-bis[1,3-bis(4-clorofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- $\kappa^2N^1,N^{1'}$)cobre(II)-CP-02, *cis*-bis[1,3-bis(4-bromofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- $\kappa^2N^1,N^{1'}$)cobre(II)-CP-03 *cis*-Bis[1,3-bis(4-iodofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- $\kappa^2N^1,N^{1'}$)cobre(II) CP-04.

Palavras chaves: Triazeno, complexos triazenidos de cobre(II), interação de halogênio, raios X, arranjo supramolecular.

ABSTRACT

Master Dissertation in Inorganic Chemistry

Post-Graduate Chemistry Program

Federal University de Santa Maria, Rs, Brazil

Synthesis of Complexes of Copper(II) with Ligands Triazenido 4-halophenyl Replaced and Investigation of Secondary Interactions between halogen atoms

AUTHOR: Felipe Boz Santos

ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

This work deals with the synthesis and characterization of four copper(II) complexes including halophenyl-substituted triazenido and 2,2'-bipyridine ligands. The triazenido ligands were chosen strategically in view of the investigation of supramolecular self-assemblies *via* secondary F...F, Cl...Cl, Br...Br and I...I interactions. In addition diverse geometric parameters were investigated by single crystal structure analysis of the compounds including discussions related to properties of the ligands in view of the coordination geometry of copper(II). In special, the positional disorder of halogen substituents, as well as, elimination of electron densities related to solvate molecules showing high disordering were treated.

Beside the single crystal structure analysis, the complexes were also characterized by elemental analysis, UV-vis and infrared spectroscopies.

The in the follow investigated complexes were obtained in organic solvents starting from the previously synthesized ligands 1,3-Bis(4-fluorophenyl)triazene, 1,3-Bis(4-chlorophenyl)triazene, 1,3-Bis(4-bromophenyl)triazene and, 1,3-Bis(4-iodophenyl)triazene: *cis*-Bis[1,3-bis(4-fluorophenyl)triazenide- κ^2N^1, N^3](2,2'-bipyridine- κ^2N^1, N^1')copper(II), *cis*-Bis[1,3-bis(4-chlorophenyl)triazenide- κ^2N^1, N^3](2,2'-bipyridine- κ^2N^1, N^1')copper(II), *cis*-Bis[1,3-bis(4-bromophenyl)triazenide- κ^2N^1, N^3](2,2'-bipyridine- κ^2N^1, N^1')copper(II) and, *cis*-Bis[1,3-bis(4-iodophenyl)triazenide- κ^2N^1, N^3](2,2'-bipyridine- κ^2N^1, N^1')copper(II).

Keywords: triazene, triazenido complexes of copper(II), halogen-halogen secondary interaction, X-ray structure analysis, supramolecular assembly.

Lista de Abreviaturas e Siglas

R	Índices de discordância
R _w	Índice de discordância ponderado
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph	Grupo fenila
DMSO	Dimetilsulfóxido
THF	Tetraidrofurano
V	Estiramento de ligação
δ	Deslocamento químico
ppm	Parte por milhão
r.m.s	Desvio médio de átomo em um plano
Å	Unidade de medida Angstrom (10^{-10} m)
RMN ¹ H	Ressonância Magnética de Hidrogênio
IV	Infravermelho
UV-Vis	Ultravioleta visível
cm ⁻¹	Número de onda
DNA	Ácido desoxirribonucleico
RNA	Ácido ribonucleico
Asp	Ácido aspártico
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
bpy	2,2'-bipiridina

Introdução e Objetivos	1
Introdução	2
Objetivo Geral.....	5
Capítulo 1. Revisão da Literatura	6
1.1 A química dos Triazenos.....	7
1.2 Triazenos e a interação com DNA	11
1.3 A química de Coordenação dos Triazenos	14
1.4 A química de coordenação do cobre	16
1.5 Complexos triazenidos de cobre(II).....	19
1.6 O Cobre no sistema biológico	21
1.7 Interações intermoleculares	22
1.7.1 Interações Halogênio-Halogênio	23
1.7.2 Interação halogênio- π	33
Capítulo 2. Parte Experimental	36
2.1 Materiais e métodos	37
2.1.1 Reagentes e solventes utilizados.....	37
2.1.2 Ponto de Fusão	37
2.1.3 Análise elementar.....	37
2.1.4 Análise Espectroscópica de Infravermelho	37
2.1.5 Análise Espectroscópica de UV-Vis	38
2.1.6 Análise de Difração de Raios X.....	38
2.1.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H	40
2.2 Procedimento Experimental	43
2.2.1 Síntese dos Pré-ligantes (a), (b), (c) e (d).....	43
2.2.2 Síntese dos complexos de Cobre(II): CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04	44
2.2.2.1 Síntese e cristalização do <i>cis</i> -bis[1,3-bis(4-fluorofenil)triazenido- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^3$]- (2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^1$)cobre(II), CP-01.....	45
2.2.2.2 Síntese e cristalização <i>cis</i> -bis[1,3-bis(4-clorofenil)triazenido- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^3$]- (2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^1$)cobre(II), CP-02.....	46
2.2.2.3 Síntese e cristalização do <i>cis</i> -bis[1,3-bis(4-bromofenil) triazenido- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^3$]- (2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^1$)cobre(II), CP-03.....	47
2.2.2.4 Síntese e cristalização do <i>cis</i> -bis[1,3-bis(4-iodofenil)triazenido- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^3$]- (2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^1$)cobre(II), CP-04.....	47
2.2.3 Síntese do complexo precursor <i>cis</i> -Bis(acetato- $\kappa^1\text{O}1$)-(2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}1, \text{N}^1$)cobre(II).....	48
Capítulo 3. Discussão dos resultados	49

3.1	Discussão estrutural de CP-01, CP-02 e CP-03	50
3.1.1	Análise da Planaridade dos ligantes em CP-01, CP-02 e CP-03.	56
3.2	Discussão estrutural de CP-04	59
3.2.1	Planaridade dos ligantes no complexo CP-04	61
3.3	Parametrização das interações de halogênios.....	62
3.3.1	Interação Flúor···Flúor no complexo CP-01	63
3.3.2	Interação Cloro···Cloro no complexo CP-02	64
3.3.3	Interação Bromo···Bromo no complexo CP-03	65
3.3.4	Interação Iodo···Iodo no complexo CP-04	67
3.4	Cálculo squeeze.....	69
3.4.1	Complexo CP-02	69
3.4.2	Complexo CP-03	71
3.5	Análise de espectroscopia de UV.....	73
Capítulo 4. Conclusões		78
Capítulo 5. Referências Bibliográficas.....		80

Introdução e Objetivos

Introdução

O fenômeno de difração de raios X proposto por *Max Von Laue* no ano 1912 (“*Interference effects with Röntgen rays*”) e a formulação de Bragg em 1913 proporcionaram avanços científicos e tecnológicos inimagináveis nas áreas das ciências e tecnologia. Estas descobertas permitiram o estudo experimental de sistemas cristalinos, até então teóricos, a nível atômico, elucidando a estruturação e a posição relativa dos átomos na rede cristalina. Neste contexto, a química, ganhou uma instrumentação poderosa na investigação de novos fenômenos relacionados – principalmente – ao estado organizado da matéria, tornando possível o desenvolvimento de materiais e dispositivos de grande aplicabilidade e também o surgimento de novas linhas de pesquisas onde podemos destacar a química supramolecular.¹

O conceito de química supramolecular introduzido em 1978 baseia-se na química da associação molecular através de ligações intermoleculares não covalentes. Diferente da química molecular, onde um dos principais objetivos é desenvolver mecanismos para a construção de moléculas ligando átomos de forma covalente, a química supramolecular, sustentada na experimentação de difração de raios X, visa criar sistemas moleculares organizados, onde as moléculas que o compõem interajam entre si através de forças intermoleculares. Estas interações podem ser ditas como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals entre outras. Em suma a química supramolecular preocupa-se em qualificar segundo a natureza destas interações, e quantificar segundo seu conteúdo energético, este último baseado em cálculos teóricos e refinamento estrutural multipolar.¹

A compreensão destas interações intermoleculares em arranjos cristalinos é de vital importância, pois fornece suporte para a construção de aparatos nanocientíficos e nanotecnológicos. Estas, por sua vez, vão auxiliar, por exemplo, na elaboração de novos materiais, como dispositivos de armazenamento de dados a nível molecular,² motores moleculares (rotaxanos),^{3,4,5} entre outros^{6,7} (Figura 1). O estudo destas interações em arranjos cristalinos, permite fazer aproximações das possíveis interações que possam vir a ocorrer nos diversos sistemas biológicos, sendo assim, são de grande importância para Bioquímica e Química Bioinorgânica, podendo elucidar os mecanismos responsáveis pela manutenção estrutural,

especificidade e atividade molecular, como por exemplo, do DNA, RNA, proteínas e os complexos enzima:substrato.^{8,9}

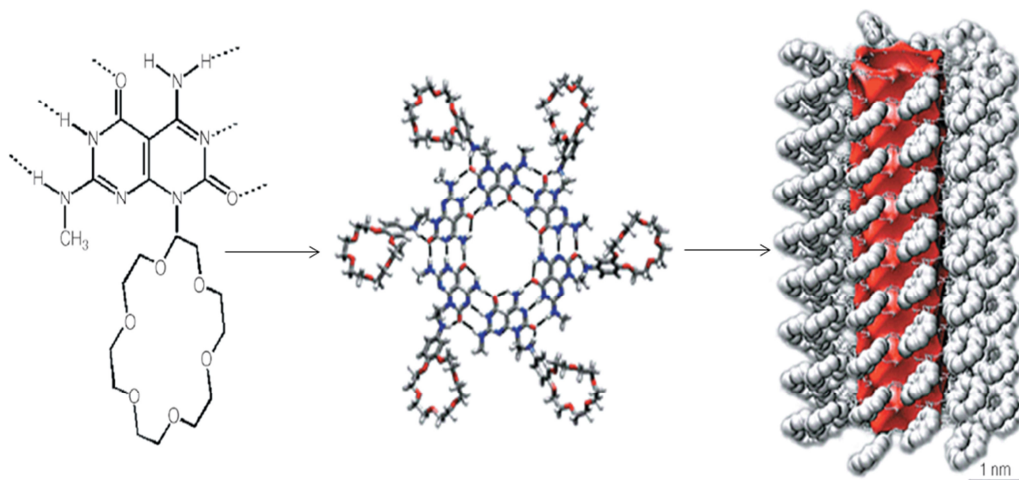


Figura 1 - Auto-associação de uma molécula de poliéter cíclico modificada com um derivado de base nucléica, gerando estruturas do tipo roseta a partir de interações de ligação de hidrogênio. Essas estruturas se empilham espontaneamente, gerando nanotubos.

Dentre as interações intermoleculares mais debatidas pela comunidade científica, destacam-se as ligações de hidrogênio, contudo as interações de halogênio começam a ganhar grande relevância. Estas interações são responsáveis em direcionar o arranjo supramolecular das moléculas no cristal alterando e expandindo a rede cristalina, por isso seu entendimento é considerado crucial para engenharia de cristal e arquitetura supramolecular.¹ Estas interações também podem ser observadas nos sistemas biológicos moleculares citados acima (DNA e RNA)^{8,9}, aumentando ainda mais o interesse e a necessidade de se obter o maior número de informações possíveis sobre como se comportam em relação a geometria, ângulo, comprimento, conformações na molécula que favorecem uma interação ou outra e também o seu conteúdo energético.

O grupo de pesquisa *NITriCo* vem desenvolvendo há anos trabalhos voltados para síntese, complexação, caracterização e estudo de arranjos supramoleculares envolvendo compostos trizenos e complexos. Esta classe de compostos é altamente versátil, apresenta uma química de coordenação riquíssima além de possuir um potencial invejável de formar sistemas cristalinos passíveis de estudo, tanto na forma de pré-ligante ou quando complexado a diversos núcleos metálicos de transição interna e externa.¹⁰ Nos últimos anos, observa-se um grande aumento no número de publicações (Figura 2) e patentes envolvendo compostos trizenos, e suas aplicabilidades são cada vez mais amplas vista a literatura.

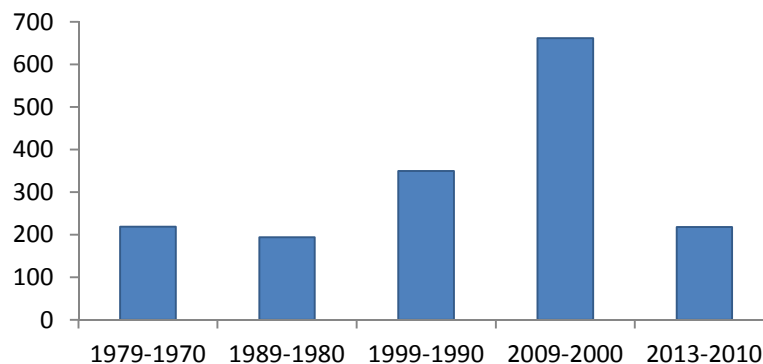


Figura 2- Número de publicações envolvendo compostos “triazene” nas quatro últimas décadas até 2013. Pesquisa realizada no banco de dados do *Scopus em 13/09/2013.

Grande parte dos triazenos apresenta significativa atividade biológica, contudo cabe ressaltar seu potencial em clivar o DNA,^{11,12,13} tornando-os alvo promissor na busca de novos fármacos. Existem triazenos comerciais que auxiliam no tratamento de doenças como câncer. Temos como exemplos a Dacarbazina®, 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida, um agente antineoplásico de referência para o tratamento de melanona metastático e a Temozolomida®, 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol[5,1-d][1,2,3,5]tetrazina-8-carboxamida, um antineoplásico empregado no tratamento de tumores cerebrais.

A aplicabilidade dos triazenos não se restringe apenas à área da bioquímica e farmacologia. Uma breve busca na literatura permite ter uma ideia de quão ampla são as pesquisas envolvendo esta classe de compostos nas diversas áreas da química e engenharia. Na química analítica são usados na identificação de íons específicos, sendo constituintes básicos de eletrodos e colunas modificadas.^{14,15,16} Também é notável seu uso na geração de novos materiais, sendo empregado como monômeros na síntese de blocos construtores de polímeros,^{17,18} retardadores de chama para filmes de polipropileno¹⁹ e ingredientes para propelentes.²⁰ Outras aplicações crescentes dos triazenos e seus complexos são na catálise,^{21,22} como reagente auxiliar na síntese de moléculas orgânicas,²³ clusteres²⁴ e possíveis radiofármacos.²⁵

Objetivo Geral

Estudar as propriedades de complexos de cobre(II) contendo ligantes triazenidos, com ênfase na análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios X em monocristal.

Objetivos Específicos

Desenvolver rotas de síntese para obtenção de complexos inéditos de cobre(II) com possível potencial biológico, contendo ligantes diaril triazenidos *para*-halogenados e coligante 2,2'-bipiridina;

Caracterizar os complexos obtidos por difração de raios X em monocristal e também por análises espectroscópica e análise elementar;

Investigar a química de coordenação observada nestes complexos frente ao íon cobre(II);

Avaliar e investigar arranjos supramoleculares no estado sólido dos complexos obtidos, com ênfase nas possíveis interações secundárias entre átomos de halogênios flúor, cloro, bromo e iodo.

Capítulo 1. Revisão da Literatura

1.1 A química dos Triazenos

Os estudos envolvendo compostos triazenos tiveram início no ano de 1859 quando Peter Griess descreveu a síntese do 1,3-difeniltriazeno. Visto suas propriedades cromóforas bastante acentuadas, foi logo introduzido pela indústria como agente corante.²⁶ Desde então, os triazenos, passaram a receber uma importância crescente em diversos núcleos de pesquisas pelo mundo, garantindo sua presença, como fator aplicável, nas mais diversas áreas da química, engenharia de materiais e farmacologia.^{27,28,29}

Por definição, os triazenos apresentam-se como uma classe de compostos orgânicos caracterizada por grupos funcionais nitrogenados. Estes grupos devem ser necessariamente constituídos por uma cadeia alifática contendo três átomos de nitrogênio ligados em sequência ($-N=N-N-$). Esta configuração recebe o nome de “cadeia diazoamínica”.²⁸ Os triazenos são classificados de acordo com a quantidade destas cadeias na molécula e podem ser monocatenados, quando exibem apenas uma, biscatenados quando exibem duas e triscatenados quando apresentam três destas cadeias no mesmo composto (Figura 3).^{28,30,31}

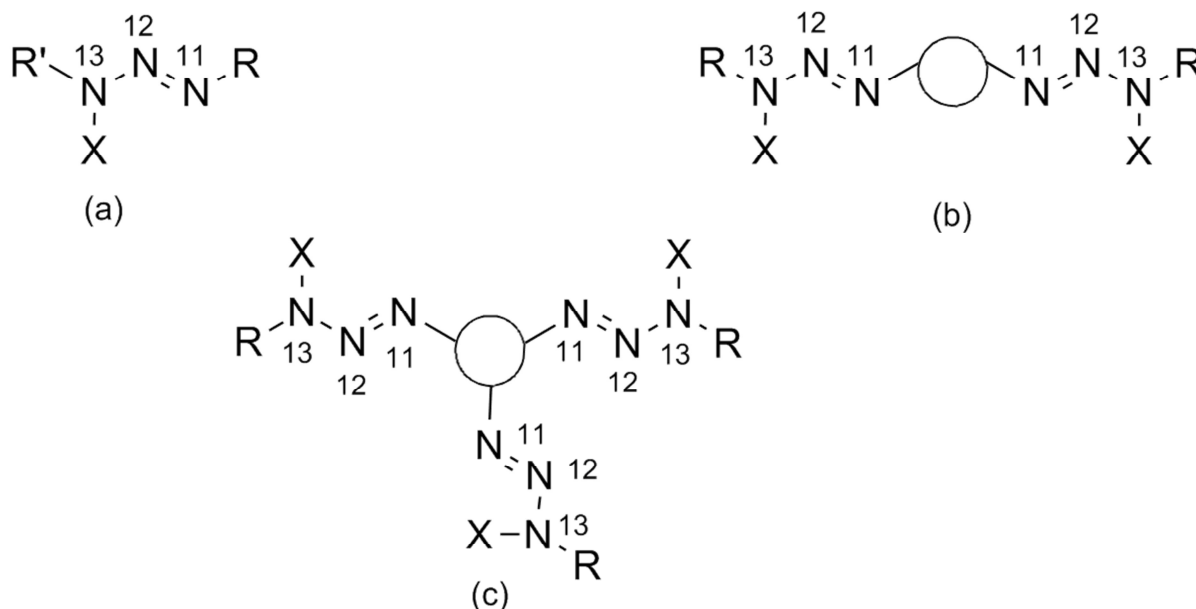


Figura 3 – Representação genérica dos triazenos monocatenado (a), biscatenado (b) triscatenado (c). Os substituintes R, R' são geralmente grupamentos fenilas ou alquilas, “X” pode ser “H”, “O” ou alquilas e “o” qualquer fragmento orgânico, ou átomo que ligue as cadeias diazoamínicas.

Os comprimentos de ligação envolvendo os nitrogênios da cadeia diazoamínica variam em torno de 1,32 Å para a ligação N11–N12 e para a ligação N13=N12 em torno de 1,27 Å,³² já os comprimentos de ligações padrões, entre

átomos de nitrogênio são de 1,44 Å e 1,24 Å para ligações simples e duplas respectivamente. Fazendo uma análise comparativa entre os dois casos, é possível perceber um alongamento da ligação dupla e um encurtamento da ligação simples nos nitrogênios da cadeia diazoamínica. Isto leva a concluir a existência de um caráter híbrido sp^2 distribuído por toda a cadeia diazoamínica.

A estabilidade deste sistema está relacionada de forma direta aos fragmentos R e R' presentes nas extremidades da cadeia de nitrogênios. Substituintes capazes de favorecer efeitos de ressonância, como anéis fenílicos, por exemplo, permitem uma maior deslocalização dos elétrons π por toda a molécula, aumentando o número das estruturas de ressonância. Tais estruturas são diferentemente influenciadas pelos substituintes presentes nestes anéis, devido efeitos indutivos (*I*) e mesoméricos (*M*) que favorecem o aumento ou diminuição da densidade eletrônica da cadeia diazoamínica (Figura 4). Todos estes efeitos supracitados, agindo de forma concomitante, são responsáveis por estabilizar a cadeia diazoamínica, compensando a questão do conteúdo energético das ligações que compõe a cadeia de nitrogênios do triazeno ($N-N$ igual a 160 kJ/mol e $N=N$ igual a 418 kJ/mol). O valor energético desta cadeia é consideravelmente mais baixo se comparada a energia de ligação em uma molécula de N_2 ($N\equiv N$ igual a 945 kJ/mol). Isto leva a crer em uma instabilidade do sistema diazomoamínico e uma tendência a formar nitrogênio gasoso a partir do mesmo. Contudo não se observa a formação de N_2 e sim a obtenção do triazeno, quando que as condições do meio de reação encontram-se favoráveis.³³

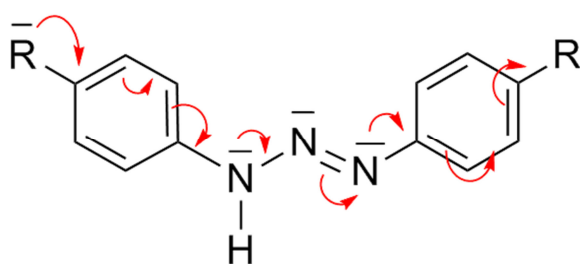
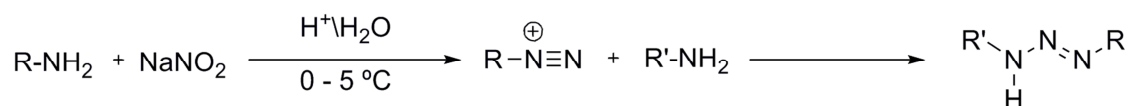


Figura 4 – Representação dos efeitos de ressonância em uma molécula de triazeno onde o grupamento R exerce um efeito +M e o R' exerce um efeito -M.

A literatura apresenta diferentes rotas sintéticas para obtenção de triazenos como, por exemplo, a reação entre nitrito de amila (3-metil-1-nitrosooxibutano) e uma aril amina,³⁴ ou a ação do gás ácido nitroso sobre uma amina usando álcool como solvente.³⁵ Porém, destacam-se duas rotas sintéticas, as quais são

consideradas mais satisfatórias e comumente utilizadas. A primeira rota de síntese consiste na obtenção do sal de diazônio formado pela reação a baixa temperatura, do nitrito de sódio com uma aril amina primária em meio ácido. Esta etapa, chamada de diazotação, é seguida pelo acoplamento de um composto amina ao sal de diazônio, podendo este composto ser idêntico ao primeiro, para a formação de triazenos simétricos, ou diferente, para a formação de triazenos assimétricos. O controle da temperatura é crucial na reação de diazotação, pois o sal de diazônio corresponde a um produto cinético (Figura 5) e é favorecido quando a temperatura é mantida entre 0 – 5 °C, caso contrário ocorre a decomposição do sal de diazônio por um processo de hidrólise tendo como um dos principais produtos desta decomposição a formação de nitrogênio gasoso N₂ e fenóis.³⁶



Esquema 1 – Reação de obtenção de um triazeno monocatenado. Se R=R' ocorre à formação de um triazeno simétrica, caso R≠R' a formação de um triazeno assimétrico.

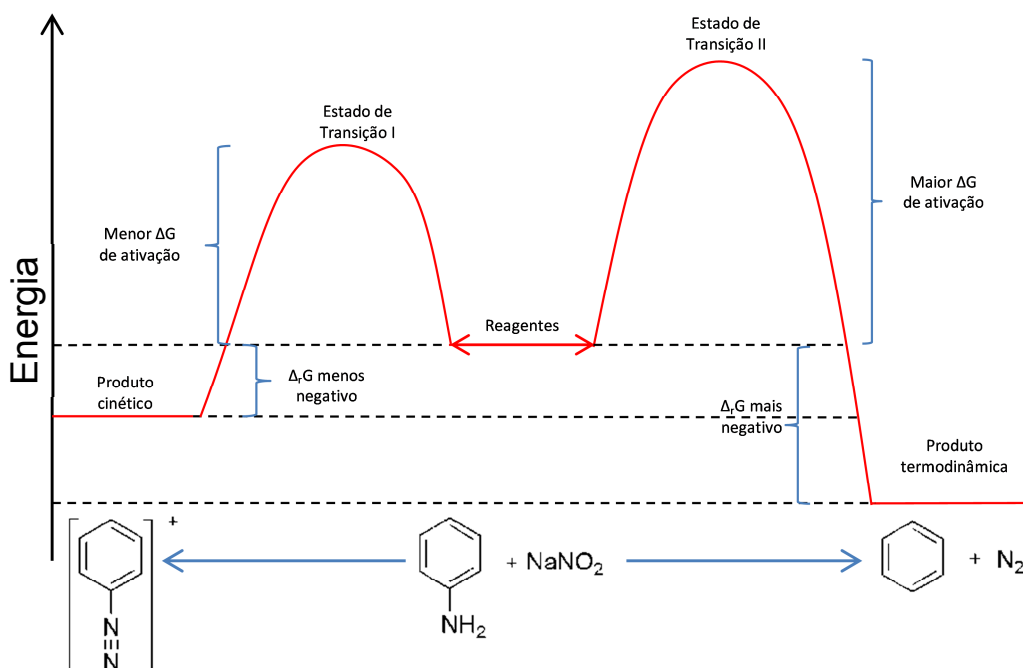
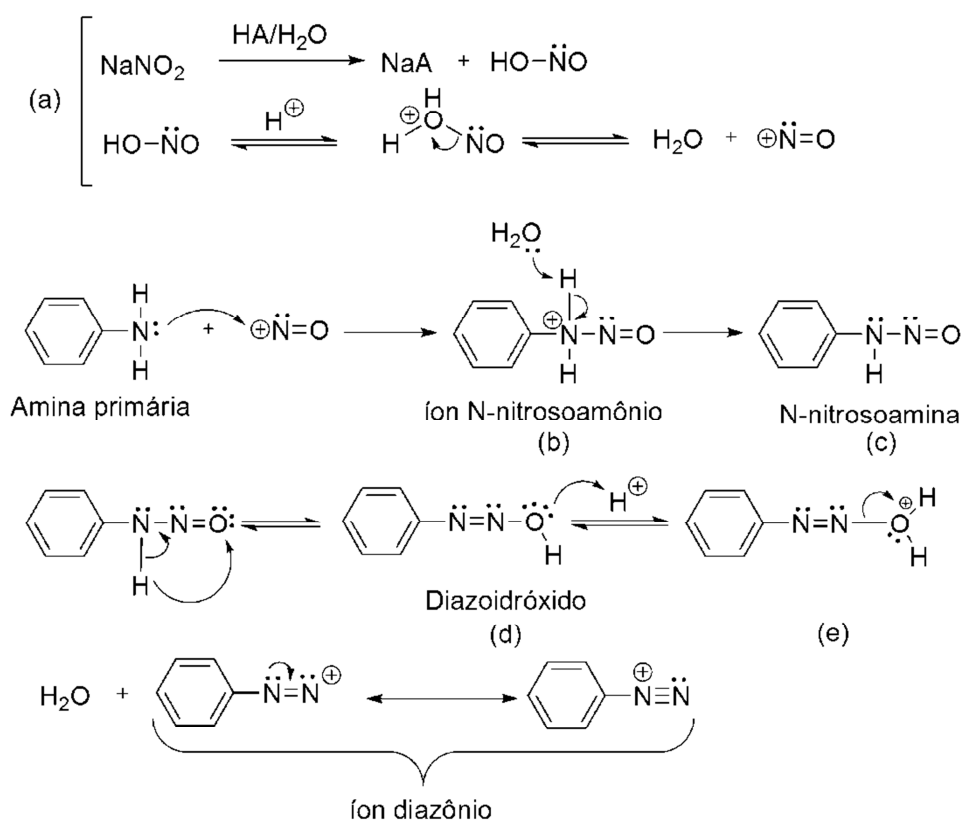


Figura 5 – Gráfico da energia livre (produto cinético x produto termodinâmico). A manutenção da temperatura entre 0 – 5°C favorece a formação do produto cinético, no caso o sal de diazônio.

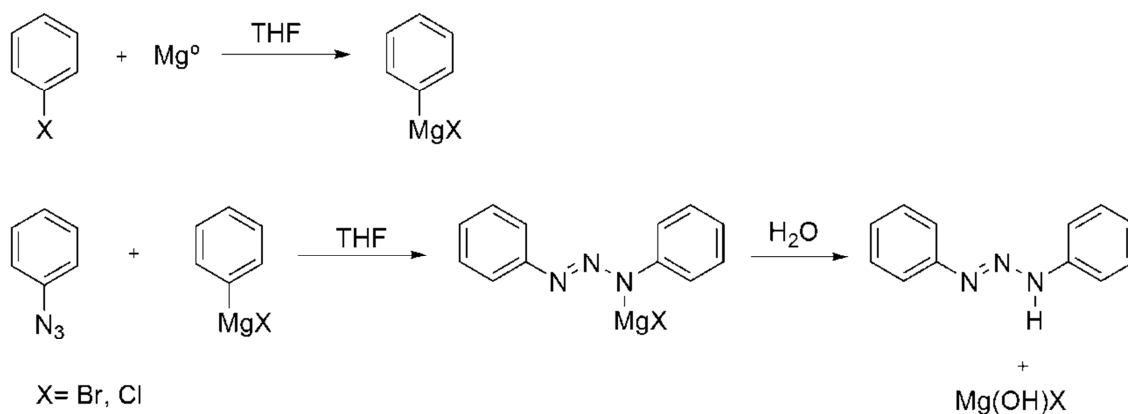
O mecanismo de obtenção de triazenos pelo método da diazotação seguido do acoplamento de uma segunda amina ao sal de diazônio está bem elucidado na literatura. A sequência de etapas que envolvem o mecanismo está representada no Esquema 2 e consiste primeiramente na formação de íons NO⁺ obtidos pela dissociação do ácido nitroso formado a partir da presença do nitrito de sódio em

meio ácido (a). Os íons NO^+ reagem com o fragmento amina presente no meio de reação gerando o íon N-nitrosoamônio (b) instável como intermediário, este íon perde um próton (H^+) para o meio formando uma N-nitrosoamina (c) que por um processo de tautomerização, semelhante a tautomerização ceto-enólica, acaba gerando um composto diazoidróxido (d). A porção hidróxido do diazoidróxido sofre protonação (e) o que resulta na perda de uma molécula de água, formando assim o sal de diazônio.



Esquema 2 – Mecanismo de obtenção do sal de diazônio a partir da diazotação da anilina com NaNO_2 .

O segundo método, descrito em 1903 por Dimroth e col.³⁷ apresenta uma rota sintética mais elaborada, fazendo uso de um reagente de Grignard. Este método consiste na preparação do reagente de Grignard a partir da reação de um composto alquil halogenado com magnésio metálico para formação do organometálico alquil bromo magnésio, seguido do acoplamento deste reagente com um composto azida. O procedimento descrito é muito utilizado na síntese de triazenos multicatenados e requer condições de reação altamente controlados como atmosfera inerte, solventes puros e anidros, estando exemplificado no Esquema 3. O mecanismo da reação de formação do reagente de Grignard ainda não está totalmente elucidado.



Esquema 3 – Rota sintética resumida da obtenção de triazenos via reação de Grignard.

1.2 Triazenos e a interação com DNA

As pesquisas envolvendo o potencial biológico dos triazenos possui um histórico bastante amplo e promissor. Uma busca na literatura permite ver o quão significativas são as descobertas e avanços que envolvem esta classe de compostos, os quais apresentam: ação repelente, antifúngica, antibacteriana, tricomonocida, inseticida, antitumoral, carcinogênica, mutagênica e teratogênica.³⁸ Conhecida estas aplicabilidades dos triazenos, os estudos voltam-se, principalmente, para síntese de compostos com características peculiares de interação e consequente clivagem do DNA. Os mecanismos de clivagem do DNA, propostos pela comunidade científica, são a alquilação, intercalação ou ligação às fendas do DNA.^{11,12,13}

Os primeiros compostos triazenos que apresentaram atividade antitumoral foram relatados em 1955. Desde então, uma série de triazenos, análogos aos primeiros, foram sintetizados e testados (Figura 6).³⁹ Estas pesquisas mostraram, à princípio, uma estreita relação entre os compostos que apresentaram atividade biológica e a presença de grupamentos metila ligados à cadeia diazoamínica, o que levou os pesquisadores a proporem uma possível atuação dos triazenos como agentes alquilantes do DNA segundo o mecanismo apresentado no Esquema 4 para o 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida (dacarbazina®).

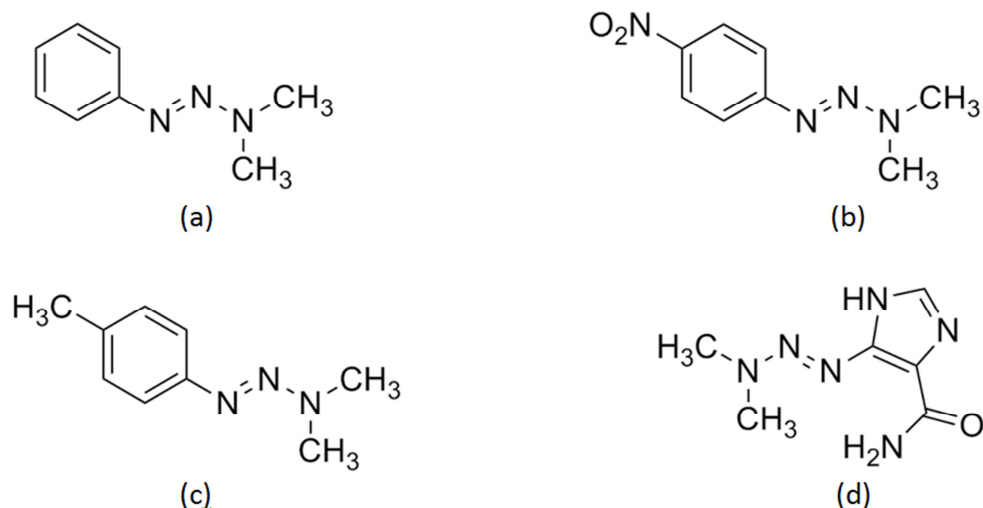
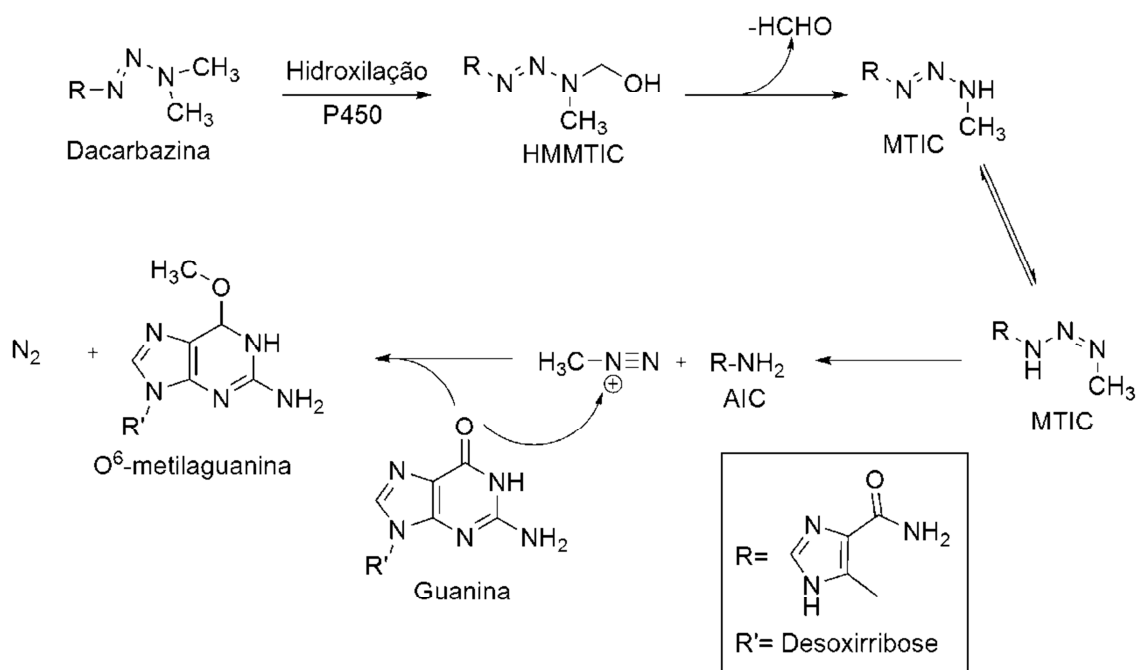


Figura 6 – Primeiros compostos triazenos que apresentaram atividade biológica na Clivagem do DNA (a)-(c); estrutura química da dacarbazina®, primeiro triazeno usado como fármaco (d).



Esquema 4 – Supostos mecanismo de alquilação do DNA promovido pela dacarbazina.

O mecanismo acima ilustrado, não está totalmente elucidado. Contudo acredita-se que o processo de alquilação do DNA inicia-se com a hidroxilação por oxidação da molécula alvo pela ação do citocromo P450 para produzir 5-(3-hidroximetil-3-metil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida (HMMTIC) que por eliminação não enzimática de formaldeído, resulta em 5-(3-metil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida (MTIC), o qual rapidamente se decompõe para 5-aminoimidazol-4-carboxamida (AIC) e diazometano ($\text{CH}_3\text{-N}\cdots\text{N}$), sendo este o alquilante do DNA. Tal processo, descrito acima, é chamado de N-desmetilação.^{40,41}

Pesquisas envolvendo triazenos que não possuem grupamentos metálicos foram realizadas e mostraram que estes também apresentam significativa atividade biológica. O Berenil® é um exemplo clássico de triazeno com esta característica. Um dos seus mecanismos de ação consiste na complexação e intercalação ao sulco menor do DNA nos domínios A–T da fita dupla, promovendo o desenrolamento da superenovelamento negativa do DNA plasmidial. Isto é possível devido à planaridade da molécula do berenil e a presença de substituintes $-C(NH)(NH_2)$ nos anéis fenílicos capazes de interagir de forma efetiva com regiões específicas do DNA causando sua desestabilização.⁴² Estudos de raios X demonstram a interação da molécula de Berenil® com proteínas enzimáticas (Figura 7), mais especificamente a diamina oxidase (hDAO) via ligações de hidrogênio $N-H\cdots O$, e apontam significativo avanço na elucidação dos mecanismos pelos quais ocorre as interações atômicas entre este composto e este sistema enzimático.⁴³

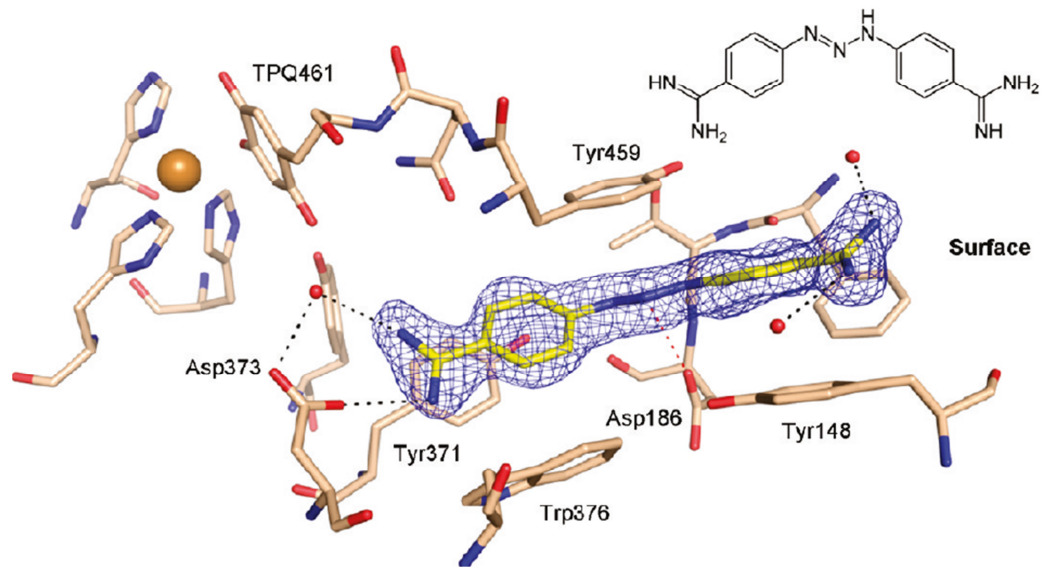


Figura 7 – Orientação da molécula de Berenil® (amarelo) no sítio ativo da enzima (hDAO). As ligações de hidrogênio são mostradas como linhas tracejadas pretas. A interação eletrostática observada entre o grupo carboxilato (vermelho) da Asp186 e o grupo triazeno do Berenil®. A estrutura molecular do Berenil® é mostrado no canto superior direito.

Na Figura 8 estão dispostos alguns triazenos, publicados recentemente na literatura, os quais apresentaram potencial de clivar o DNA. Nestas publicações os autores atribuem a clivagem por um mecanismo hidrolítico para o composto 1,3-bis-(4-carboxifenil)triazeno (a),¹² 1-(4-carboxifenil)-3-(amidofenil)triazeno (b),¹² 1-(4-carboxifenil)-3-feniltriazeno-1-hidróxido (c)¹² e (d) 1-(4-carboxifenil)-3-(etóxifenil)triazeno,¹³ e um mecanismo oxidativo para o composto 3-hidroxipropil-1-3-(4-amidinofenil)triazeno (e).¹¹ Este último mecanismo atribuído ao composto (e), foi

proposto devido à necessidade de luz ultravioleta para desencadeamento do processo de clivagem. Nos compostos (a) e (b) a interação com o DNA foi provada por titulação espectrofotométrica e posterior cálculo da constante de ligação intrínseca (k_b). Os autores apontaram uma possível interação eletrostática promovida pelo substituinte carboxílico (-COOH) presente no triazeno, confirmando a importância de se obter trizenos com substituintes de elevado ímpeto em promover interações supramoleculares nos sistemas biológicos, a partir de ligações de hidrogênio, interação de halogênios entre outras.^{12,42}

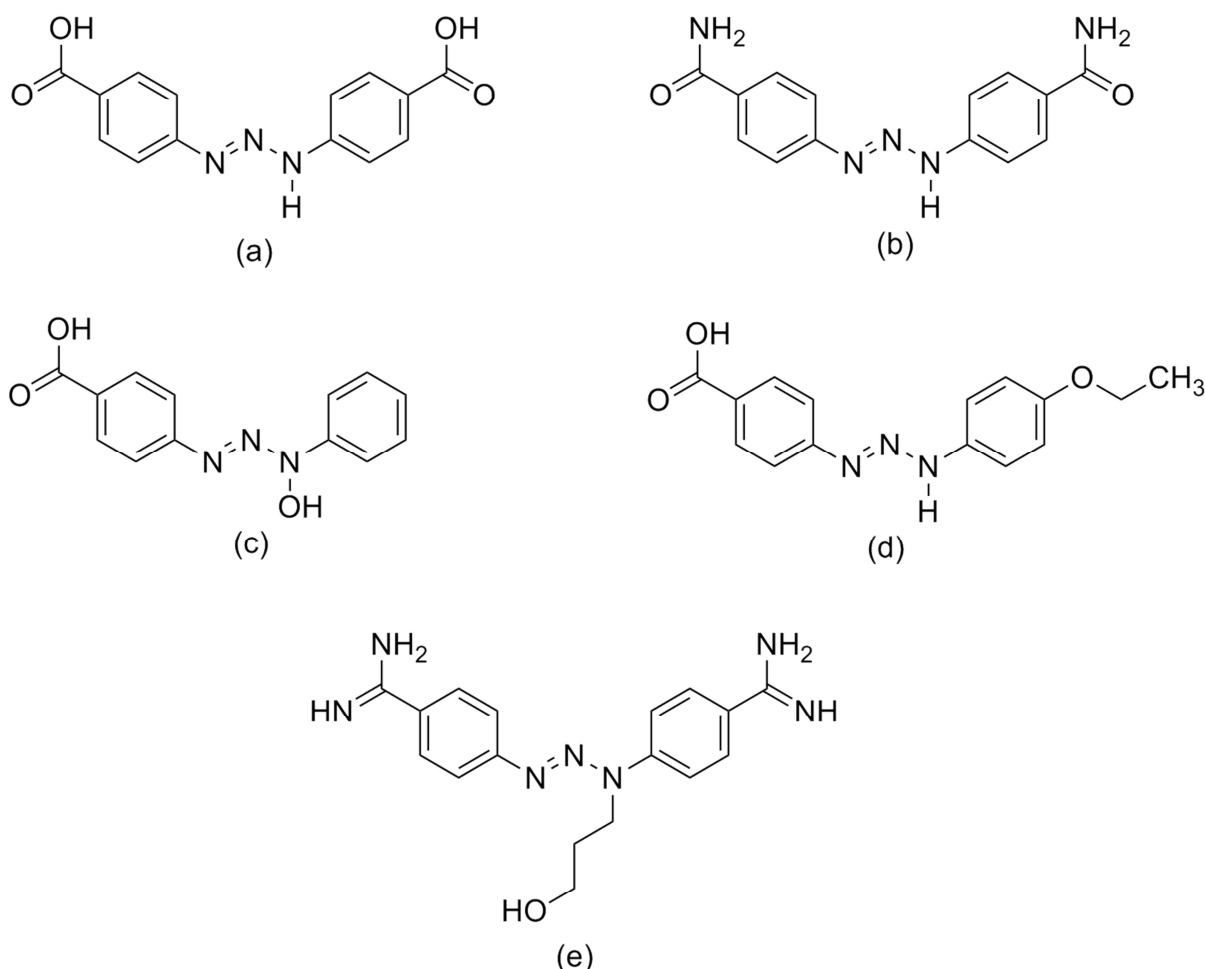


Figura 8 – Trizenos que apresentaram potencial de clivar o DNA. (a) 1,3-bis-(4-carboxifenil)triazeno; (b) 1-(4-carboxifenil)-3-(amidofenil)triazeno; (c) 1-(4-carboxifenil)-3-feniltriazeno; (d) 1-(4-carboxifenil)-3-(etóxfenil)triazeno; (e) 3-hidroxipropil-1-3-(4-amidinofenil)triazeno.

1.3 A química de Coordenação dos Trizenos

Os trizenos apresentam uma química de coordenação bastante versátil, são considerados excelentes bases de Lewis, podendo coordenar-se a diversos centros metálicos. Seu máximo poder coordenante é quando se apresenta na forma do ânion triazenido. Este ânion é facilmente obtido pela retirada do hidrogênio ácido

presente na cadeia diazoamínica, pela elevação do pH do meio. Complexos de triazenos apresentam diferentes modos de coordenação e uma grande tendência em formar anéis de quatro e cinco membros (Figura 9: κ^2N,N quelato triazenido (c), $\mu-N_3-\kappa N^1$ tipo ponte (d), κ^2N,O quelato triazenido N-óxido (e), bis- $\mu-N^3$ -*syn,syn*- $\kappa N^1,\kappa N^1$ dímero tipo ponte (f)) devido sua capacidade de coordenação em ponte e por possibilitar a formação de quelatos, sendo assim considerado um ligante multidentado. Os modos de coordenação citados acima, junto com a coordenação monodentada terminal aniônica (Figura 9 (a)) são os mais comumente encontrados. Contudo existem ainda outros modos de coordenação mais raros, mas não menos importante, que são o monodentado neutro (Figura 9 (b)) – compostos que apresentam esta característica de coordenação são utilizados para obtenção de complexos binucleares e heteronucleares – coordenação pelo nitrogênio central como mostra na Figura 9 (g). Os modos de coordenação exemplificados na Figura 9 (i) e (j), também são exclusividades na literatura apresentando um sistema de interação intermolecular metal-aril altamente complexo passível de estudos de significativo potencial.

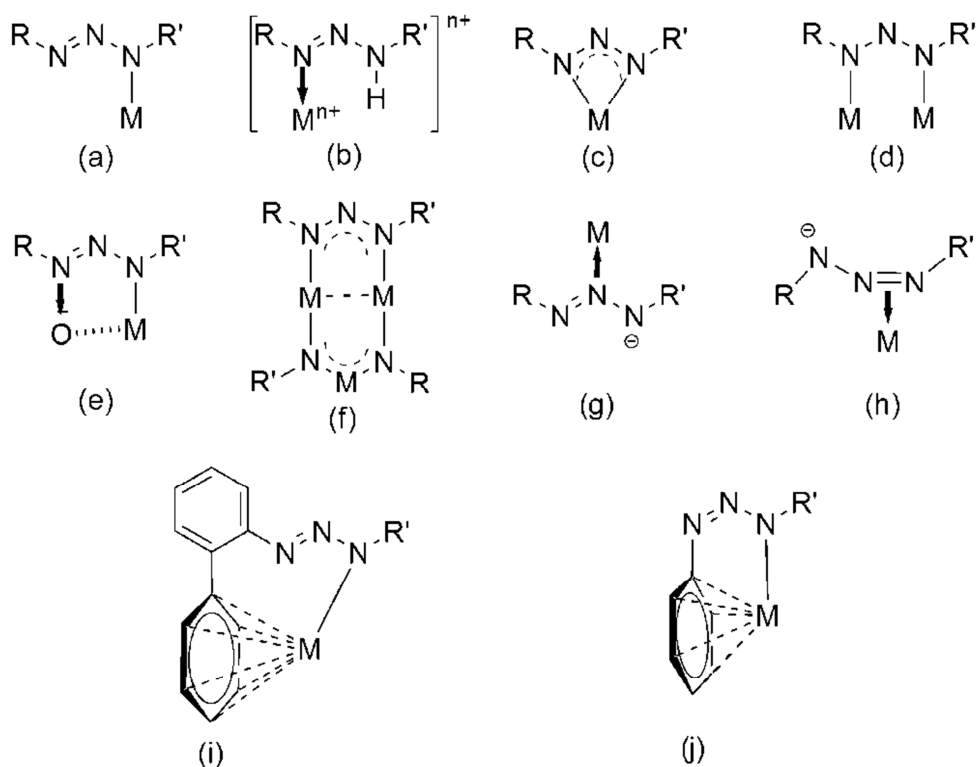


Figura 9 - Representação genérica dos diferentes modos de coordenação envolvendo ligantes triazenidos.^{44,31,45,46,47}

A maioria dos complexos envolvendo triazenos reportados na literatura apresentam centros metálicos considerados ácidos médio ou moles segundo a teoria *ácido-base* de Person,⁴⁸ como por exemplo, Cu(I) e Cu(II), Ni (II), Ag(I), Au(I), Hg(I), Pd(II), Pt(I). Isto leva a crer que o ânion triazenido se comporta como uma base de caráter semelhante, ou seja, médio mole. Segundo a lógica da teoria *ácido-base* de Person, triazenos óxidos aumentam consideravelmente a gama de metais os quais são passíveis de coordenação, pois a presença do oxigênio fornece ao triazeno um sítio de coordenação mais duro. A substituição estratégica de um átomo hidrogênio pelo grupo hidroxila, possibilita o triazeno se coordenar a metais de maior dureza, como por exemplo, V(V), Pb(II),), e Zn(II).⁴⁹

1.4 A química de coordenação do cobre

Complexos de cobre apresentam vasta aplicação. Destaca-se sua utilização na síntese orgânica, na indústria, atuam como catalizadores,⁵⁰ e na produção de novos fármacos.⁵¹ O cobre se apresenta em três estados de oxidação, Cu(I), Cu(II) e Cu(III), sendo o mais estável o íon de Cu(II). Este íon metálico apresenta um sistema de distribuição eletrônica d^9 e os complexos formados por eles mostram diferentes geometrias de coordenação. Além de que, variações no estado energético dos orbitais d do metal, influenciada pelo campo ligante, acarretam distorções em sua esfera de coordenação, como exemplo disso, podemos citar o efeito *Jahn Teller*.⁵²

Este efeito é comum em sistemas contendo centros metálicos de cobre(II) hexacoordenados de geometria octaédrica. A assimetria da distribuição eletrônica nos orbitais dx^2-y^2 e dz^2 promove resistência aos ligantes que se aproximam a partir do orbital que possui maior densidade eletrônica, provocando um alongamento [Figura 10 (a)] da geometria, caso essa maior densidade estiver no orbital dz^2 ou achatamento [Figura 10 (b)] caso a densidade se encontre no orbital dx^2-y^2 . Este efeito não prevê uma distorção preferida, contudo o que rege um ou outro é uma questão energética e não de simetria. Como o alongamento axial enfraquece apenas duas ligações é mais comumente visto em relação a compressão axial.⁵²

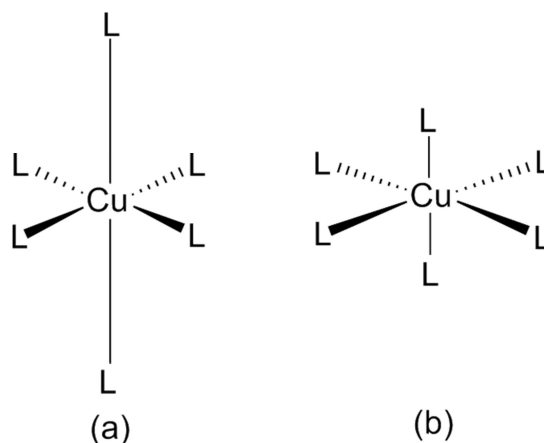


Figura 10 – Distorção octaédrica causada pelo efeito *Jahn Teller*. (a) alongamento das duas posições axiais. (b) achatamento no plano das posições equatoriais.

O cobre(II) também apresenta complexos com número de coordenação inferior a seis como é o caso de complexos com geometria quadrado plano e também pirâmide de base quadrada. Estas geometrias supracitadas são casos especiais de estirpolação do efeito *Jahn Teller*. Os ligantes que se aproximam segundo o eixo axial, não conseguem uma interação favorável com o centro metálico devido aos efeitos de repulsão, atribuindo ao íon cobre(II) estas possíveis geometrias. Além das geometrias já citadas o cobre(II) ainda pode assumir geometria bipiramidal trigonal, devido a perda de um ligante na posição equatorial. A Figura 11 mostra um diagrama de energia qualitativo que compara as distribuição dos nove elétrons nos orbitais nas diferentes geometrias de coordenação as quais podem ser adotadas pelo íon cobre(II).⁵²

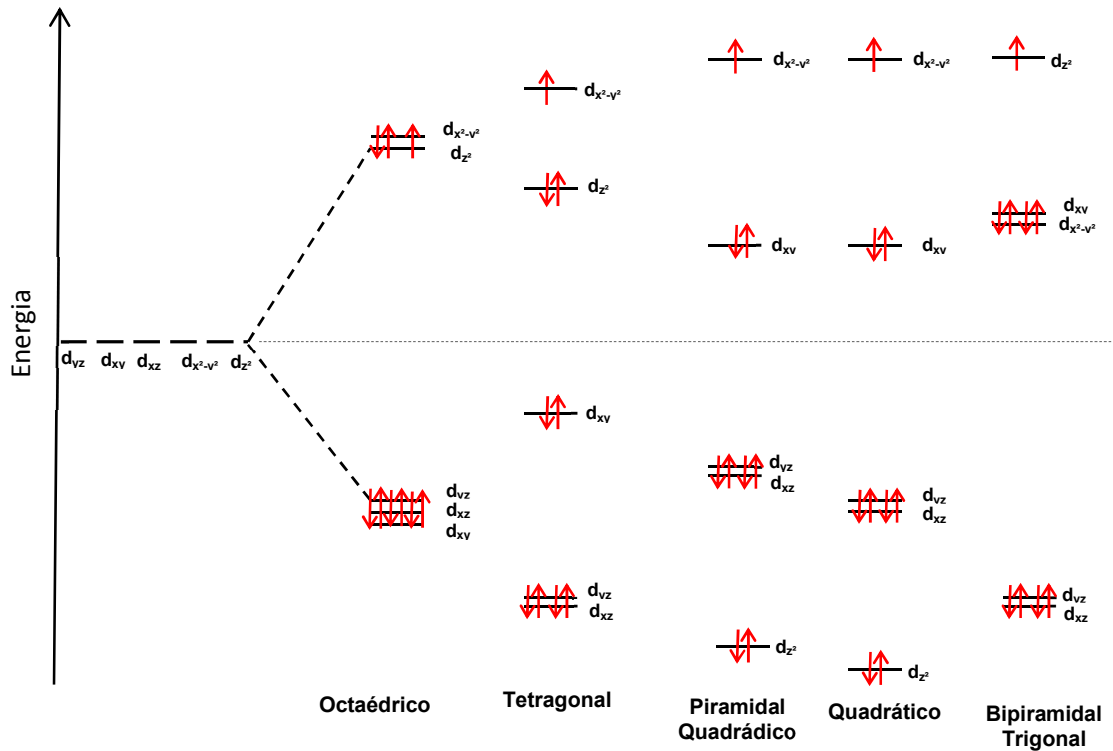


Figura 11 – Diagrama de distribuição dos 9 elétrons nos orbitais d nos níveis de energia característicos das diferentes geometrias.

Em se tratando de compostos de coordenação pentacoordenados, muitas vezes, estes ao cristalizarem, apresentam significativa distorção em sua geometria. Este efeito de distorção pode gerar dúvidas a respeito da geometria adotada pelo complexo, se piramidal quadrática ou bipiramidal trigonal. Addison e col.⁵³ propõem que é possível verificar a geometria de coordenação preferencial para compostos pentacoordenados distorcidos a partir do parâmetro de trigonalidade (τ): $\tau = (\Theta_1 - \Theta_2) / 60$; onde Θ_1 , Θ_2 são os maior ângulos observados na esfera de coordenação (Figura 12).

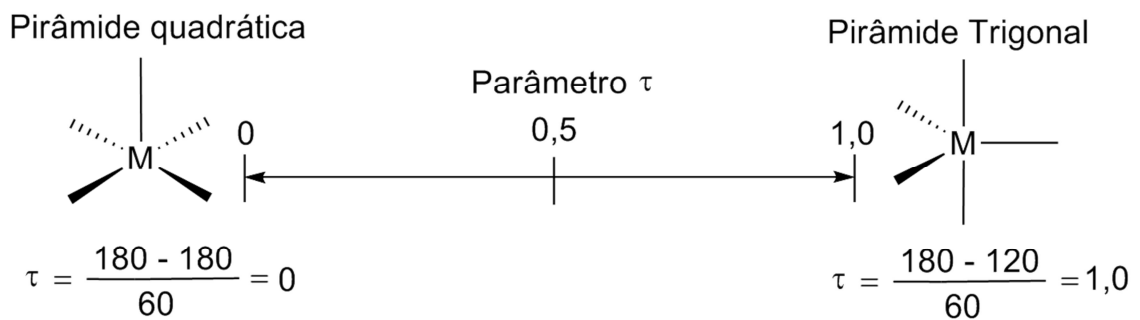


Figura 12 – Parâmetro de trigonalidade, usado para prever a geometria de coordenação em espécies pentacoordenadas distorcidas.

Na geometria pirâmide quadrática ideal, o parâmetro de trigonalidade τ deve apresentar um valor igual a zero. Isto porque os dois maiores ângulos encontrados

na esfera de coordenação do metal são iguais a 180° . Já na pirâmide de base quadrada ideal, este parâmetro deve assumir um valor igual a 1, visto que, a diferença entre os dois maiores ângulos é igual a 60° .⁵³

1.5 Complexos triazenidos de cobre(II)

Em 2009 Estela Crespan⁵⁴ publicou em sua tese de doutorado a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2]$ (Figura 13) Neste complexo a autora relata as distâncias N11–Cu e N1–Cu igual á 1,996 e 2,060 Å e a distância Cu–N13 igual 2,613 Å, sendo que esta última, mais longa, caracteriza a distorção *Jahn Teller* na geometria octaédrica do complexo.

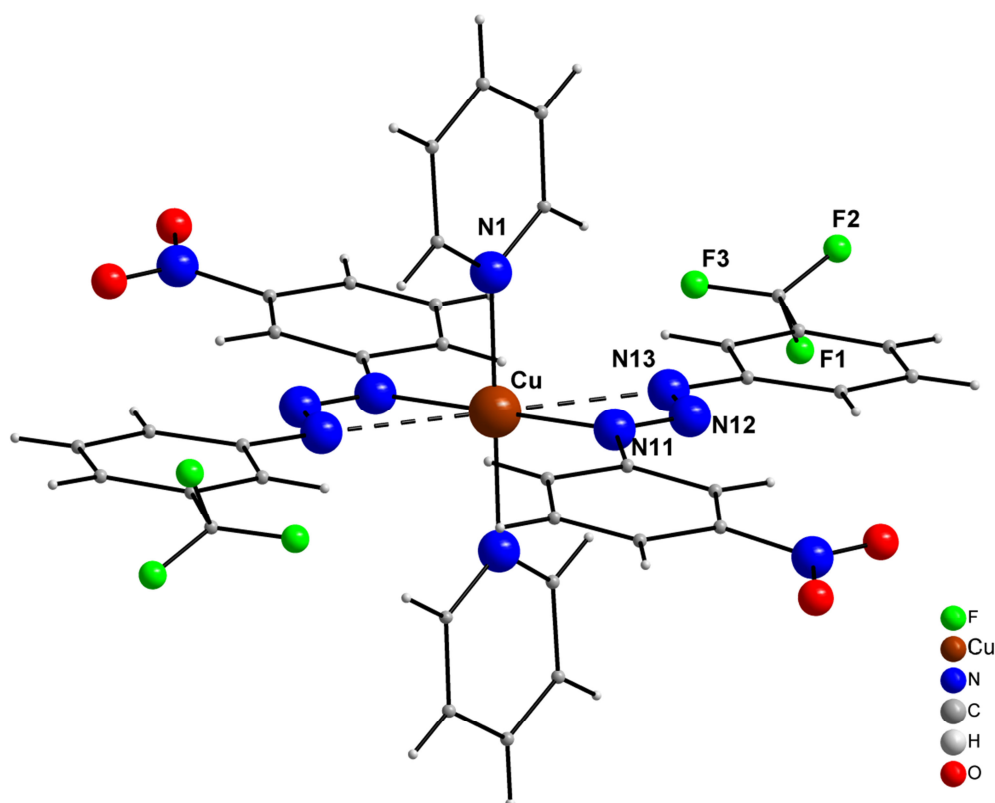


Figura 13 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2]$.

Em 2007 Paulo Cesar Mendes Villis,⁵⁵ publicou em sua tese de doutorado a estrutura cristalina e molecular do complexo de fórmula $[\text{Cu}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2]$ (Figura 14). O autor relata as distâncias N13–Cu e N2–Cu igual á 1,998 e 2,032 Å e a distância Cu–N11 igual 2,558 Å, sendo que esta última, mais longa, caracteriza a distorção *Jahn Teller* na geometria octaédrica do complexo.

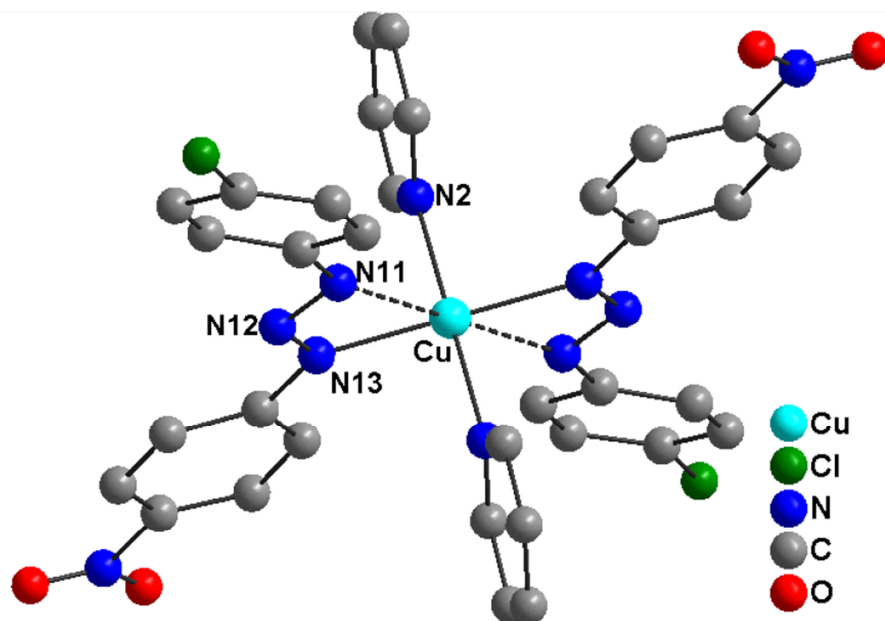


Figura 14 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2]$.

Na mesma ocasião Villis,⁵⁵ publicou a estrutura cristalina e molecular do complexo de fórmula $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ (Figura 15). O autor relata as distâncias N11–Cu e N31–Cu iguais a 2,009 e 2,017 Å respectivamente, e a distância Cu–N11 igual a 2,688 Å, sendo que esta última, mais longa, caracteriza a distorção *Jahn Teller* além de expandir a geometria do centro metálico de quadrática planar para octaédrica.

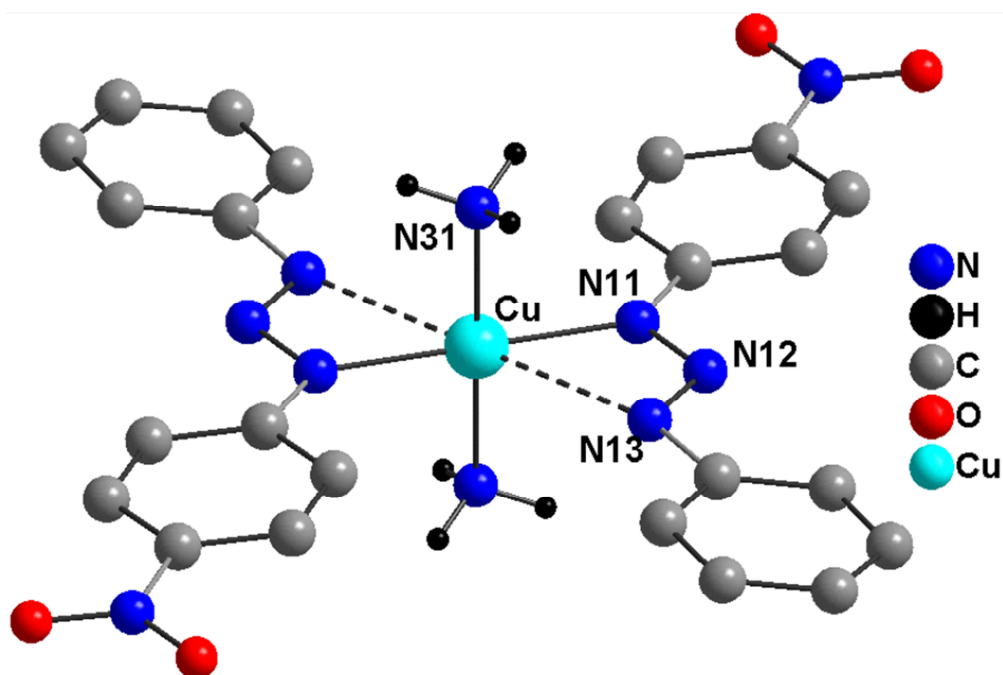


Figura 15 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$.

1.6 O Cobre no sistema biológico

O cobre é um oligoelemento vital para muitas funções fisiológicas. O desenvolvimento da biologia celular e das técnicas analíticas permitiu uma melhor compreensão do papel que o cobre desempenha nos organismos vivos. O cobre é inerente a um grande número de proteínas estruturais e enzimáticas, atuando como intermediário na transferência de elétrons nos processos de oxidação/redução.⁵⁶ Nas enzimas atua como cofator, e também como componente alostérico conferindo à enzima a estrutura apropriada para desencadeamento da atividade catalítica.⁵⁷

O cobre está intimamente ligado respiração celular e produção de energia. Como exemplo disso podemos citar a proteína citocromo-c oxidase a qual possui sua estrutura mantida por átomos de cobre. Esta proteína encontra-se presente na membrana mitocondrial e é parte integrada da cadeia transportadora de elétrons. Ela catalisa a redução do oxigênio molecular em água. Três núcleos de cobre estão presentes nesta enzima, um na subunidade I, envolvido na transferência de elétrons do citocromo-c para o centro do complexo binuclear heme a_3 -Cu_B, e dois átomos de cobre na subunidade II, Cu_A, cuja função consiste na redução do oxigênio. (Figura 16). O átomo de cobre Cu_B, apresenta três ligações com a *His*, e quando não oxidado mostra uma geometria de coordenação trigonal centrada no Cu_B, estável para o Cobre(I). A estrutura de raios X mostra também que quando na forma oxidada, existe a formação de um complexo binuclear heme a_3 -Cu_B, onde os centros metálicos de ferro e cobre estão a uma distância de 5,2 Å unidos por uma ponte promovida pela grupo peróxido. Os átomos de cobres Cu_A presentes na subunidade II, formam um complexo binuclear onde os centros de cobre estão relacionados por dois átomos de enxofre da *Cis* e encontram-se separados por uma distância de 2,4 Å.⁵⁸

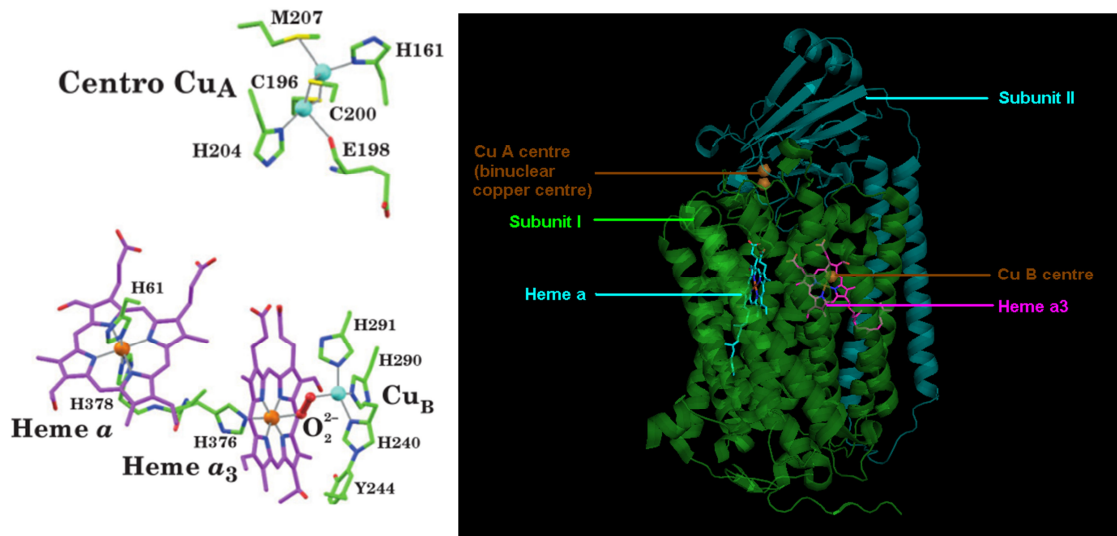


Figura 16 – Os centros redox na estrutura por raios X da citocromo c-oxidase de coração de bovino. Os íons Fe e Cu estão representados por esferas laranjas e ciano respectivamente. Os grupos heme ligados e as proteínas ligantes estão desenhados na forma de bastões, coloridos de acordo com o tipo de átomo. O grupo peroxil, que une os íons de CuB e Fe do heme α_3 , é mostrado na forma de esferas e varetas, em vermelho. (Com base em uma estrutura por raio X obtida por Shinya Yoshikawa, Instituto de Tecnologia Himeji, Hyogo, Japão).⁵⁸

1.7 Interações intermoleculares

A especificidade da ação biológica de moléculas e macromoléculas como, por exemplo, proteínas enzimáticas, DNA e RNA depende diretamente da sua estrutura tridimensional, mantida principalmente por interações inter e intramolecular. Das principais interações intermoleculares envolvidas na organização molecular em cristais e macromoléculas biológicas podemos citar as ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas, interações π - π , e um dos principais focos desta dissertação, as interações halogênio-halogênio que serão discutidas a seguir.¹

A definição moderna da ligação de hidrogênio foi proposta por Thomas Steiner e está diretamente relacionada com a propriedade ácido-base dos átomos envolvidos. Esta interação, basicamente, implica na transferência de um próton H^+ , promovida por um átomo doador D para um átomo receptor A, segundo os parâmetros d , d' , r , Θ e ϕ . A diferença entre a ligação clássica e não clássica de hidrogênio se restringe única e exclusivamente na característica eletronegativa do átomo doador D. Se este for um elemento de eletronegatividade alta (O, N) classifica-se como uma ligação de hidrogênio clássica. Quando o átomo doador D for um elemento não tão eletronegativo como, por exemplo, o carbono, configura uma ligação de hidrogênio não clássica.⁵⁹

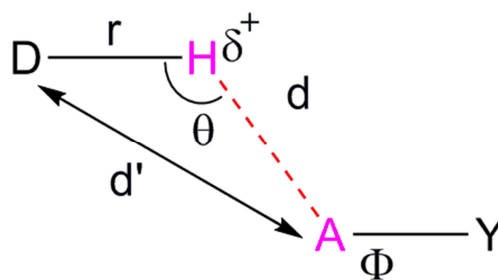


Figura 17 – Representação genérica de uma ligação de hidrogênio.

As interações π - π , chamadas também de areno-areno, são consideradas interações fracas que ocorrem entre dois anéis fenílicos. Estas interações também são foco de pesquisas, pois parecem apresentar um importante papel no empacotamento das moléculas no cristal.¹ Existem três tipos de geometrias as quais são mais comuns e aceitas pela sociedade científica, estando representados na Figura 18: (a) aresta-face de superfície, (b) empilhamento π deslocado e (c) empilhamento π centrado.⁶⁰

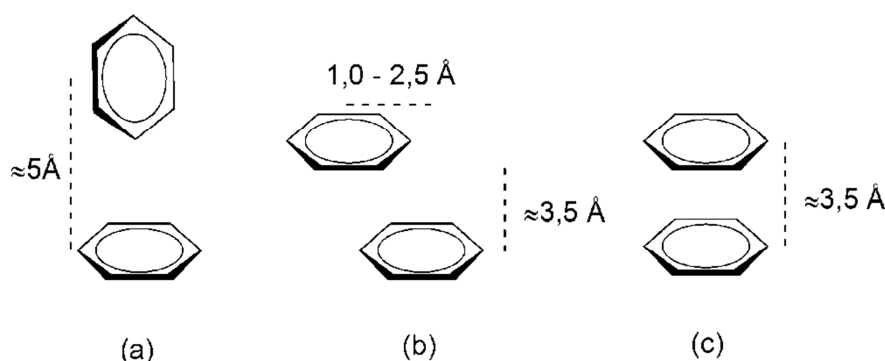


Figura 18 – Representação de uma interação π - π onde (a) aresta-face de superfície, (b) empilhamento π deslocado e (c) empilhamento π centrado. 1

Os arranjos cristalinos dos complexos moleculares discutidos nesta dissertação apresentam na sua totalidade, um direcionamento do arranjo cristalino supramolecular proporcionalizado pelas interações halogênio-halogênio (F, Cl, Br, I), além de interações halogênio- π sendo assim, estas interações serão reportadas qualitativamente nesta revisão da literatura.

1.7.1 Interações Halogênio-Halogênio

A interação halogênio-halogênio, também conhecida pelo termo em inglês “*halogen bonding*”, vem sendo foco de grande interesse, principalmente na engenharia de cristal pela formação de *synthons*⁶¹ moleculares e direcionar o

crescimento de arranjos cristalinos. Esta consiste numa interação não covalente entre um átomo halogenóide, que atua como um ácido de Lewis, e átomos que possuam pares de elétrons livres, ditos, bases de Lewis (O, N, X= F, Cl, Br, I). Esta interação se caracteriza por um íntimo contado entre os átomos participantes, sendo a distância entre eles menor que a soma dos raios de *Van der Waals*.⁶² Podemos separá-la em dois grupos distintos, $C-X\cdots X'$ onde X' é o átomo doador de elétrons e trata-se também de um halogênio, e $C-X\cdots A$,⁶² onde A pode ser qualquer átomo eletronegativo doador de elétrons (O, N, S).⁶³

Ambas interações supracitadas, possuem uma geometria preferencial. A interação $C-X\cdots A$ é caracterizada pela linearidade em relação a um eixo paralelo da ligação $C-X$. Já a geometria vista para $C-X\cdots X'$ tem tendência a formar um sistema ortogonal entre o eixo paralelo a ligação $C-X$ e o eixo paralelo a ligação $X'-C$, sendo esta, classificada como geometria tipo I ou tipo II. Os parâmetros que determinam esta classificação são os ângulos θ_1 e θ_2 formados em cada sistema conforme ilustrado na Figura 19.⁶⁴

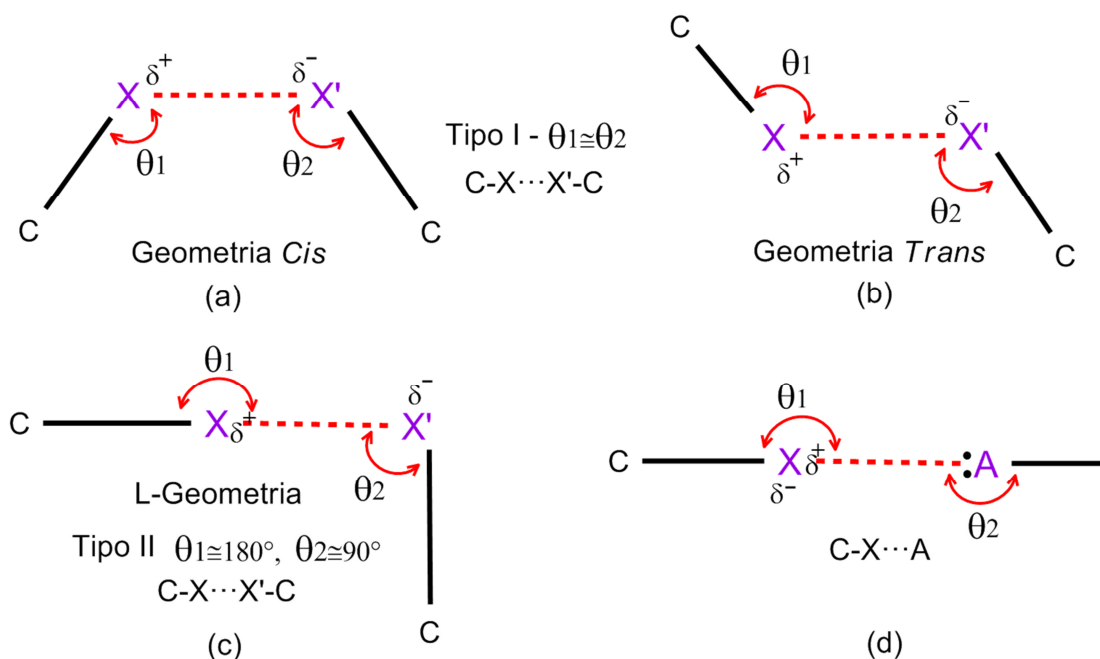


Figura 19 – Exemplificação dos tipos de ligações de halogênio $C-X\cdots X'-C$ e $C-X\cdots A$. Em (a) temos uma interação tipo I de geometria *cis* em (b) tipo I de geometria *trans* e (c) tipo II de geometria em L. Em (d) observamos a principal geometria encontrada para interações caracterizadas por $C-X\cdots A$.⁶⁴

A diferença observada em relação à geometria em um sistema e outro é explicada por um conceito introduzido por Brinck e col.⁶⁵ chamado de σ -hole. Este conceito baseia-se na anisotropia eletrônica que alguns átomos apresentam, ou seja, uma distribuição de carga não uniforme sobre a superfície do átomo.

Especificamente no caso da ligação C-X envolvendo o átomo de halogênio, existe uma região de potencial positivo perpendicular ao eixo da ligação carbono-halogênio presente na extremidade do átomo de halogênio. Já a região de potencial negativo encontra-se em torno do átomo e paralelo ao eixo da ligação. Isto permite que átomos de halogênio atuem nestes sistemas tanto como ácido, no caso do fragmento C-X recebendo pares de elétrons, quanto como base no fragmento C-X', doando pares de elétrons, favorecendo a interação. O tipo II de interação vem ao encontro da teoria do σ -hole, visto que os ângulos favorecem a interação efetiva entre o átomo doador $\delta(-)$ eceptor $\delta(+)$. Já o contato tipo I é consequência de simetria cristalográfica, onde o centro da interação entre os átomos de halogênio (X) esta localizado em um centro de inversão.⁶⁵

O σ -hole tende a acentuar-se em átomos que possuem maior polarizabilidade. Nos halogênios o σ -hole cresce a medida que descemos na família C-F < C-Cl < C-Br < C-I (Figura 20). A explicação mais contundente para formação do σ -hole foi proposta por Clark e col,⁶⁶. Ele explica que quando a metade de um orbital p preenchido de um halogênio participa de uma ligação covalente, gera como resultado uma deficiência de elétrons no lobo externo do orbital p não envolvido na ligação. Se esta deficiência de elétrons for suficiente para formar um potencial eletrostático positivo, permitirá uma atração eletrostática com um sítio positivo. O conceito de σ -hole também explica interações envolvendo átomos de enxofre C-S \cdots N e C-S \cdots S.

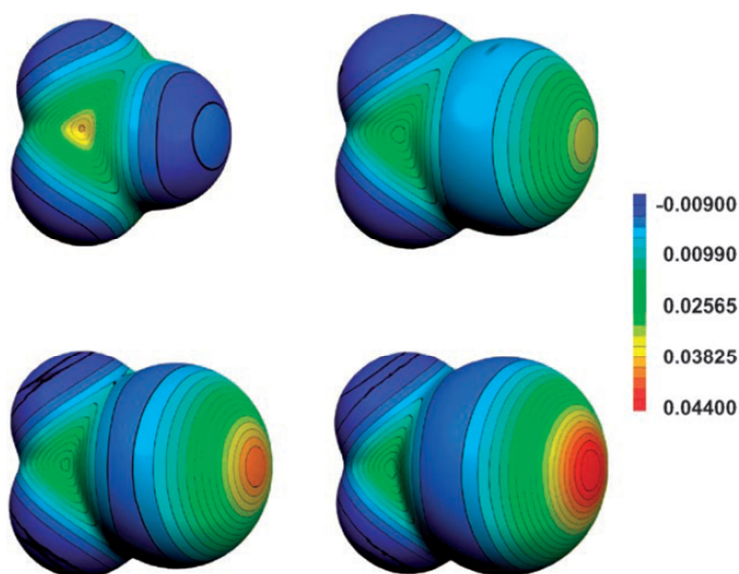


Figura 20 – Mapa do potencial eletrostático na superfície molecular para CF₄, CF₃Cl, CF₃Br e CF₃I respectivamente. O σ -hole da ligação C-X para F, Cl, Br e I, onde a cor vermelha indica o potencial positivo.⁶⁶

Por muito tempo a comunidade científica acreditou que o átomo de flúor era incapaz de participar de interações “*halogen bonding*”, por não possuir efeito σ -hole suficiente para realizar a interação. A baixa polarizabilidade do flúor associada a uma alta eletronegatividade e uma distribuição eletrônica praticamente esférica e uniforme, como mostra a Figura 20, sustentava esta ideia. A esse elemento, atribuía-se apenas a propriedade de ser um bom aceptor de ligação de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 22 para o composto 1,3-bis(4-fluorfenil)triazeno (Figura 21).⁶⁷ Contudo uma série de estudos recentes mostram que o átomo de flúor poderia estar envolvido em ligações de halogênio do tipo $C-X\cdots X'$, principalmente quando ligado a átomos que apresentam significativa eletronegatividade (C, N, O). As pesquisas voltadas para o estudo desta interação $F\cdots F$ são bem fundamentadas na instrumentação de difração de raios X, técnicas de refinamento multipolar associado ao cálculo teórico (Figura 23), já que são bastante evidenciadas na formação de arranjos cristalinos, onde é possível qualificar segundo o tipo estrutural da interação e quantificar segundo o conteúdo energético.^{68, 69,70}

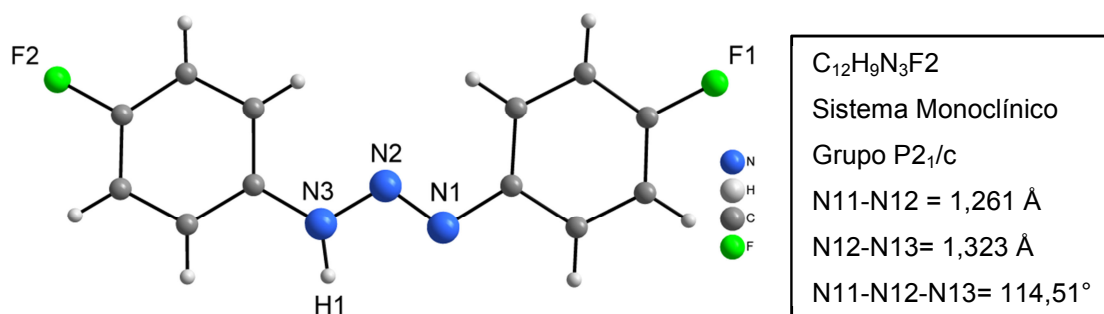


Figura 21 – Composto triazeno 1,3-bis(flúorfenil)triazeno e suas principais características.

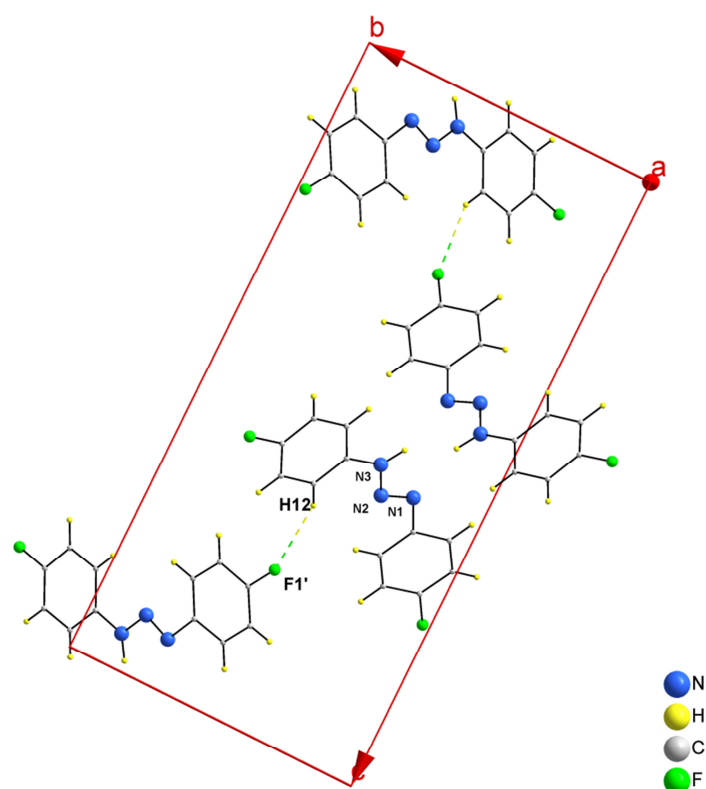


Figura 22 – Empacotamento cristalino do 1,3-bis(4-fluorfenil)triazeno, destacando-se as ligações de hidrogênio envolvendo átomos de flúor C-H12...F1'. Código de simetria: $-x, 0,5+y, 1,5-z$.

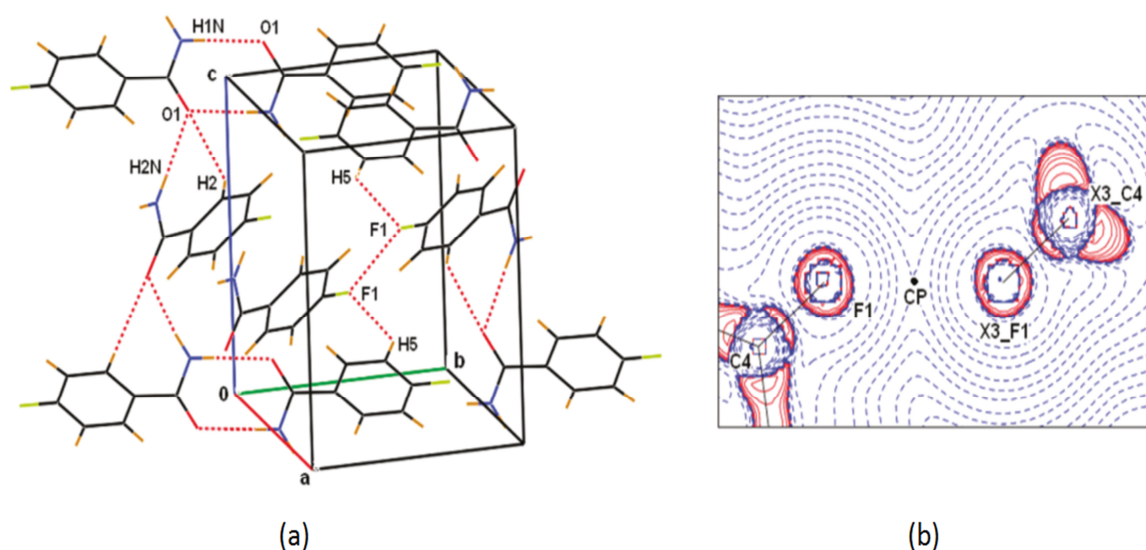


Figura 23 – (a) Empacotamento cristalino do ácido 2-cloro-4-fluorbenzeno, onde destacam-se as interações interatômicas F1...F1'; (b) mapa laplaciano indicando o ponto crítico¹ (CP) da interação F1...F1, obtido experimentalmente por análise de densidade de carga. Linhas azuis indicam contorno positivo e linhas vermelhas indicam contorno negativo.⁷⁰

¹ Ponto Crítico : Máximo local ou mínimo local de densidade eletrônica entre dois átomos que compõem uma ligação ou interação química.

Na literatura, são poucos os trabalhos que reportam as interações halogênio-halogênio envolvendo moléculas de triazenos, tanto livres quanto complexadas. Contudo, realizou-se uma verificação no banco de dados do CCDC com o intuito de analisar, a partir do arquivo *.Cif*, estruturas cristalinas de triazenos com potencial de apresentarem interações de halogênio, as quais não foram alvo de discussão em suas respectivas publicações.

Em 2002 Hörner e col.⁷¹ publicaram a síntese e a análise estrutural cristalina do 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno (Figura 24). Nesta publicação os autores relatam os parâmetros geométricos da molécula discreta, além da interação intramolecular de hidrogênio entre o N3-H3...Br3. Também reportam um crescimento da cadeia molecular segundo o eixo cristalográfico [100] a partir de interações de hidrogênio intermolecular N3-H3...Br2. Uma análise na estrutura a partir do arquivo *.Cif*, mostra que o arranjo cristalino pode, segundo os parâmetros que definem a interação halogênio-halogênio, apresentar, também este tipo de interação entre os átomos de bromo Br3...Br1...Br4. As distâncias das interações Br3...Br1 e Br1...Br4 são iguais a 3,589 Å e 3,646 Å respectivamente como mostra a Figura 25. Além das distâncias serem menores do que a soma dos raios de *Van der Waals* para o átomo de bromo (3,70 Å), os parâmetros geométricos também estão de acordo com as características que definem este tipo de interação e indicam que para ambos os casos Br3...Br1 e Br3...Br1 trata-se de uma interação do tipo II. É importante ressaltar os parâmetros angulares para C-Br3...Br1 e C-Br1...Br3 os quais apresentam ângulos de 92° e 175° respectivamente, chegando muito próximo da idealidade.

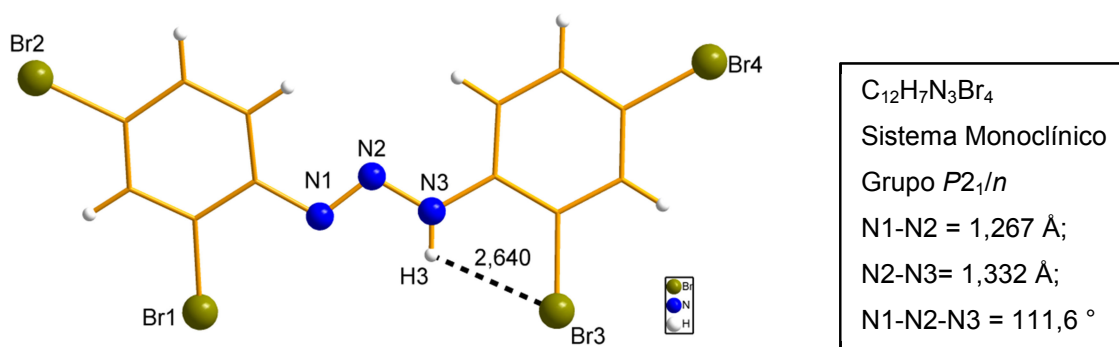


Figura 24 – Representação da molécula do 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno. Destaca-se a ligação de hidrogênio intramolecular entre o H3 e o Br3 com distância de 2,640 Å.

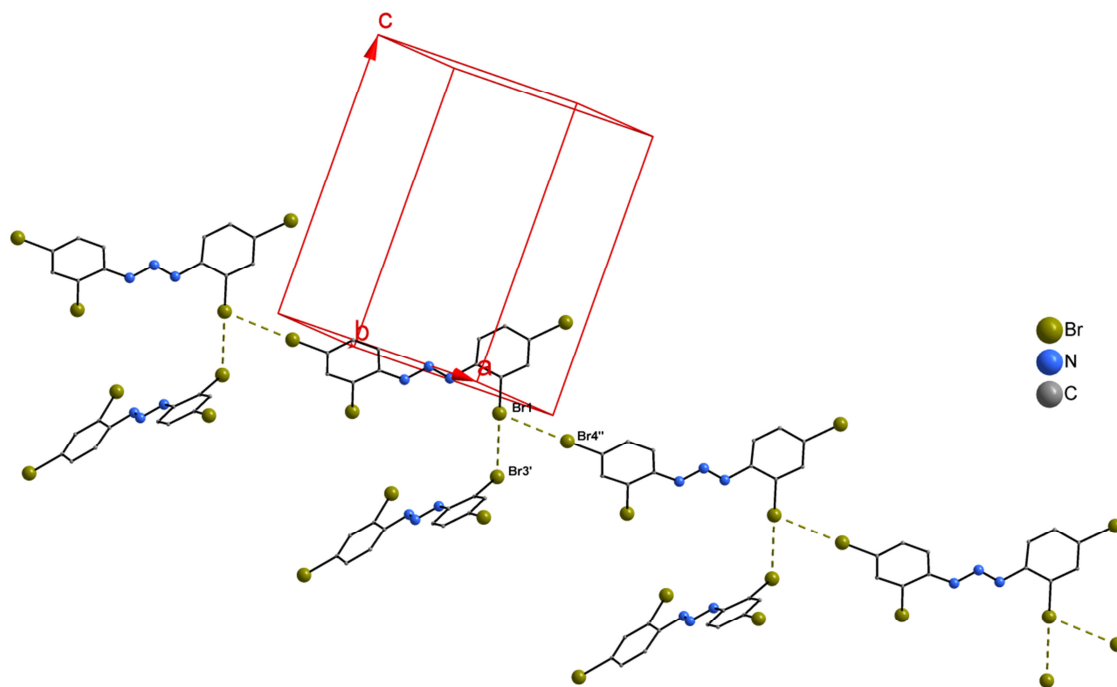


Figura 25 – Empacotamento cristalino do 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno, onde destacam-se a interação de halogênio Intermolecular bifurcada $\text{Br1}\cdots\text{Br4}''$ e $\text{Br1}\cdots\text{Br3}'$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Código de simetria ('): $1,5-x, 0,5+y, -0,5-z$; ("): $1+x, 1+y, z$.

Em 2010 Eschweg e Kuhn⁷² publicaram um triazeno contendo substituintes arilas saturados com flúor. A estrutura do 1,3'-(pentafluorfenil)triazeno (Figura 26) foi determinada a baixa temperatura, porem, foi pouco explorada pelos autores. Eles detiveram-se em reportar dados referentes à estratégia de coleta usada (baixa temperatura) e discutir os dímeros formados por ligações de hidrogênio entre o hidrogênio de uma cadeia do triazeno e o nitrogênio de outra cadeia. Ao fazer uma análise do arquivo .CIF da estrutura, nota-se claramente um contato entre $\text{C-F9}\cdots\text{F3-C}$ de 2,87 Å, distância menor do que a soma dos raios de *Van der Waals* para os átomos de flúor, esta igual a 2,94 Å, mostrando ser uma suposta interação halogênio-halogênio. Esta interação permite a formação de uma cadeia unidimensional na direção cristalográfica [001], e ressalta a capacidade que estas interações têm de direcionar o crescimento do arranjo supramolecular do cristal.

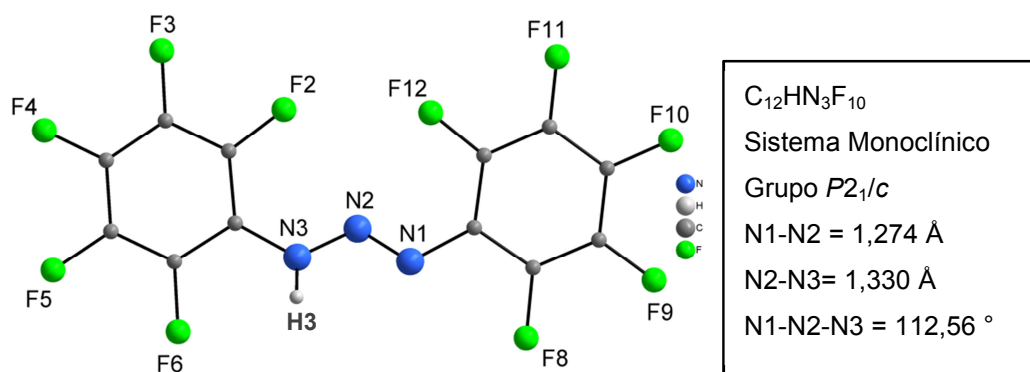


Figura 26 – Triazeno 1-3-bis(1,2,3,4,5-pentafluorfenil)triazeno e suas principais características.

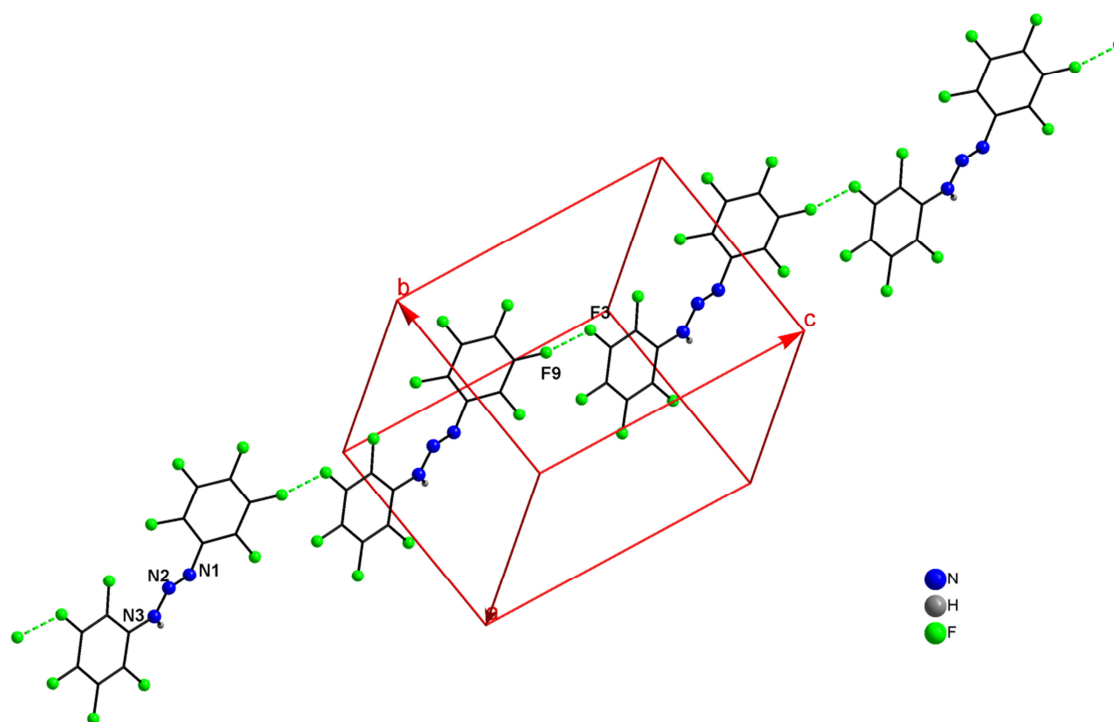


Figura 27 – Arranjo cristalino do 1,3'-(pentafluorfenil)triazeno, onde destacam-se o crescimento e direcionamento deste via interação $F9 \cdots F3'$. Código de simetria ('): $x, y, 1+z$.

A riqueza deste peculiar triazeno não se restringe única e exclusivamente por uma suposta interação $F \cdots F$ intermolecular responsável pelo direcionamento supramolecular evidenciado na Figura 27. A grande maioria das moléculas de triazenos monocatenados apresenta alta planaridade, sendo assim, tanto os substituintes, quanto a própria cadeia de nitrogênio tem a tendência de permanecer em um plano comum ou plano da molécula. Ao analisarmos a planaridade da molécula do 1,3'-(pentafluorfenil)triazeno é notório um desvio significativo desta planaridade. É provável que este fenômeno ocorra devido a interação intramolecular entre o $C-F2 \cdots F12-C$. Esta apresenta uma distância entre os dois átomos de flúor de

2,8275 Å, fazendo com que os nitrogênios da cadeia diazoamínica, N1–N2–N3, adote uma conformação diferente das observadas na maioria das moléculas de triazenos. Este fenômeno observado é regido justamente por esta interação intramolecular entre os átomos de flúor (Figura 28).

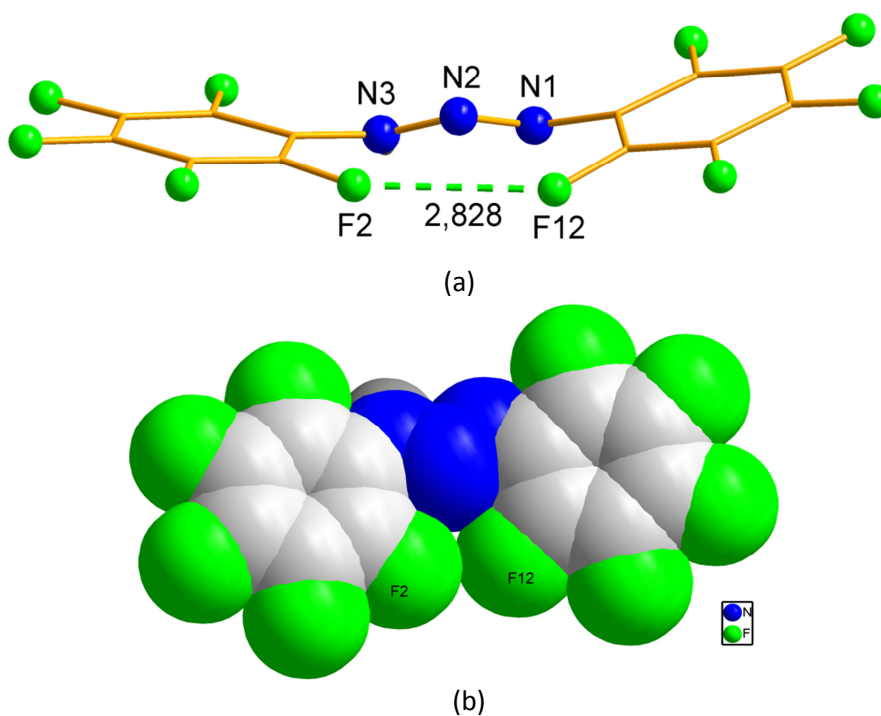


Figura 28 – (a) Representação da molécula de triazeno 1,3'-(pentafluorfenil)triazeno evidenciando o significativo desvio da planaridade na molécula; (b) modelo “space filling” que mostra o contato entre os átomos de F2 e F12.

Além dos triazenos acima reportados, os quais parecem mostrar interações entre halogênios, é válido ressaltar que não foram observadas as interações em questão na análise dos triazenos representados na Figura 29 e Figura 30. Isto leva a crer que em se tratando de compostos triazenos, a simples presença do átomo de halogênio ligado ao anel, não é determinante para a formação deste tipo de interação, sendo necessário o estudo de estratégias que favoreçam sua montagem, para que possam ser obtidas de forma controlada, podendo ser usadas, por exemplo, na formação de *syntons* moleculares.⁶¹

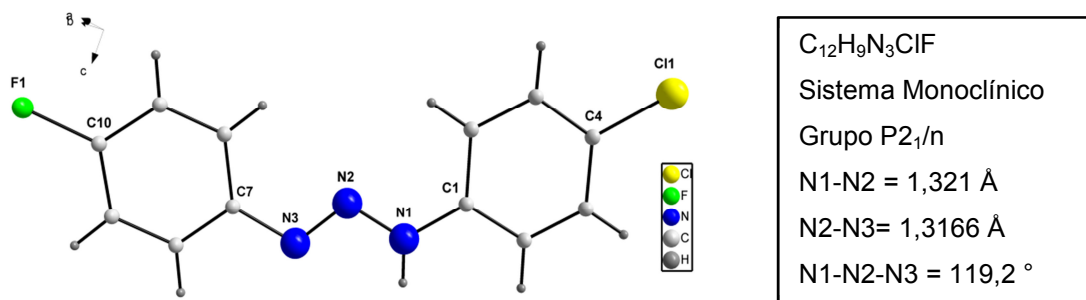


Figura 29 – Projeção da estrutura do 1-(4-fluorfenil)-3-(4-clorofenil).⁷³

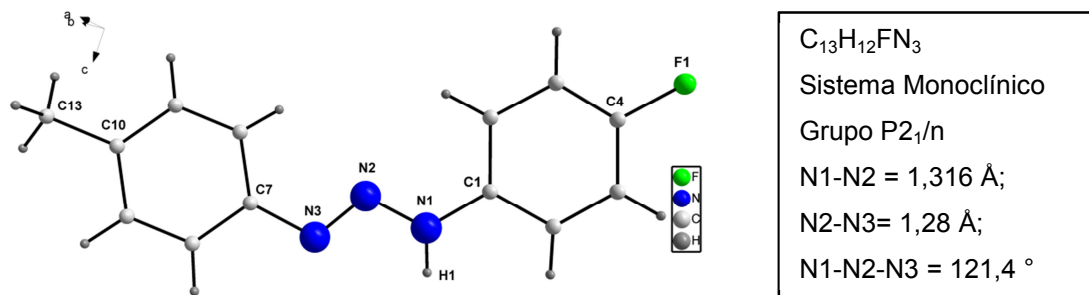


Figura 30 – Projeção da estrutura do 1-(4-fluorfenil)-3-(4-metilfenil)triazeno.⁷³

Discussões envolvendo interação halogênio-halogênio em triazenos complexos também são raríssimas na literatura. Em 2013 Zambiasi, P. J.⁷⁴ em sua dissertação de mestrado relatou estas interações em uma série de complexos de ouro(I) com co-ligante trifenilfosfina e triazenos com substituintes aril orto-halogênados, cloro, bromo e iodo. A autora, após análise dos ângulos e comprimento de ligação classificou-as como sendo do tipo I, apontando também a formação de dímeros moleculares associados por um centro de inversão centrado nas interações halogênio-halogênio.

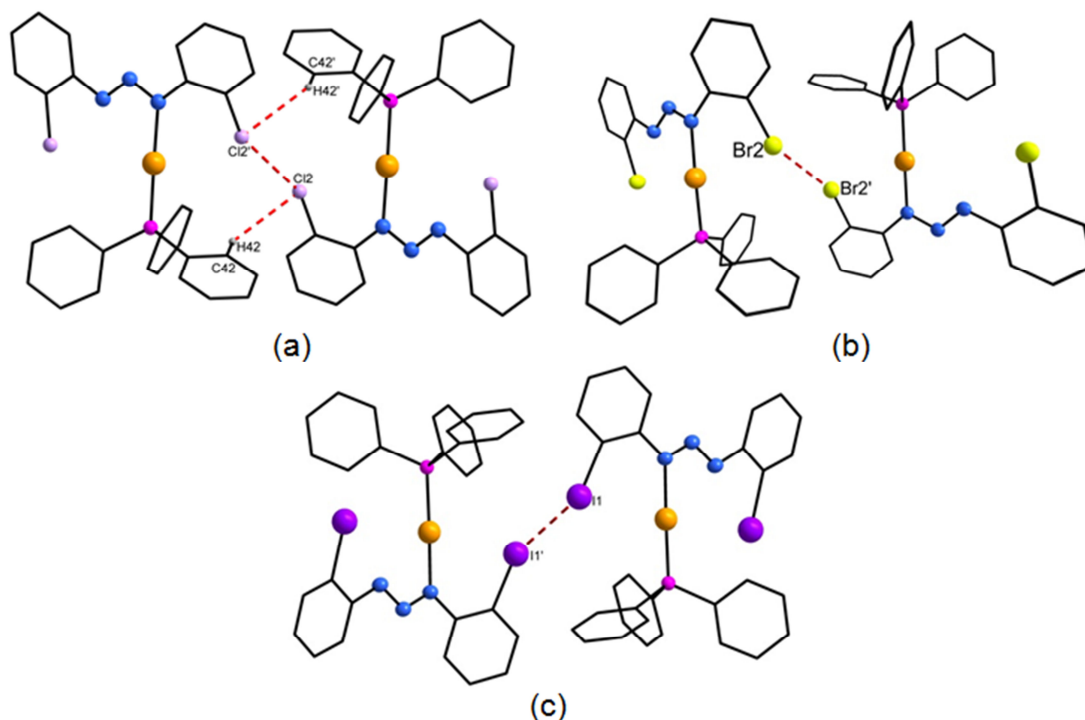


Figura 31 – Projeção estrutural dos três complexos de Au(I) evidenciando os dímeros formados por ligações entre átomos de halogênio.⁷⁴

1.7.2 Interação halogênio- π

Embasada no conceito de σ -hole, a interação halogênio- π vem sendo bastante discutida pela sociedade científica. É conhecida a capacidade que os átomos de halogênio têm de aceitar densidade eletrônica em uma interação secundária. Isto afirma a ideia da existência de um contato eletrônico entre um átomo de halogênio com anel aromático, visto que estes podem atuar como doadores π de densidade eletrônica, em analogia a ligação de hidrogênio $X-H \cdots \pi$. Contudo, o átomo que apresenta σ -hole, precisa apresentar um potencial eletrostático suficientemente positivo – como é o caso dos átomos de bromo e iodo – para que possam interagir com os elétrons π do anel aromático.⁷⁵

A interação halogênio- π normalmente possui uma orientação quase ortogonal com respectivo plano do anel aromático. Esta orientação torna mais eficiente a interação da área de potencial eletrostático positiva – σ -hole inerente ao átomo de halogênio – com o sistema π ressonante do anel aromático. Quanto mais próximo de 180° o ângulo formado entre o eixo da ligação C-X e o plano do anel, mais efetiva é a interação.⁷⁵

A interação possui uma classificação baseada na localização do átomo de halogênio em relação a plano do anel aromático. Ela pode ser classificada como deslocalizada (D), semilocalizada (SL) e localizada (L). A atribuição pode ser facilmente realizada por comparação das distâncias entre o halogênio e o ponto centroide de anel aromático (r_r), do halogênio e o centro da ligação mais próxima C=C constituinte do anel (r_b) e do halogênio ao átomo do anel mais próximo (r_a). A menor distância analisada nesses três pontos indica qual é o tipo de interação halogênio- π em questão. Além de que o valor de r_a , o qual corresponde a distância do átomo de halogênio ao átomo de carbono - pertencente ao anel aromático - mais próximo, deve ser menor que a soma dos raios de van der Waals.⁷⁵

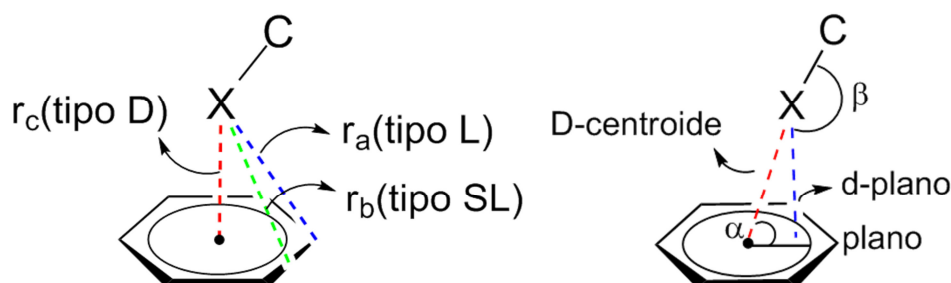


Figura 32 – Parâmetros geométricos para definir o tipo de interação halogênio- π : se semilocalizada (SL), Localizada (L) ou deslocalizada D.

Em 2014 Khavasi e col.⁷⁶ publicaram um trabalho o qual discute interações halogênio- π envolvendo átomos de iodo e bromo. Os compostos utilizados para os estudos foram halofenil amidas com substituintes iodo e bromo. A interação halogênio- π observada em C-I \cdots π , apresentou distância r_r , r_a e r_b iguais a 3,78, 3,53 e 3,56 Å respectivamente, com ângulos α e β iguais a 68,99 ° e 171,56°. Esta interação foi considerada do tipo L.

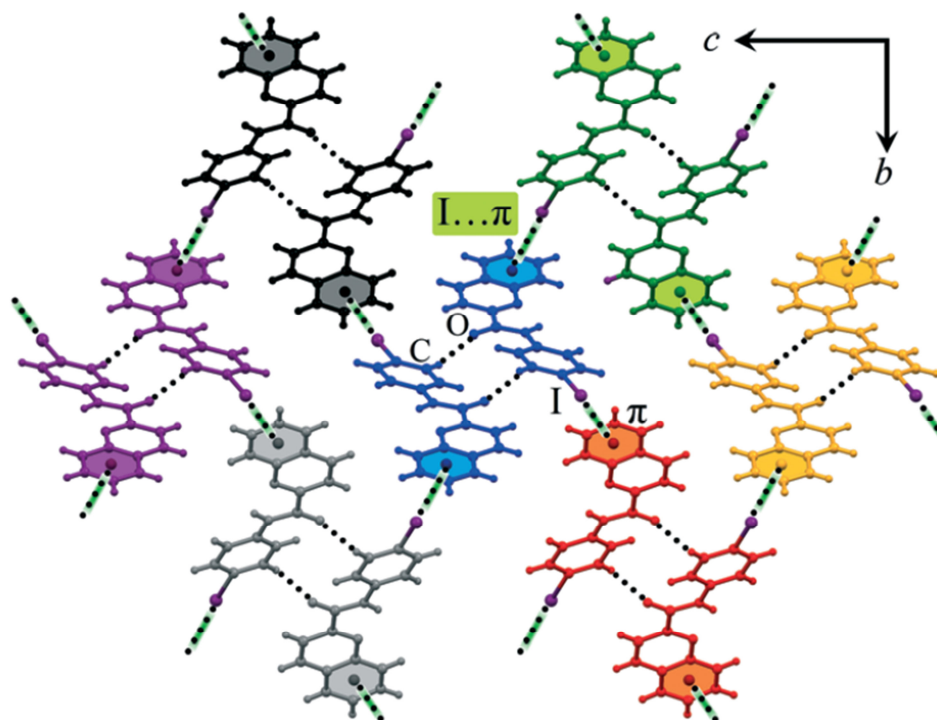


Figura 33 – Vista lateral evidenciando a rede 2D no plano b c, estabelecida por interações halogênio- π , C-X...I.⁷⁶

Capítulo 2. Parte Experimental

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes 2,2'-bipiridina, 4-fluoranilina, 4-cloroanilina, 4-bromoanilina, 4-iodoanilina e o sal acetado de cobre(II) foram adquiridos da Sigma Aldrich. O complexo de partida $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ e os pré-ligantes foram sintetizados segundo procedimento na literatura.^{67,77} Solventes utilizados THF, acetonitrila, metanol foram utilizados sem prévia purificação.

2.1.2 Ponto de Fusão

Todos os pré-ligantes e seus respectivos complexos de cobre(II) foram caracterizados pelos seus respectivos pontos de fusão. O aparelho utilizado para determinação do ponto de fusão dos compostos analisados foi um Mel-Temp II pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Os dados obtidos estão na Tabela 4 para os pré-ligantes e os dados referentes aos complexos podem ser encontrados na descrição de suas sínteses.

2.1.3 Análise elementar

Tanto os pré-ligantes quanto seus respectivos complexos, foram caracterizados quanto à análise elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Cloro e Bromo. As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP (Universidade São Paulo – SP) utilizando um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400. Os dados obtidos estão na Tabela 4 para os pré-ligantes e os dados referentes aos complexos podem ser encontrados na descrição de suas sínteses.

2.1.4 Análise Espectroscópica de Infravermelho

As análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em solução sólida do composto analisado em brometo de potássio, acondicionadas em pastilhas feitas em prensa pneumática. O equipamento utilizado para a análise foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 com janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} . O estudo espectrofotométrico foi realizado utilizando-se os pré-

ligantes e complexos purificados por cristalização, e os espectros foram registrados na região de 400 - 3600 cm^{-1} .

2.1.5 Análise Espectroscópica de UV-Vis

Os complexos sintetizados neste trabalho, e seus respectivos pré-ligantes foram submetidos a análises de espectroscopia de UV-Vis para identificação das bandas de absorção e cálculo do ϵ da banda mais intensa. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro *Shimadzu* UV-2600 com célula de quartzo de caminho ótico igual a 10 mm, controle de temperatura em 25 °C e agitação magnética pertencente ao grupo de pesquisa LPC (Laboratório de Polímeros e Coloides) de Santa Maria. Os softwares utilizados para o tratamento dos dados e construção dos gráficos (*Abs. versus* Comprimento de onda e *Abs. versus* Concentração Molar) para análise foram o *UV.Probe 2.42* e o *KaleidaGraph 4.0* respectivamente.

Para a execução da técnica, adicionou-se a célula de quartzo, já carregada com 3 mL de DMSO, uma alíquota (20 μL) de uma solução com concentração conhecida (5 mM) do composto analisado em DMSO para identificação das bandas de absorvância. Após a leitura do primeiro espectro, seguiu-se adições de 3 μL desta mesma solução (5 mM) para cálculo da absorvidade molar (ϵ), obtendo assim um total de oito a nove pontos para construção da reta. No anexo 2, estão dispostos os espectros dos pré-ligantes, seguido da reta *Abs.(u.a) X* Concentração obtida a qual fornece o valor do ϵ .

2.1.6 Análise de Difração de Raios X

Os complexos sintetizados foram submetidos à técnica de difração de raios X para elucidação das estruturas moleculares. Os dados de difração foram obtidos a partir do monocristal do composto, em um difratômetro *Bruker Kappa Apex II CCD (Charge Coupled Device detector)* a temperatura ambiente para CP-01, CP-03 e a temperatura de 100 K para CP-02 e CP-04. A fonte de radiação utilizada foi Mo-K α com comprimento de onda igual a 0,71073 Å selecionado a partir de um monocromador de grafite. O aparelho em questão é pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria-UFSM.

Cristais aptos à difração de raios X foram separados da solução de cristalização, acondicionados em um fio de vidro e submetidos ao fenômeno de difração para coleta dos dados de reflexões. A redução dos dados e a correção de absorção foram realizadas com os programas SAINT⁷⁷ e SADABS⁷⁷. Para solução das estruturas empregou-se métodos diretos. A partir de sucessivos ciclos de refinamento foram obtidos os parâmetros estruturais e de refinamento referente a cada complexo, baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais (F^2) e a matriz completa/mínimos quadrados, usando para estes os pacotes de programas de cristalografia SHELXL⁷⁸ e SHELXLS.⁷⁸ Todos os átomos não-hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis benzênicos e também os hidrogênios dos anéis da 2,2'-bipiridína foram obtidos geometricamente, obedecendo aos parâmetros de hibridização do carbono Csp^2 além de serem refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, com valores de $U_{iso}(H)$ relacionados a $1,2U_{eq} Csp^2$. Estes parâmetros, referentes aos átomos de hidrogênio, foram fixados com o uso da instrução HFIX 135, o qual realiza o refinamento dos hidrogênios de acordo com os ângulos de torção do mapa de Fourier.

As tabelas contendo os parâmetros térmicos e dados de refinamento de cada estrutura foram obtidos a partir do programa WinGX⁷⁹. A criação dos arranjos gráficos das estruturas foram feita com os programas DIAMOND (versão 3.2)⁸⁰ e MERCURY (versão 2.3).⁸¹ Foi realizada também a técnica squeeze a partir do programa PLATON⁸² na obtenção e tratamento dos dados de CP-02, CP-03 e CP-04, com o intuito de solucionar a presença do solvente desordenado observado em posições especiais da cela unitária.

O número total de reflexões foi submetido à análise em função das condições de reflexão e extinção (Tabela 1) para confirmação do tipo de Bravais e os elementos de simetria que caracterizam o grupo espacial. Para CP-01, CP-02 e CP-03 não foi observado a existência de extinções sistemáticas na classe *integral* de reflexões (hkl), associando-se dessa forma ao tipo de Bravais *P*. Já as condições de reflexão *zonal* ($0kl$, $h0l$, hkl) e *serial* ($0k0$, $k00$ e $00l$) correspondem aos operadores de simetria cristalográficos c , c , n ,

2_1 , resultando no grupo espacial $Pccn$ com sistema cristalino ortorrômbico ($N^\circ 56$ *International Tables for Crystallography*)⁸³, com simetria de Lauer mmm .

Tabela 1 – Condições de reflexão observadas para o sistema cristalino ortorrômbico $Pccn$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição de Reflexão	Elementos de simetria
Integral	hkl	----	----
	$0kl$	----	-----
Serial	$h0l$	----	-----
	$hk0$	----	-----
Zonal	$h00$	$h=2n$	$2_1//a$
	$0k0$	$k=2n$	$2_1//b$
	$00l$	$l=2n$	$2_1//c$

Para CP-04 não observou a ocorrência de extinções sistemáticas na classe de reflexões (hkl), conclui-se portanto que trata-se de uma cela unitária primitiva associada ao tipo de Bravais P. As condições de reflexão integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($0k0$, $00l$) correspondem aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 , c , resultando em um grupo espacial $P2_1/c$ com sistema cristalino monoclinico de simetria Laue $2/m$ ($N^\circ 14$ *International Tables for Crystallography*)⁸³.

2.1.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 1H

Os espectros de RMN 1H dos pré-ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-400, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em ppm. Para os dados de RMN 1H utilizou-se tubos de 5,0 mm de espessura e temperatura de 300 K para os pré-ligantes dissolvidos em DMSO deuterado.

Tabela 2 – Dados de coleta e refinamento da estrutura cristalina/molecular de CP-01, CP-02.

Parâmetros cristalográficos	CP-01	CP-02
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₄ N ₈ F ₄ Cu	C ₃₄ H ₂₄ N ₈ Cl ₄ Cu
Massa molecular	683,14 g/mol	747,02 g/mol
Temperatura	293(2) K	200(2)K
Cor/morfologia	Castanho escuro/cúbico	Castanho escuro/cúbico
Radiação	0,71073 Å/Mo-K α	0,71073 Å/Mo-K α
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pccn</i> (N° 56) ¹	<i>Pccn</i> (N° 56) ¹
Dimensões da cela unitária	$a = 17,7777(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,5271(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 17,0163(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 20,934(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,898(8) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16,831(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3184,6(3) Å ³	3840(5) Å ³
Z	4	4
Densidade (calculada)	1,716 mg/m ³	1,408 mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,756 mm ⁻¹	0,889 mm ⁻¹
F(000)	1732	1652
Dimensões do cristal (mm ³)	0,372 0,344 0,222	0,326 0,196 0,168
Região angular de varredura <i>theta</i>	2,25 para 28,38 °	1,95 para 30,18 °
Regiões de índices	-23 ≤ h ≤ 23 -14 ≤ k ≤ 14 -22 ≤ l ≤ 22	0 ≤ h ≤ 29 0 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 23
Reflexões coletadas	85904	34423
Reflexões independentes	3988 [R(int) = 0,0498]	5681 R(int) = 0,0586
Solução da estrutura	Métodos diretos (Sir 94)	Métodos diretos (Sir 94)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados Matriz completa	Mínimos-quadrados Matriz completa
Índice de concordância estatística <i>F2</i>	0,995	1,034
índices Final <i>R</i> [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0,0324$ $wR_2 = 0,0877$	$R_1 = 0,0411$ $wR_2 = 0,0954$
índices <i>R</i> (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0655$ $wR_2 = 0,1059$	$R_1 = 0,0675$ $wR_2 = 0,1019$
Densidades eletrônicas residuais	0,186 e -0,541 eÅ ⁻³	0,358 e -0,373 eÅ ⁻³

¹ International Tables for Crystallography, Volume A ⁸³

Tabela 3 – Dados de coleta e refinamento da estrutura cristalina/molecular de CP-03 e CP-04.

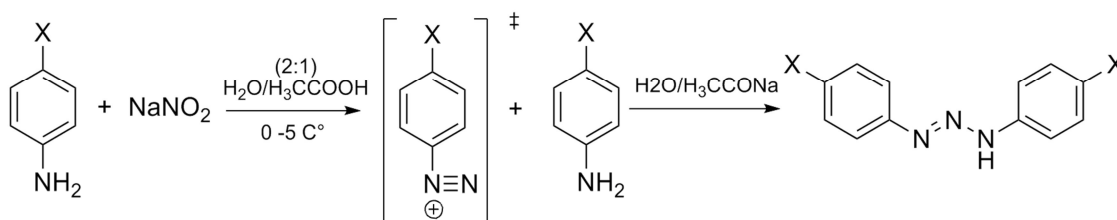
Parâmetros cristalográficos	CP-03	CP-04
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₄ N ₈ Br ₄ Cu	C ₃₄ H ₂₄ N ₈ I ₄ Cu
Massa molecular	927,77 (g/mol)	1114,76 (g/mol)
Temperatura	293(2) K	100(2) K
Cor/morfologia	Castanho escuro/cúbico	Marrom avermelhado/placas
Radiação	0,71073 Å/Mo-Kα	0,71073 Å/Mo-Kα
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pccn</i> (N° 56) ¹	<i>P2₁/c</i> (N° 14) ¹
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 21,8050(9) Å α = 90 ° <i>b</i> = 10,8586(5) Å β = 90 ° <i>c</i> = 16,8525(8) Å γ = 90 °	<i>a</i> = 23,113(2) Å α = 90 ° <i>b</i> = 10,7634 (11) Å β = 110,9 ° <i>c</i> = 17,33631(13) Å γ = 90 °
Volume	3990,2(3) Å ³	4029,2(5) Å ³
Z	4	4
Densidade (calculada)	1,674 mg/m ³	1,865 mg/m ³
Coefficiente de absorção	4,645 mm ⁻¹	3,643 mm ⁻¹
F(000)	1908	2086
Dimensões do cristal (mm³)	0,28 0,16 0,14	0,26 0,18 0,15
Região angular de varredura <i>theta</i>	1,87 para 32,03°	1,89 para 27,23°
Regiões de índices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 32 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16 0 ≤ <i>l</i> ≤ 25	29 ≤ <i>h</i> ≤ 27 0 ≤ <i>k</i> ≤ 13 0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflexões coletadas	35130	73181
Reflexões independentes	6935 [<i>R</i> (int) = 0,0341]	8581 [<i>R</i> (int) = 0,0923]
Solução da estrutura	Métodos diretos (Sir 94)	Métodos diretos (Sir 94)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados Matriz completa	Mínimos-quadrados Matriz completa
Índice de concordância estatística <i>F</i>²	1,029	1,019
índices Final <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0404 <i>wR</i> 2 = 0,1063	<i>R</i> 1 = 0,0807 <i>wR</i> 2 = 0,222
índices <i>R</i> (todas as reflexões)	<i>R</i> 1 = 0,0751 <i>wR</i> 2 = 0,1154	<i>R</i> 1 = 0,0968 <i>wR</i> 2 = 0,2350
Densidades eletrônicas residuais	0,624 e -0,286 e.Å ⁻³	1,651 e -1,274 e.Å ⁻³

1 International Tables for Crystallography, Volume A⁸³

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Síntese dos Pré-ligantes (a), (b), (c) e (d)

Este trabalho apresenta a síntese de quatro pré-ligantes de triazenidos com substituintes *p*-halogênados escolhidos de forma estratégica, para o estudo das possíveis interações de halogênio. Todos os ligante, 1,3-bis(4-fluorfenil)triazeno, 1,3-bis(4-clorofenil), 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno, 1,3-bis(4-iodofenil)triazeno (Figura 34 (a), (b), (c), (d) respectivamente), foram obtidos pelo método de diazotação de aminas a partir da reação com nitrito de sódio (NaNO_2) a baixa temperatura, representado no Esquema 5 abaixo.



Esquema 5 – Reação de obtenção de triazenos a partir da diazotação de aminas.

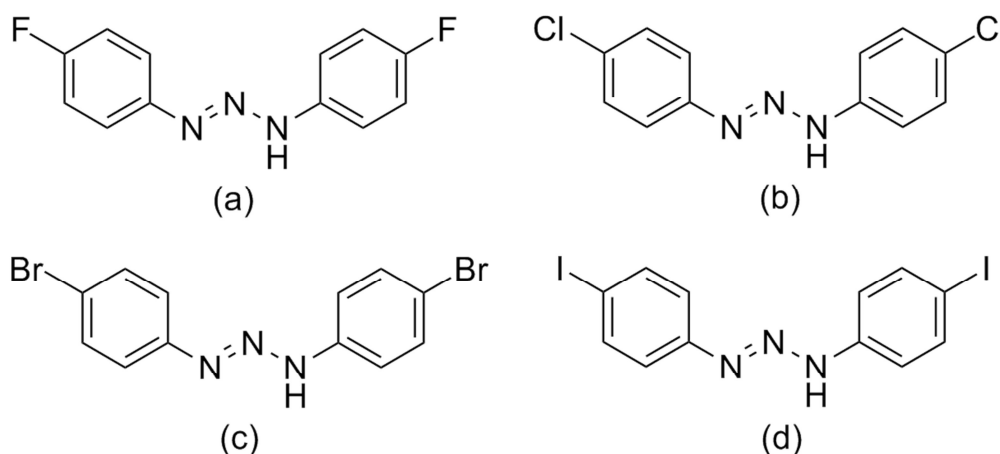


Figura 34 – Representação dos ligantes triazenidos *p*-halogênados utilizados na síntese dos complexos: (a) 1,3-bis(4-fluorfenil)triazeno; (b) 1,3-bis(4-clorofenil)triazeno; (c) 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno e (d) 1,3-bis(4-iodofenil)triazeno.

Em um béquer de 100 mL, dissolveu-se 5,0 mols da amina correspondente em 15 mL de uma solução de água deionizada e ácido acético glacial 2:1. Resfriou-se a mistura em banho de gelo/etanol/cloreto de sódio a uma temperatura entre 0 e -5 °C. Após o ajuste da temperatura, adicionou-se lentamente, sob agitação constante, 2,5 mols de nitrito de sódio (NaNO_2) dissolvidos em 5,0 mL de água deionizada previamente resfriada. Após 40 minutos da adição dos reagentes, precipitou-se o produto obtido a partir do

ajuste do pH (aproximadamente 5-6), usando-se para isto uma solução saturada de acetato de sódio. Lavou-se o precipitado obtido com água deionizada resfriada para retirada de possíveis resíduos de acetato de sódio providos do processo de neutralização.

Tabela 4 – Características físicas e químicas dos pré-ligantes triazenidos.

	(a)	(b)	(c)	(d)
P.F (°C)	105-107	115-117	145-147	162-165
Cor	Amarelo claro	Amarelo	Amarelo	Amarelo escuro
Rendimento (%)	93	98	90	94
Infravermelho (cm⁻¹)*	v(N-H) 3184 v(N-N) 1224 v(N=N) 1496 v(C=N) 825 v(C _{ar} -F) 1193	v(N-H) 3191 v(N-N) 1242 v(N=N) 1482 v(C=N) 826 v(C _{ar} -Cl) 630	v(N-H) 3192 v(N-N) 1242 v(N=N) 1481 v(C=N) 825 v(C _{ar} -Br) 518	v(N-H) 3258 v(N-N) 1241 v(N=N) 1498 v(C=N) 821 v(C _{ar} -I) 630
RMN ¹H * (ppm)	12,37 (s, 1H, HN); 7,21-7,45 (m, 8H, Ph)	12,54 (s, 1H, HN); 7,43-7,46 (m, 8H, Ph)	7,37-7,55 (m, 8H, Ph)	12,47 (s, 1H, HN); 7,24-7,69 (m, 8H, Ph)

*IV: Anexo 1 / * RMN ¹H: 400 MHZ, DMSO-d₅, padrão SiMe₄ - Anexo 3

2.2.2 Síntese dos complexos de Cobre(II): CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04

Todos os complexos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04 (Figura 36 (a), (b), (c) e (d) respectivamente) sintetizados neste trabalho foram obtidos pela reação dos pré-ligantes triazenidos, com o complexo precursor *cis*-bis(acetato-κ¹O¹)-(2,2'-bipiridina-κ²N¹,N^{1'})cobre(II) (Figura 35), em solvente orgânico (acetonitrila ou THF), conforme os procedimentos descritos abaixo.

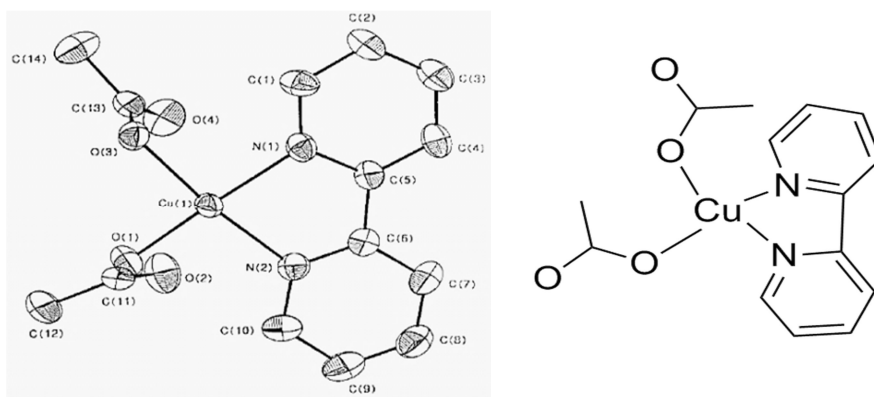


Figura 35 – ORTEP com 50% de probabilidade dos elipsoides para o complexo precursor de cobre(II) usado na rota sintética dos complexos inéditos com ligantes triazenidos.⁸⁴

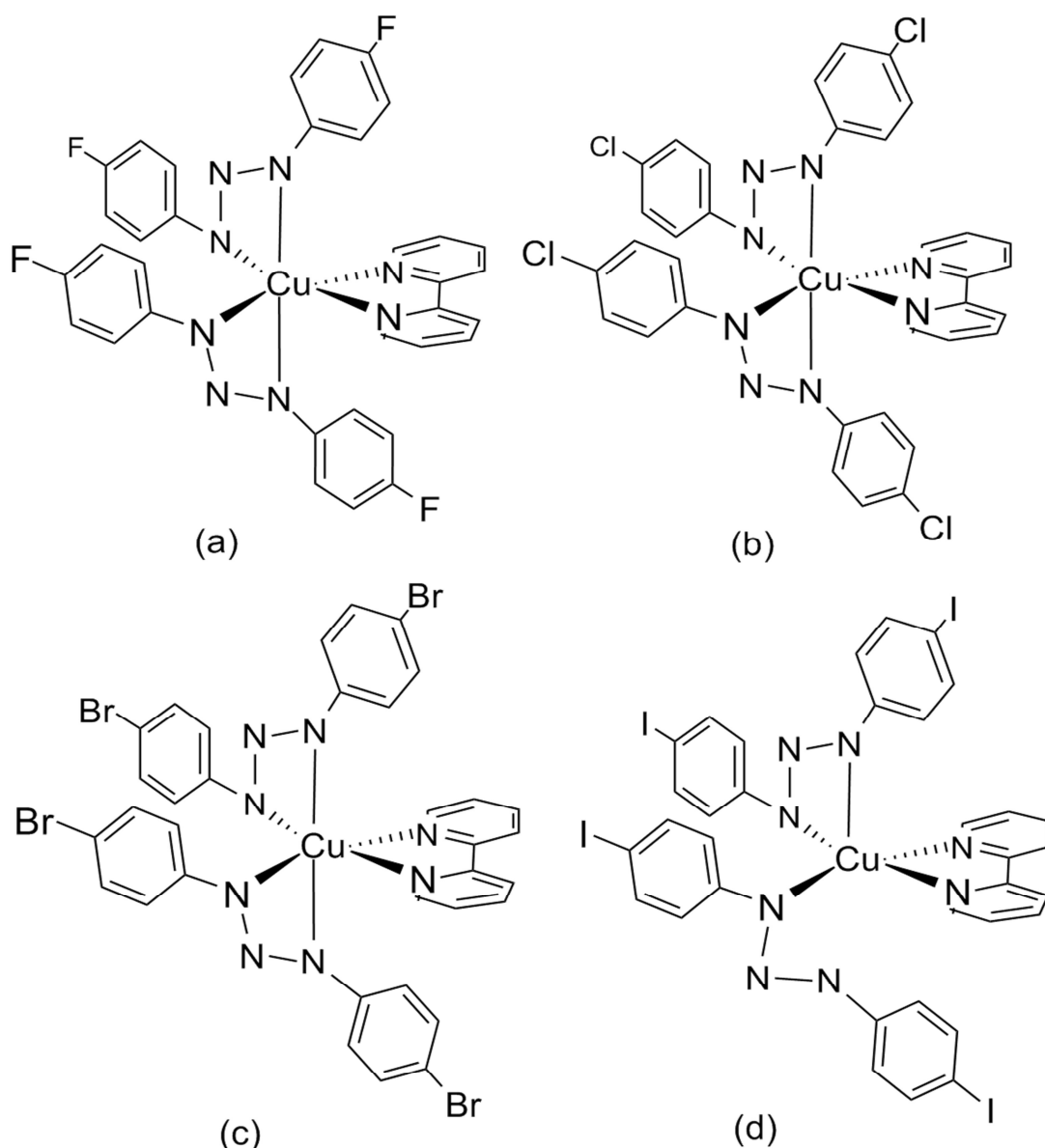


Figura 36 – Representação dos complexos de trizenos e cobre obtidos: (a) *cis-bis*[1,3-bis(4-fluorofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$](2,2'-bipiridina- $\kappa^2 N^1, N^1$)cobre(II), CP-01; (b) *cis-bis*[1,3-bis(4-clorofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$](2,2'-bipiridina- $\kappa^2 N^1, N^1$)cobre(II), CP-02; (c) *cis-bis*[1,3-bis(4-bromofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$](2,2'-bipiridina- $\kappa^2 N^1, N^1$)cobre(II), CP-03; (d) *cis-bis*[1,3-bis(4-iodofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$](2,2'-bipiridina- $\kappa^2 N^1, N^1$)cobre(II), CP-04.

2.2.2.1 Síntese e cristalização do *cis-bis*[1,3-bis(4-fluorofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$](2,2'-bipiridina- $\kappa^2 N^1, N^1$)cobre(II), CP-01

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, dissolveram-se 60,0 mg (0,25 mmol) de 1,3-bis(4-fluorofenil)triazeno em 15 mL de acetonitrila seguido da desprotonação do pré-ligante com a adição de 4-5 gotas de solução alcalina de metanolato de potássio (1g de KOH em 10 mL de metanol). Adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 50 mg (0,14 mmol) do complexo precursor de cobre(II) dissolvido em 5 mL de metanol. Observou-se a alteração lenta da

coloração do meio de reação de amarelo para castanho, seguido da formação de um precipitado marrom esverdeado. Deixou-se reagir por 12 horas, filtrou-se o precipitado formado e lavou-se com 200 mL de água deionizada a uma temperatura de 50 °C para retirada do excesso do complexo precursor que não reagiu. Secou-se o sólido obtido em dessecador na presença de cloreto de cálcio e calculou-se o rendimento. Após secagem, dissolveu-se 30 mg do sólido obtido em 10 mL de THF. Cristais cúbicos de cor castanho escuro, aptos para a difração de raios X foram obtidos após 48 horas, pela evaporação lenta do solvente da solução. Rendimento experimental: 76% calculado a partir do pré-ligante; PF: 180-183 °C; Análise elementar (%): teórico - C 59,22 – H 3,54 – N 16,38; experimental - C 59,22 – H 4,71 – N 14,77; IV: $v_{(N-N)}$ 1299, $v_{(N=N)}$ 1495, $v_{(C=N)}$ 831, $v_{(Car-F)}$ 1196.

2.2.2.2 Síntese e cristalização *cis*-bis[1,3-bis(4-clorofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]- (2,2'-bipiridina- κ^2N^1,N^1)cobre(II), CP-02

Munido de um balão de fundo redondo de 50 mL em um sistema de agitação magnética, dissolveram-se 66,0 mg (0,25 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno em 15 mL de acetonitrila seguido da adição de 4-5 gotas de uma solução alcalina de metanolato de potássio (1g de KOH em 10 mL de metanol) para desprotonação do pré-ligante. Adicionou-se ao pré-ligante desprotonado, 35 mg (0,14 mmol) do complexo precursor de cobre(II) e bipiridina dissolvido em 5 mL de metanol. Observou-se a alteração lenta da coloração do meio de reação de amarelo claro para castanho, seguido da formação de um precipitado marrom. Deixou-se reagir por 12 horas, filtrou-se o precipitado formado e lavou-se com 200 mL de água deionizada a uma temperatura de 50 °C para retirada do excesso do complexo precursor que não reagiu. Secou-se o sólido obtido em dessecador na presença de cloreto de cálcio e calculou-se o rendimento. Após secagem, dissolveu-se 30 mg do sólido obtido em 10 mL de THF. Cristais cúbicos castanho escuro, aptos à difração de raios X foram obtidos após 48 horas, pela evaporação lenta do solvente da solução. Rendimento experimental: 85% calculado a partir do pré-ligante; PF: 175 – 177 °C; Análise elementar (%): teórico – C 54,45% – H 3,23% – N 14,94% – Cl 18,91%; experimental – C 55,63 – H 4,43 – N 12,55 – Cl 17,60 e IV: $v_{(N-N)}$ 1297, $v_{(N=N)}$ 1481, $v_{(C=N)}$ 832, $v_{(Car-Cl)}$ 631, $v_{(Car=Nar)}$ 765.

2.2.2.3 Síntese e cristalização do *cis*-bis[1,3-bis(4-bromofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- κ^2N^1,N^1')cobre(II), CP-03

Em um balão de fundo de redondo de 50 mL, dissolveram-se 80 mg (0,225 mmol) do 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno em 15 mL de THF seguido da desprotonação do pré-ligante com a adição de 4-5 gotas de solução alcalina de metanolato de potássio (1g de KOH em 10 mL de metanol). Adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 40 mg (0,12 mmol) do complexo precursor de cobre(II) e bipiridina dissolvido em 5 mL de metanol. Observou-se a alteração lenta da coloração do meio de reação de amarelo para castanho, seguido da formação de um precipitado marrom. Deixou-se reagir por 12 horas. Filtrou-se o precipitado formado e lavou-se com 200 mL de água a uma temperatura de 50 °C para retirada do excesso do complexo precursor que não reagiu. Paralelamente, rotaevaporou-se o filtrado, e lavou-se o produto obtido com 200 mL de água a temperatura de 50 °C seguido de uma lavagem com 50 mL de metanol para retirada, primeiro, de algum complexo precursor de cobre(II) e 2,2'-bipiridina remanescente e segundo, para retirada do pré-ligante que não tenham reagido. Juntou-se o precipitado com o sólido obtido do tratamento realizado no filtrado e secou-se em dessecador na presença de cloreto de cálcio para cálculo do rendimento. Após secagem, dissolveu-se 50 mg do sólido obtido em 20 mL de uma solução de DMSO/THF 1:1, cristais cúbicos de cor castanho escuro, aptos para a difração de raios X foram obtidos após 48 horas, pela evaporação lenta dos solventes da solução. Rendimento experimental: 81% calculado a partir do pré-ligante; PF: 183–185 °C; Análise elementar (%): teórico – C 44,02 – H 2,61 – N 12,08 – Br 34,45; experimental – C 43,53 – H 3,28 – N 9,81 – Br 32,26 e IV (cm⁻³): $\nu_{(N-N)}$ 1296, $\nu_{(N=N)}$ 1478, $\nu_{(C=N)}$ 829, $\nu_{(Car=Nar)}$ 762, $\nu_{(Car-Br)}$ 564

2.2.2.4 Síntese e cristalização do *cis*-bis[1,3-bis(4-iodofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3](2,2'-bipiridina- κ^2N^1,N^1')cobre(II), CP-04

Em um balão de fundo de redondo de 50 mL, dissolveu-se 90 mg (0,2mmol) de 1,3-bis(4-iodofenil)triazeno em 15 mL de THF seguido da desprotonação do pré-ligante com a adição de 4-5 gotas de solução alcalina de metanolato de potássio (1g de KOH em 10 mL de metanol). Adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 35 mg (0,103 mmol) do complexo precursor de

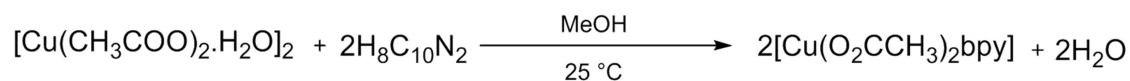
Cobre(II) e 2,2'-bipiridina dissolvido em 5 mL de metanol. Observou-se a alteração lenta da coloração do meio de reação de amarelo para castanho, seguido da formação de um precipitado marrom avermelhado. Deixou-se reagir por 12 horas. Filtrou-se o precipitado formado e lavou-se com 200 mL de água a uma temperatura de 50 °C para retirada do excesso de reagente.

Rotaevaporou-se o filtrado, lavou-se o sólido obtido com 200 mL de água a temperatura de 50 °C seguido de uma lavagem com 50 mL de acetona, para retirada dos reagentes de partida que não reagiram. Juntou-se o precipitado com o sólido obtido do filtrado e secou-se em dessecador na presença de cloreto de cálcio para cálculo do rendimento.

Após secagem, dissolveram-se 50 mg do sólido obtido em 20 mL de uma solução de DMSO/THF 1:1, cristais em formato de placas de cor castanho avermelhado, aptos para a difração de raios X foram obtidos após 48 horas, pela evaporação lenta dos solventes da solução. Rendimento: 88% calculado a partir do pré-ligante; PF: 175-177 °C; Análise elementar (%): teórico – C 36,6 – H 2,17 – N 10,04; experimental – C 34,13 – H 2,65 – N 8,43 e IV: $v_{(N=N)}$ 1297, $v_{(N=N)}$ 1474, $v_{(C=N)}$ 827, $v_{(Car=Nar)}$ 763, $v_{(Car-I)}$ 509.

2.2.3 Síntese do complexo precursor cis-Bis(acetato- κ 1O1)-(2,2'-bipiridina- κ 2N1,N1')cobre(II)

A síntese do complexo precursor de cobre(II) e 2,2'-bipiridina já foi relatada na literatura por Koo.⁸⁴ e segue conforme Equação 1. Em uma balão de 50 mL, dissolveu-se 0,199 g de acetato de cobre (0,1 mol) em 10 ml de metanol. Paralelamente preparou-se em um béquer de 50 mL uma solução contendo 0,156 g de 2,2'-bipiridina em 10 mL de metanol. Adicionou-se a solução de 2,2'-bipiridina sobre a solução de acetato de cobre. Observou-se a formação do complexo pela mudança da coloração da solução verde, do acetato de cobre, para azul escuro característico do complexo obtido. A purificação foi feita via cristalização, onde cristais azuis foram obtidos a partir da evaporação lenta do solvente.⁸⁴



Equação 1 – Equação química para a obtenção do complexo precursor de cobre(II) e 2,2'-bipiridina.

Capítulo 3. Discussão dos resultados

3.1 Discussão estrutural de CP-01, CP-02 e CP-03

Cristais castanhos escuro de hábito cúbico aptos para difração de raios X foram obtidos, a partir dos ensaios de cristalização, para caracterização e discussão estrutural dos complexos CP-01, CP-02 e CP-03. Os três complexos cristalizam no grupo espacial *Pccn* pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico. As figuras 37, 38 e 39 representam as unidades moleculares dos complexos com os átomos representados na forma de elipsoides térmicos para:

Figura 37 - CP-01 $\text{Cu}[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$;

Figura 38 - CP-02 $\text{Cu}[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\cdot\text{THF}$;

Figura 39- CP-03 $\text{Cu}[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$.

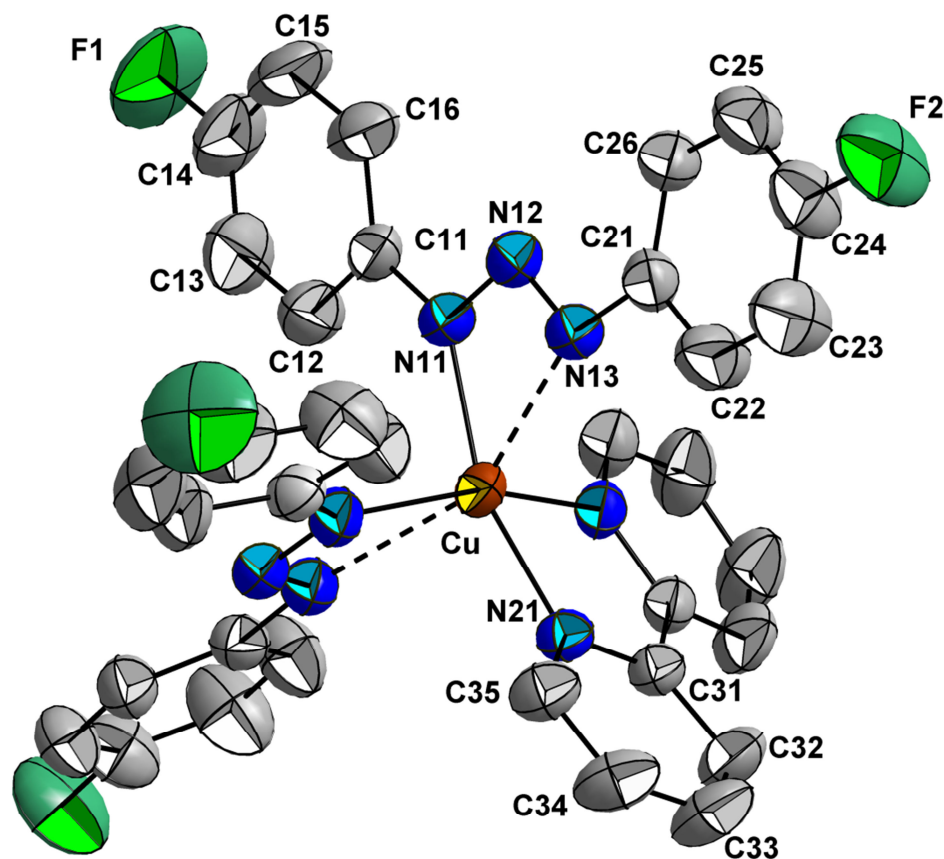


Figura 37 – Projeção da estrutura molecular de complexo CP-01. Elipsoides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura. Átomos não nomeados são equivalentes aos nomeados e são gerados por simetria conforme operador (') 0,5-x,0,5-y,z.

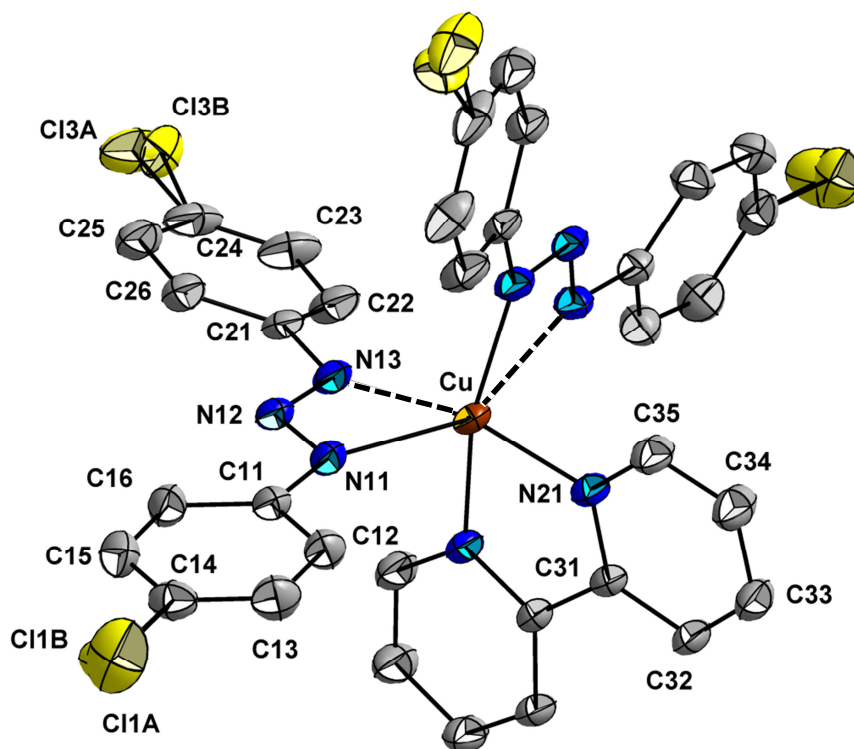


Figura 38 – Projeção da estrutura molecular de complexo CP-02. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura. Destaque para os átomos de cloro em desordem. Átomos não nomeados são equivalentes aos nomeados e são gerados por simetria conforme operador $0,5-x,0,5-y,z$.

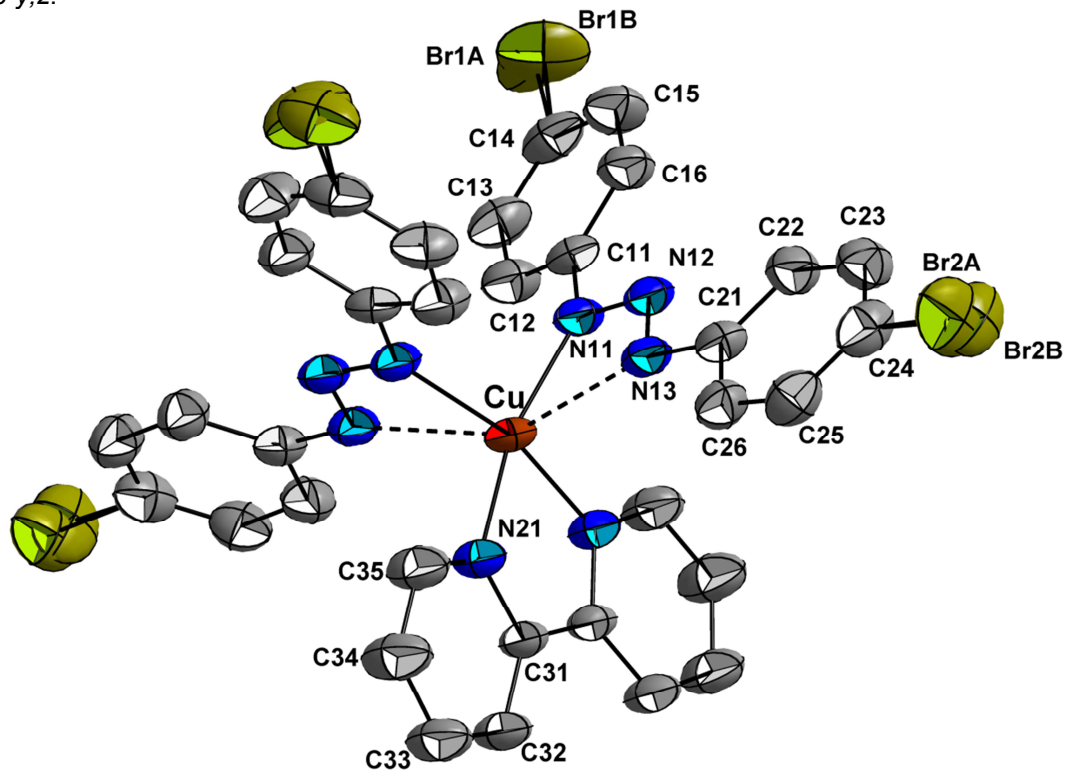


Figura 39 – Projeção da estrutura molecular de complexo CP-03. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura. Destaque para os átomos de bromo desordenados. Átomos não nomeados são equivalentes aos nomeados e são gerados por simetria conforme operador $-0,5-x,0,5-y,z$.

As estruturas moleculares dos complexos CP-01, CP02 e CP03 são constituídas por um centro metálico mononuclear de cobre(II) estabilizado por dois ligantes triazenidos e um coligante 2,2'-bipiridina. Todos os complexos em análise mostram o átomo metálico em uma geometria de coordenação quadrádica distorcida, podendo ser estendida para octaédrica, considerando um número de coordenação igual a seis. Nos três casos observa-se o efeito da eletroneutralidade a qual foi possível alcançar com a formação do íon triazenido obtido pela abstração do próton da cadeia diazoamínica pré-reação de complexação. Esta etapa de desprotonação confere ao íon triazenido uma carga formal de 1^- , logo a entrada dos dois ligantes triazenidos, não só completam a geometria octaédrica comum em complexos de cobre(II) como também neutralizam a carga positiva oriunda do íon metálico.

Na porção assimétrica dos complexos, o íon cobre(II) encontra-se coordenado aos átomos N11 e N13 dos íons triazenido $(XC_6H_4NNNC_6H_4X)^-$ com X = F para CP-01, X = Cl para CP-02 e X = Br para CP-03. O ligante triazenido, nos três casos, se complexa ao centro metálico de modo quelato configurando um anel de quatro membros (Cu, N11, N12, N13). Contudo os comprimentos de ligação Cu–N11 e Cu–N13 apresentam valores distintos e iguais a 2,019 e 2,369 Å para CP-01, 2,018 e 2,428 Å para CP-02 e 2,003 e 2,4093 Å para CP-03 respectivamente, atribuindo assimetria a quelação. Ainda na porção assimétrica do complexo, destaca-se também a ligação entre o íon cobre(II) e o nitrogênio N21 do coligante 2,2'-bipiridina. A distância observada para esta ligação Cu–N21 nos três casos é 2,026, 2,031 e 2,023 Å para CP-01, CP02 e CP-3 respectivamente. Todas as distâncias de ligações discutidas acima estão muito próximas das distâncias reportadas na literatura para a ligação Cu–N, a qual apresenta valores em torno de 1,996 e 2,060 Å.^{54,55}

Em CP-01, CP-02 e CP-03, o átomo de cobre(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y e z com coordenadas fracionárias $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,0115]$ e $[-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 1]$ respectivamente. Isto indica que o átomo metálico encontra-se numa posição especial da cela unitária a qual corresponde a simetria pontual local C_2 (simetria cristalográfica 2). O eixo de simetria de ordem dois centrado no átomo de cobre(II), reproduz a parte assimétrica do complexo e revela a presença de um segundo ligante triazenido além de completar o fragmento do coligante 2,2'-

bipiridina. O coligante também está complexado ao centro metálico de forma quelato configurando um anel de cinco membros [Cu, N21, C31, C31', N21'].

Na Tabela 5 estão representados os valores de comprimento e ângulo de ligação que constituem a esfera de coordenação para CP-01, CP-02 e CP-03. Considerando a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio igual a 1,98Å (Cu=1,28 e N=0,70Å) e visto o comprimento das ligações Cu-N13 e a Cu-N13', gerada por simetria; igual a 2,369, 2,428 e 2,409 Å para CP-01, CP-02 e CP-03 respectivamente, pode-se constatar a existência de uma interação polarizada entre o nitrogênio terminal da cadeia diazoamínica e o centro metálico de cobre(II). Este efeito de alongamento é característico de complexos que apresentam distorção *Jahn-Teller*, comum em centros metálicos de Cobre(II). Sendo assim, consideradas, as ligações Cu-N13 e Cu-N13' são responsáveis em expandir a geometria de coordenação de quadrado planar para octaédrica conforme Figura 40. Todas as distâncias de ligação Cu-N13 envolvidas nos três complexos estão de acordo com os comprimentos reportados na literatura a qual apresenta valores entre 2,558 e 2,688 Å.^{54,55}

O ambiente de coordenação octaédrico, para o átomo central de cobre(II) em CP-01, CP-02 e CP-03 mostra significativa distorção rômica. Este tipo de distorção é caracterizada pela assimetria dos três semi-eixos x, y e z que compõe o octaedro. Isto ocorre pela diferença nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos ligantes e o centro metálico. Os valores de comprimento e ângulos de ligação que caracterizam a distorção rômica podem ser verificados na Tabela 5. Esta distorção observada para estes complexos pode prover do pequeno ângulo de mordida do ligante triazenido, aliado ao pronunciado *efeito Jahn-Teller*. Ambos os fatores agem de forma concomitante impedindo uma quelação simétrica e por consequência mais efetiva dos ligantes ao centro metálico.

Ao analisar a estrutura do complexo precursor, observa-se a presença de dois ligantes acetatos e um ligante 2,2'-bipiridina arranjados em torno do átomo de cobre(II) em uma geometria quadrática plana. É provável que o mecanismo de formação dos complexos obtidos possa vir a ocorrer via reação nucleofílica bimolecular (SN₂), visto a labilidade dos ligantes acetatos e a acessibilidade de inserção de um quinto ligante na esfera de coordenação do átomo central. A substituição dos ligantes acetatos pelos triazenidos também é

favorecida pela formação de sistemas quelatos, os quais contribuem para estabilização dos complexos obtidos. Contudo esta análise é feita baseada na estrutura do complexo de partida e também das características químicas dos ligantes acetatos, sendo necessárias investigações envolvendo cinética de reação para conclusões mais precisas a respeito do mecanismo.

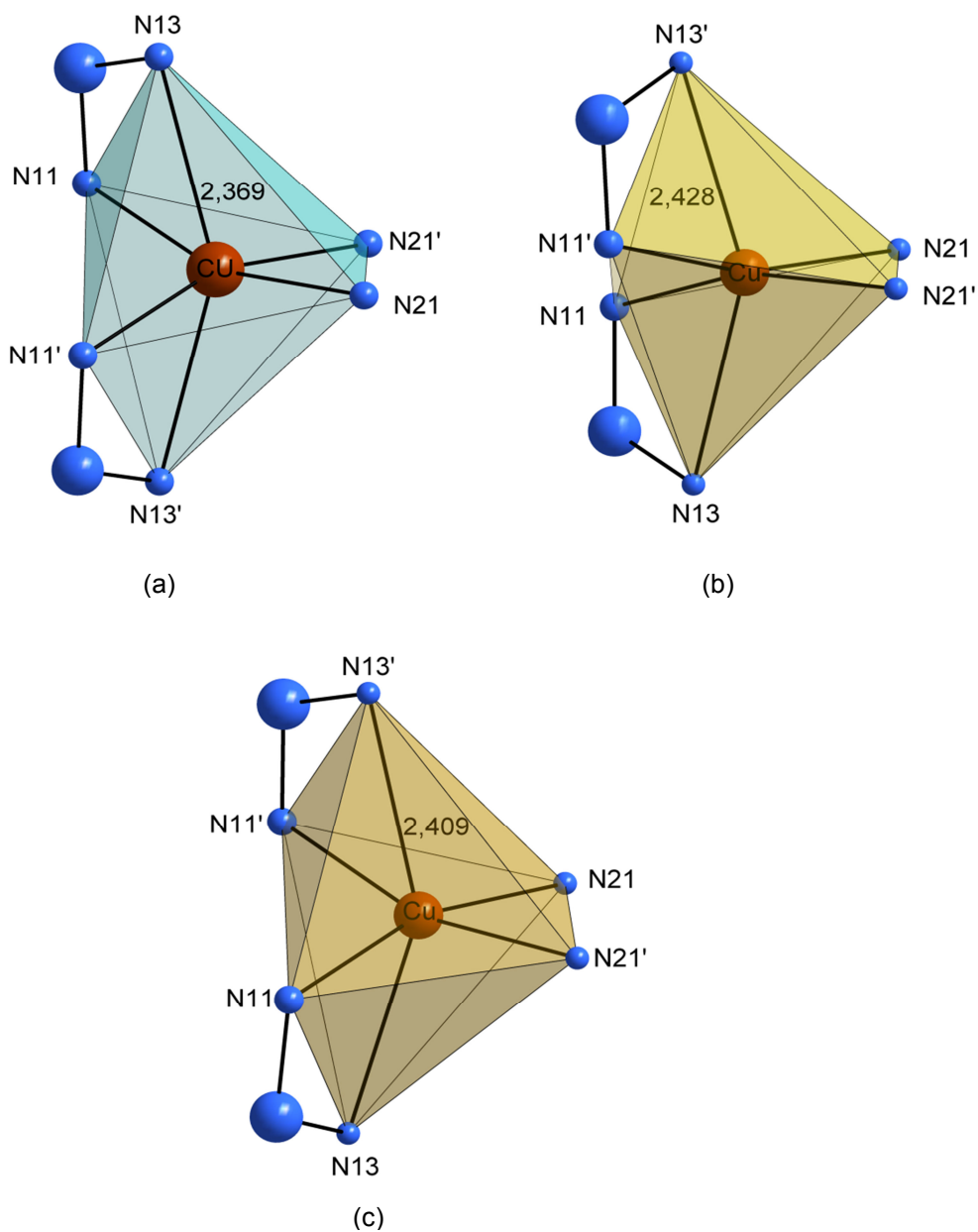


Figura 40 – Projeção da geometria octaédrica distorcida para os complexos CP-01 (a), CP-02 (b) e CP-03 (c). Código de simetria ('): (a) $0,5-x,0,5-y,z$ (b) $0,5-x,0,5-y,z$ e (c) $-0,5-x,0,5-y,z$

Tabela 5 – Principais comprimentos de ligação e ângulos de ligação presentes nos complexos CP-01, CP-02 e CP-03.

Ligação	Comprimento (Å)				Ângulo (°)		
	CP-01	CP-02	CP-03		CP-01	CP-02	CP-03
Cu-N11	2,019(15)	2,018(17)	2,003(16)	N11-Cu-N13	57,14(6)	56,96(6)	56,73(6)
Cu-N13	2,369(15)	2,428(2)	2,4093(17)	N21-Cu-N21'	80,09(8)	80,92(9)	80,74(9)
Cu-N21	2,026(14)	2,031(17)	2,023(16)	N21-Cu-N11'	94,46(6)	93,34(8)	93,63(7)
N11-N12	1,319(2)	1,327(2)	1,310(3)	N21-Cu-N13	104,6(5)	93,81(7)	107,66(6)
N12-N13	1,289(2)	1,301(2)	1,290(2)	N11-Cu-N11'	96,43(9)	96,29(10)	95,83(9)
N11-C11	1,402(2)	1,415(2)	1,406(3)	N11-N12-N13	108,8(5)	109,9(13)	109,77(16)
N13-C21	1,404(2)	1,410(2)	1,410(3)	Cu-N11-N12	104,9(11)	105,8(11)	138,62(13)
N21-C31	1,342(2)	1,340(2)	1,326(3)	N12-N13-Cu	89,16(10)	87,30(10)	87,41(11)
N21-C35	1,333(2)	1,360(2)	1,357(2)	Cu-N21-C35	126,0(13)	114,5(12)	126,68(13)

Os quatro átomos que assumem as posições equatoriais nos octaédricos discutidos acima são os nitrogênios N11, N11', N21 e N21'. É notável um desvio significativo da planaridade em relação a um suposto plano imaginário o qual estes átomos deveriam ocupar em se tratando de um octaedro perfeito. Os valores de desvio médio quadrático da planaridade r.m.s calculados para estes átomos mais o Cu, são iguais a 0,2529, 0,2145, 0,2135 Å para CP-01, CP-02 e CP-03 respectivamente. A Figura 41 mostra a projeção dos átomos equatoriais.

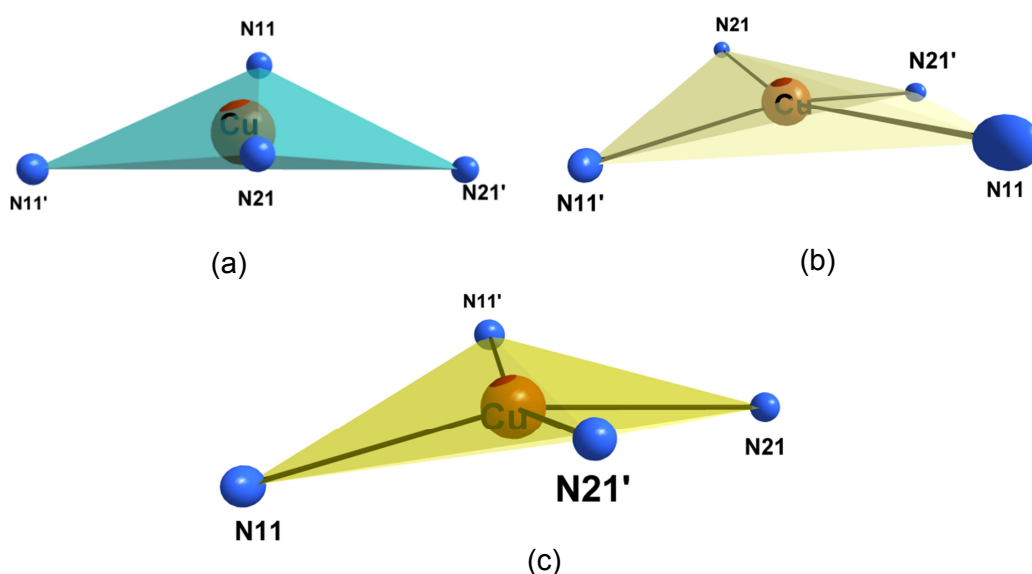


Figura 41 – Projeção da distorção dos planos formados pelos átomos equatoriais dos octaédricos nos complexos em torno do átomo metálico CP-01 (a), CP-02 (b) e CP-03 (c). Código de simetria ('): (a) $0,5-x,0,5-y,z$ (b) $0,5-x,0,5-y,z$ e (c) $-0,5-x,0,5-y,z$

3.1.1 Análise da Planaridade dos ligantes em CP-01, CP-02 e CP-03.

A planaridade dos ligantes é um dos fatores que podem determinar a atividade biológica de complexos, no que se refere à interação destes com o DNA e/ou RNA. Ligantes que se mostram planos, possuem maior probabilidade de promover mecanismos de intercalação as fendas maiores ou menores da estrutura do DNA provocando sua desestabilização e consequente clivagem. Para os complexos sintetizados, CP-01, CP-02 e CP-03, foram feitos cálculos de desvio médio quadrático da planaridade r.m.s tanto do ligante triazeno quanto do ligante 2,2'-bipiridina.

A Figura 42 permite fazer uma estimativa de quão planares são os ligantes triazenidos analisados. Os valores de r.m.s global dos ligantes triazenidos em cada um dos três complexos são 0,0638, 0,1646 e 0,1239 Å para CP-01, CP02 e CP-03

respectivamente. Estes valores mostram que os complexos CP-03 e CP-02 apresentam maior desvio da planaridade quando comparado a CP-01. O desvio mais acentuado em CP-02 e CP-03 pode ser consequência do efeito de desordem inerente aos átomos de halogênios cloro e bromo, os quais apresentam-se deslocados do plano dos respectivos anéis arilas. A Tabela 6 mostra os valores de r.m.s, calculados para os fragmentos que constituem os ligantes triazenidos, além dos ângulos interplanares entre eles.

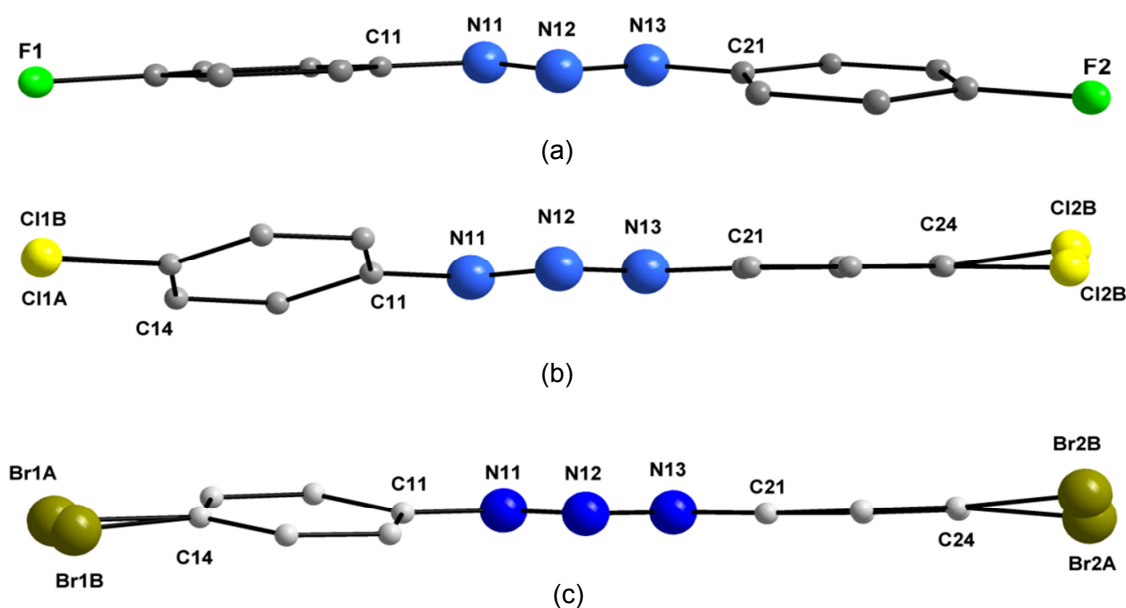


Figura 42 – Projeção dos ligantes triazenidos nos complexos CP-01 (a), CP-02 (b) e CP-03 (c) ressaltando o grau de distorção global.

Tabela 6 – Desvio médio quadrático global e ângulos interplanares entre os principais fragmentos dos ligantes triazenidos nos compostos CP-01, CP-02 e CP-03.

	Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
	Global	0,0638	X
CP-01	C11-C16-(F)/C21-C26-(F)	0,0065/0,0042	7,93(0,15)
	C11-C16-(F)/N11-N12-N13	0,0065/0,0000	6,20(0,26)
	N11-N12-N13/C21-C26-(F)	0,0000/0,0042	2,50(0,26)
	Global	0,1646	X
CP-02	C11-C16-(Cl)/C21-C26-(Cl)	0,0284/0,0671	19,78(0,33)
	C11-C16-(Cl)/N11-N12-N13	0,0284/0,0000	14,72(0,26)
	N11-N12-N13/C21-C26-(Cl)	0,0000/0,0671	5,160(0,38)
	Global	0,1239	X
CP-03	C11-C16-(Br)/C21-C26-(Br)	0,0236/0,0794	13,99(0,15)
	C11-C16-(Br)/N11-N12-N13	0,0236/0,0000	10,38(0,24)
	N11-N12-N13/C21-C26-(Br)	0,0000/0,0794	3,650(0,26)

Os coligantes 2,2'-bipiridina, assim como os ligantes triazenidos não apresentam desvios significativos no que se referem as suas respectivas planaridades (Figura 43). Os valores de r.m.s para CP-01, CP-02 e CP-03 estão mostrados na Tabela 7, e apresentam valores iguais a 0,1009, 0,0528 e 0,0678 Å respectivamente. Estes mostram significativa semelhança quando submetidos a uma análise comparativa. Na Tabela 7 encontram-se também os valores dos ângulos interplanares entre os fragmentos do coligante 2,2'-bipiridina. Observa-se que em CP-01 o ângulo interplanar entre os fragmentos do coligante, mostra-se mais elevado em relação à CP-02 e CP-03. Este fator favorece um valor de r.m.s global também mais elevado em comparação a CP-02 e CP-03.

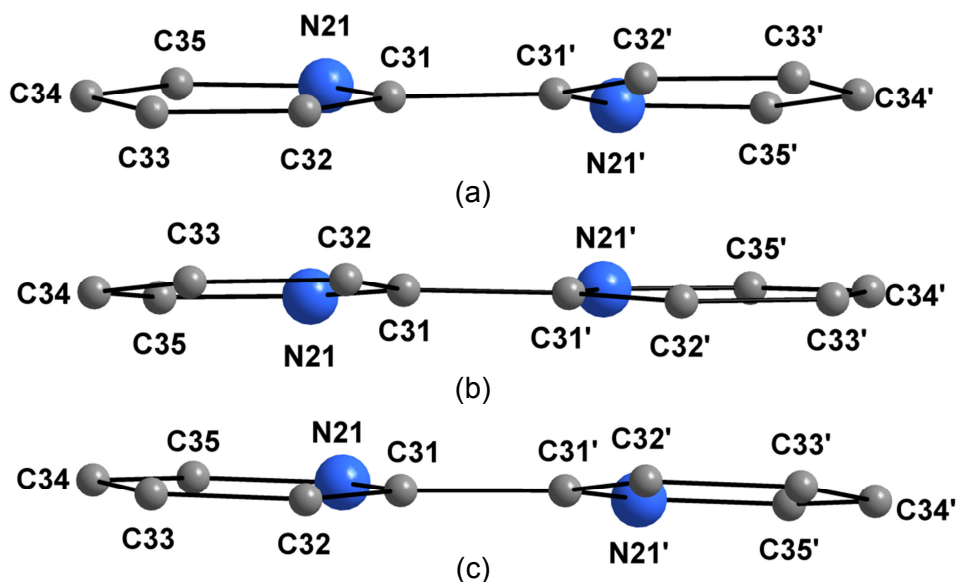


Figura 43 – Projeção dos ligantes 2,2' bipiridina nos complexos CP-01 (a), CP-02 (b) e CP-03 (c) ressaltando o grau de distorção global. Código de simetria ('): CP-01 (0,5-x,0,5,-y,z), CP-02(0,5-x,0,5,-y,z) e CP-03(-0,5-x,0,5-y,z).

Tabela 7 – Desvio médio quadrático global e Ângulos interplanares entre os principais fragmentos dos coligantes 2,2' bipiridina nos compostos CP-01, CP-02 e CP-03.

Composto	Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo Interplanar (°)
CP-01	Global	0,1009	X
	C31-C35-(N21)/C31'-C35'-(N21')	0,0094/0,0094	11,94 (0,12)
CP-02	Global	0,0528	X
	C31-C35-(N21)/C31'-C35'-(N21')	0,0096/0,0096	5,97 (0,12)
CP-03	Global	0,0678	X
	C31-C35-(N21)/C31'-C35'-N21')	0,0121/0,012	7,75 (0,14)

Código de simetria ('): CP-01 (0,5-x,0,5-y,z), CP-02(0,5-x,0,5-y,z) e CP-03(-0,5-x,0,5-y,z)

3.2 Discussão estrutural de CP-04

Cristais castanho claros com formato de placas aptos a difração de raios X foram obtidos a partir dos ensaios de cristalização ao qual o pó cristalino marrom avermelhado, obtido pela reação do ligante 1,3-bis(iodofenil)triazeno com o complexo *cis*-bis(acetato- $\kappa^1\text{O}^1$)-(2,2'-bipiridina- $\kappa^2\text{N}^1,\text{N}^1$)cobre(II), foi submetido. O complexo CP-04 cristalizou no grupo espacial $P2_1/c$ pertencente ao sistema cristalino monoclinico. A Figura 44 representa a estrutura molecular do complexo $\text{Cu}[\text{I}\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{I}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ onde os átomos estão representados na forma de elipsoides térmicos.

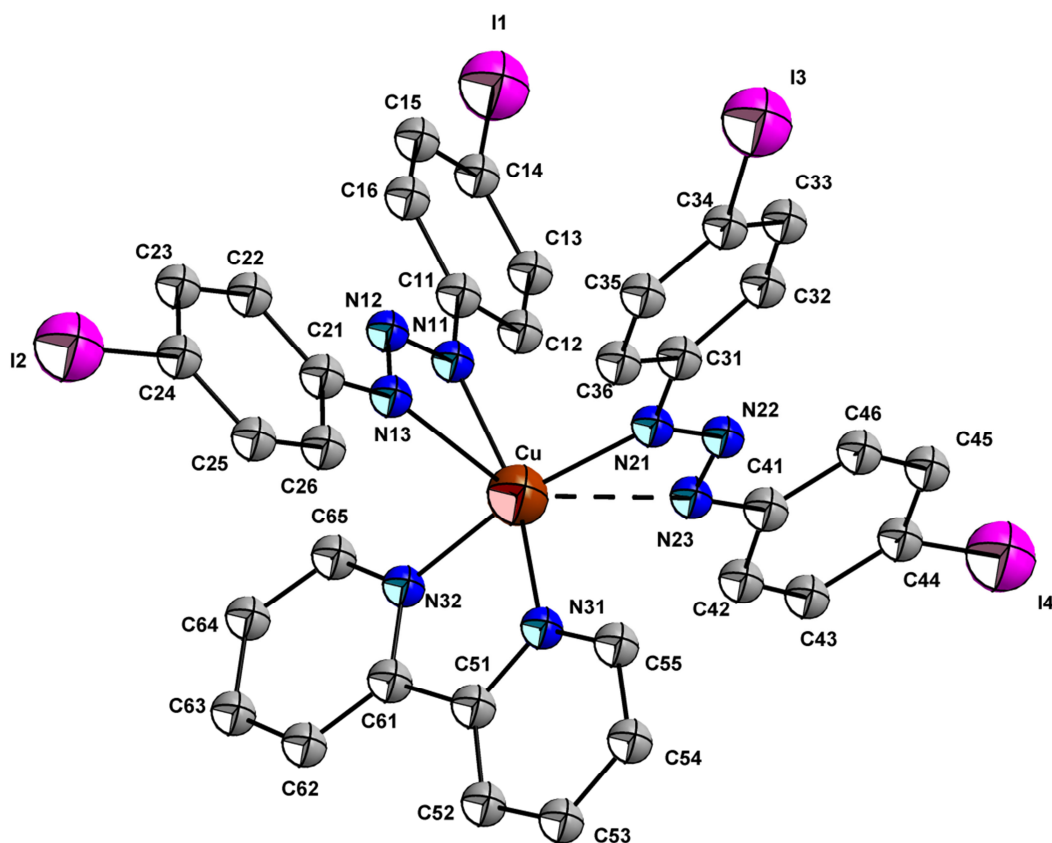


Figura 44 – Projeção da estrutura molecular de complexo CP-04. Elipsoides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

O complexo CP-04 é constituído por um centro metálico de cobre(II) estabilizado por dois ligantes triazenidos e um ligante 2,2'-bipiridina. A esfera de coordenação do átomo metálico apresenta-se em uma geometria piramidal de base quadrada podendo ser estendida para geometria octaédrica pela interação Cu-N23. Os átomos presentes na posição equatorial, que formam a base da pirâmide são N11, N21, N32 e N31 e as distâncias destes átomos ao centro metálico, Cu-NX

(x=11, 21, 32, 31), são 1,994, 1,996, 2,022 e 2,015 Å respectivamente. Estes valores estão bem próximos dos encontrados na literatura para a ligação Cu-N.^{55,54} O átomo N13, localizado na posição axial – pico da pirâmide – apresenta um comprimento de ligação Cu-N13 igual 2,387 Å. Este comprimento de ligação mostra-se maior quando comparado ao comprimento das demais ligações do ligante com o centro metálico. É provável que isto ocorra devido o efeito *Jahn-Teller* o qual também é observado e discutido anteriormente nos complexos CP-01, CP-02 e CP-03.

Na análise Figura 45 observa-se que tanto a geometria pirâmidal de base quadrada quanto a possível geometria octaédrica, formada quando a interação Cu-N23 é considerada, apresentam significativo grau de distorção. Quando a geometria pirâmidal é adotada e o átomo de cobre(II) considerado pentacoordenado, pode-se fazer uma estimativa do grau de distorção geométrico a partir da análise do parâmetro de trigonalidade (τ). Este parâmetro é calculado segundo a equação $(\theta_1 - \theta_2)/60^\circ$, onde θ_1 e θ_2 são os dois maiores ângulos da esfera de coordenação do átomo metálico. O cálculo de trigonalidade τ para esfera de coordenação do CP-04 mostra um valor igual a 0,55 ($\angle N32-Cu-N21 = 166^\circ$; $\angle N31-Cu-N11 = 199^\circ$), sendo que um valor igual à zero refere-se à geometria pirâmidal quadrática ideal.

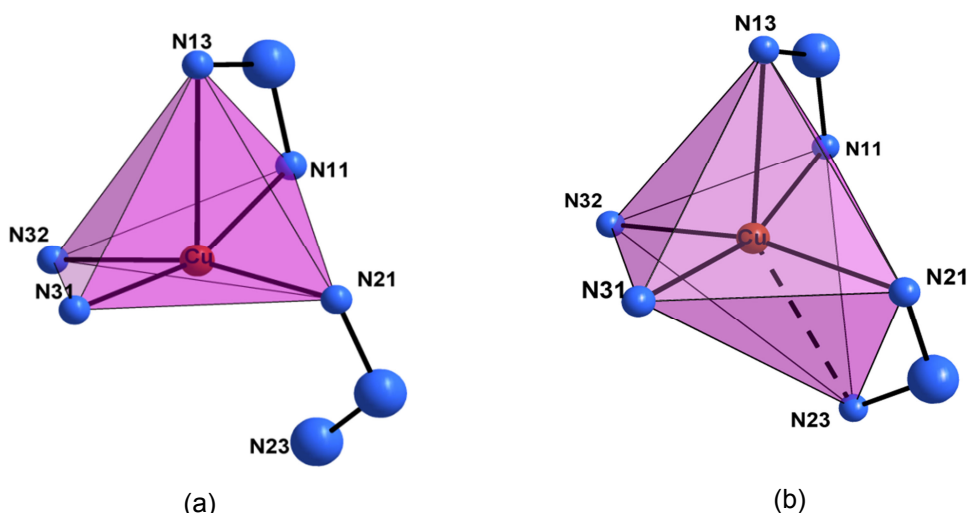


Figura 45 – Projeção da geometria de coordenação para o átomo de cobre no complexo CP-04, pirâmide de base quadrada (a) e octaédrica (b).

Os dois ligantes triazenidos, apesar de quimicamente equivalentes, apresentam modos de coordenação distintos ao centro metálico de cobre. O ligante triazenido 1 (-N11–N12–N13-) coordena-se de modo quelato (N11-Cu-N13). Já o ligante triazenido 2 (-N21–N22–N23-), apresenta coordenação evidente apenas pelo átomo N21 da cadeia diazoamínica, configurando um tipo de coordenação

monodentada terminal. Mesmo que a ligação N23–Cu – a qual apresenta um comprimento de ligação igual 2,509 Å – seja considerada, é correto afirmar que os dois ligantes triazenidos apresentam disparidade em seus modos de coordenação, visto que a diferença entre os comprimentos de ligação N13-Cu e N23-Cu é igual a 0,171 Å. Isto mostra que o efeito quelato, a princípio, é mais efetivo no sistema N11-Cu-N13 do que no sistema N21-Cu-N23.

Tabela 8 – Principais comprimentos de ligação e ângulos de ligação presentes nos complexos CP-04.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo (°)	
I(4)-C(44)	2,114(8)	N(21)-Cu-N(32)	166,3(3)
I(1)-C(14)	2,105(10)	N(21)-Cu-N(11)	94,1(3)
I(2)-C(24)	2,089(8)	N(32)-Cu-N(11)	93,5(3)
I(3)-C(34)	2,082(10)	N(21)-Cu-N(31)	95,4(3)
Cu-N(21)	1,996(7)	N(32)-Cu-N(31)	80,8(3)
Cu-N(32)	2,023(7)	N(11)-Cu-N(31)	161,3(3)
Cu-N(11)	1,995(6)	N(21)-Cu-N(13)	102,2(2)
Cu-N(31)	2,015(6)	N(32)-Cu-N(13)	91,5(2)
Cu-N(13)	2,388(6)	N(11)-Cu-N(13)	56,3(2)
N(11)-N(12)	1,311(9)	N(31)-Cu-N(13)	105,7(2)
N(11)-C(11)	1,419(11)	N(12)-N(11)-C(11)	115,9(6)
N(23)-N(22)	1,296(10)	N(12)-N(11)-Cu	106,0(5)
N(23)-C(41)	1,396(10)	C(11)-N(11)-Cu	138,1(5)
N(21)-N(22)	1,298(9)	N(22)-N(21)-Cu	106,0(5)
N(21)-C(31)	1,417(11)	C(55)-N(31)-C(51)	119,0(7)
N(31)-C(55)	1,309(11)	C(51)-N(31)-Cu	115,1(3)
N(31)-C(51)	1,358(10)	N(23)-N(22)-N(21)	112,6(6)
N(12)-N(13)	1,264(9)	N(31)-C(55)-C(54)	124,4(8)
N(13)-C(21)	1,402(10)	N(13)-N(12)-N(11)	109,1(3)
N(32)-C(65)	1,346(11)	N(12)-N(13)-Cu	88,5(3)
N(32)-C(61)	1,370(10)	C(65)-N(32)-C(61)	118,6(7)
		C(61)-N(32)-Cu	114,3(6)

3.2.1 Planaridade dos ligantes no complexo CP-04

Foram realizados cálculos de r.m.s para a determinação dos desvios da planaridade tanto dos dois ligantes triazenidos, visto seus modos de coordenação distintos, quanto do coligante 2,2'-bipiridina. Os valores calculados de r.m.s e os ângulos interplanares entre os fragmentos selecionados estão representados na Tabela 9. Os valores mostram que os ligantes que circundam e estabilizam o átomo metálico apresentam baixo desvio na planaridade seguindo a lógica dos complexos

CP-01, CP-2 e CP-03 discutidos anteriormente. É possível ter uma visão geral da planaridade dos ligantes a partir da representação gráfica dos mesmos na Figura 46.

Tabela 9 – Desvio médio quadrático global e ângulos interplanares entre os principais fragmentos dos ligantes triazenido 1, triazenido 2 e 2,2'-bipiridina no composto CP-04.

	Fragmento	r,m,s (Å)	ângulos interplanar(°)
Triazenido 1	Global	0,1246	X
	C11-C16-(I)/N11-N12-N13	0,0054/0,000	6,16(0,51)
	N21-N22-N23/C21-C26(I)	0,000/0,0186	7,52(0,43)
Triazenido 2	Global	0,1103	X
	C31-C36-(I)/N21-N22-N23	0,0216/0,000	16,81(0,12)
	N21-N22-N23/C41-C46(I)	0,000/0,0222	7,48 (0,16)
2,2'-Bipiridina	Global	0,0867	X
	(N31)C51-C55/(N32)C61-65	0,0124/0,0107	10,04(22)

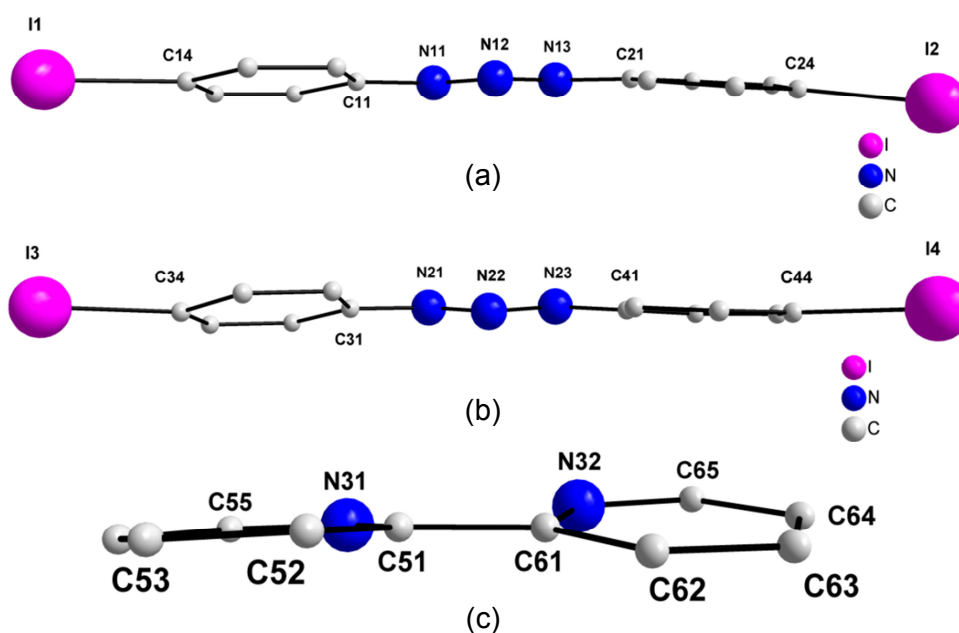


Figura 46 – Projeção dos ligantes triazeno 1 (a) e triazeno 2 (b) e 2'2bipiridina (c) no complexo CP-04 ressaltando o grau de distorção global.

3.3 Parametrização das interações de halogênios

A série de complexos estudada neste trabalho mostra grande peculiaridade no que se refere à associação supramolecular. Estes apresentam um crescimento do arranjo supramolecular a partir da interação entre átomos de halogênios os quais foram inseridos de forma estratégica nos anéis fenílas dos ligantes triazenidos com o intuito de favorecer estas interações para posterior investigação.

3.3.1 Interação Flúor...Flúor no complexo CP-01

No complexo CP-01, o alvo da discussão é uma suposta interação entre átomos de F...F. Na literatura é reportada a existência de contatos intermoleculares entre átomos de flúor presentes em estruturas cristalinas. Contudo, não se sabe ao certo da existência de uma interação de fato, diferente do que ocorre com os demais átomos de halogênio (Cl...Cl, Br...Br, I...I). No complexo CP-01, os átomos de flúor envolvidos nesta suposta interação F2...F2', apresentam uma distância entre eles de 2,884 **Erro! Vínculo não válido.** Esta distância mostra-se consideravelmente menor que a soma dos raios *Van der Waals* para átomos de flúor, a qual possui um valor de 2,94 Å. A distância observada para a interação está bem próxima aos valores encontrados na literatura, 2,899 Å e 2,809 Å.^{68,85} Este parâmetro é pré-requisito básico e forte indício da existência de uma conexão eletrônica entre os átomos em questão.

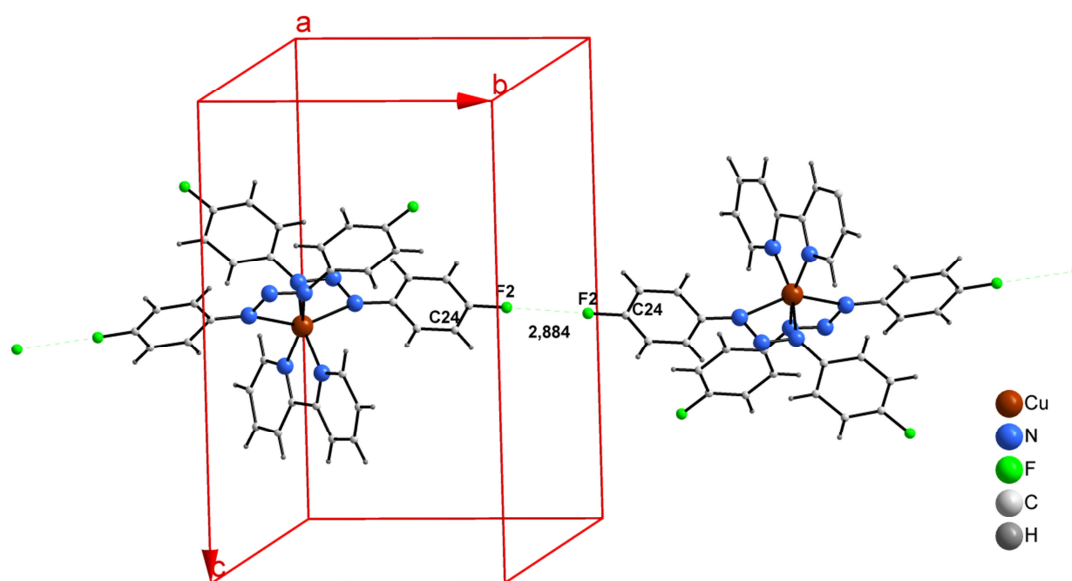


Figura 47 – Projeção da cadeia unidimensional formada pela interação secundária F2...F2' segundo a direção cristalográfica [130]. Código de simetria ('): 0,5+x, 1,5+y, 1-z

Ao analisar os parâmetros geométricos da interação F2...F2' em questão, pode-se afirmar que trata-se de uma interação simétrica do tipo I de geometria *trans*. Os ângulos Θ_1 e Θ_2 formados entre o C24-F2...F2' e F2...F2'-C24' (Código de simetria ('): 0,5+x, 1,5+y, 1-z) são equivalentes e assumem um valor igual a 172,87°. Por esta ser uma interação do tipo I, logo uma consequência cristalográfica de simetria, não é possível fazer afirmações a respeito do efeito σ -hole inerente ao átomo de flúor neste caso em específico.

3.3.2 Interação Cloro...Cloro no complexo CP-02

O complexo CP-02 apresenta associação supramolecular via interações secundárias entre átomos de halogênio segundo a direção cristalográfico $[1/3\bar{1}0]$ como mostra a Figura 48. Percebe-se a existência de um fenômeno de desordem nos átomos de cloro. Esta desordem mostrou ser uma constante nas estruturas analisadas, perpetuando-se nas diferentes coletas de dados realizadas no monocristal do complexo em questão, inclusive a baixa temperatura.

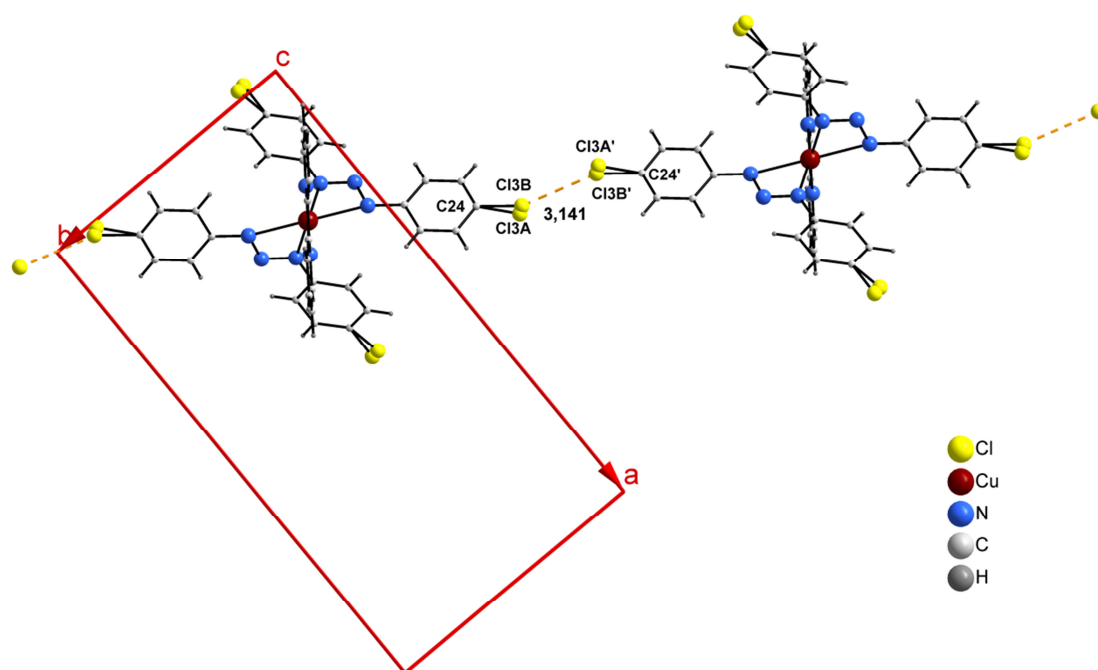


Figura 48 – Projeção da cadeia unidimensional formada pela interação secundária $\text{Cl3B}\cdots\text{Cl3B}'$ segundo a direção cristalográfica $[1/3\bar{1}0]$. Código de simetria ('): $0,5+x,-1,5+y,-z$.

Neste sistema é evidente a curta distância entre $\text{Cl3B}\cdots\text{Cl3B}'$ (Código de simetria ('): $0,5+x,-1,5+y,-z$) igual a 3,141 Å, valor este bem abaixo de 3,5 Å o qual corresponde a soma dos raios de *Van der Waals* para os átomos de cloro. Não existem relatos de uma interação apresentando valores de distâncias tão curtas na literatura. Se por um lado é evidente esta aproximação entre $\text{Cl3B}\cdots\text{Cl3B}'$, o qual sustenta considerável indício de uma efetiva interação de halogênio, cabe ressaltar que a distância entre os átomos de $\text{Cl3A}\cdots\text{Cl3A}'$ apresenta valor ligeiramente acima da soma do raio de *Van der Waals* igual a 3,578 Å. Isto mostra que o efeito de desordem posicional observado no cloro, pode vir tornar a interação débil ou até mesmo descaracterizá-la. Estudos envolvendo refinamento multipolar para determinação do ponto crítico podem contribuir para fundamentar conclusões em

torno da existência ou não da interação e se ela está intimamente ligada ao efeito de desordem do átomo cloro.

Na figura 49 é possível comparar as distâncias e os parâmetros geométricos observados entre as quatro posições assumidas pelos dois átomos de cloro envolvidos na interação de halogênio. Ao analisar estes parâmetros, conclui-se que a interação Cl3B...Cl3B' (Figura 49 a) é simétrica do tipo I de geometria *trans*, visto que os ângulos Θ_1 e Θ_2 são equivalentes e apresentam um valor de $157,26^\circ$. Em Cl3A...Cl3B' e Cl3A'...Cl3B (Figura 49 c, d) a distância observada entre os átomos envolvidos é de 3,351 Å. Esta distância é menor que soma dos respectivos raios de *Van der Waals* e está de acordo com os valores reportados na literatura os quais apresentam em média de 3,34 Å,⁸⁵ 3,371 Å⁷⁴ para interações envolvendo átomos de cloro. Apesar das distâncias estarem de acordo com os parâmetros que definem a interação, os ângulos Θ_1 e Θ_2 não são equivalentes, apresentando valores de $142,5^\circ$ e $153,01^\circ$ respectivamente em ambos os casos. A diferença observada nos ângulos, proveniente do efeito de desordem, atribuí assimetria a interação e provoca uma descaracterização dos parâmetros geométricos que definem a interação do tipo I.

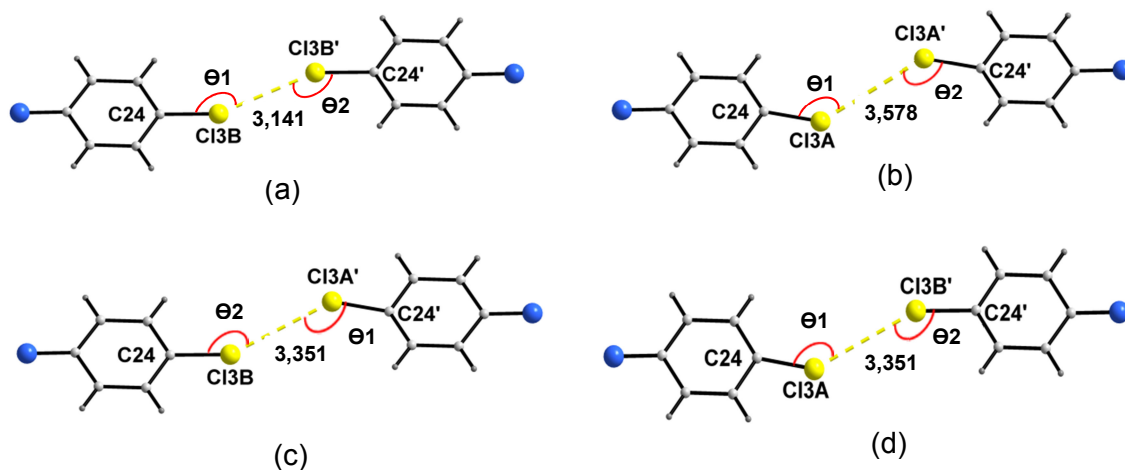


Figura 49 – Projeção das quatro posições assumidas pelo átomo de cloro na interação Cl3...Cl3. (a) Cl3B...Cl3B', (b) Cl3A...Cl3A', (c) Cl3A...Cl3B' e (d) Cl3A'...Cl3B. Código de simetria ('):0,5+x,-1,5+y,z.

3.3.3 Interação Bromo...Bromo no complexo CP-03

O complexo CP-03 apresenta associação supramolecular a partir de uma suposta interação de halogênio entre átomos de bromo, na direção cristalográfica

[130] conforme representado na Figura 50. Assim como ocorre ao átomo de cloro no complexo CP-02, o bromo também apresenta um fenômeno de desordem.

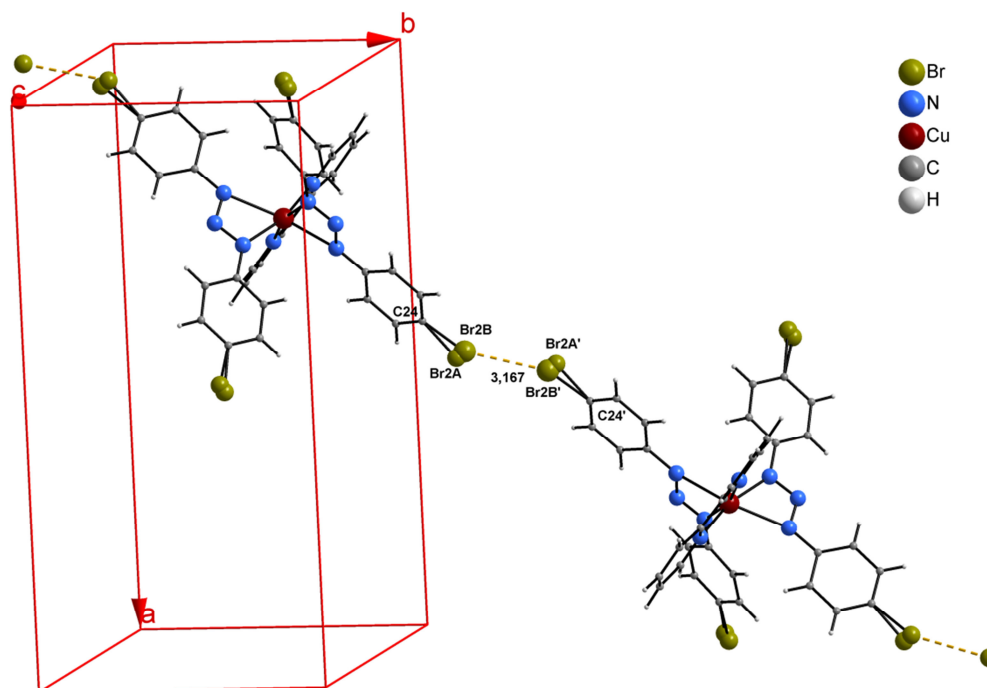


Figura 50 – Projeção da cadeia unidimensional formada pela interação secundária $\text{Br}_2 \cdots \text{Br}_2'$ segundo a direção cristalográfica [130]. Código de simetria ('): $1+x, 2, 5-y, -0.5+z$.

Ao fazer a análise das distâncias entre as quatro posições assumidas pelos dois átomos de bromo (Figura 51), é possível perceber uma proximidade bastante acentuada no que se refere a interação $\text{Br}_2\text{B} \cdots \text{Br}_2\text{B}'$. A distância entre os dois átomos de bromo, na interação $\text{Br}_2\text{B} \cdots \text{Br}_2\text{B}'$ é de 3,1574 Å. Esta distância encontra-se bem abaixo de 3,7 Å, valor que representa a soma dos raios de *Van der Waals* entre os respectivos átomos de bromo. Cabe ressaltar que não foram encontrados na literatura, distâncias tão próximas para interação $\text{Br} \cdots \text{Br}$. Quando os dois átomos encontram-se em posição mais afastada, $\text{Br}_2\text{A} \cdots \text{Br}_2\text{A}'$, a distância observada é de 3,68 Å. Embora este alongamento ocorra, diferente do observado para os átomos de cloro no complexo CP-02, a distância entre os átomos de bromo ainda é menor que a soma dos raios de *Van der Waals* e mostram-se de acordo com os valores médios encontrados na literatura para a interação $\text{Br} \cdots \text{Br}$, os quais giram em torno de 3,66 Å e 3,37 Å.^{85,86}

Ao analisar os parâmetros geométricos, Θ_1 e Θ_2 , é possível afirmar que em $\text{Br}_2\text{B} \cdots \text{Br}_2\text{B}'$ e $\text{Br}_2\text{A} \cdots \text{Br}_2\text{A}'$ (Figura 51 a, b), trata-se de uma interação simétrica do

tipo I, de geometria *trans*, pois os ângulos $\Theta 1$ e $\Theta 2$ são equivalentes e possuem valor igual a $156,9^\circ$ para $\text{Br}2\text{B}\cdots\text{Br}2\text{B}'$ e $135,9^\circ$ para $\text{Br}2\text{A}\cdots\text{Br}2\text{A}'$.

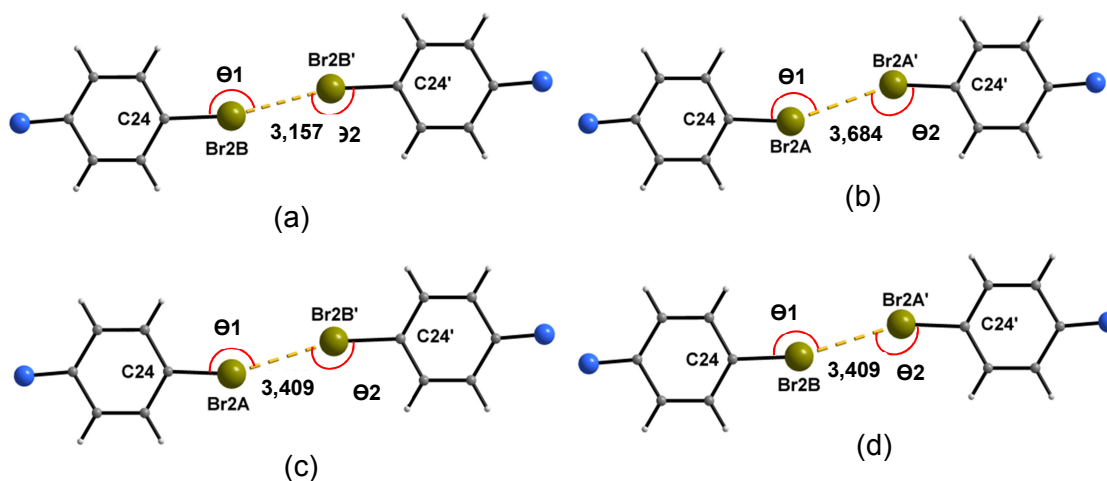


Figura 51 – Projeção das quatro posições assumidas pelos átomos de Bromo na interação $\text{Br}2\cdots\text{Br}2'$. (a) $\text{Br}2\text{B}\cdots\text{Br}2\text{B}'$, (b) $\text{Br}2\text{A}\cdots\text{Br}2\text{A}'$, (c) $\text{Br}2\text{A}\cdots\text{Br}2\text{B}'$ e (d) $\text{Br}2\text{B}\cdots\text{Br}2\text{A}'$. Código de simetria ($'$): $1+x, 2, 5-y, -0, 5+z$.

A distância observada entre os átomos $\text{Br}2\text{A}\cdots\text{Br}2\text{B}'$ e $\text{Br}2\text{B}\cdots\text{Br}2\text{A}'$, é igual a $3,409 \text{ \AA}$. Esta distância se encontra abaixo da soma dos raios de van der Waals, (Figura 51 c, d). Apesar disto os ângulos $\Theta 1$ e $\Theta 2$, em ambos os casos, apresentam distinção, atribuindo assimetria a interação. Os ângulos $\Theta 1$ e $\Theta 2$ mostram valores iguais a $140,3^\circ$ e $151,87^\circ$ para $\text{Br}2\text{A}\cdots\text{Br}2\text{B}'$ e $151,87^\circ$ e $140,3^\circ$ para $\text{Br}2\text{B}\cdots\text{Br}2\text{A}'$ respectivamente. Estes valores distintos entre $\Theta 1$ e $\Theta 2$ descaracterizam a interação tipo I.

3.3.4 Interação Iodo...Iodo no complexo CP-04

No complexo CP-04 observa-se a formação de dímeros que se relacionam através de uma interação entre átomos de Iodo. Esta interação $\text{I}\cdots\text{I}$ está localizada em um centro de inversão localizada em $(01\frac{1}{2})$ da cela unitária o qual é responsável em gerar as unidades diméricas formadoras do arranjo supramolecular (Figura 52). A distância entre os átomos de Iodo que constituem a interação $\text{I}\cdots\text{I}$ é igual a $3,59 \text{ \AA}$. Esta distância esta abaixo da soma dos raios de *Van der Waals* para os respectivos átomos de Iodo, que apresenta um valor de $3,96 \text{ \AA}$.

Ao analisar os parâmetros geométricos que definem a interação, é possível classifica-la como sendo do tipo I, de geometria *trans*, já que os ângulos $\Theta 1$ e $\Theta 2$ são equivalentes e assumem um valor igual a $166,03^\circ$. Por ser uma interação

classificada como tipo I, portanto, é resultado cristalográfico de simetria, não é possível fazer afirmações a respeito do σ -hole inerente ao átomo de iodo. Tanto a distância quanto os ângulos da interação I...I observados estão de acordo com os valores encontrados na literatura de 3,59 Å, 3,74 Å para interação entre átomos de iodo.^{74,86}

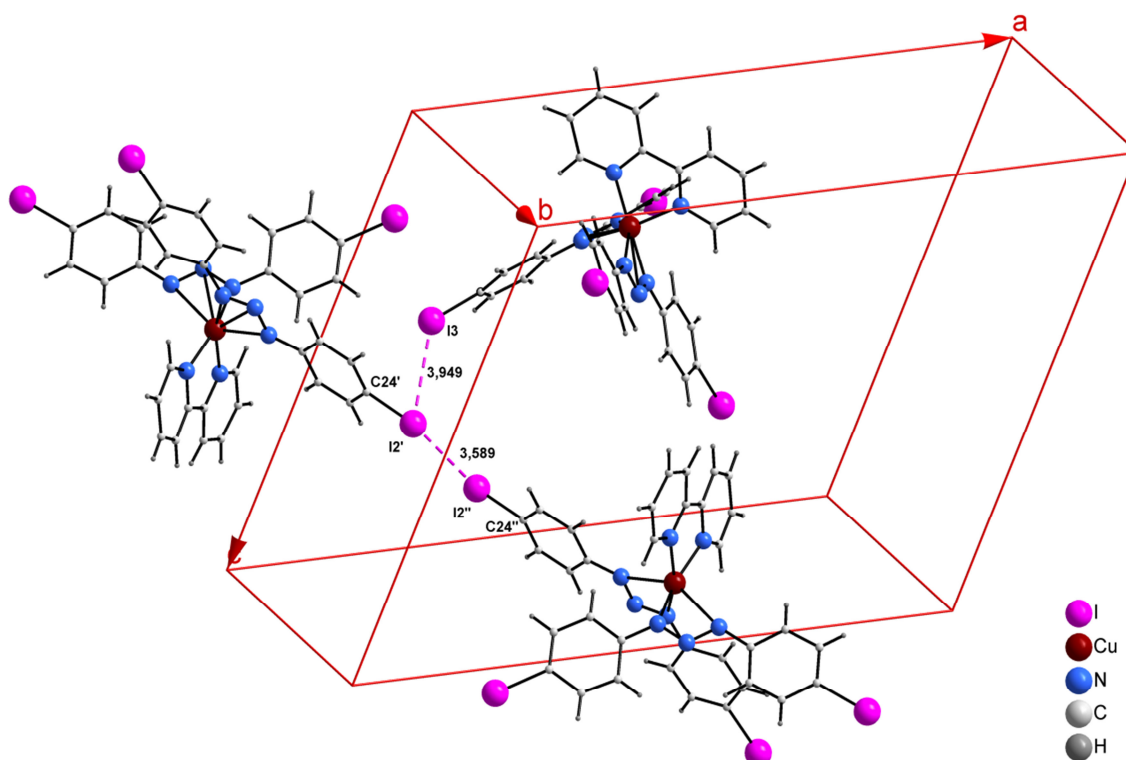


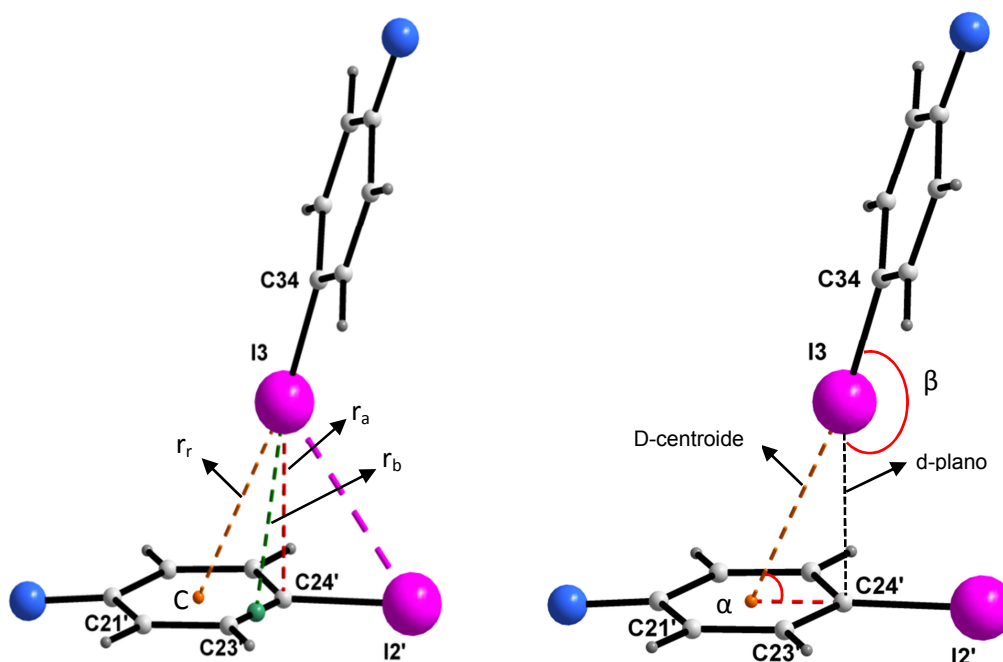
Figura 52 – Projeção dos dímeros formados por ligações secundárias de halogênio ($I2' \cdots I2''$) localizadas em um centro de inversão na posição $(01\frac{1}{2})$ da cela unitária. Códigos de simetrias ('): $-x,5+y,0,5-z$; (''): $x,2,5-y,0,5+z$.

A estrutura cristalina do complexo CP-04 apresenta uma densidade eletrônica residual de $1,651 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Esta densidade está relacionada a um efeito de desordem inerente ao átomo I3. Neste caso, o efeito de desordem pode ser explicado pela proximidade do átomo I3 ao átomo I2' ($d(I3 \cdots I2') = 3,949 \text{ \AA}$) (código de simetria: $-x,5+y,0,5-z$), ao passo que existe, simultaneamente, uma aproximação do átomo I3 ao anel aromático C21', C22', C23', C24', C25', C26'. A proximidade indica uma provável interação halogênio- π (Figura 53). A análise da Tabela 10 leva a concluir tratar-se de uma interação do tipo semideslocalizada (SL) visto que a distância r_b é menor se comparada a r_r e r_a . Possivelmente forças atrativas e/ou repulsivas provenientes destes contatos supracitados, podem estar favorecendo a desordem do átomo de iodo em questão.

Tabela 10 – Valores de distâncias e ângulos dos parâmetros analisados para interação C-I \cdots π '.

Parâmetro	Distância (Å)	Parâmetro	Ângulo (°)	Parâmetro	Distância (Å)
r_r	3,848	β	164,59	D-centroide	3,848
r_a	3,467	α	63,11	d-plano	3,432
r_b	3,457				

* código de simetria: -x, 5+y, 0,5-z

Figura 53 – Parâmetros de ângulo α e β e distância r_r , r_a , r_b , D-centroide e d-plano da interação halogênio- π C-I \cdots π '. Distância I3 \cdots I2' igual a 3,949 Å.

3.4 Cálculo squeeze

3.4.1 Complexo CP-02

A estrutura cristalina do complexo PC-02 apontou a presença de uma molécula de THF desordenado. Não foi possível encontrar um modelo satisfatório para resolução da desordem do solvato de cristalização. Para o melhoramento dos valores de wR_2 e R_1 e densidade eletrônica residual da estrutura, optou-se por realizar a técnica *squeeze*, visto que o solvente parece não influenciar diretamente nas interações halogênio-halogênio, foco do estudo.

Ao fazer uma comparação entre os parâmetros cristalográficos da estrutura com THF desordenado e a estrutura refinada após o procedimento *squeeze* (Figura 54), observou-se um melhoramento significativo destes parâmetros, principalmente, nos picos de densidade residual o qual adota valores iguais á 1,65/-1,02, antes do

tratamento e $0,36/-0,37 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ após o tratamento squeeze. Isto leva a concluir que 79% dos picos de densidade eletrônica residual provinham do solvente desordenado, não apresentando picos residuais significativos não resolvidos no mapa de diferença, oriundos da parte ordenada da estrutura.

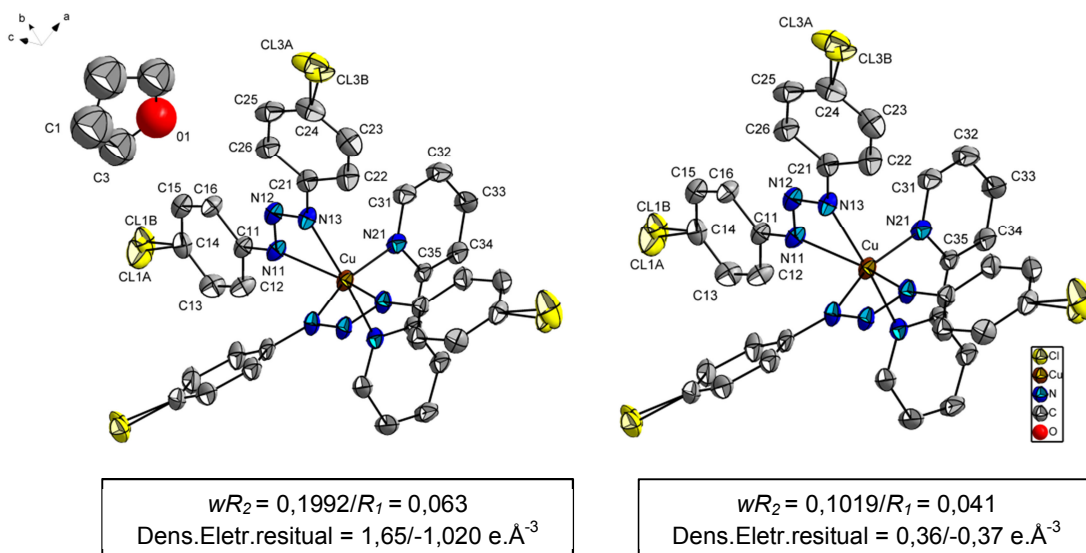


Figura 54 – Comparação dos parâmetros estruturas do complexo pré-squeeze e pós-squeeze .

Na Figura 55 observa-se o resumo do tratamento squeeze o qual o complexo CP-02 foi submetido. O cálculo apontou um volume de “cavidade potencial a acessibilidade do solvente” de $146,5 \text{ \AA}^3$. A contagem de elétrons é de $42 e^-$ na parte assimétrica da cela unitária. Multiplicando-se estes valores por $Z = 4$ é possível obtê-los para toda cela unitária, 585 \AA^3 e $168 e^-$ respectivamente.

Summary and Remarks : N = NOTE, W = WARNING, E = ERROR

```

=====
N: No S.U.'s (esd) on observed/calculated parameters.
N: DISORDERED structure - ATOMS with Pop. .LT. 1.0 are not moved or as a group.
=====
N: Number of moved primary input atoms: ..... 38
W: Number of unusual anisotropic displacement parameters ..... 1
N: Total Potential Solvent Accessible void Vol ..... 585.5 Ang^3
N: Electron Count / Cell = 168 - To be included in D(calc), F000 & Mol.wght.
=====

```

Figura 55 – Resumo do cálculo squeeze obtido no arquivo platon.lst gerado após procedimento.

Tanto o volume de acessibilidade ao solvente, quanto a quantidade de elétrons encontrados através do cálculo “squeeze”, parecem estar de acordo com as propriedades físicas do THF. Este possui um volume de aproximadamente 135 \AA^3 com contagem de elétrons igual a $40 e^-$ conforme reportado na literatura.⁸⁷ A porcentagem estimada pelo cálculo, para os vazios encontrados em toda a cela unitária foi de 15,2%. Este dado foi obtido calculando-se a razão entre o volume

acessível ao solvente ($585,5 \text{ \AA}^3$) e o volume total da cela unitária (3840 \AA^3). A Figura 56 mostra a projeção da cela unitária evidenciando a posição relativa dos quatro espaços ocupados pela molécula de solvente.

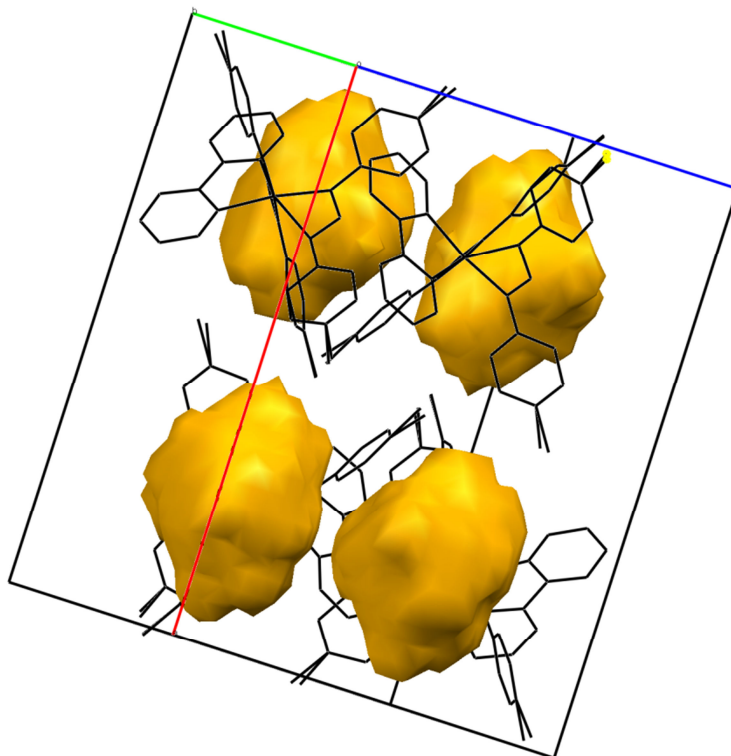


Figura 56 – Representação dos quatro vazios de acessibilidade ao solvente encontrados na cela unitária do composto CP-02.

3.4.2 Complexo CP-03

Após o primeiro refinamento da estrutura do complexo PC-03 observou-se picos significativos de densidade eletrônica de grande intensidade ($Q1 = 5,03$ e $Q2 = 4,6$) os quais revelavam a presença de uma molécula de solvato desordenada na rede cristalina. Todas as tentativas de encontrar um modelo satisfatório para a resolução da estrutura discreta do solvente não lograram êxito. A posição dos picos de maior intensidade ($Q1$ e $Q2$) não resolvidos – coordenadas estão apresentadas na Figura 57 – mostram significativa distância em relação à estrutura de interesse, levando a crer que o solvente em questão não influencia diretamente nas interações halogênio-halogênio. Visto isto, optou-se realizar a técnica “squeeze” para melhoramento dos parâmetros wR_2 e R_1 e densidade eletrônica residual da estrutura.

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)							
Q1	1	-0.2519	0.6929	0.6785	1.00000	0.05	5.03	3.03 H16	3.61 H22	3.69 C3	3.80 C4			
Q2	1	-0.2500	0.7500	0.7604	0.50000	0.05	4.60	2.52 H22	2.84 H16	3.39 C22	3.57 H23			
Q3	1	-0.1730	0.7483	0.6548	1.00000	0.05	1.53	3.07 H15	3.29 H4	3.41 H16	3.45 C4			
Q4	1	-0.2778	0.7680	1.0938	1.00000	0.05	1.22	3.48 C22	3.61 C23	3.64 C21	3.78 H22			
Q5	1	-0.2313	0.6406	0.6271	1.00000	0.05	0.84	3.26 H16	3.43 C21	3.50 H15	3.59 C8			
Q6	1	0.0110	0.3669	0.7400	1.00000	0.05	0.75	0.64 BR1A	0.76 BR1B	1.63 C14	2.35 C13			
Q7	1	-0.3109	0.4641	0.9628	1.00000	0.05	0.59	0.39 N13	1.05 C21	1.56 N12	2.01 C8			
Q8	1	-0.4812	0.8676	0.9403	1.00000	0.05	0.55	0.79 BR2B	0.82 BR2A	2.05 C24	2.55 H23			
Q9	1	-0.2898	0.2180	1.1652	1.00000	0.05	0.51	0.38 C1	1.24 C2	1.45 N1	1.64 C1			
Q10	1	-0.3350	0.6154	0.9096	1.00000	0.05	0.50	0.39 C22	1.02 H22	1.18 C21	1.65 C23			

Figura 57 – Posição dos picos de densidade eletrônica não nomeados no mapa de Fourier e suas respectivas distâncias em Å dos átomos já identificados.

Com a realização do procedimento *squeeze* foi possível um significativo melhoramento dos parâmetros cristalográficos observados para estrutura em questão. Os valores de $wR2$ e $R1$ e densidade eletrônica residual pré-cálculo *squeeze* eram iguais a 0,3505, 0,0935 e 5,03/-0,54 e.Å⁻³ respectivamente. Após o cálculo, estes parâmetros assumiram valores iguais à 0,1154, 0,0404 e 0,62/-0,29 e.Å⁻³ respectivamente. Isto evidencia significativo melhoramento e por consequência maior confiabilidade na estrutura de interesse. Conclui-se que 87% da densidade residual observada pré-cálculo *squeeze* era referente ao solvente, e apenas 13% provinha da parte ordenada da estrutura.

Na Figura 58 está representado o resumo do cálculo *squeeze* realizado para o complexo CP-03. A partir da análise das informações contidas neste quadro é possível dizer que a área de potencial total de acessibilidade de cada molécula de solvente é aproximadamente igual a 157 Å³. A contagem de elétrons por espaço encontrado é aproximadamente igual a 46 e⁻. Pela proximidade dos valores encontrados no tratamento *squeeze* do composto CP-02, e também dos valores reportados na literatura,⁸⁷ é provável que o solvente em questão trata-se de uma molécula de THF (40 e⁻). Contudo não se descarta a hipótese de tratar-se de uma molécula de DMSO (42 e⁻), ambos solventes usados nos ensaios de cristalização.

```
Summary and Remarks : N = NOTE, W = WARNING, E = ERROR
=====
-----
N: Number of moved primary input atoms: ..... 36
N: Total Potential Solvent Accessible Void Vol ..... 630.1 Ang^3
N: Electron count / Cell = 186 - To be included in D(calc), F000 & Mol.wght.
=====
```

Figura 58 – Resumo do cálculo *squeeze* obtido no arquivo platon.lst gerado após procedimento para o complexo CP-03.

A partir da análise do quadro acima, é possível estimar a percentagem total do espaço ocupado pelo solvente na cela unitária. Este valor, obtido pela razão entre

o volume acessível ao solvente ($630,1 \text{ \AA}^3$) e o volume total da cela unitária (3840 \AA^3), foi de 16,4%. A Figura 59 mostra a projeção da cela unitária evidenciando a posição relativa dos quatro espaços ocupados pela molécula do solvente.

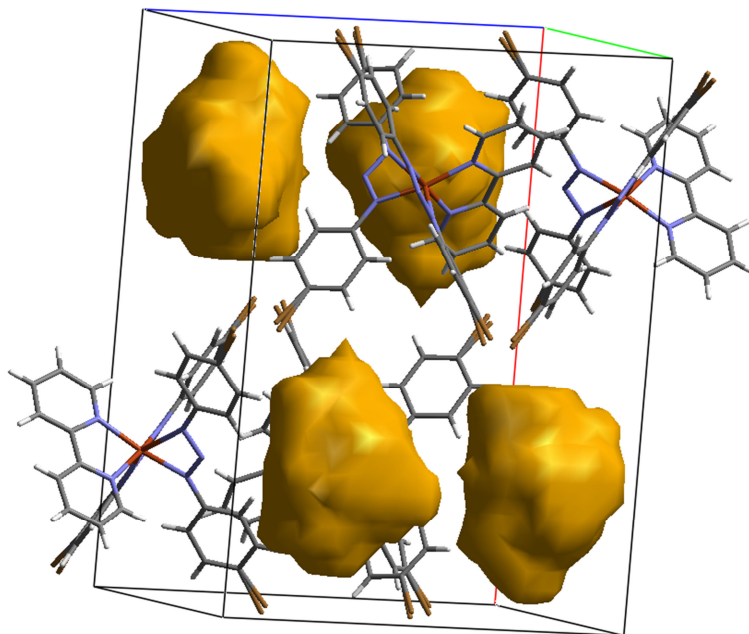


Figura 59 – Representação dos quatro vazios de acessibilidade ao solvente encontrados na cela unitária do composto CP-03.

3.5 Análise de espectroscopia de UV

Uma das características mais relevantes dos triazenos é seu potencial cromóforo, ou seja, de absorver radiação no espectro eletromagnético visível. Esta característica, aliada com seu alto poder de se coordenar a centros metálicos, permite aos triazenos uma ampla aplicação na química analítica na identificação e quantificação de metais.^{88,89}

Existe grande interesse em caracterizar via espectroscopia de Uv-Vis tanto os pré-ligantes quanto os complexos formados a partir destes, para o estudo das variações sofridas pelas transições eletrônicas que ocorrem quando o triazeno encontra-se livre ou complexado a centros metálicos. A caracterização por Uv-Vis também se faz necessária para os estudos envolvendo a clivagem do DNA promovida por esta classe de compostos. A técnicas de Uv-Vis é usada para avaliar a interação dos triazenos com o DNA a partir do fenômeno de batocromismo da banda de absorção característica dos compostos triazenos.¹³

A região do visível compreende fótons com energias entre 36-72 kcal/mol, e a região do ultravioleta, próximo e abaixo de 200 nm, energias em torno de 143 kcal/mol. Para elucidação de estruturas são usadas as transições eletrônicas menos energéticas acima de 200 nm, que correspondem à região do visível. O diagrama abaixo mostra as possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer entre os diferentes níveis de energia entre orbitais ligantes, não ligantes e anti-ligantes. Apesar de serem seis as possíveis transições, apenas duas, as de menor energia, representam os comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, estas transições são $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.⁹⁰

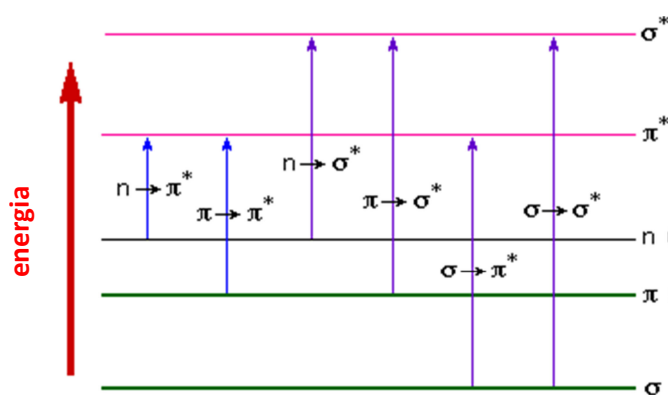


Figura 60 – Diagrama evidenciando as possíveis transições eletrônicas que ocorrem entre os diferentes níveis de energia entre orbitais ligantes, não ligantes e anti-ligantes

Nos espectros eletrônicos de triazenos, a literatura destaca uma banda de absorção bem característica relativa a transições $n \rightarrow \pi^*$ atribuída ao fragmento azo $-N=N-$ da cadeia diazoamínica. Esta banda ocorre geralmente entre os comprimentos de onda de 330 nm a 400 nm. Nos quatro pré-ligantes triazenidos analisados com o substituinte flúor, cloro, bromo e iodo observa-se esta banda característica em 361 nm, 367 nm, 368 nm e 376 nm respectivamente, conforme mostra os espectros na Figura 61. Nota-se que a influência do substituinte aril halogênado sobre esta transição eletrônica específica não é muito acentuada, contudo observa-se um leve deslocamento da banda para regiões de maior comprimento de onda.⁹¹

Outra banda de intensidade relativamente alta, apresentada nos espectros eletrônicos dos pré-ligantes estudados, ocorre próximo a 300 nm. Na análise dos espectros sobrepostos na Figura 62, observa-se que o substituinte flúor possui forte influência na intensidade desta banda deixando-a mais intensa se comparado com as bandas referentes aos espectros dos outros triazenos com substituintes aril

halogênados, cloro, bromo e iodo. A literatura não é clara quanto a especificidade desta banda de absorção, todavia acredita-se ser proveniente de transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ envolvendo a cadeia diazoamínica $-N=N-N(H)-$.⁹¹ Não foi possível tirar conclusões sobre bandas de absorção entre 220 e 230 nm decorrente das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos substituintes aromáticos, devido interferência do solvente DMSO nesta região do espectro.

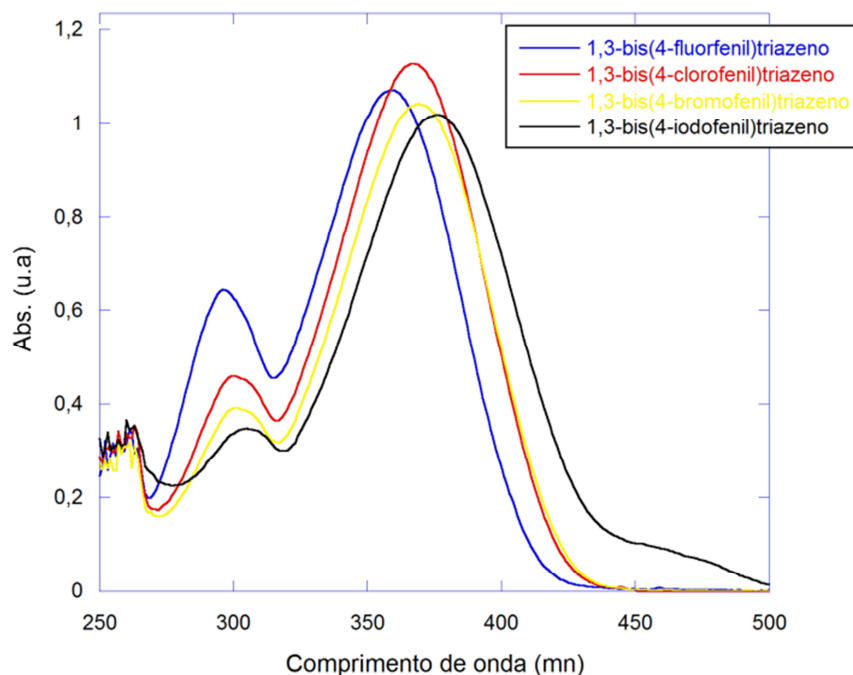


Figura 61 – Comparação entre os espectros de Uv-Vis dos quatro pré-ligantes.

Os espectros mostrados na Figura 62 são referentes aos complexos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04. Observa-se que a banda inerente ao fragmento $(-N=N-)$ do triazeno foi registrada nos comprimentos de onda de 359 nm, 370 nm, 368 nm e 376 nm respectivamente. Ao comparar as bandas do complexo com as bandas oriundas dos triazenos livres, nota-se que estas bandas não sofrem significativas alterações. Isto leva a crer que o efeito da coordenação dos ligantes ao núcleo de cobre(II) não influencia de forma significativa a identidade desta banda, característica do triazeno $(-N=N-)$. Nota-se também que a banda de absorção observada em todos os pré-ligantes e registrada próximo a 300 nm, sofreu considerável intensificação, principalmente a do complexo CP-01.

O espectro eletrônico dos complexos, também aponta o surgimento de mais duas bandas de absorção localizadas nas regiões de mais alta energia. Nota-se a presença de uma banda absorção sobreposta a banda que ocorre próximo de 300

nm. Esta banda bastante intensa está evidente nos quatro complexos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04 nos comprimentos de onda de 312 nm, 313 nm, 314 nm e 312nm. É possível que estas transições provenham da transferência de cargas do tipo TCLM ($L \rightarrow Cu^{II}$) ou TCML ($Cu^{II} \rightarrow L$), permitidas por Laporte. A outra banda de absorção que apresentou significativa intensidade, e que foi constatada apenas nos complexos, está evidenciada para os complexos CP-02, CP-03 CP-04 em um comprimento de onda de 255 nm. Já o complexo CP-01 não a apresentou esta característica.

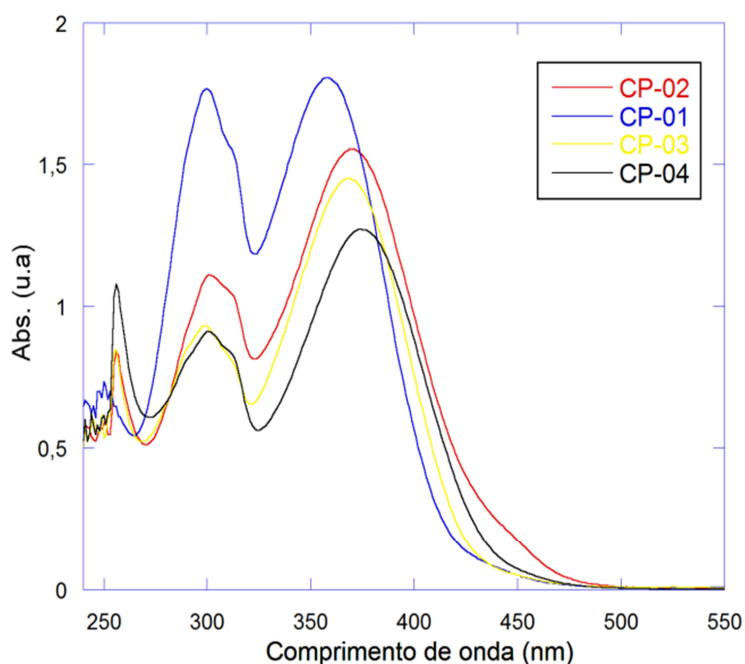


Figura 62 – Comparação entre os espectros de Uv-Vis para os quatro complexos de cobre CP-01, CP-02, CP-3 e CP-04.

Foram realizados também os cálculos de absorvidade molar (ϵ) tanto para os quatro pré-ligantes quanto para os complexos. Os resultados obtidos em torno deste cálculo estão dispostos na Tabela 11. Fazendo uma análise quantitativa dos valores dos ϵ calculados, estes não parecem seguir uma sequência lógica em relação aos substituintes aril halogênados. Contudo cabe destacar aqui o pré-ligante 1,3-bis(fluorfenil)triazeno que apresentou um valor ϵ bem abaixo do observado nos outros pré-ligantes e complexos. É possível que este comportamento anômalo observado tanto no pré-ligante quanto no complexo que envolve o substituinte flúor, provenha do seu maior poder de ativação do anel benzênico. O flúor possibilita um efeito M^+ mais acentuado em relação aos outros halogênios, como cloro, bromo e iodo. Este efeito pode influenciar diretamente nos níveis de energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e elétrons não ligantes que compõe a cadeia diazoamínica.

O efeito de ressonância M^+ intrínseco ao átomo de flúor pode estar influenciando diretamente no comportamento anômalo do complexo CP-01, referente a banda de absorção em 255 nm. Contudo para afirmações mais precisas em torno deste fenômeno eletrônico, é preciso fazer estudos espectroscópicos mais aprofundados.

Tabela 11 – Valores de ϵ calculados para os pré-ligantes e seus respectivos complexos.

	(a)	(b)	(c)	(d)
ϵ pré-ligante	14.410	20.467	31.093	24.130
	CP-01	CP-02	CP-03	CP-4
Epsolon complexos	31.110	30.320	23.685	28585

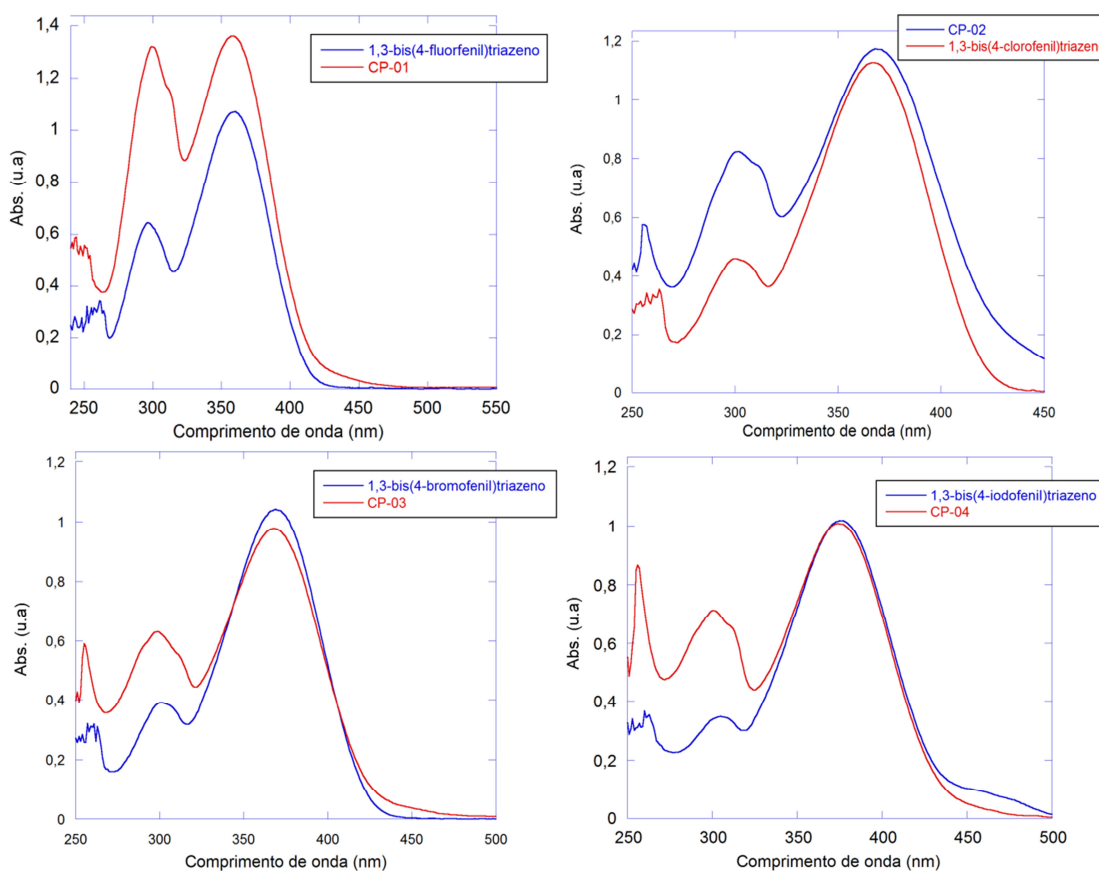


Figura 63 – Espectros de Uv-Vis de comparação entre ligante e seu respectivo complexo.

Capítulo 4. Conclusões

De acordo com os propósitos abordados nos objetivos deste trabalho conclui-se:

Quatro complexos inéditos de cobre(II) com ligantes triazenidos aril halosubstituídos e 2,2'-bipiridina foram sintetizados e devidamente caracterizados por técnicas de raios X, Infravermelho, Ultravioleta, análise elementar e ponto de fusão.

A estratégia de usar trizenos com substituintes aril halogênados, para favorecer interações entre átomos de halogênio que proporcionassem o crescimento de arranjos supramoleculares, logrou êxito. Estas interações foram observadas nos quatro sistemas cristalinos apresentados neste trabalho.

Todas as interações envolvendo os átomos de halogênios ($F\cdots F$, $Cl\cdots Cl$, $Br\cdots Br$ e $I\cdots I$) foram investigadas e devidamente parametrizadas levando-se em consideração as distâncias e ângulos que a definem. Sendo assim, todas foram classificadas como interações do TIPO I.

O fenômeno de desordem observado nos átomo de cloro e bromo em CP-02 e CP-03 forçam investigações mais agudas. Esta desordem pode estar diretamente relacionada as interações halogênio-halogênio observadas nos arranjos supramoleculares.

O complexo CP-4 apresentou, além de uma interação de halogênio $I\cdots I$, uma possível interação halogênio- π , a qual pode estar diretamente relacionada ao efeito de desordem inerente ao átomo I3.

A técnica *squeeze* realizada em CP-02 e CP-03 não causou alterações significativas nas parametrizações realizadas nas interações halogênio-halogênio tão pouco na análise estrutural dos complexos estudados. Os valores wR_2 e R_1 sofreram considerável melhoramento atribuindo confiabilidade a estrutura de cada complexo obtido.

Os complexos CP-01, CP-02 e CP-03 foram encaminhados a atividade biológica para testes in-vitro, sendo que o complexo CP-01 com substituinte flúor mostrou-se ativo, clivando DNA plasmodial.

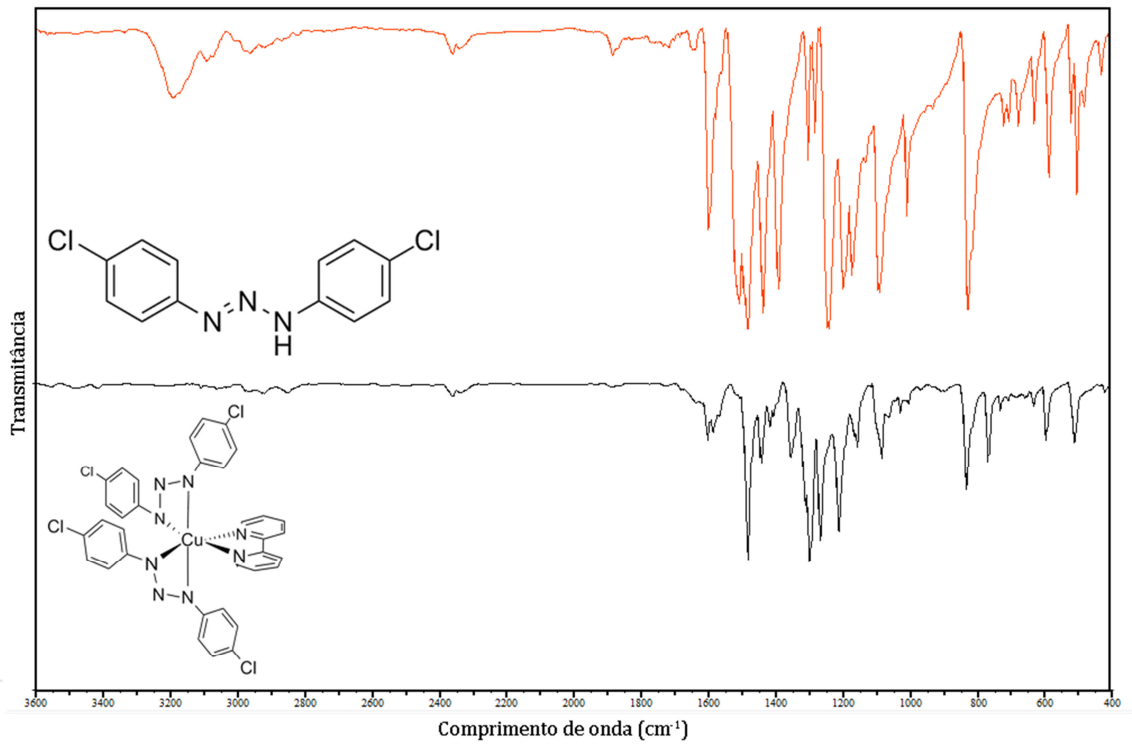
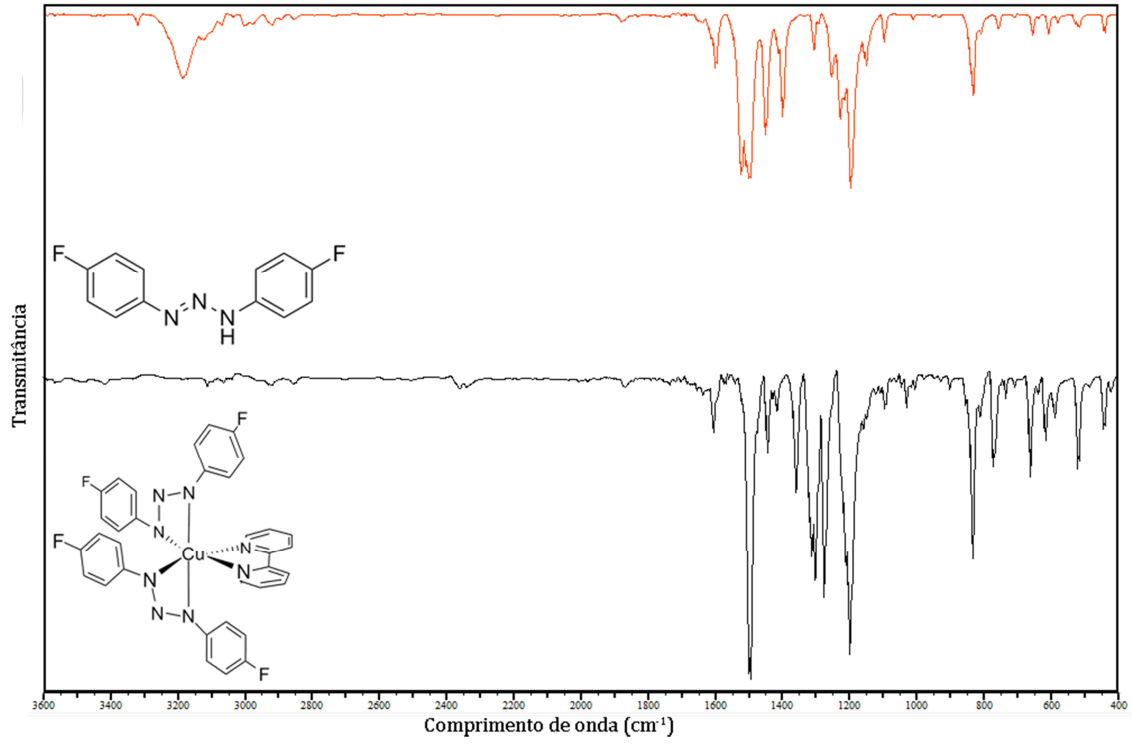
Capítulo 5. Referências Bibliográficas

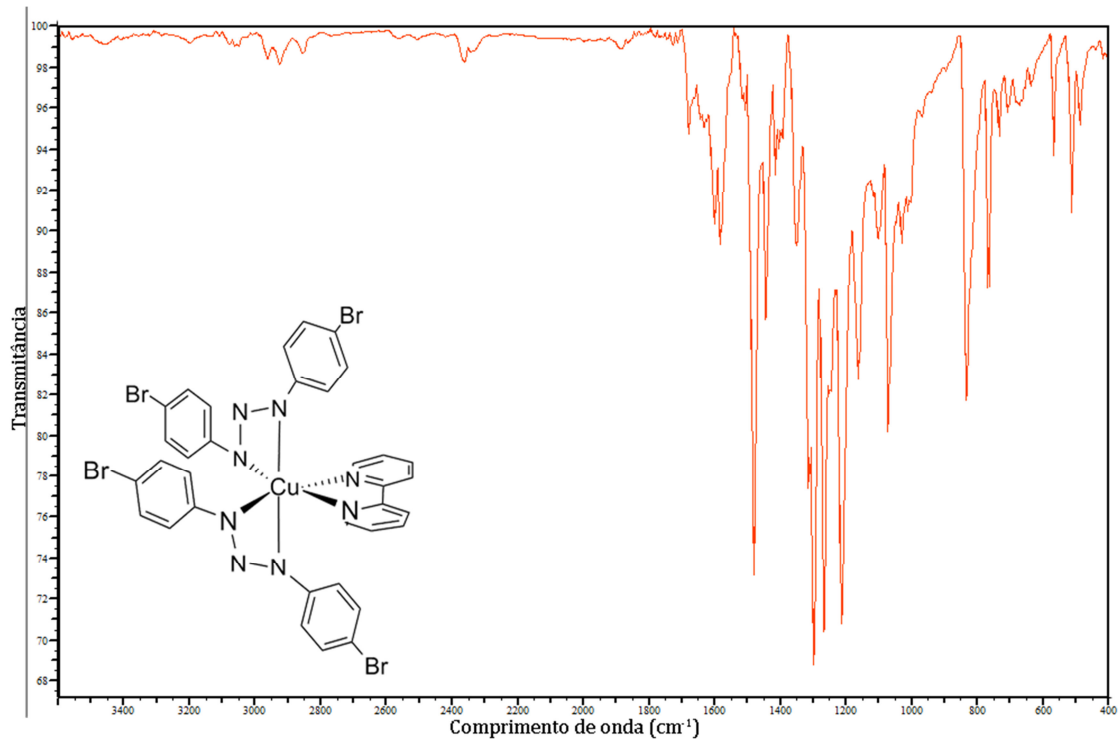
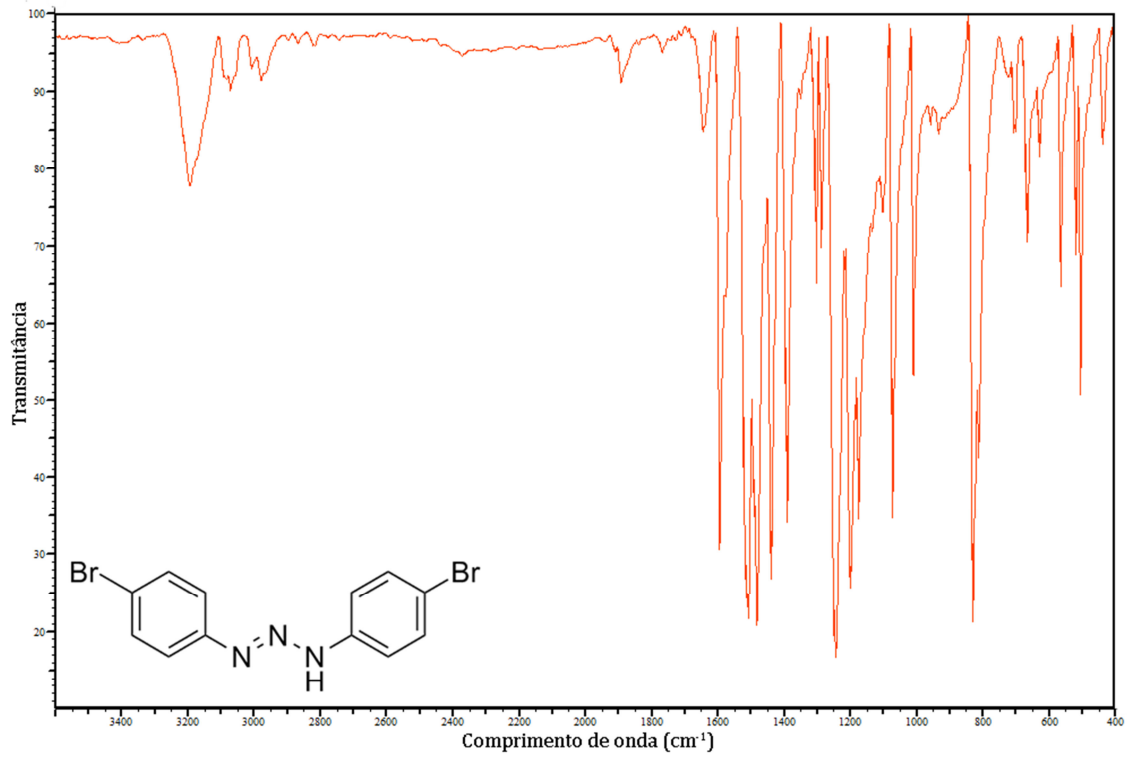
1. Jerry L. Atwood, J. W. S. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 e 2 **2004**.
2. Church, G. M., Gao, Y., and Kosuri, S. *Science* **337**, **2012** 1628.
3. Schalley, C. A., Beizai, K., and Vögtle, F. *Accounts of Chemical Research* **34**, **2001** 465-476.
4. Sauvage, J.-P. *Accounts of Chemical Research* **31**, **1998** 611-619.
5. Badjić, J. D., Nelson, A., Cantrill, S. J., Turnbull, W. B., and Stoddart, J. F. *Accounts of Chemical Research* **38**, **2005** 723-732.
6. Montenegro, J., Ghadiri, M. R., and Granja, J. R. *Accounts of Chemical Research*, **2013**.
7. Matson, J. B., Zha, R. H., and Stupp, S. I. *Current Opinion in Solid State e Materials Science* **15**, **2011** 225-235.
8. Voth, A. R., Hays, F. A., and Ho, P. S. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, **2007** 6188-6193.
9. Auffinger, P., Hays, F. A., Westhof, E., and Ho, P. S. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101**, **2004** 16789-16794.
10. Manzoni de Oliveira, G., Hörner, M., Machado, A., Back, D. F., Monteiro, J. H. S. K., and Davolos, M. R. *Inorganica Chimica Acta* **366**, **2011** 203-208.
11. Burr, S. J., Mselati, A., and Thomas, E. W. *Tetrahedron Letters* **44**, **2003** 7307-7309.
12. Horner, R. *Estudo de Compostos Capazes de Clivar o DNA*, Tese (Doutorado em Química); Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2003**.
13. Paraginski, L. G. *Triazenos: Clivagem do DNA, Atividade Antibacteriana e Toxicidade Frente à Artemia Salina Leach*, Dissertação (Ciências Farmaceuticas). Universidade Federal de Santa Maria **2007**.
14. Rofouei, M. K., Mohammadi, M., and Gholivand, M. B. *Materials Science and Engineering: C* **29**, **2009** 2154-2159.
15. Rofouei, M. K., Payehghadr, M., Shamsipur, M., and Ahmadalinezhad, A. *Journal of hazardous materials* **168**, **2009** 1184-1187.
16. Rofouei, M. K., Sabouri, A., Ahmadalinezhad, A., and Ferdowsi, H. *Journal of hazardous materials* **192**, **2011** 1358-1363.
17. Durgaryan, A. H., Durgaryan, N. A., Arakelyan, R. H., and Matinyan, E. E. *Synthetic Metals* **160**, **2010** 180-186.
18. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Lenuta, H., Lippert, T., Urech, L., and Wokaun, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **44**, **2006** 5271-5282.
19. Pawelec, W., Aubert, M., Pfaendner, R., Hoppe, H., and Wilén, C.-E. *Polymer Degradation and Stability* **97**, **2012** 948-954.
20. Klapötke, T. M., Minar, N. K., and Stierstorfer, J. *Polyhedron* **28**, **2009** 13-26.
21. Chowdhury, N. S., GuhaRoy, C., Butcher, R. J., and Bhattacharya, S. *Inorganica Chimica Acta* **406**, **2013** 20-26.
22. Nuricumbo-Escobar, J. J., Campos-Alvarado, C., Rocha-Alonso, F., Ríos-Moreno, G., Morales-Morales, D., Höpfl, H., and Parra-Hake, M. *Inorganica Chimica Acta* **363**, **2010** 1150-1156.
23. Kovac, M., Anderluh, M., Vercouillie, J., Guilloteau, D., Emond, P., and Mavel, S. *Journal of Fluorine Chemistry* **147**, **2013** 5-9.

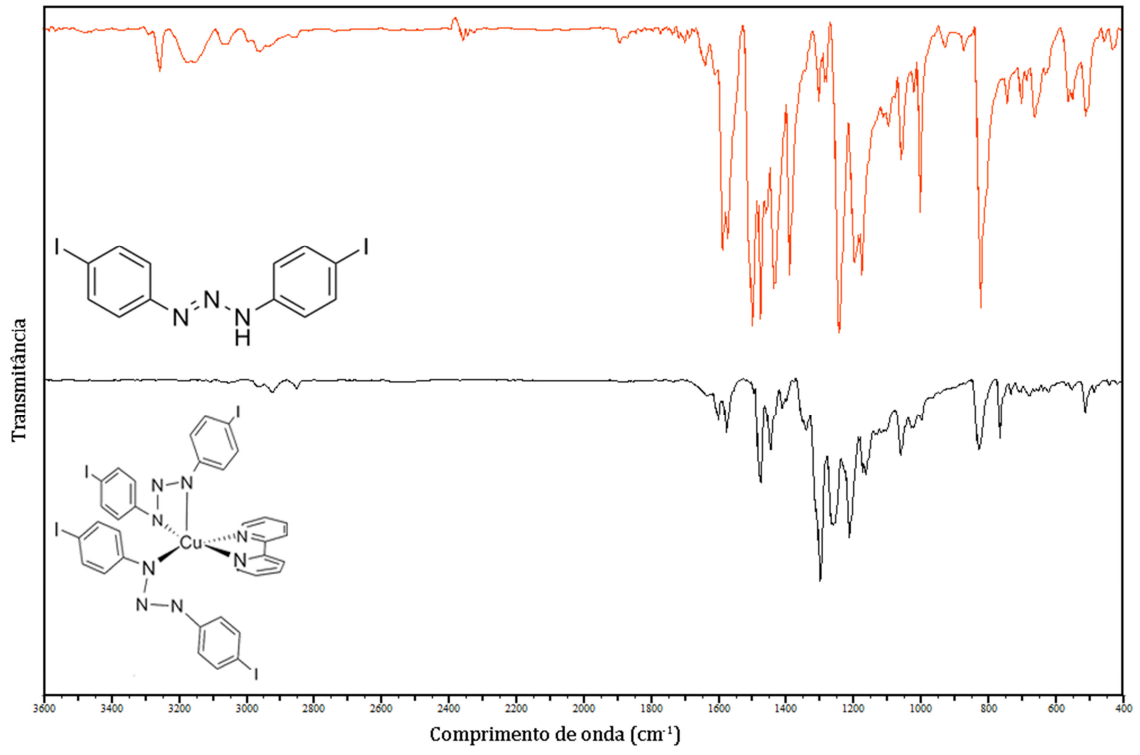
24. Casagrande, G. A., Lang, E. S., de Oliveira, G. M., Hörner, M., and Broch, F. *Inorganica Chimica Acta* 360, **2007** 1776-1779.
25. Riss, P. J., Kuschel, S., and Aigbirhio, F. I. *Tetrahedron Letters* 53, **2012** 1717-1719.
26. Griess, P. *Proceedings of the Royal Society of London* 9, **1857** 594-597.
27. Meldola, R., and Streatfeild, F. W. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 51, **1887** 434-451.
28. Moore, D. S., and Robinson, S. D., In *Advances in Inorganic Chemistry*, 1986 1-68.
29. Kimball, D. B., and Haley, M. M. *Angewandte Chemie International Edition* 41, **2002** 3338-3351.
30. Hörner, M., Pedroso, A. G., Bordinhão, J., Beck, J., and Strähle, J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 622, **1996** 1177-1181.
31. Paraginski, L. G. *Mono-, Bis- E Tris-Triazenos, Tetrazeno e Complexos de Cu(I), Ag(I), Au(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II) e Cu(III): Síntese, Caracterização, estrutura cristalina, atividades Antitumoral, antibacteriana e de Clivagem do DNA IN VITRO*, Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria 2013.
32. Giglio, V. F. *Síntese e Caracterização de Triazenos e Complexos com Hg(II) Incluindo Arranjos Supramoleculares*, Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria 2011
33. Little, V., Jenkins, H., and Vaughan, K. *J Chem Crystallogr* 38, **2008** 447-452.
34. Meyer, V. A., G. . *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 8, **1875** 1073-1075.
35. Griess, P. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 121, **1862** 257-280
36. Hartman, W. W., and Dickey, J. B. D. *Organic Syntheses* 14, **1934** 24
37. Wiberg, N., and Joo, W.-C. *Journal of Organometallic Chemistry* 22, **1970** 349-356.
38. Nifontov, V. I., Bel'skaya, N. P., and Shtokareva, E. A. *Pharm Chem J* 28, **1994** 687-706.
39. Giraldi, T., Nisi, C., Connors, T. A., and Goddard, P. M. *Journal of Medicinal Chemistry* 20, **1977** 850-853.
40. Gerulath, A. H., and Loo, T. L. *Biochemical Pharmacology* 21, **1972** 2335-2343.
41. Carvalho, E. I., Francisco, A. P., Iley, J., and Rosa, E. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 8, **2000** 1719-1725.
42. Hörner, M., Giglio, V. F., Santos, A. J. R. W. A. d., Westphalen, A. B., Iglesias, B. A., Martins, P. R., Amaral, C. H. d., Michelot, T. M., Reetz, L. G. B., Bertoncheli, C. d. M., Paraginski, G. L., and Horner, R. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* 44, **2008** 441-449.
43. McGrath, A. P., Hilmer, K. M., Collyer, C. A., Shepard, E. M., Elmore, B. O., Brown, D. E., Dooley, D. M., and Guss, J. M. *Biochemistry* 48, **2009** 9810-9822.
44. Barrett, A. G. M., Crimmin, M. R., Hill, M. S., Hitchcock, P. B., Kociok-Köhn, G., and Procopiou, P. A. *Inorganic Chemistry* 47, **2008** 7366-7376.
45. Ríos-Moreno, G., Aguirre, G., Parra-Hake, M., and Walsh, P. J. *Polyhedron* 22, **2003** 563-568.
46. Tejel, C., Ciriano, M. A., Ríos-Moreno, G., Dobrinovitch, I. T., Lahoz, F. J., Oro, L. A., and Parra-Hake, M. *Inorganic Chemistry* 43, **2004** 4719-4726.

47. Lyakhov, A. S., Gaponik, P. N., Pytleva, D. S., Voitekhovich, S. V., and Ivashkevich, L. S. *Acta Crystallographica Section C* **60**, **2004** m421-m422.
48. LEE, J. D. S. P. *Química Inorgânica não tão concisa.*, 1 ed. **2003**
49. Iglesias, B. A. *Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos com Ligantes triazenidos 1-óxido*, Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria **2008**.
50. Wei, D., Li, N., Lu, G., and Yao, K. *SCI CHINA SER B* **49**, **2006** 225-229.
51. Cañas-Alonso RC, F.-N. I., Ruiz-Azuara L. *J Bioanal Biomed* **2**, **2010** 028-034.
52. ATKINS, P., Shirver, D.; *Química inorgânica*, 4ª edição ed., Porto Alegre, **2008**.
53. Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., and Verschoor, G. C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1984** 1349-1356.
54. Crespan, E. d. R. *Síntese, Propriedades e Avaliação da Autoassociação Molecular de 1,3-diariltriazenos e Complexos Triazenidos de Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II)*, Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2009**.
55. Villis, P. C. M. *AVALIAÇÃO DA AUTO-ASSOCIAÇÃO MOLECULAR DE COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTES TRIAZENIDOS DERIVADOS DO 1,3-BIS(FENIL)TRIAZENO*, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2007**.
56. Soulimane, T., Buse, G., Bourenkov, G. P., Bartunik, H. D., Huber, R., Than, M. E. *The EMBO Journal* **19**, **2000** 1766-1776.
57. Cao, X., Antonyuk, S. V., Seetharaman, S. V., Whitson, L. J., Taylor, A. B., Holloway, S. P., Strange, R. W., Doucette, P. A., Valentine, J. S., Tiwari, A., Hayward, L. J., Padua, S., Cohlberg, J. A., Hasnain, S. S., and Hart, P. J. *Journal of Biological Chemistry* **283**, **2008** 16169-16177.
58. Donald Voet, J. G. V. *Bioquímica*, 4. ed., Porto Alegre **2013**.
59. Steiner, T. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, **2002** 48-76.
60. McGaughey, G. B., Gagné, M., and Rappé, A. K. *Journal of Biological Chemistry* **273**, **1998** 15458-15463.
61. Brammer, L., Swearingen, J. K., Bruton, E. A., and Sherwood, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**, **2002** 4956-4961.
62. Rissanen, K. *CrystEngComm* **10**, **2008** 1107-1113.
63. Munshi, P., and Guru Row, T. N. *CrystEngComm* **7**, **2005** 608-611.
64. Fourmigué, M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **13**, **2009** 36-45.
65. Brinck, T., Murray, J. S., and Politzer, P. *International Journal of Quantum Chemistry* **44**, **1992** 57-64.
66. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J., and Politzer, P. *J Mol Model* **13**, **2007** 291-296.
67. Anulewicz, R. *Acta Crystallographica Section C* **53**, **1997** 345-346.
68. Desiraju, G. R., and Parthasarathy, R. *Journal of the American Chemical Society* **111**, **1989** 8725-8726.
69. Chopra, D., Cameron, T. S., Ferrara, J. D., and Guru Row, T. N. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, **2006** 10465-10477.
70. Hathwar, V. R., and Guru Row, T. N. *Crystal Growth & Design* **11**, **2011** 1338-1346.
71. Horner, M., Casagrande, I. C., Bordinhao, J., and Mossmer, C. M. *Acta Crystallographica Section C* **58**, **2002** o193-o194.

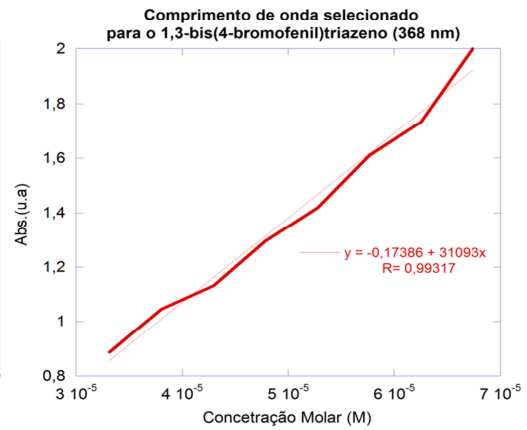
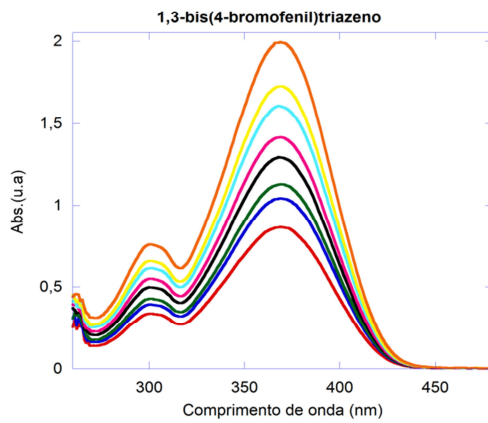
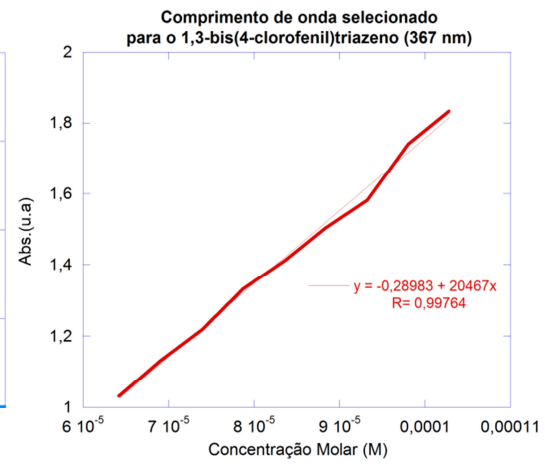
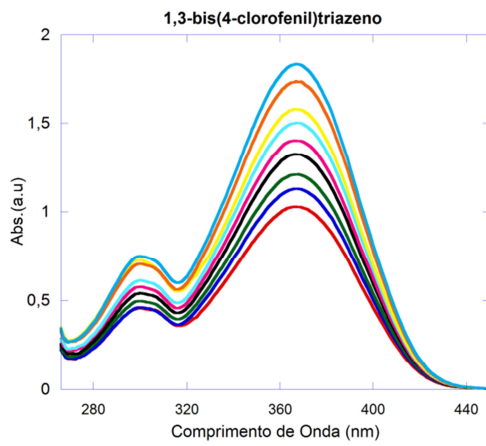
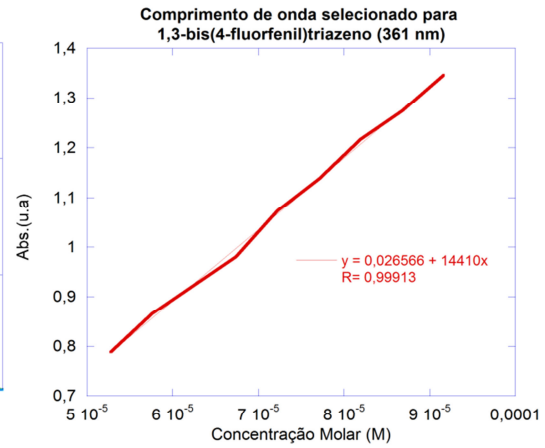
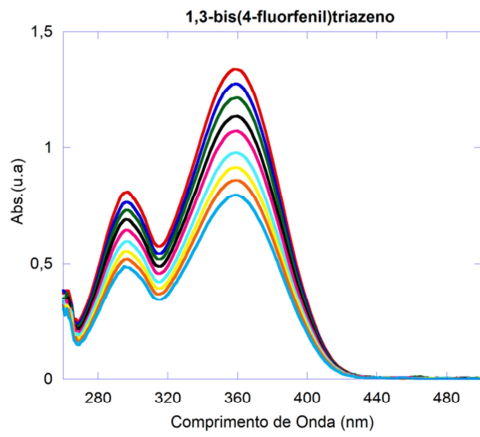
72. Eschwege, K. G. v., and Kuhn, A. *Acta Crystallographica Section E* 66, **2010** o3177.
73. Karadayi, N., Cakmak, S., Odabasoglu, M., and Buyukgungor, O. *Acta Crystallographica Section C* 61, **2005** o303-o305.
74. Zambiasi, P. J. *Síntese, Análise Cristalográfica e Atividade Biológica de Complexos com Ligantes Triazenidos com Fragmentos orto-halofenila e para-Sulfonamidafeila*, (Mestrado Química), Universidade Federal de Santa Maria, Dissertação, 2013.
75. Shishkin, O. V. *Chemical Physics Letters* 458, **2008** 96-100.
76. Khavasi, H. R., Ghanbarpour, A., and Tehrani, A. A. *CrystEngComm* 16, **2014** 749-752.
77. BRUKER (2009). APEX2 (Version 2009.11), S. V. a. S. V.
78. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* 64, **2008** 112-122.
79. Farrugia, L. *Journal of Applied Crystallography* 32, **1999** 837-838.
80. BRANDERBURG, K. D. *Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2004-2005*.
81. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., and Taylor, R. *Acta Crystallographica Section B* 58, **2002** 389-397.
82. Spek, A. L. *Utrecht University, Utrecht, The Netherlands., 2003*.
83. Hahn, T., *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry, 2ªEd.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987*.
84. Koo, B. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* 21, **2001** 113.
85. Frizzo, C. P. *Estrutura Molecular e Supramolecular de Pirazolo[1,5-a]Pirimidinas*, Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria **2010**.
86. Saha, B. K., Nangia, A., and Nicoud, J.-F. *Crystal Growth & Design* 6, **2006** 1278-1281.
87. van der Sluis, P., and Spek, A. L. *Acta Crystallographica Section A* 46, **1990** 194-201.
88. Chung-gin, H., Chao-sheng, H., and Ji-hong, J. *Talanta* 27, **1980** 676-678.
89. Dăneț, A. F., and David, V. *Talanta* 39, **1992** 1299-1306.
90. SILVERSTEIN, R. M. W., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª edição ed., Rio de Janeiro, RJ, **2001**.
91. Masoud, M. S., Ali, A. E., Shaker, M. A., and Ghani, M. A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, **2005** 3102-3107.

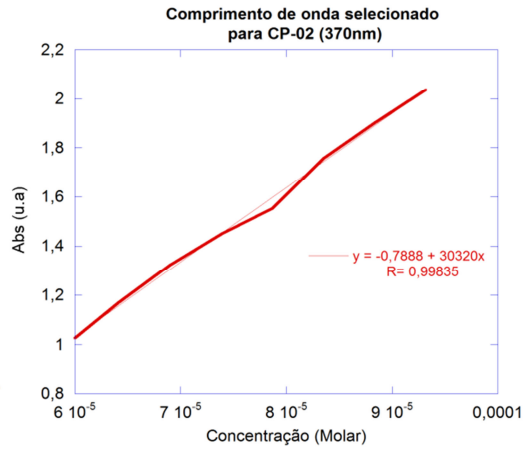
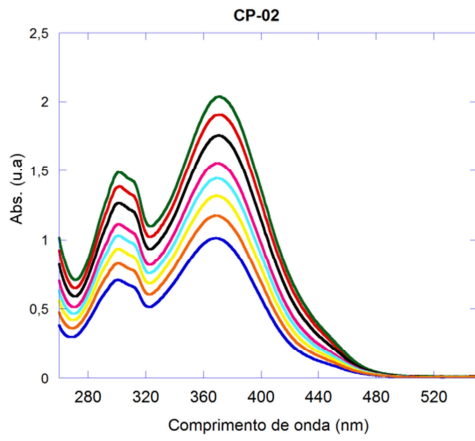
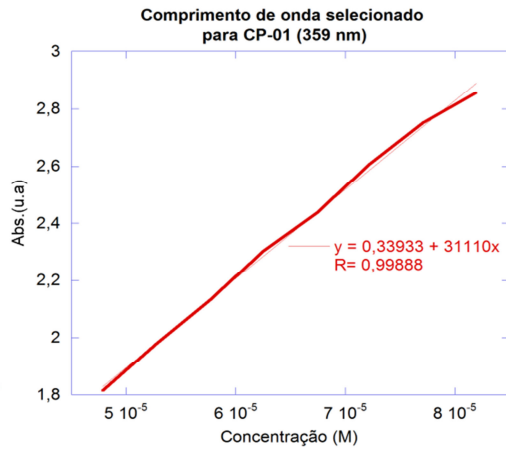
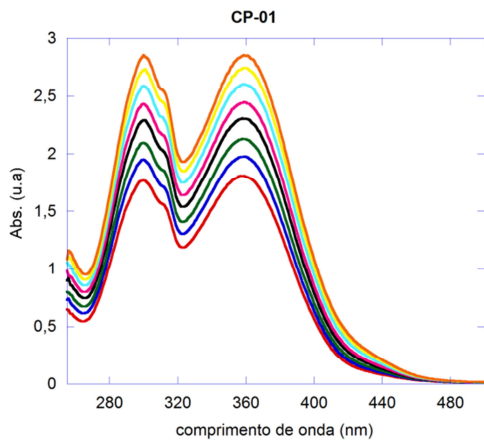
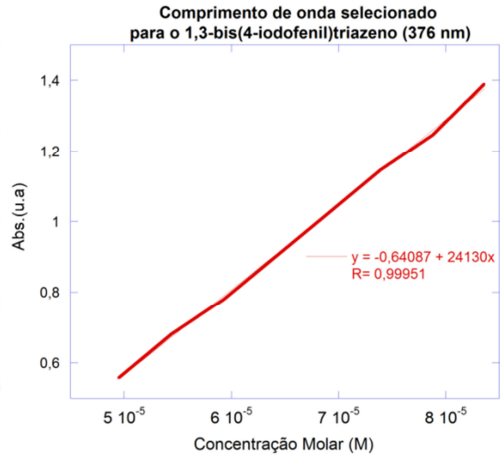
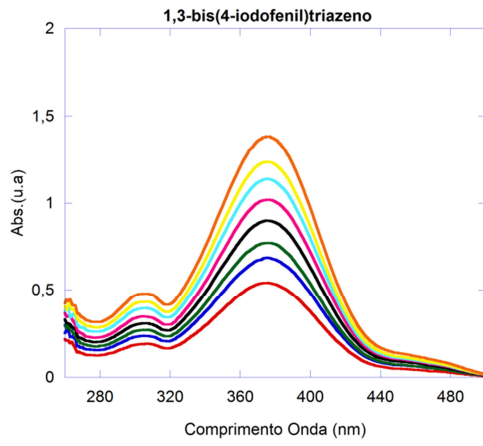
Anexos 1 – Espectros de infravermelho

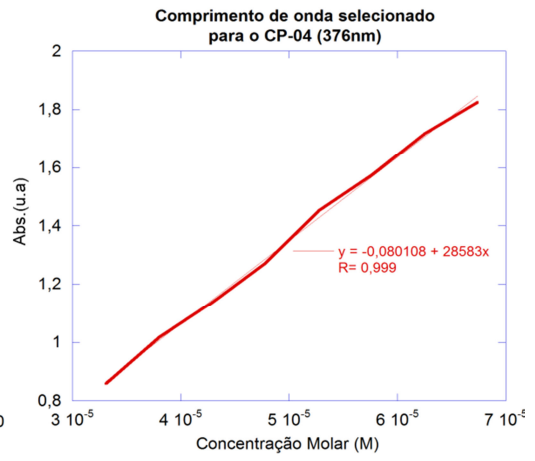
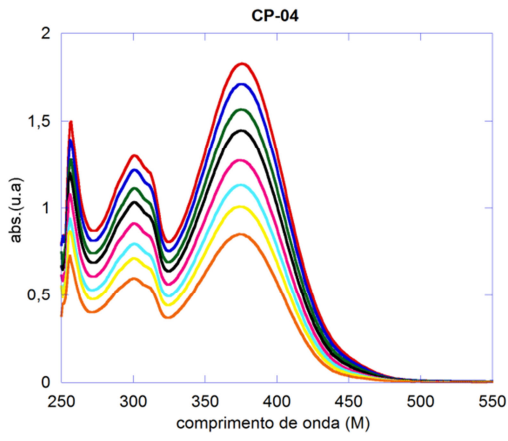
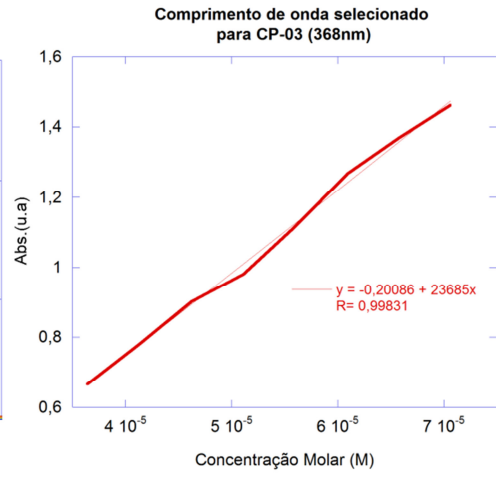
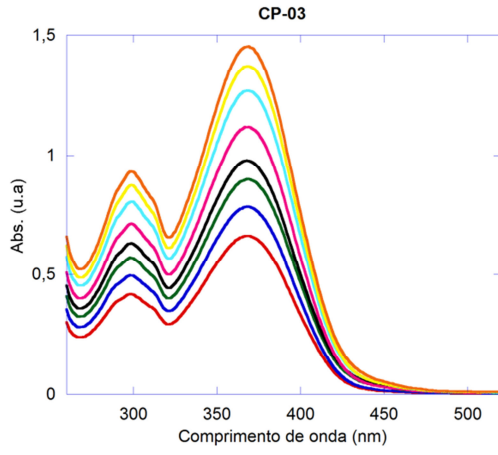




Anexo 2 – Espectros de UV-Vis







Anexo 3 – Espéctros de RMN-¹H dos pré-ligantes