



**Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

**ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE TRIAZENIDOS
COMPLEXOS DE Ag(I) ATRAVÉS DE LIGAÇÕES DE
HIDROGÊNIO**

Dissertação de Mestrado

Aline Locatelli

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE TRIAZENIDOS
COMPLEXOS DE Ag(I) ATRAVÉS DE LIGAÇÕES DE
HIDROGÊNIO**

por

Aline Locatelli

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**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 de Mestrado

**ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE TRIAZENIDOS
COMPLEXOS DE Ag(I) ATRAVÉS DE LIGAÇÕES DE
HIDROGÊNIO**

elaborada por
Aline Locatelli

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr (UFRGS)

Prof. Dr. Robert A. Burrow (UFSM)

Santa Maria, 14 de agosto de 2008.

Para meus pais Adilse e Gilberto que me ensinaram a nunca desistir
dos objetivos e dos sonhos, mesmo quando encontramos
obstáculos que muitas vezes nos fazem desanimar.

O meu amor por vocês é incondicional.

Obrigada por tudo!!!

Ao meu namorado Jair que esteve ao meu lado me apoiando
nos momentos difíceis, me incentivando sempre.

Você é muito especial pra mim.

Te amo muito!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Manfredo Hörner pela confiança, orientação, dedicação, incentivo e apoio. Palavras são poucas para expressar meu carinho e minha gratidão

Aos colegas do NITriCo, em especial aos doutorandos Estela Crespan, Mariana Behm e Vinícius Giglio pela paciência, amizade, risos e ajuda em todos os momentos;

A minha querida amiga e colega Fernanda Broch pela ajuda, além de ser a pessoa que me introduziu no “mundo dos triazenos”;

Ao meu amigo e colega Renato Cezar, pelo apoio e pela amizade incondicional em todos os momentos;

Ao meu grande amigo Tiago Bessega, pela contribuição na elaboração deste trabalho durante meus estudos. Você é uma pessoa muito especial a qual me orgulho muito de ter como amigo;

Ao I.C. Guilherme Moraes pela valiosa ajuda prestada em muitos momentos;

Aos colegas Juliana Fank e Bernardo Iglesias pela colaboração;

As amigas, Maria de Fátima e Rosângela pelos ótimos momentos de descontração e apoio nos momentos difíceis;

Ao Prof. Robert Alan Burrow pela participação no exame de qualificação e defesa de mestrado e contribuições para o crescimento do grupo NITriCo;

Ao Prof. Osvaldo de Lásaro Casagrande Jr. Pela participação na defesa de mestrado;

Ao Prof. Herton Fenner pela participação no exame de qualificação;

A Profa. Fátima Squizani pela participação na defesa de mestrado;

As minhas grandes amigas Carla Brenner e Cássia Fagundes que sempre estiveram ao meu lado nos momentos alegres e difíceis;

A minha amiga Loriane Görgen, que mesmo distante sempre apoiou em todos os momentos;

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal. Obrigada a todos!

RESUMO

Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE TRIAZENIDOS COMPLEXOS DE Ag(I) ATRAVÉS DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

AUTORA: Aline Locatelli
ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Neste trabalho sintetizou-se e determinou-se a estrutura cristalina/molecular de três complexos de prata, todos envolvendo ligantes triazenos previamente desprotonados. O complexo $[Ag(C_6H_4FNNNC_6H_4NO_2)(C_5H_5N)]_2$ (**1**) cristalina no meio triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ com parâmetros de cela $a = 9,6008(3)$, $b = 12,1025(4)$, $c = 16,4071(5)$ Å, $\alpha = 104,035(2)^\circ$, $\beta = 105,209(2)^\circ$, $\gamma = 103,897(2)^\circ$; $V = 1688,13(9)$ Å³; $Z = 2$. O refinamento dessa estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0624$ e $wR_2 = 0,0870$. A esfera de coordenação do átomo de Ag é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e moléculas de piridina. A interação $Ag \cdots Ag$ e a interação $Ag \cdots F$ expande a geometria de coordenação do átomo de Ag, de T para bipirâmide trigonal distorcida. As moléculas do complexo (**1**) associam-se através de ligações não-clássicas intermoleculares $C(52)-H(52) \cdots O(22)'$ [$3,158(8)$ Å; 127°] e $C(62)-H(62) \cdots (O11)''$ [$3,156(8)$ Å; 128°] contribuindo para a formação do arranjo supramolecular 1-D. O complexo $[Ag(C_6H_4CINNNC_6H_4NO_2)(C_5H_5N)]_2$ (**2**) cristalina no meio triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ com parâmetros de cela $a = 7,4042(10)$, $b = 11,3767(2)$, $c = 12,1174(4)$ Å, $\alpha = 113,356(10)^\circ$, $\beta = 97,402(10)^\circ$, $\gamma = 101,498(2)^\circ$; $V = 893,42(4)$ Å³; $Z = 1$. O refinamento dessa estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0271$ e $wR_2 = 0,0782$. A esfera de coordenação do átomo de Ag é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e moléculas de piridina. A interação $Ag \cdots Ag$ e a interação $Ag \cdots Cl$ expandem a geometria de coordenação do átomo de Ag, de T para bipirâmide trigonal distorcida. As moléculas do complexo (**2**) associam-se através de ligações não-clássicas intramoleculares $C(32)-H(32) \cdots O(11)'$ [$3,500(3)$ Å; 170°] e ligações não-clássicas

intermoleculares C(33)-H(33)⋯(O12)” [3,376(4) Å; 152°] contribuindo para a formação do arranjo supramolecular 1-D. O complexo [Ag(C₆H₄BrNNNC₆H₄NO₂)(C₅H₅N)]₂ (**3**) cristalina no meio triclinico, grupo espacial *P*1 com parâmetros de cela $a = 7,502(10)$, $b = 11,483(2)$, $c = 12,060(4)$ Å, $\alpha = 113,42(10)^\circ$, $\beta = 96,71(10)^\circ$, $\gamma = 102,49(2)^\circ$; $V = 906,60(4)$ Å³; $Z = 1$. O refinamento dessa estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0323$ e $wR_2 = 0,0500$. A esfera de coordenação do átomo de Ag é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e moléculas de piridina. A interação Ag⋯Ag e a interação Ag⋯Br expandem a geometria de coordenação do íon Ag⁺ de T para bipirâmide trigonal distorcida. As moléculas do complexo (**3**) associam-se através de ligações não-clássicas intramoleculares C(32)-H(32)⋯O(11)’ [3,487(4) Å; 170°] e ligações não-clássicas intermoleculares C(33)-H(33)⋯(O12)” [3,380(4) Å; 151°] contribuindo para a formação do arranjo supramolecular 1-D.

ABSTRACT

Master Dissertation in Inorganic Chemistry
Post-Graduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

SUPRAMOLECULAR ARRANGEMENTS OF TRIAZENIDO COMPLEXES OF Ag(I) THROUGH HYDROGEN BONDING

AUTHOR: Aline Locatelli

ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

In this work we synthesized and determinates the crystalline/molecular structure of thre Ag(I) complexes, all of them use monocatenated triazenide ligands previously desprotonated. The complex $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$ (**1**) crystallizes in triclinic system, space grup $P\bar{1}$ with cell parameters $a = 9,6008(3)$, $b = 12,1025(4)$, $c = 16,4071(5)$ Å, $\alpha = 104,035(2)^\circ$, $\beta = 105,209(2)^\circ$, $\gamma = 103,897(2)^\circ$; $V = 1688,13(9)$ Å³; $Z = 2$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $R_1 = 0,0624$ e $wR_2 = 0,0870$. The sphere of coordination around the Ag atom is formed by two deprotonated triazene ligants and molecules of pyridine. The Ag...Ag interaction expands the coordination geometry of Ag of T distorted for trigonal bipyramidal distorted. The molecules of complex (**1**) binding by non-classic hydrogen bonds intermolecular C(52)-H(52)...O(22)' [3,158(8) Å; 127°] e C(62)-H(62)...(O11)" [3,156(8) Å; 128°] play a role in the formation of supramolecular arrangement. The complex $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$ (**2**) crystallizes in triclinic system, space grup $P\bar{1}$ with cell parameters $a = 7,4042(10)$, $b = 11,3767(2)$, $c = 12,1174(4)$ Å, $\alpha = 113,356(10)^\circ$, $\beta = 97,402(10)^\circ$, $\gamma = 101,498(2)^\circ$; $V = 893,42(4)$ Å³; $Z = 1$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $R_1 = 0,0271$ e $wR_2 = 0,0782$. The sphere of coordination around the Ag atom is formed by two deprotonated triazene ligants and molecules of pyridine. The Ag...Ag interaction expands the coordination geometry of Ag of T distorted for trigonal bipyramidal distorted. The molecules of complex (**2**) binding by non-classic hydrogen bonds intramolecular C(32)-H(32)...O(11)' [3,500(3) Å; 170°] and binding by non-classic hydrogen bonds intermolecular C(33)-H(33)...(O12)"

[3,376(4) Å; 152°] play a role in the formation of supramolecular arrangement. The complex $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$ (**3**) crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with cell parameters $a = 7,502(10)$, $b = 11,483(2)$, $c = 12,060(4)$ Å, $\alpha = 113,42(10)^\circ$, $\beta = 96,71(10)^\circ$, $\gamma = 102,49(2)^\circ$; $V = 906,60(4)$ Å³; $Z = 1$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $R_1 = 0,0323$ e $wR_2 = 0,0500$. The sphere of coordination around the Ag atom is formed by two deprotonated triazene ligands and molecules of pyridine. The Ag...Ag interaction expands the coordination geometry of Ag of T distorted for trigonal bipyramidal distorted . The molecules of complex (**3**) binding by non-classic hydrogen bonds intramolecular C(32)-H(32)...O(11)' [3,487(4) Å; 170°] and binding by non-classic hydrogen bonds intermolecular C(33)-H(33)...(O12)'' [3,380(4) Å; 151°] play a role in the formation of supramolecular arrangement.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
SUMÁRIO	11
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABELAS	14
ÍNDICE DE ANEXOS	15
ÍNDICE DE ABREVIATURA E SIGLAS.....	16
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
Introdução e Objetivos.....	18
CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. Prata	21
2.2. Trizenos.....	21
2.3. Química de Coordenação.....	23
2.4. Interação Argentofílicas (Ag ^{•••} Ag)	26
2.5. Estudo da Distância de Ligação Ag ^{•••} Ag	27
2.6. Ligações de Hidrogênio	29
2.7. Patentes.....	31
2.8. Pré-ligantes trizenos monocatenados.....	32
2.9. Complexos Trizenidos Envolvendo Íons Prata	37
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1. Materiais e Métodos	46
3.1.1. Espectroscopia na Região de infravermelho.....	46
3.1.2. Reagentes e solventes.....	46
3.1.3. Ponto de Fusão.....	46
3.2. Procedimento Experimental.....	47
3.2.1. Síntese dos pré-ligantes (A), (B) e (C)	47
3.2.2. Propriedades dos pré-ligantes (A), (B) e (C).....	47
3.2.3. Síntese do pré-ligante (D)	50
3.2.4. Síntese dos complexos (1), (2) e (3)	50
3.2.5. Propriedades dos complexos (1), (2) e (3)	52
3.2.6. Síntese do complexo (4)	53
3.3. Difração de raios-x em monocristal	53
3.3.1. Estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (1), (2) e (3)...	55
3.3.2. Determinação do grupo espacial.....	55
3.3.3. Solução da estrutura molecular.....	55
CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	60
4.1.1. Espectros de Infravermelho dos Ligantes Trizenos	60
4.1.2. Espectros Infravermelho dos complexos trizenídicos	60
4.2. Método envolvido na síntese dos pré-ligantes trizenos halogenados..	61
4.3. Análises dos pré-ligantes trizenos (A), (B) e (C).....	62
4.3.4. Análise do Pré-ligante 1,3-bis-4-(amidafenil)triazeno (D).....	62
4.4. Análise Dos Trizenidos Complexos (1), (2), (3) e (4).....	63
4.5. Discussão das Estruturas Cristalinas dos Complexos (1), (2) e (3).....	64
4.2. Desvio Médio da Planaridade Total	69
4.3. Arranjos Supramoleculares: Ligações de Hidrogênio	74
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	79
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da fórmula estrutural do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	22
Figura 2: Representação estrutural genérica de triazeno monocatenado simétrico (a) e assimétrico (b).	22
Figura 3: Projeção estrutural do 1,3- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno.	22
Figura 4: Compostos triazenos com substituintes aromáticos, alifáticos (a), e heteroátomos (b).	23
Figura 5: Principais modos de coordenação: coordenação terminal neutra em (a); monodenta terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c) e (d) e coordenação em ponte e em (e) coordenação monodentada terminal neutra.	24
Figura 6: Projeção da fórmula estrutural do complexo $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{OOC}-\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.	24
Figura 7: Projeção estrutural da fórmula com complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNH}_4\text{C}_6\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.....	25
Figura 8: Projeção estrutural da fórmula do complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNH}_4\text{C}_6\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.....	25
Figura 9: Projeção estrutural da fórmula molecular do complexo $[\text{CuC}_4\text{H}_{14}\text{N}_{11}\text{Cl}]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.	26
Figura 10: Projeção estrutural da fórmula molecular do complexo $[\text{CdC}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{18}]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. 26	26
Figura 11: Representação de compostos que apresentam interações argentofílicas.....	27
Figura 12: Média das distâncias de ligação $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, buscadas no banco de dados C. S. D.....	29
Figura 13: Definição dos parâmetros geométricos d , d' , r , θ e Φ para a ligação de hidrogênio.	30
Figura 14: Tipos de ligações de hidrogênio.	30
Figura 15: Projeção da fórmula estrutural do composto 3-hidróxi-triazeno substituído.....	31
Figura 16: Projeção da fórmula estrutural do composto 3,3-dialquil-1-(nitrofenil) triazeno.	32
Figura 17: Representação da fórmula estrutural do 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido.....	32
Figura 18: Reações que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito de sódio.....	62
Figura 19: Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	65
Figura 20: Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 3-x, 1-y, 1-z].....	65
Figura 21: Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, 2-y, -z].....	66

Figura 22: Geometria de coordenação dos complexos. Em (a) complexo (1), em (b) complexo (2) e em (c) complexo (3).	67
Figura 23: Projeção do anel de oito membros, constituído pelos átomos de Ag e as cadeias N ₃ , incluindo a ligação polarizada Ag...halogênio. (a) complexo (1), (b) complexo (2) e (c) complexo (3).....	70
Figura 24: Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ FNNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (1), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total.....	72
Figura 25: Projeção isolada dos íons ligantes equivalentes [C ₆ H ₄ CINNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (2), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total.	73
Figura 26: Projeção separada do íon ligante [C ₆ H ₄ BrNNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (3), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total	73
Figura 27: Projeção com detalhe da interação intermolecular do complexo (1) ao longo da direção cristalográfica [101], em função das interações intermoleculares C(52)-H(52)•••O(22)' e C(62)-H(62)•••(O11)'', representando o conteúdo parcial da cela unitária.....	75
Figura 28: Projeção das ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C(32)-H(32)---(O11)', no complexo (2).....	76
Figura 29: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (2) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C(33)-H(33)•••O12)', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	76
Figura 30: Projeção das ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C(32)-H(32)•••(O11)', no complexo (3).....	77
Figura 31: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (3) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C(33)-H(33)•••(O12)'', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades físicas.....	21
Tabela 2: Energias de ligação termodinâmicas do nitrogênio.	23
Tabela 3: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para a ligação Ag•••Ag e dados estatísticos dos histogramas.....	28
Tabela 4: Ligantes triazenos monocatenados.	33
Tabela 5: Complexos triazenidos de prata.....	38
Tabela 6: Quantidades de reagentes utilizados para a preparação dos pré-ligantes triazenos (A) , (B) e (C)	49
Tabela 7: Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos (1) , (2) e (3)	51
Tabela 8: Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas.	54
Tabela 9: Índices de discordância.	57
Tabela 10: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (1) , (2) e (3) . Desvio padrão entre parênteses.....	58
Tabela 11: Principais ângulos envolvidos na geometria de coordenação dos complexos (1) , (2) e (3)	67
Tabela 12: Comparação entre distâncias dos complexos (1) , (2) e (3) e a literatura.	69
Tabela 13: Desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos (1) , (2) e (3)	70
Tabela 14: Comparação entre os complexos (1) , (2) , (3) e (5)	72
Tabela 15: Ângulos entre os fragmentos:	73
Tabela 16: Ângulos entre os fragmentos:	73
Tabela 17: Ângulos entre os fragmentos:	74
Tabela 18: Ligações de hidrogênio (Å) observadas nos complexos (1) , (2) e (3) . Desvio padrão entre parênteses	74
Tabela 19: Comparativo entre os complexos (1) , (2) e (3)	78

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1.....	86
Anexo 2.....	88
Anexo 3.....	90
Anexo 4.....	92
Anexo 5.....	94
Anexo 6.....	96
Anexo 7.....	98

ÍNDICE DE ABREVIATURA E SIGLAS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R_w</i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	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, Ø	Grupo fenila
py	Piridina
DMF	Dimetilformamida
(A)	Ligante assimétrico (A)
(B)	Ligante assimétrico (B)
(C)	Ligante assimétrico (C)
(D)	Ligante simétrico (D)
(1)	Complexo (1)
(2)	Complexo (2)
(3)	Complexo (3)
(4)	Complexo (4)
<i>v</i>	Estiramento
<i>v_s</i>	Estiramento simétrico
<i>v_{as}</i>	Estiramento assimétrico
ppm	Parte por milhão
i.v.	Infravermelho
P.F.	Ponto de fusão
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
<i>NITriCo</i>	Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos
N.C.	Número de coordenação
G.C.	Geometria de coordenação
τ	Parâmetro tau

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Introdução e Objetivos

A importância da química dos trizenos é diferenciada dos demais ramos da ciência pela sua diversidade de aplicações nas mais diversas áreas da química. Nos últimos anos, compostos trizenidos têm sido pesquisados e aplicados nas mais diversas áreas da química orgânica, analítica, bioinorgânica e química de coordenação.

O conhecimento pelas propriedades dos compostos trizenos é de fundamental importância na pesquisa química desses complexos, onde se incluem investigações sobre arranjo estrutural tridimensional no espaço, uma vez que, de uma maneira geral, as estruturas dos materiais inorgânicos cristalinos no estado sólido, são as características-chave de suas propriedades químicas e físicas. Dentre as técnicas utilizadas para identificar e investigar tais materiais encontra-se a caracterização da estrutura cristalina molecular. As técnicas de difração de raios-x em monocristal se mostram como padrões de difração e podem ser interpretadas em termos da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária.

A síntese de compostos trizenos representa um papel importante em todas as áreas da química, principalmente da química de coordenação, por proporcionarem uma grande versatilidade eletrônica e geométrica aos centros metálicos.

Este trabalho tem por objetivo principal sintetizar e discutir estruturas cristalinas e moleculares de complexos trizenídicos por difração de raios-x em monocristal, avaliando os seguintes aspectos:

I- Sínteses dos pré-ligantes assimétricos 1-(2-flúorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**A**), 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**B**) e 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**C**); e do pré-ligante simétrico 1,3-bis-4-(aminobenzamida)triazeno (**D**).

II- Investigação da química de coordenação destes pré-ligantes (**A**), (**B**) e (**C**) frente ao íon prata(I) com enfoque a possíveis interações intermoleculares e intramoleculares no estado sólido, via ligações de hidrogênio;

III- Avaliar a influência dos substituintes halogenados flúor, cloro e bromo nos complexos de prata obtidos, assim como a influência nas interações Ag...Ag (Argentofílicas);

IV- Caracterização dos compostos sintetizados mediante a utilização de métodos espectroscópicos de infravermelho;

V- Caracterização e elucidação da estrutura cristalina e molecular dos complexos sintetizados, baseado no estudo estrutural por difração de raios-x em monocristal.

Nota: Com o pré-ligante (**D**) foi obtido um complexo de cobre(II), este complexo terá sua síntese descrita, porém não será discutido neste trabalho. Sua discussão estará no artigo em forma de anexo no final desta dissertação.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Prata

Prata pertence ao grupo 11 da tabela periódica, possuindo configuração eletrônica $[\text{Ar}] 4d^{10} 5s^1$. O estado de oxidação mais estável é Ag(I) .¹ A prata podem possuir números e geometrias de coordenação iguais a 2 (linear), 3 (trigonal plana e T), 4 (tetragonal ou quadrática planar) e 6 (octaédrica).²

A prata e o cobre apresentam as maiores condutividades térmicas e elétricas conhecidas. São os mais maleáveis e dúcteis dos metais estruturais, essas propriedades estão associadas à sua estrutura de empacotamento cúbico compacto. Neste grupo, os elétrons *d* participam da ligação metálica, sendo um dos fatores que implicam em seus pontos de fusão e as entalpias de sublimação serem maiores do que a dos metais do grupo 1 por exemplo.¹ A

Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas do cobre e da prata.

Tabela 1: Algumas propriedades físicas.

Elemento	Raio iônico			P.F.	P.E.	Densidade (g/cm ³)	Eletronegatividade de pauling
	M ⁺	M ²⁺	M ³⁺				
Cobre	1,17	0,77	0,54 ^b	1,083	2,570	8,95	1,9
Prata	1,34	0,94	0,75	961	2,155	10,49	1,9

(b= valor de spin baixo)

O cobre é biologicamente importante, sendo encontrado em diversas enzimas do grupo das oxidases, nos transportadores do oxigênio em certos invertebrados e no sistema fotossintético.¹ A prata também exhibe características importantes como antibactericida.³

2.2. Triazenos

Griess⁴ em 1859 relatou a síntese do primeiro triazeno simétrico, o 1,3-*bis*(fenil)triazeno, cuja estrutura encontra-se representada na **Figura 1**:

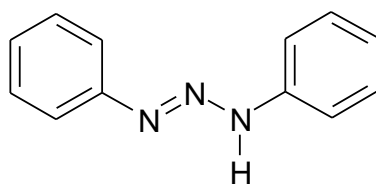


Figura 1: Representação da fórmula estrutural do 1,3- *bis*(fenil)triazeno.⁴

Os triazenos são compostos pertencentes à família das moléculas nitrogenadas de cadeias abertas possuindo três átomos de nitrogênio ligados em sequência.⁵ A **Figura 2** representa modelos de compostos triazenos simétrico e assimétrico.

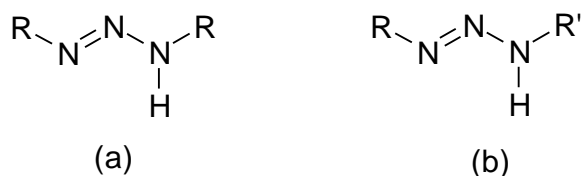


Figura 2: Representação estrutural genérica de triazeno monocatenado simétrico (a) e assimétrico (b).⁵

Os substituintes R e R' podem ser alifáticos ou aromáticos e contribuem para a estabilização da cadeia nitrogenada através dos efeitos indutivos e mesoméricos, colaborando significativamente para o enriquecimento desta classe de compostos.⁵ A literatura também apresenta compostos triazenos contendo duas cadeias diazoamínicas. Esses compostos são conhecidos como triazenos biscatenados,⁶ na **Figura 3** está representado um modelo genérico de um triazeno biscatenado.

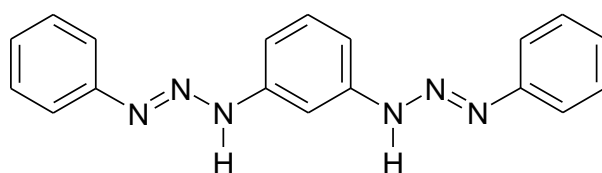


Figura 3: Projeção estrutural do 1,3-*bis*(feniltriazeno)benzeno.⁶

A ligação tripla do nitrogênio confere grande estabilidade termodinâmica quando em comparação as ligações simples e duplas em seus compostos

derivados. As energias de ligação termodinâmicas⁷ do nitrogênio elementar são mostradas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Energias de ligação termodinâmicas do nitrogênio.

Ligações de Nitrogênio Elementar	N—N	N=N	N≡N
Energia de Ligação	160kJ/mol	418kJ/mol	946kJ/mol

Sendo assim, compostos de nitrogênio somente hidrogenados contendo ligações duplas e simples alternadas, possuem pequena estabilidade e decompõe-se explosivamente a medida que a cadeia aumenta. Dessa forma, a substituição dos hidrogênios por grupos que deslocalizem a densidade eletrônica, através de efeitos indutivos e mesoméricos, conferem maior estabilidade a cadeia, facilitando a complexação com determinados cátions metálicos. Contudo são descritos na literatura alguns triazenos com substituintes alifáticos **(a)**⁴ e heteroátomos **(b)**⁸, como mostra a **Figura 4**:

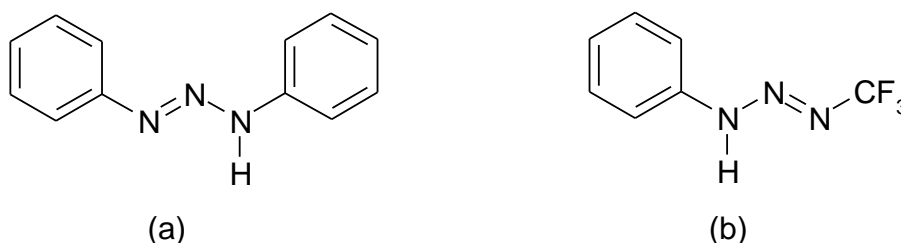


Figura 4: Compostos triazenos com substituintes aromáticos, alifáticos **(a)**, e heteroátomos **(b)**.^{4 8}

2.3. Química de Coordenação

A variedade de possíveis modos de coordenação de íons metálicos com ligantes triazenos vêm sendo foco de muitos estudos sobre as estruturas desses compostos. Na **Figura 5** verificam-se os principais modos de coordenação dos triazenos. Em **(a)** está representado o modo de coordenação monodentada terminal aniônica⁵, em **(b)** tem-se a representação da forma quelante bidentada⁵, em **(c)**⁵ e **(d)**⁹ tem-se a representação da forma dos modos de coordenação em ponte e em **(e)** mostra a coordenação monodentada terminal neutra.⁵

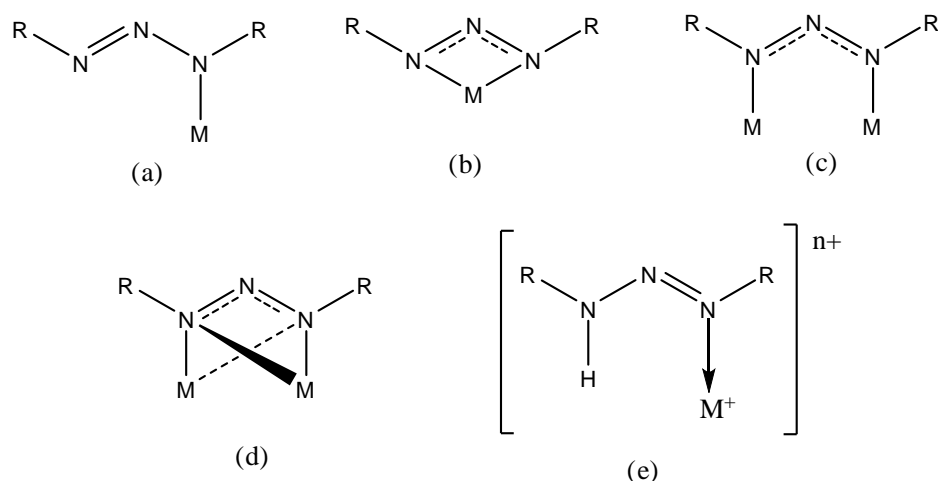


Figura 5: Principais modos de coordenação: coordenação terminal neutra em (a); monodenta terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c) e (d) e coordenação em ponte e em (e) coordenação monodentada terminal neutra.^{5,9}

De acordo com os dados obtidos na literatura, os compostos triazenos atuam mais frequentemente em ponte entre dois centros metálicos. Esse tipo de coordenação favorece a formação de complexos com ligação intermetálica favorecendo a formação de estruturas poliméricas. A **Figura 6** representa um exemplo de coordenação em ponte, sendo uma estrutura com dois centros metálicos de cobre.¹⁰

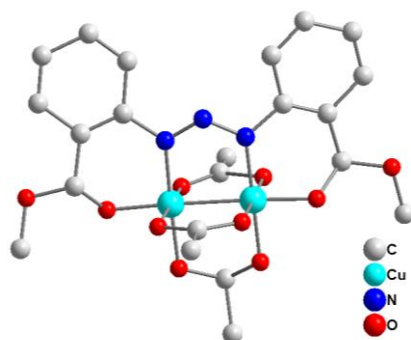


Figura 6: Projeção da fórmula estrutural do complexo $[Cu_2(CH_3COO)_3(CH_3OOC-H_4NNNC_6H_4COOCH_3)]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.¹⁰

A **Figura 7** representa um modo de coordenação monodentado, sendo uma estrutura com um centro metálico de cobre.¹¹

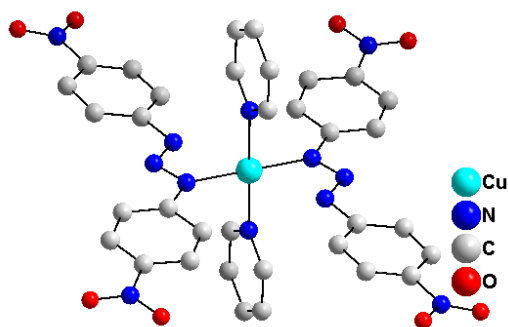


Figura 7: Projeção estrutural da fórmula com complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNH}_4\text{C}_6\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.¹¹

O tipo de coordenação quelato pode ser exemplificado com a **Figura 8**, com uma estrutura com um centro metálico de cobre, com ligantes triazenos atuando como quelantes.¹² Esse tipo de coordenação ocorre com menos frequência, razão que pode ser atribuída a fatores estéricos dos substituintes dos anéis fenila.¹³

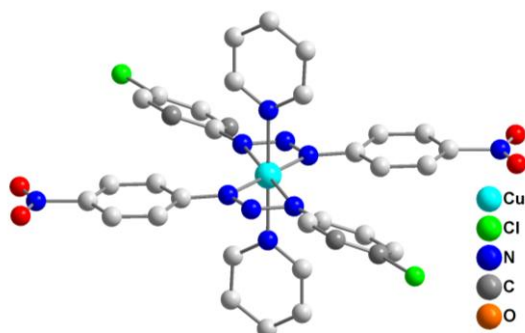


Figura 8: Projeção estrutural da fórmula do complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNH}_4\text{C}_6\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.¹²

Também existe a possibilidade dos ligantes triazenos coordenarem ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio central (N2) da cadeia, como no exemplo da **Figura 9**. Este modo de coordenação é imposto pela participação dos fragmentos substituintes heterocíclicos externos no ambiente de coordenação do metal aos nitrogênios do anel tiazolil.¹⁴

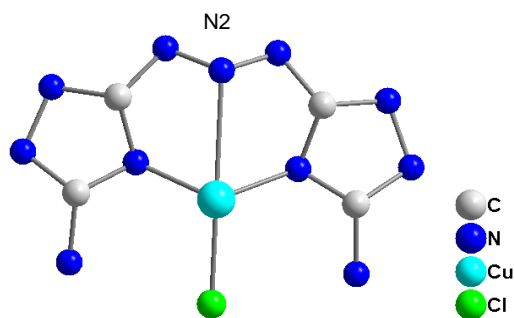


Figura 9: Projeção estrutural da fórmula molecular do complexo $[\text{CuC}_4\text{H}_{14}\text{N}_{11}\text{Cl}]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.¹⁴

Um exemplo de um modo de coordenação monodentado na forma neutra está representado na **Figura 10**, Observa-se que os ligantes formam um quelato com o átomo de cádmio, onde esse ligante triazeno é do tipo biscatenado.⁶

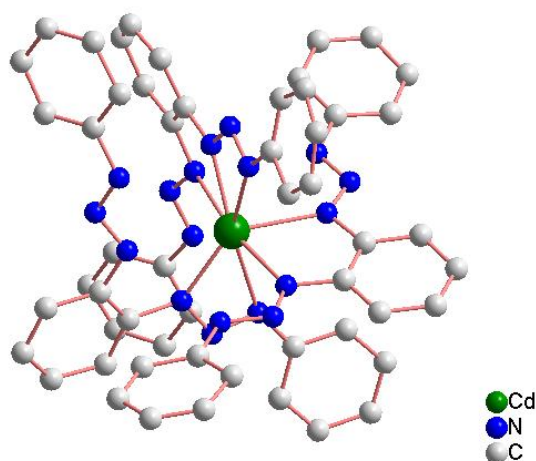


Figura 10: Projeção estrutural da fórmula molecular do complexo $[\text{CdC}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{18}]$. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.⁶

2.4. Interação Argentofílicas ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$)

Interações metálicas são observadas em alguns metais de transição como Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(II) e Pt(II). Essas interações, com esses tipos de metais citados, podem ser dos tipos d^8-d^8 , d^8-d^{10} e $d^{10}-d^{10}$.¹⁵ As interações $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ são referidas como argentofílicas, conforme a **Figura 11**, onde estão representados compostos de Ag(I) com interações do tipo $d^{10}-d^{10}$.^{16 17 18}

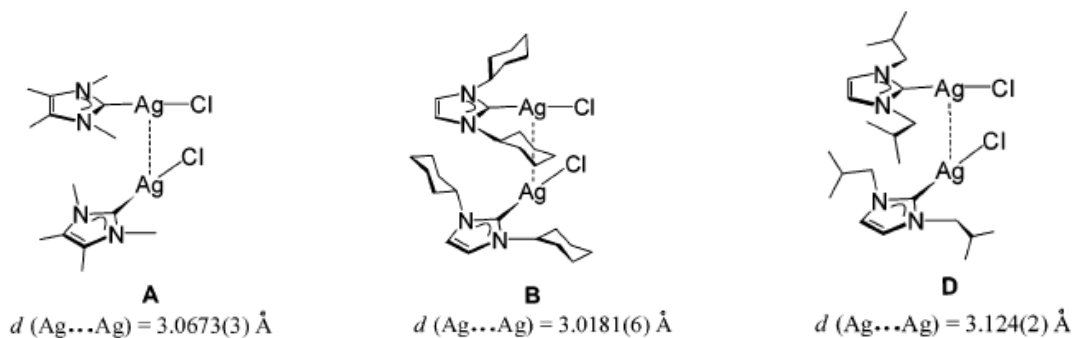


Figura 11: Representação de compostos que apresentam interações argentofílicas.¹⁶

Os complexos dinucleares são considerados interessantes pelo fato da discussão sobre a interação ou ligação metal-metal existentes nesse tipo de sistemas, e também por causa das propriedades que esses compostos podem apresentar.¹⁹ Essas propriedades tem aplicações como, por exemplo, em materiais luminescentes.¹⁶

Em 2004, Abuskhuna e colaboradores²⁰ sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-x dois complexos de prata com interações $\text{M}\cdots\text{M}$ (Argentofílicas), que apresentaram atividade antifúngica e antitumoral *in vitro*. Estes complexos apresentaram uma distância $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 3,2612(4) e 3,0184(4) Å, em comparação a prata metálica que apresenta uma distância de 2,883 Å.²¹

Os complexos triazenídicos podem exibir interações ou ligações metálicas do tipo $d^{10}-d^{10}$ ($\text{M}\cdots\text{M}$), envolvendo os orbitais *s* ou *sp*, com íons metálicos de Cu(I), Au(I) e Ag(I), podendo estabilizar estados de oxidação incomuns ou apresentar propriedades catalíticas e/ou eletrolíticas, através da formação de complexos dímeros ou até tetranucleares.²² Exemplos de triazenido complexos desses compostos com interações argentofílicas estão listados na **Tabela 4**.

2.5. Estudo da Distância de Ligação $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$

O objetivo desta seção é fazer um levantamento das médias dos comprimentos de ligações $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ obtidas na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.,²³ e assim correlacionar com as estruturas discutidas neste

trabalho. Para este fim tomaram-se os centros metálicos ligados por qualquer tipo de interação. A partir destes foram gerados histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação dos compostos apresentados.

Vale salientar que, para ser considerada como uma ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos. Se esta distância for maior que a soma dos raios, então é considerada como uma interação com caráter entre iônico e covalente.²⁴ Porém, existem exceções, como quando distâncias de ligação apresentam valores maiores que a soma de seus respectivos raios e mesmo assim são dadas como ligações. Nestes casos, direção e ângulo da ligação devem ser considerados.

A **Tabela 3** demonstra dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão dos dados obtidos no estudo das distâncias entre os centros metálicos de prata semelhantes aos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados apresentados na Tabela 3 e no histograma representado pela **Figura 12**.

Tabela 3: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para a ligação Ag...Ag e dados estatísticos dos histogramas.

	Ag...Ag
Soma dos raios covalente ²⁵	3,060 Å
Soma dos raios iônico ²⁶	2,52 Å
Soma dos raios de van der Waals ²⁷	4,58 Å
Soma dos raios metálicos ²¹	2,883 Å
Diferença de eletronegatividade	0,00
Número de dados ²³	2877
Média	3,060 Å
Desvio padrão	0,198
Mínimo	2,102 Å
Máximo	4,867 Å

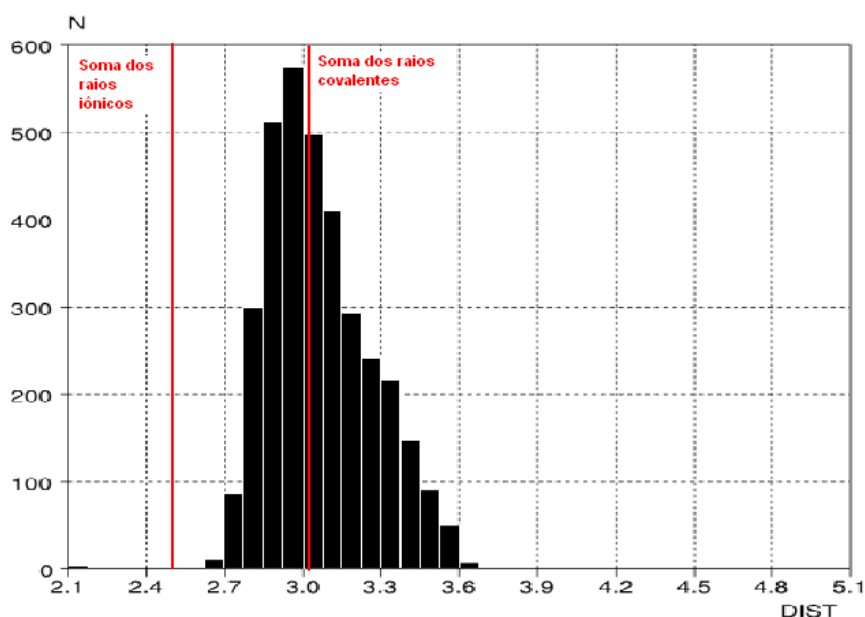


Figura 12: Média das distâncias de ligação Ag...Ag, buscadas no banco de dados C. S. D.²³

Observa-se neste histograma que a média da distância das ligações buscadas no C.S.D.,²³ (3,060 Å) é igual a soma dos raios covalentes para este elemento, que é de 3,060 Å.

2.6. Ligações de Hidrogênio

Uma característica importante da química estrutural dos trizenos abrange a formação de ligações de hidrogênio, sendo que estas podem ser intramoleculares (quando a interação envolve átomos da própria molécula) ou intermoleculares (quando a interação envolve átomos de moléculas diferentes). As ligações de hidrogênio podem ser classificadas também como clássica e não-clássicas. São ligações clássicas quando o doador e o receptor são elementos eletronegativos, como, nitrogênio, oxigênio e halogênios, e não-clássicas quando o doador é um carbono (sp , sp^2 ou sp^3) e o receptor é um elemento eletronegativo. Nos complexos discutidos neste trabalho se destacam os dois tipos de ligações de hidrogênio, onde o substituinte $-NO_2$ contribui para a formação de arranjos supramoleculares.

As ligações de hidrogênio em geral são constituídas por um grupo doador (D-H) e um grupo receptor (R), sendo referida como (D-H...R). A ligação de hidrogênio pode ser descrita com os parâmetros d , d' , θ e r como

mostrado na **Figura 13**. Desses parâmetros, d , θ e r são independentes e d' é considerado como parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro, Φ , que é descrito como ânguloceptor. Na **Figura 13** r corresponde à distância entre doador e hidrogênio polarizado; θ é o ângulo entre doador e hidrogênio polarizado; d corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e receptor; e d' é a distância entre doador e o receptor.²⁸

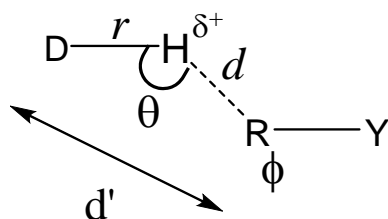


Figura 13: Definição dos parâmetros geométricos d , d' , r , θ e Φ para a ligação de hidrogênio.²⁸

Observa-se para ligações de hidrogênio fortes que as distâncias (d') $D\cdots H$ variam em torno de 2,5 Å, e para as mais fracas maiores que 2,95 Å. Outro fator relevante é que o ângulo (θ) $D-H\cdots R$ deve ser obrigatoriamente maior de 100°. As ligações de hidrogênio podem ser classificadas como linear, conforme a **Figura 14 (a)**; doador bifurcado com dois receptores, representado na **Figuras 14 (b)**; bifurcado receptor com dois doadores, representado na **Figura 14 (c)** e ainda do tipo trifurcado doador, com três receptores representado na **Figura 14 (d)**.^{2 28}

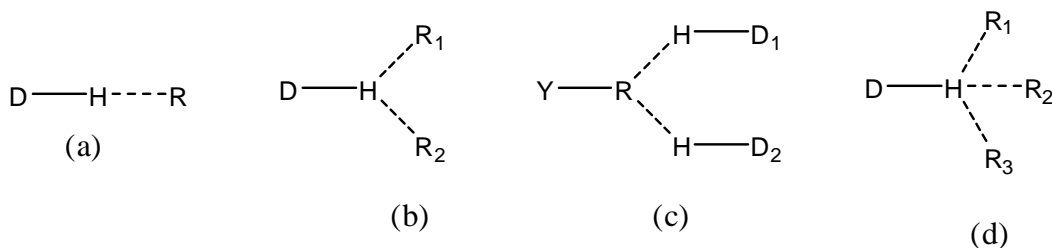


Figura 14: Tipos de ligações de hidrogênio.^{2 28}

Substituintes contendo grupos funcionais como nitro, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, e halogênios como flúor, cloro e bromo contribuem para a formação de ligações de hidrogênio em decorrência de sua alta polarização das suas ligações.²⁸

2.7. Patentes

Diversos triazenos já foram patenteados devido a suas diversas aplicações nas mais variadas áreas. Dessa forma nessa parte do trabalho serão citadas algumas patentes registradas, na intenção de mostrar que os compostos triazenos apresentam diversas propriedades a serem estudadas e discutidas.

Em 1973 o inventor Agripat AS(CH) com registro de patente número IL33777, apresentou os compostos 3-hidróxi-triazeno substituídos, apresentado na **Figura 15**.²⁹ Na estrutura, R1 pode ser hidrogênio, um radical alquila, halogenoalquílico, fenílico ou ainda um radical fenílico halogenado. R2 e R3 são independentes entre si, podendo ser hidrogênio, halogênio ou um radical alquílico. R4 é caracterizado por ser um radical alquílico com um a oito átomos de carbono, um radical alquenílico com três ou quatro átomos, um radical benzílico com ou sem halogênio ou ainda um radical fenílico podendo ser halogenado ou não. Esses compostos são utilizados como inseticidas e aracnicidas, sendo usados em plantações de árvores frutíferas, agricultura e jardinagem, agindo principalmente contra a larva desses insetos.

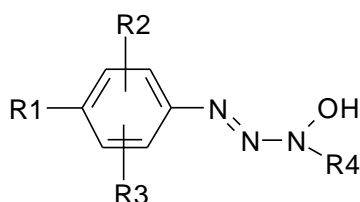


Figura 15: Projeção da fórmula estrutural do composto 3-hidróxi-triazeno substituído.²⁹

Em 1969, o inventor Ronald B. Ames desenvolveu o composto triazeno 3,3-dialquil-1-(nitrofenil) triazeno³⁰, que foi patentiado por Uniroyal CIA., sob número de registro 591,442. Esse composto apresenta propriedades herbicidas, sendo usado no combate a ervas daninhas. Na **Figura 16** está representado o composto. Na fórmula R1 e R2 podem ser grupos alquil iguais ou diferentes contendo um ou dois átomos de carbono e o grupo nitro pode ocupar diferentes posições, mas preferencialmente a posição *meta*.

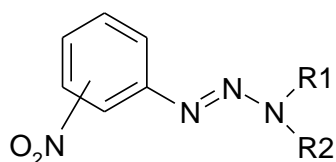


Figura 16: Projeção da fórmula estrutural do composto 3,3-dialquil-1-(nitrofenil) triazeno.³⁰

Em 1976, John L. Miesel sintetizou o composto 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido, representado na **Figura 17**, que foi patentiado por Eli Lilly e CIA., sob número de registro 503,579.³¹ Na fórmula desse composto triazeno, X e Y podem ser hidrogênio, halogênio, um grupo nitro, um grupo alcóxi, ou ainda um grupo alquil com no máximo três carbonos, R1 e R2 podem ser um grupo alquil ou um grupo nitro. Esses compostos são usados no tratamento de inflamações, como artrite e reumatismo, aliviando os sintomas da inflamação.

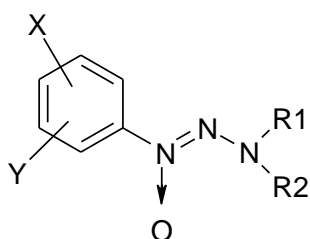
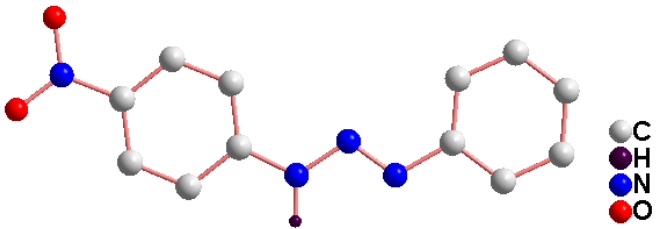
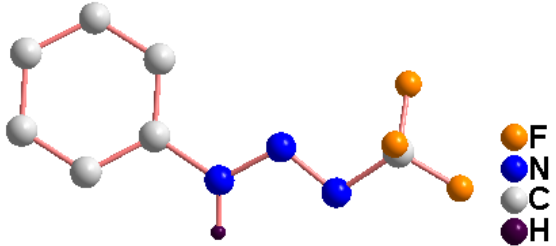
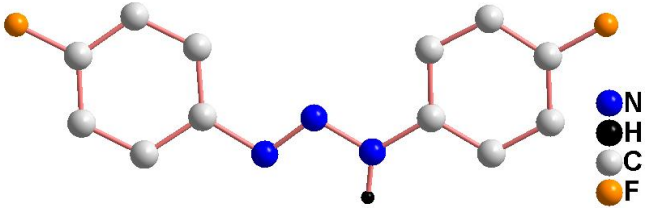


Figura 17: Representação da fórmula estrutural do 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido.³¹

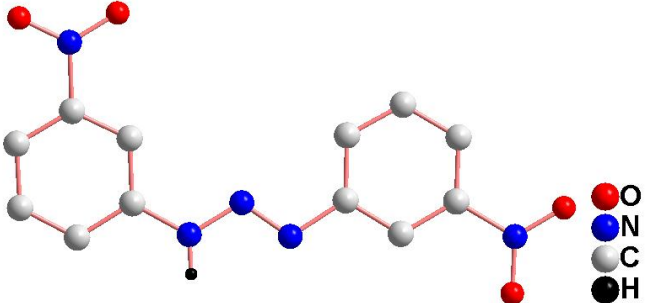
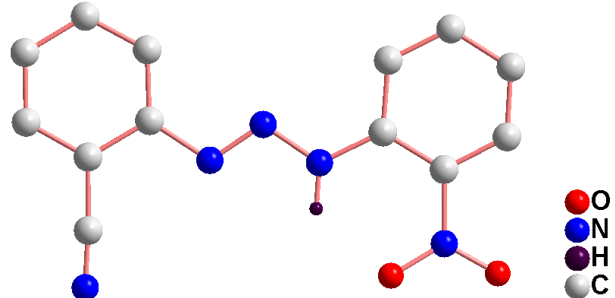
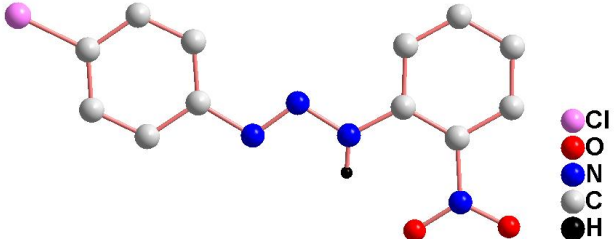
2.8. Pré-ligantes triazenos monocatenados

Neste tópico serão apresentadas estruturas de triazenos monocatenados livres tendo como referencial o substituinte nitro (-NO₂) e os substituintes halogenados flúor (-F), cloro (-Cl) e bromo (-Br). Essas estruturas têm o propósito de uma investigação de pré-ligantes triazenos que mais se assemelham com os pré-ligantes sintetizados neste trabalho. Encontram-se na **Tabela 4** os ligantes triazenos monocatenados que se relacionam com a parte experimental deste trabalho. Em alguns triazenos, que mostraremos a seguir, não encontram-se representados os átomos de hidrogênio das cadeias triazenídicas devido à ausência dos parâmetros térmicos e geométricos no banco de dados C.S.D.²³

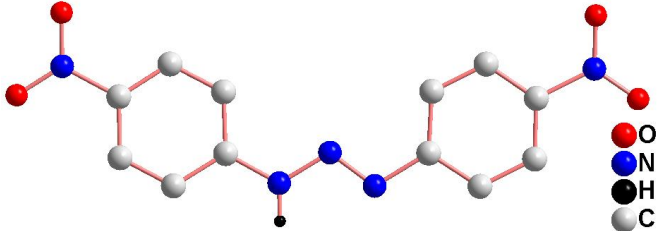
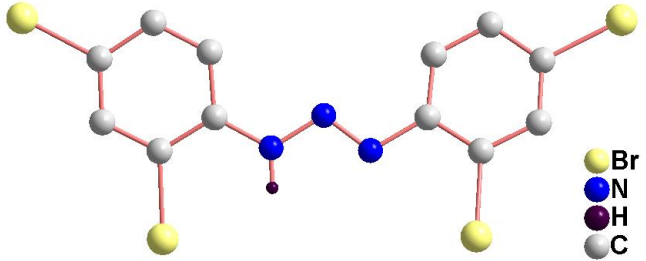
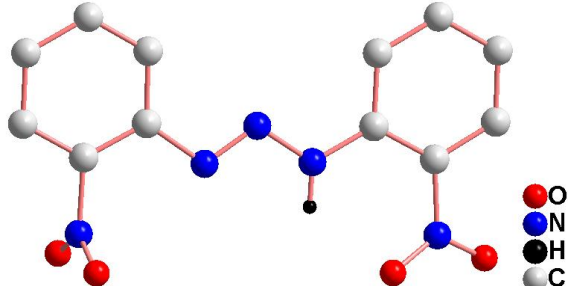
Tabela 4: Ligantes trizenos monocatenados.

Ano	Ref.	Fórmula Molecular	Projeção Estrutural
1974	32	1-(4-nitrofenil)-3-(feniltriazeno) ($O_2NC_6H_4HNNNC_6H_5$)	
1998	33	1-(trifúormetil)-3-(feniltriazeno) ($C_6H_5NNNHCF_3$)	
1997	34	1,3-bis(4-flúorfenil)triazeno ($FC_6H_4NNNHC_6H_4F$)	

Continuação da Tabela 4

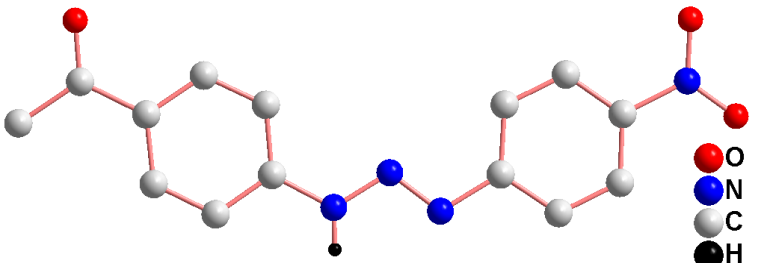
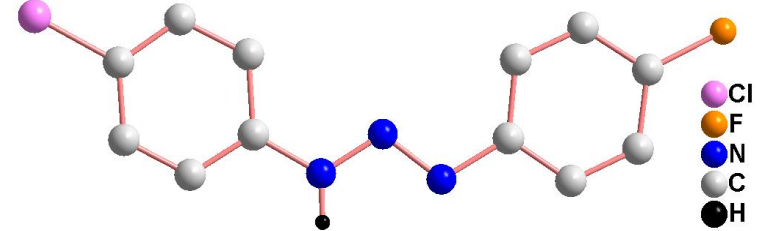
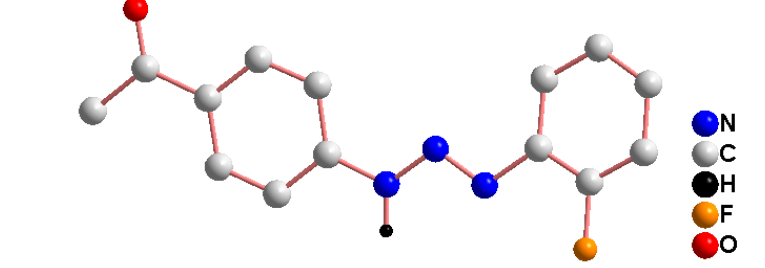
1999	35	<p>1,3-<i>bis</i>(3-nitrofenil)triazeno, $(O_2NC_6H_4NNNHC_6H_4NO_2)$</p>	
2001	36	<p>1-(2-cianofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno $(NCC_6H_4NNNHC_6H_4NO_2)$</p>	
2001	37	<p>1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno $(ClC_6H_4NNNHC_6H_4NO_2)$</p>	

Continuação da Tabela 4

2002	38	1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno $(O_2NC_6H_4HNNNC_6H_4NO_2)$	
2003	39	1,3- <i>bis</i> (2,4-dibromofenil)triazeno $(Br_2C_6H_3NNNHC_6H_3Br_2)$	
2003	1	1,3- <i>bis</i> (2-nitrofenil)triazeno $(O_2NC_6H_4NNNHC_6H_4NO_2)$	

¹ Sintetizado por Ângela Silva, Integrante do grupo NITriCo.

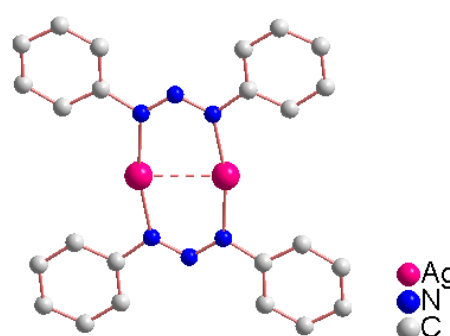
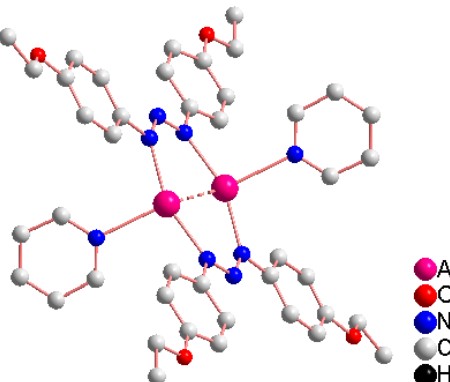
Continuação da Tabela 4

2004	40	1-(4-acetilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno $(H_3CC(O)^2C_6H_4NNHC_6H_4NO_2)$	
2005	41	1-(4-clorofenil)-3-(4-flúorfenil)triazeno $(ClC_6H_4NNHC_6H_4F)$	
2006	42	1-(4-acetilfenil)-3-(4-flúorfenil)triazeno $(H_3CC(O)C_6H_4HNNNC_6H_4F)$	

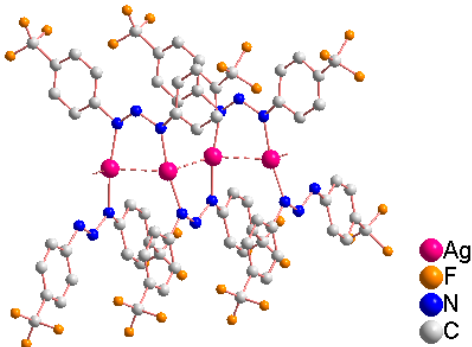
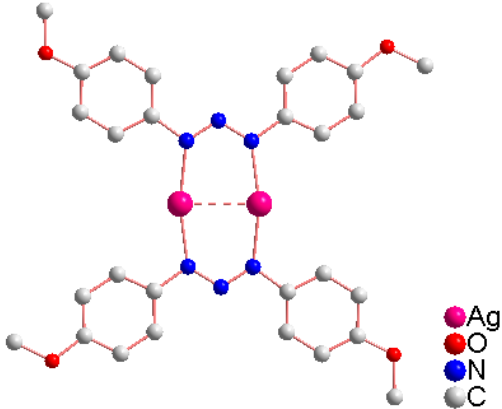
2.9. Complexos Triazenidos Envolvendo Íons Prata

O número de trabalhos envolvendo estruturas cristalinas de complexos com íons deste metal é bastante abrangente. Na **Tabela 5** estão representados em ordem cronológica os complexos triazenídicos de prata encontrados na literatura,²³ que se assemelham aos complexos sintetizados neste trabalho. Esta parte da revisão bibliográfica tem como objetivo comparar as distâncias Ag...Ag entre a literatura e os complexos sintetizados. Alguns dos complexos tiveram seus átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza na visualização da estrutura.

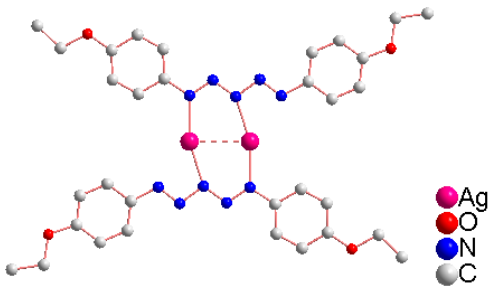
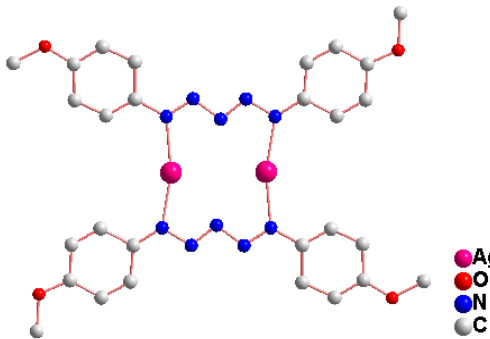
Tabela 5: Complexos triazenidos de prata.

Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número e geometria de Coordenação do íon Ag	Distância Ag...Ag	Fórmula molecular	Projeção Estrutural
1986	43	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,668(1) Å	$[Ag(C_6H_5NNNC_6H_5)]_2$	
1988	44	Ponte	N.C.=3 G.C.= T distorcida	2,726(1) Å	$[Ag(CH_3CH_2OC_6H_4NNNC_6H_4OCH_2CH_3)(py)]_2$	

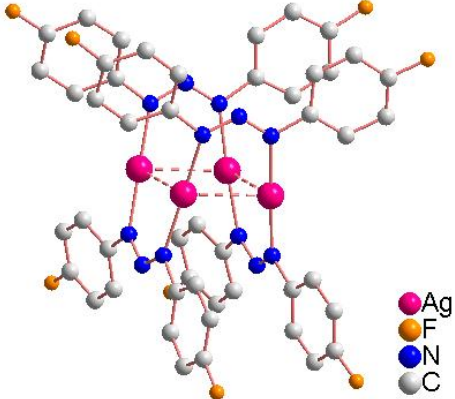
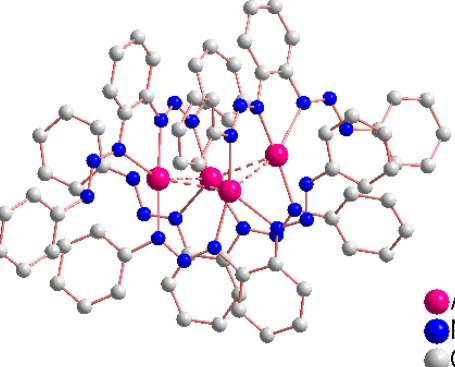
Continuação da Tabela 5

1988	45	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,834(1) 2,840(1) Å	$\{\text{Ag}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]\}_n$	
1989	46	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,698(1) Å	$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{OH}_3\text{C})_2]$	

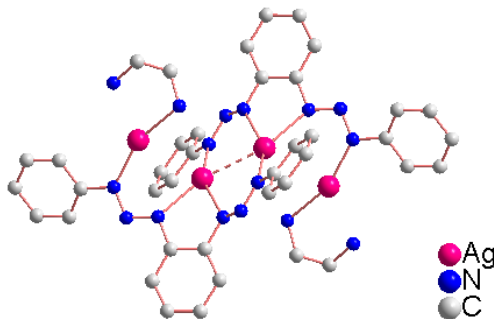
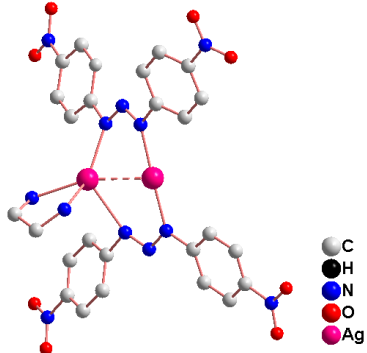
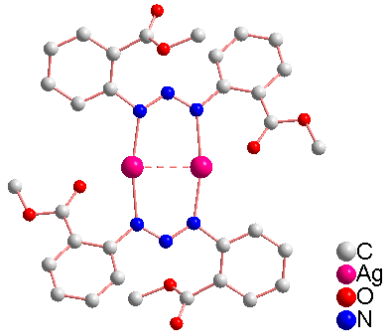
Continuação da Tabela 5

1989	46	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,834(1) Å	$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
1989	46	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear (não apresenta interação Ag...Ag)	3,767(2) Å	$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$	

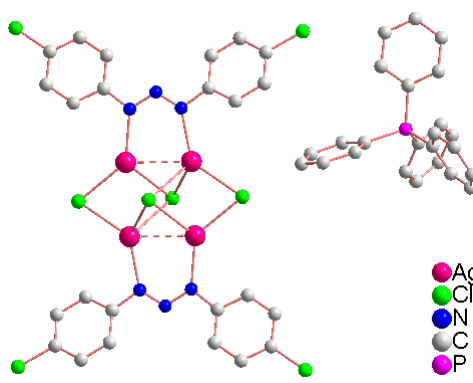
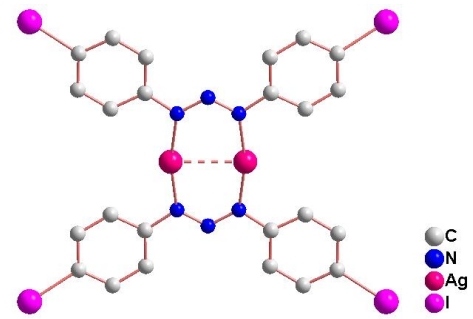
Continuação da Tabela 5

1990	47	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,834(7) 2,806(7) 3,287(6) 4,583(7) Å	$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}_2)]_4$	 <p> ● Ag ● F ● N ● C </p>
1990	48	Ponte	N.C.= 3 G.C.= T distorcido	2,799(2) 4,504(2) 2,831(2) 3,103(2) Å	$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4$	 <p> ● Ag ● N ● C </p>

Continuação da Tabela 5

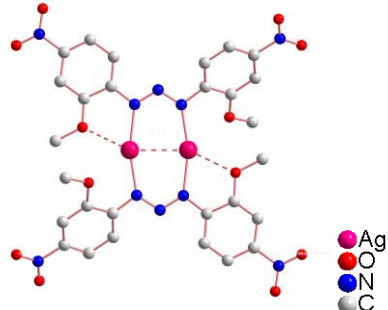
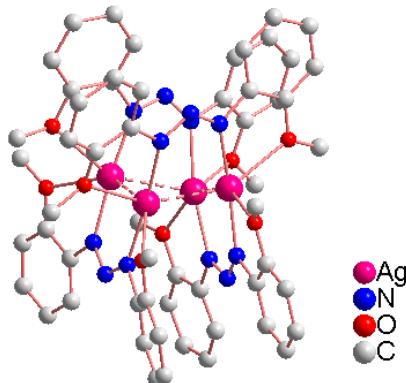
1996	49	Ponte	N.C.= 3 G.C.= T distorcido	2,799(2) 2,831(2)	$[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)_2]$	
2004	50	Ponte	(Ag1) N.C.= 2 G.C.= Linear (Ag2) N.C. 4 G.C.= Tetraédrica distorcida	2,796(9) Å	$[\text{Ag}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)]$	
2003	19	Ponte	N.C.= 2 N.C.= Linear	2,704(2) Å	$[\text{Ag}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)]_2$	

Continuação da Tabela 5

2004	⁵¹	Ponte	N.C.= 3 G.C.= Trigonal	2,809(1) Å	$[Ag_2Cl_2(ClC_6H_4NNNC_6H_4Cl)]_2 \cdot C_{24}H_{20}P$	
2006	³	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear	2,671(3) Å	$[Ag(IC_6H_4NNNC_6H_4I)]_2$	

³ Sintetizado por Bernardo Iglesias, Integrante do grupo NITriCo

Continuação da Tabela 5

2007	52	Ponte	N.C.= 2 G.C.= linear	2,746(4) Å	$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OCH}_3)_2]$	
2007	22	Ponte	N.C.= 3 G.C.= T distorcido	2,784(2) 2,817(1) 2,795(1) 2,763(2) Å	$[\text{Ag}^1(\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{O})_4]$	

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Espectroscopia na Região de infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho foram realizados em pastilhas de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 370 – 4000 cm^{-1} . O estudo espectrofotométrico foi realizado utilizando-se os pré-ligantes na forma de pó e os complexos na forma de cristais, sendo que os espectros foram registrados na região de 400 - 4000 cm^{-1} e encontram-se dispostos nos Anexos 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

3.1.2. Reagentes e solventes

Os sais dos íons metálicos utilizados foram adquiridos comercialmente através da *Merck®* e *Sigma-Aldrich®*. Para as sínteses dos pré-ligantes e dos complexos de prata foram utilizados solventes das marcas *Merck®*, *Synth®* e *Vetec®*. Esses solventes não necessitaram de tratamento, uma vez, que não era preciso à utilização de solventes secos. Segue abaixo a lista dos reagentes e solventes utilizados neste trabalho para a síntese dos compostos.

- 2-fluoroanilina
- 2-cloroanilina
- 2-bromoanilina
- 2-nitroanelina
- 4-aminobenzamida
- Nitrito de sódio
- Ácido clorídrico
- Ácido acético glacial
- Acetato de sódio
- Hidróxido de potássio
- Nitrato de Prata
- Acetato de cobre
- Metanol
- Dimetilformamida
- Piridina
- Acetonitrila

3.1.3. Ponto de Fusão

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca MEL-TEMP II.

3.2. Procedimento Experimental

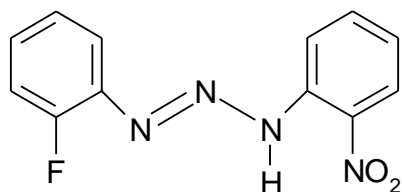
3.2.1. Síntese dos pré-ligantes (A), (B) e (C)

- 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (A)
- 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (B)
- 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (C)

Em um béquer de 1,0 L, dissolveu-se 1,0 g (7,24 mmol) de 2-nitroanilina numa solução 1:1 de água destilada/ácido clorídrico. A mistura foi resfriada em banho de gelo a 0°C. Posteriormente adicionou-se, lentamente, uma solução de 0,59 g (7,24 mmol + 20% em excesso) de nitrito de sódio em 10,0 mL de água destilada gelada sob vigorosa agitação. Após 20 minutos adicionou-se lentamente a amina, conforme **Tabela 7**. Após 20 minutos da adição dos reagentes, o meio de reação foi neutralizado com uma solução 10% de acetato de sódio. Obteve-se um precipitado amarelo. Este foi filtrado, lavado com água gelada e posteriormente seco em linha de vácuo. Na **Tabela 7**, encontram-se os valores utilizados de cada reagente para preparação dos pré-ligantes triazenos (A), (B) e (C).

3.2.2. Propriedades dos pré-ligantes (A), (B) e (C)

Pré-ligante (A): 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno

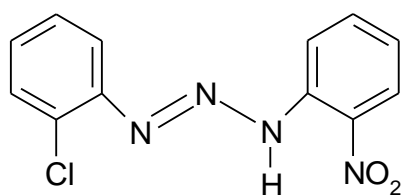


Ponto de fusão: 130°C.

Rendimento experimental: 80% partindo da 2-fluoranilina.

Principais bandas de infravermelho observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{N-H}) = 3314 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N=N}) = 1444 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N-N}) = 1155 \text{ cm}^{-1}$. (ver **Anexo 1**)

Pré-ligante (B): 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno

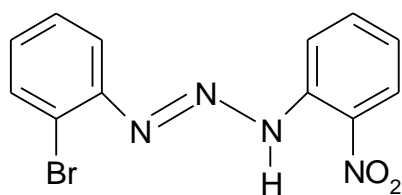


Ponto de fusão: 137°C.

Rendimento experimental: 87% partindo da 2-cloroanilina.

Principais bandas de infravermelho observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{N-H}) = 3298 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N=N}) = 1430 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N-N}) = 1157 \text{ cm}^{-1}$. (ver **Anexo 2**)

Pré-ligante (**C**): 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno

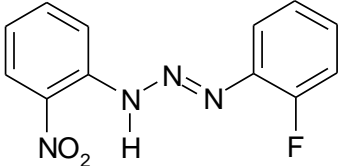
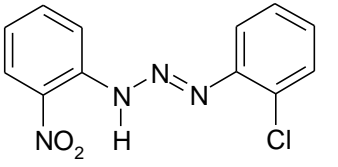
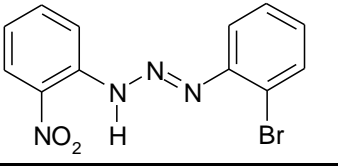


Ponto de fusão: 146°C.

Rendimento experimental: 82% partindo da 2-bromoanilina.

Principais bandas de infravermelho observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{N-H}) = 3283 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N=N}) = 1443 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N-N}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$. (ver **Anexo 3**)

Tabela 6: Quantidades de reagentes utilizados para a preparação dos pré-ligantes triazenos (A), (B) e (C).

Ligantes assimétricos	Quantidade de Nitroanilina	Quantidade de Nitrito de sódio	Quantidade de amina
<p>(A) 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno</p> 	1,0 g (7,24 mmol)	0,59 g (7,24 mmol + 20% em excesso)	0,69 mL de 2-flúoranilina (7,24 mmol/0,84 g)
<p>(B) 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno</p> 	1,0 g (7,24 mmol)	0,59 g (7,24 mmol + 20% em excesso)	0,76 mL de 2-cloroanilina (7,24 mmol/0,92 g)
<p>(C) 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno</p> 	1,0 g (7,24 mmol)	0,59 g (7,24 mmol + 20% em excesso)	1,47g de 2-bromoanilina (7,24 mmol)

3.2.3. Síntese do pré-ligante (D)

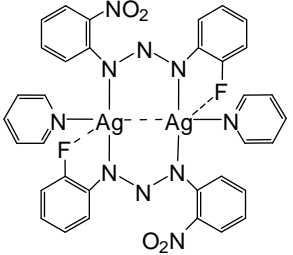
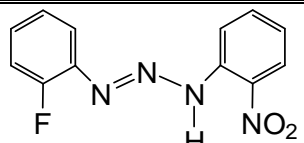
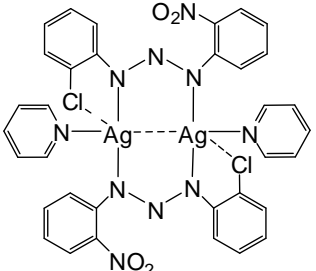
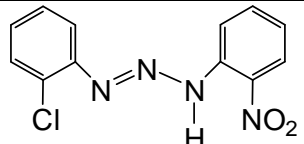
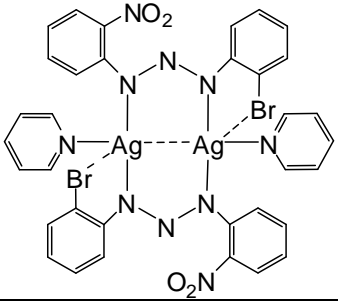
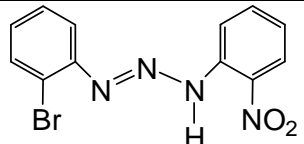
Em um béquer de 1,0 L, dissolveu-se 1,0 g (7,35 mmol) de 4-aminobenzoamida numa solução 2:1 de água destilada/ácido acético. A mistura foi resfriada em banho de gelo a 0°C. Posteriormente adicionou-se, lentamente, uma solução de 0,304 g (7,35 mmol + 20% em excesso) de nitrito de sódio em 10,0 mL de água destilada gelada sob vigorosa agitação. Após 30 minutos da adição dos reagentes, o meio da reação foi neutralizado com uma solução 10% de acetato de sódio. Obteve-se um precipitado laranja. Este foi filtrado, lavado com água gelada e posteriormente seco em linha de vácuo.

3.2.4. Síntese dos complexos (1), (2) e (3)

Para as sínteses dos complexos (1), (2) e (3) reagiu-se os pré-ligantes (A), (B) e (C) com nitrato de prata (I), na proporção 1:1, em uma mistura MeOH/H₃CCN/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir. Na **Tabela 7**, encontram-se os valores dos reagentes utilizados e os detalhes das sínteses.

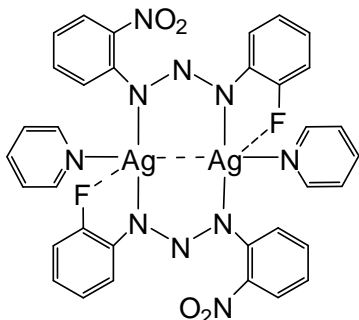
Dissolveu-se 0,03 g dos ligantes (A), (B) e (C), separadamente, em 20,0 mL de metanol. Desprotonou-se os pré-ligantes com três gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente dissolveu-se AgNO₃ em 10,0 mL de CH₃CN. Adicionou-se essas soluções aos pré-ligantes desprotonados, observou-se a alteração da cor do meio de reação com formação de precipitado. A estas solução com precipitados adicionou-se 15,0 mL de piridina, observando-se as dissoluções desses precipitados. Cristais coloridos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução mãe.

Tabela 7: Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos (1), (2) e (3).

Complexos	Quantidade de pré-ligante	Quantidade de AgNO ₃	Cor do meio reacional	Cor dos cristais
<p>Complexo (1)</p> 	 <p>Pré-ligante (A) 0,03 g 0,115 mmol</p>	0,019 g 0,115 mmol	Com a adição de AgNO ₃ o meio mudou de vermelho para laranja com formação de precipitado, com a adição de piridina, o precipitado solubilizou-se e o meio reacional tornou-se vermelho límpido.	Cristais de hábito prismático de coloração vermelho-escuros.
<p>Complexo (2)</p> 	 <p>Pré-ligante (B) 0,03 g 0,108 mmol</p>	0,018 g 0,108 mmol	Com a adição de AgNO ₃ o meio mudou de vermelho para acinzentado com formação de precipitado, com a adição de piridina, o precipitado solubilizou-se e o meio reacional tornou-se vermelho límpido.	Cristais de hábito prismático de coloração laranja-avermelhados.
<p>Complexo (3)</p> 	 <p>Pré-ligante (C) 0,03 g 0,093 mmol</p>	0,015 g 0,093 mmol	Com a adição de AgNO ₃ o meio mudou de vermelho para acinzentado com formação de precipitado, com a adição de piridina, o precipitado solubilizou-se e o meio reacional tornou-se vermelho límpido.	Cristais de hábito prismático de coloração amarela.

3.2.5. Propriedades dos complexos (1), (2) e (3)

Complexo (1)

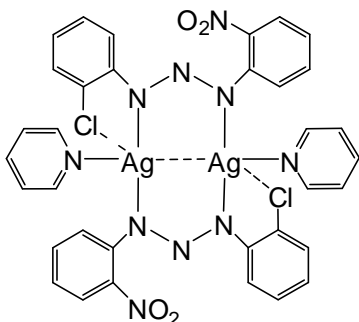


Ponto de fusão: 220°C

Rendimento experimental bruto: 80%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho ν_{as} (N-N-N) = 1275 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1591 cm^{-1} ; ν (C-N) = 857 cm^{-1} . (ver **Anexo 4**)

Complexo (2)

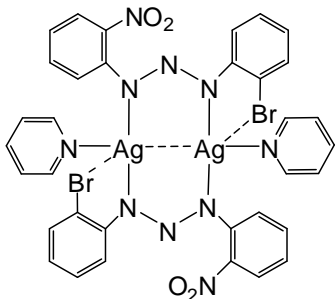


Ponto de fusão: 222°C

Rendimento experimental bruto: 76%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho ν_{as} (N-N-N) = 1275 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1570 cm^{-1} ; ν (C-N) = 860 cm^{-1} . (ver **Anexo 5**)

Complexo (3)



Ponto de fusão: 224°C

Rendimento experimental bruto: 78%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho ν_{as} (N-N-N) = 1284 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1599 cm^{-1} ; ν (C-N) = 857 cm^{-1} . (ver **Anexo 6**)

3.2.6. Síntese do complexo (4)

Para as sínteses dos complexos (4) reagiu-se o pré-ligante (D) com acetato de cobre(II), na proporção 2:1, em uma mistura MeOH/H₃CCN/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir. Dissolveu-se 0,05 g dos ligantes (D) em 20,0 mL de metanol. Desprotonou-se o pré-ligante com três gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente dissolveu-se acetato de cobre(II) em 10,0 mL de MeOH. Adicionou-se essa solução ao pré-ligante desprotonado, observando-se a alteração da cor do meio de reação de vermelho para castanho esverdeado. Cristais amarelos aptos para a difração de Raios-x, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução mãe.

3.3. Difração de raios-x em monocristal

Um monocristal da amostra foi fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22°C) com um difratrômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K_α monocromatizada com monocromador de grafite.⁵³ A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT*⁵³ e *SADABS*⁵⁴, respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos⁵⁵ e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado (F^2) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides.⁵⁶ As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidos geometricamente (C–H = 0.93 Å para os átomos Csp²) e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{iso}(H)$ relacionados a $1.2U_{eq}Csp^2$. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*⁵⁷ e as representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*.⁵⁸ Os parâmetros básicos estão listados na **Tabela 8**.

Os dados cristalográficos das estruturas dos compostos (1), (2), (3) serão depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC,

sob os números ainda serem atribuídos respectivamente. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Tabela 8: Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas.

Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₂₆ Ag ₂ F ₂ N ₁₀ O ₄	C ₃₄ H ₂₆ Ag ₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₄	C ₃₄ H ₂₆ Ag ₂ Br ₂ N ₁₀ O ₄
Massa molecular (g)	891,74	924,64	1013,54
Cor / Forma	Vermelho / Prisma	Amarelo / Prisma	Laranja / Prisma
Dimensões (mm)	0,21 X 0,41 X 0,69	0,08X 0,41 X 0,17	0,03 X 0,05 X 0,15
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 9,6008(3) Å <i>b</i> = 12,1025(4) Å <i>c</i> = 16,4071(5) Å α = 104,035(2)° β = 105,209(2)° γ = 103,897(2)°	<i>a</i> = 7,40420(2)Å <i>b</i> = 11,3767(2)Å <i>c</i> = 12,1174(4)Å α = 113,3560(2)° β = 97,4020(2)° γ = 101,4980(2)°	<i>a</i> = 7,502(3) Å <i>b</i> = 11,483(4) Å <i>c</i> = 12,060(2) Å α = 113,42(4)° β = 96,71(4) ° γ = 102,49(4)°
Volume	1688,13(9) Å ³	893,42(4) Å ³	906,6 Å ³
Z	2	1	1
Densidade (calculada)	1,756 mg/m ³	1,720 mg/m ³	1,858 mg/m ³
<i>F</i> (000)	888	460	496
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α
Coeficiente de absorção	1,227 mm ⁻¹	1,299 mm ⁻¹	3,337 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	1,89 a 25,50°	3,06 a 25,49 °	2,98 a 25,49 °
Região dos índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)	Métodos Diretos (SHELXS-86)	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	29830	15286	17906
Reflexões independentes	6288 [R _(int) = 0,0272]	3296 [R _(int) = 0,0226]	3364 [R _(int) =0,0315]
Reflexões observadas	2844	3046	2836
Dados / restrições / Parâmetros	6288 / 0 / 469	3296 / 0 / 235	3364 / 0 / 235
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,879	1,053	1,056
Final R _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0271 wR ₂ = 0,0782	R ₁ = 0,0192 wR ₂ = 0,0451	R ₁ =0,0238 wR ₂ = 0,0474
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ = 0,0624 wR ₂ = 0,0870	R ₁ = 0,0216 wR ₂ = 0,0462	R ₁ = 0,0323 wR ₂ = 0,0500
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,658 e -0,645 e.Å ³	0,328 e -0,388 e.Å ³	0,356 e -0,589 e.Å ³

3.3.1. Estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (1), (2) e (3)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do complexo (1), amarelos com hábito prismático do complexo (2) e laranjas com hábito prismático do complexo (3), foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações, contendo uma mistura MeOH/CH₃CN/Py. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram conseguidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento do complexo (1), (2) e (3) estão listados na **Tabela 8**.

3.3.2. Determinação do grupo espacial

Os complexos (1), (2) e (3) cristalizam no sistema triclinico. Obteve-se a solução das estruturas com o grupo espacial *P*1 (nº.2- *International Tables for Crystallography*). A ausência de uma condição sistemática de reflexões integrais (*hkl*) determina o Tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional.

3.3.3. Solução da estrutura molecular

A formula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P*1 e admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (*Z*) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do complexo (1) é aproximadamente 46 átomos. Este número, considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um composto binuclear com a fórmula empírica $\{Ag[C_6FNNNC_6(NO_2)](C_5N)\}_2$, considerando-se apenas os átomos não-hidrogenóides. Neste caso, este valor está correto para um composto binuclear de Ag admitindo dois ligantes

triazenidos e duas moléculas neutras de piridina no ambiente de coordenação do átomo de Ag. A entidade mínima do complexo (1) é um complexo binuclear acêntrico com simetria local 1.

Para os complexos (2) e (3) obteve-se respectivamente 24 e 25 átomos, sendo que estes números estão corretos para as partes assimétricas das estruturas moleculares. Estes números considerando um erro experimental de $\pm 10\%$ permitiram as previsões de dois compostos mononucleares de Ag.

Os modelos previstos se confirmaram para as partes assimétricas dos complexos (2) e (3) das estruturas moleculares mononucleares, sendo neste caso centrossimétricas, com simetria local $P1$. Após a solução inicial e refinamento final das estruturas cristalinas e moleculares, os complexos (2) e (3) resultaram na forma sistemas binucleares de Ag, gerada pela operação de posição de inversão dos átomos componentes da parte assimétrica que resultou da solução da estrutura.

As soluções iniciais, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P1$, ocorreu pelos Métodos Diretos. Os átomos não-hidrogenóides complementares das moléculas dos complexos (1), (2) e (3) foram localizados nos mapas de distribuição eletrônica da cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenças e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo as reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo os parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*, resultou nos índices de discordância que são apresentados na **Tabela 9**. Convergindo nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os dados) e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu 2844, 3046 e 2836 reflexões observadas com $I > 2(\sigma(I))$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0953P)^2 + 0,0000P]$ onde

$P=(Fo^2+2Fc^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Tabela 9: Índices de discordância.

Complexos	Não-ponderado R_1 (dados observados)	Ponderado wR_2	R_1 (todos os dados)
(1)	2,71%	8,70%	6,24%
(2)	1,91%	4,63%	2,16%
(3)	2,38%	5,05%	3,23%

Resumo referente à solução inicial e refinamentos para os complexos (1), (2) e (3) encontram-se na **Tabela 9**. Na **Tabela 10**, encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os complexos (1), (2) e (3).

Tabela 10: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (1), (2) e (3). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo (1)		Complexo (2)		Complexo (3)	
Ag(1)•••Ag(2)	2,7364(3)	Ag•••Ag'	2,8042(3)	Ag•••Ag'	2,8088(4)
N(11)-Ag(1)	2,215(4)	Ag-N(11)	2,2039(15)	Ag-N(11)	2,217(2)
N(23)-Ag(1)	2,210(4)	Ag-N(13)	2,1897(15)	Ag-N(13)	2,198(2)
N(51)-Ag(1)	2,405(4)	Ag-N(31)	2,4930(16)	Ag-N(31)	2,493(2)
F(2)•••Ag(1)	2,752(4)	Ag•••Cl	3,143(1)	Ag•••Br	3,181(2)
N(13)-Ag(2)	2,238(4)				
N(21)-Ag(2)	2,208(4)				
N(61)-Ag(2)	2,403(4)				
F(1)•••Ag(2)	2,739(4)				
N(12)-N(11)-Ag(1)	128,4(4)	N(13)-Ag-N(11)	159,26(6)	N(13)-Ag-N(11)	159,64(8)
C(11)-N(11)-Ag(1)	116,7(3)	N(13)-Ag-N(31)	98,83(6)	N(13)-Ag-N(31)	99,04(8)
N(12)-N(13)-Ag(2)	123,3(3)	N(11)-Ag-N(31)	101,89(6)	N(11)-Ag-N(31)	101,24(8)
C(21)-N(13)-Ag(2)	122,5(4)	N(13)-Ag•••Ag'	81,42(4)	N(13)-Ag•••Ag'	81,57(5)
N(22)-N(21)-Ag(2)	129,1(3)	N(11)-Ag•••Ag'	81,59(4)	N(11)-Ag•••Ag'	81,47(5)
C(31)-N(21)-Ag(2)	116,5(3)	N(31)-Ag•••Ag'	141,96(4)	N(31)-Ag•••Ag'	141,28(6)
N(22)-N(23)-Ag(1)	123,0(3)	N(11)-N(12)-N(13)'	115,68(15)	N(12)-N(11)-Ag	128,78(15)
C(41)-N(23)-Ag(1)	123,6(3)	N(12)-N(11)-Ag	128,50(11)	C(11)-N(11)-Ag	117,31(15)
C(52)-N(51)-Ag(1)	119,1(4)	C(11)-N(11)-Ag	117,56(11)	N(11)-N(12)-N(13)'	115,81(19)
C(56)-N(51)-Ag(1)	123,1(4)	C(32)-N(31)-Ag	119,84(14)	C(36)-N(31)-Ag	123,9(2)
C(62)-N(61)-Ag(2)	120,9(4)	C(36)-N(31)-Ag	123,88(15)	C(32)-N(31)-Ag	120,2(2)
C(66)-N(61)-Ag(2)	122,6(4)	N(12)' ¹ -N(13)-Ag	129,29(12)	N(12)' ¹ -N(13)-Ag	129,19(16)
N(23)-Ag(1)-N(11)	153,38(15)	C(21)-N(13)-Ag	119,61(11)	C(21)-N(13)-Ag	119,59(15)
N(23)-Ag(1)-N(51)	105,76(15)				
N(11)-Ag(1)-N(51)	100,75(16)				
N(23)-Ag(1)•••Ag(2)	83,61(11)				
N(11)-Ag(1)•••Ag(2)	78,85(11)				
N(51)-Ag(1)•••Ag(2)	136,59(11)				
N(21)-Ag(2)-N(13)	152,98(16)				
N(21)-Ag(2)-N(61)	101,05(16)				
N(13)-Ag(2)-N(61)	105,85(16)				
N(21)-Ag(2)•••Ag(1)	78,73(11)				
N(13)-Ag(2)•••Ag(1)	83,40(12)				
N(61)-Ag(2)•••Ag(1)	136,86(11)				

Código de simetria: Complexo (2) (') -x+3,-y+1,-z+1

Código de simetria: Complexo (3) (') -x+2,-y+2,-z

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

4.1.1. Espectros de Infravermelho dos Ligantes Triazenos

A análise por espectroscopia de infravermelho para os ligantes 1-(2-flúorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**A**), 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**B**) e 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**C**) forneceu os espectros apresentados nos **Anexos 1, 2 e 3** respectivamente. Estes espectros apresentam bandas de absorção que são consideradas características dos grupos funcionais que determinam esta espécie química e assim condizem com os dados da literatura. Os quatro ligantes apresentados, estão tendo seus espectros de infravermelho descritos pela primeira vez neste trabalho.

Os estiramentos relativos a cadeia nitrogenada são: N-N, N=N e N-H. A presença dos substituintes nitro, flúor, cloro e bromo exercem efeitos indutivos (-I) e mesomérico (-M) sobre os anéis fenílicos terminais, removendo parcialmente a densidade eletrônica da cadeia triazenídicas e aumentando a acidez do hidrogênio imídico. Desta forma, os estiramentos $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\delta(\text{N}-\text{N})$, são deslocados para região de menor frequência no espectro de absorção. Na **Tabela 11** estão representadas as principais bandas que caracterizam os ligantes (**A**), (**B**) e (**C**) na região espectral de infravermelho.

4.1.2. Espectros Infravermelho dos complexos triazenídicos

Neste trabalho foram obtidos três complexos de prata com ligantes triazenos (**A**), (**B**) e (**C**) utilizando a mesma metodologia de reação, onde o ligante triazeno é previamente desprotonado e depois ocorre a reação de complexação propriamente dita. Os complexos de Ag obtidos apresentam um ambiente de coordenação formado por dois ligantes triazenos desprotonados e duas moléculas neutras de piridina que atuam como ligantes auxiliares.

Para o estudo da química de coordenação dos ligantes triazenos a espectroscopia na região do infravermelho não nos fornece grandes

informações sobre espectros estruturais, pois, não informa o modo de coordenação que o ligante exerce para complexar o metal.

Levando-se em consideração que os trizenos ao complexarem os íons metálicos estão desprotonados gerando um íon com carga formal -1, onde a densidade eletrônica encontra-se deslocalizada ao longo da cadeia nitrogenada e em função disto, os espectros dos complexos não apresentam as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{N=N})$ e $\nu(\text{N-N})$. A ausência dos estiramentos citados e o aparecimento de uma banda com intensidade muito forte, praticamente intermediária aos estiramentos $\nu(\text{N=N})$ e $\nu(\text{N-N})$, comprova a deslocalização da carga na cadeia de nitrogênio indicando a formação dos complexos. As **Anexos 4, 5 e 6** apresentam os espectros dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** respectivamente.

4.2. Método envolvido na síntese dos pré-ligantes trizenos halogenados

Nas sínteses dos pré-ligantes trizenos utilizou-se um método descritos por HARTMAN e seus colaboradores,⁵⁹ onde ocorre a reação entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e baixa temperatura, podendo dessa forma gerar espécies simétricas ou assimétricas.

O primeiro passo de uma rota sintética de compostos trizenos monocatenados é a diazotação, que consiste na transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. Esse passo ocorre em baixa temperatura (0° a -5°) e controle de pH. A baixa temperatura é importante para que não aconteça a hidrólise do sal de diazônio juntamente com a formação de fenol e dióxido de nitrogênio. Após esse procedimento realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, sendo que essa amina pode ser igual ou diferente a primeira, gerando dessa forma compostos simétricos ou assimétricos respectivamente. O reagente utilizado para preparar o sal de diazônio, na síntese dos trizenos monocatenados deste trabalho, é o nitrito de sódio, conforme mostrado no esquema da **Figura 18**.

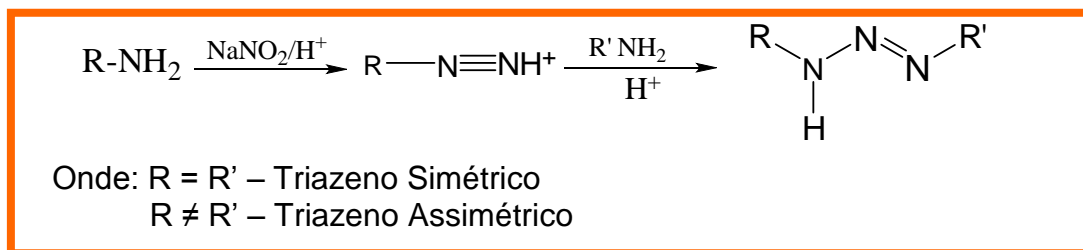
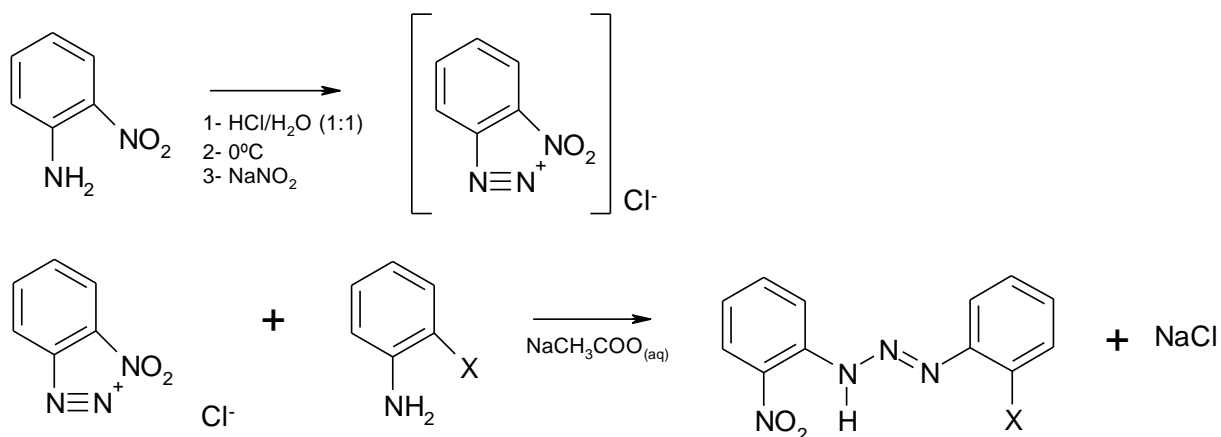


Figura 18: Reações que envolvem a síntese dos pré-ligantes trizenos monocatenados com nitrito de sódio.

4.3. Análises dos pré-ligantes trizenos (A), (B) e (C)

A síntese dos ligantes (A), (B) e (C) está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho. As sínteses ocorrem a partir da diazotação da 2-nitroanilina com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, com relação estequiométrica 1:1 e posterior reação de acoplamento com a 2-flúoroanilina, 2-cloroanilina e 2-bromoanilina respectivamente.

Reações

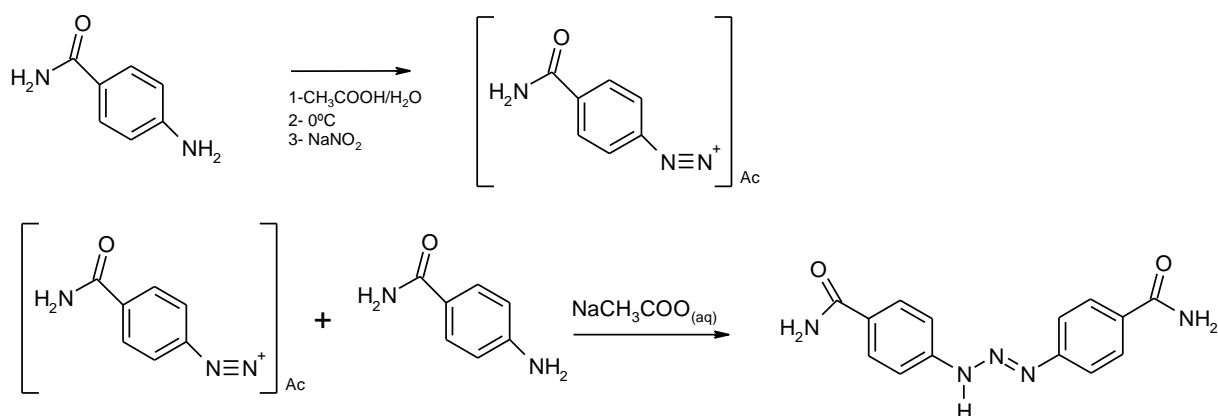


Onde X= F, Cl e Br

4.3.4. Análise do Pré-ligante 1,3-bis-4-(amidafenil)triazeno (D)

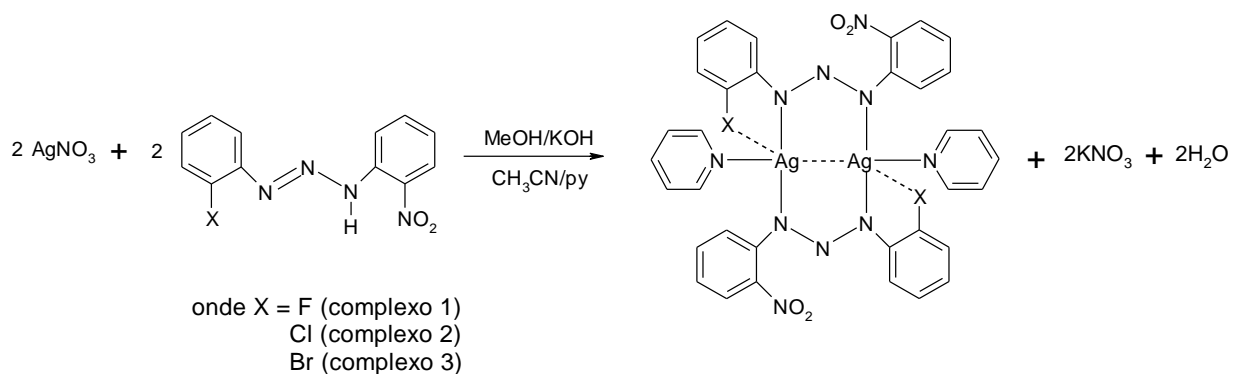
A síntese deste ligante simétrico (D) está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho. A síntese ocorre através da diazotação da 4-

aminobenzoamida com nitrito de sódio em ácido acético diluído, com a relação estequiométrica 2:1.

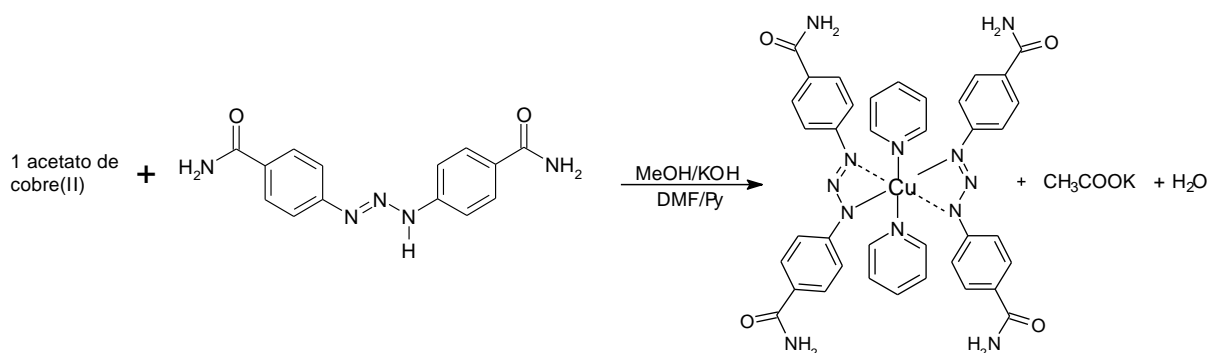


4.4. Análise Dos Triazenidos Complexos (1), (2), (3) e (4)

4.4.1. Reações dos Complexos (1), (2) e (3):



4.4.2. Reação do complexo (4):



4.5. Discussão das Estruturas Cristalinas dos Complexos (1), (2) e (3)

A estrutura cristalina do complexo $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$ (1) é constituída de um complexo binuclear neutro de Ag, acêntrico, no qual o íon metálico é tricoordenado com número de coordenação igual a três, conforme a **Figura 19**. As estruturas cristalinas dos complexos (2) e (3) são constituídas de complexos binucleares neutros de Ag, centrossimétricos, no qual o íons metálicos são tricoordenados com número de coordenação igual a três, conforme as **Figuras 20 e 21**.

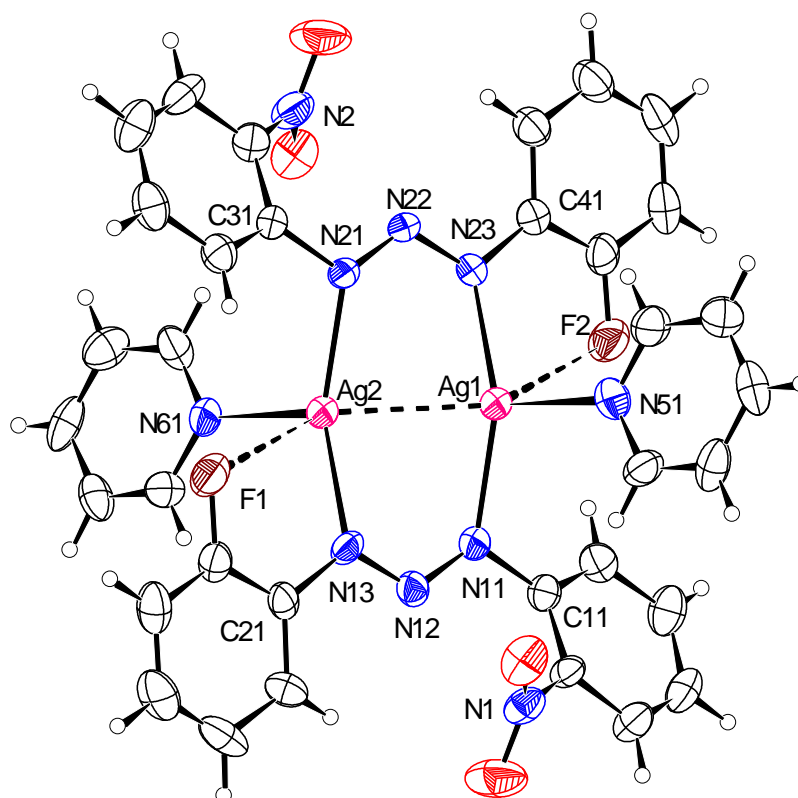


Figura 19: Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

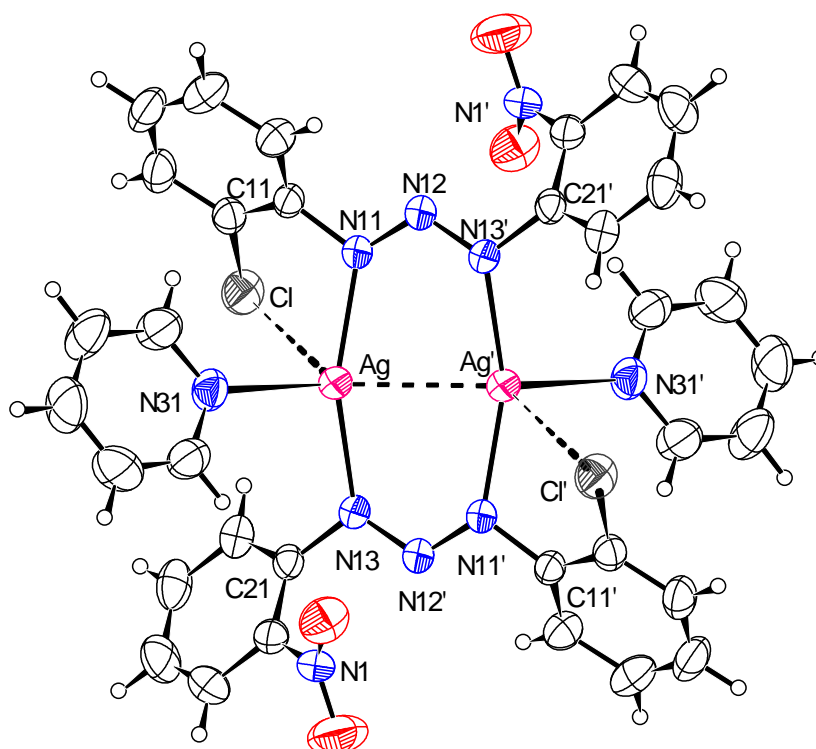


Figura 20: Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 3-x, 1-y, 1-z]

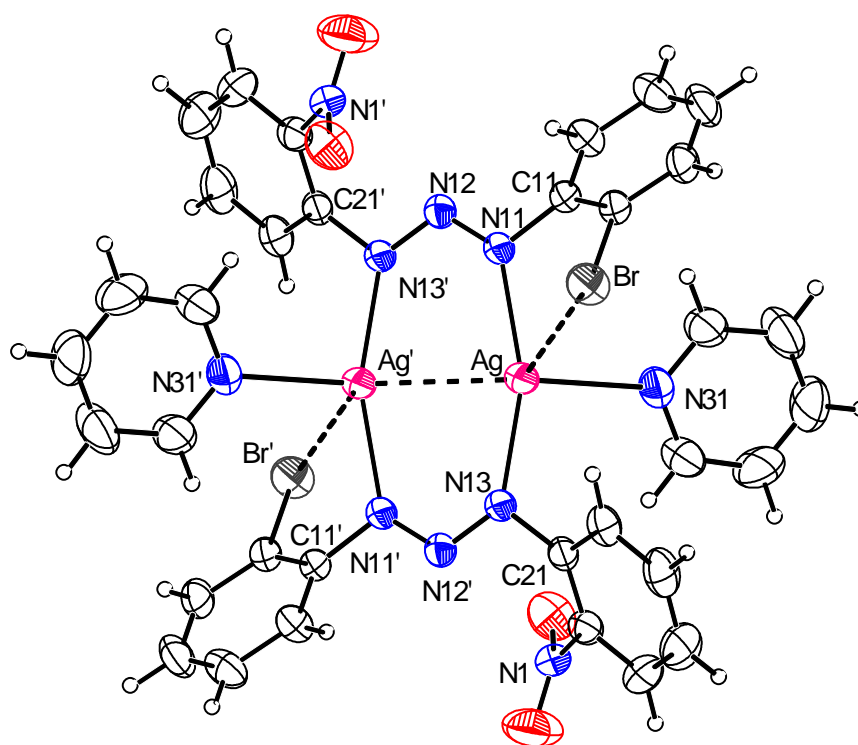


Figura 21: Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, 2-y, -z]

Basicamente, as geometrias de coordenação dos átomos de Ag nos complexos (1), (2) e (3) são T distorcidas, em função dos ângulos próximos a 90 e 180° listados na **Tabela 11** e na **Figura 22**. Os átomos e os ângulos envolvidos na geometria de coordenação T distorcida são para o complexo (1): N11-Ag1-N23 = 153,38(15)° apresentando uma distorção de aproximadamente 26°; N23-Ag1-N51 = 105,76(15)° apresentando uma distorção de aproximadamente 15° e N11-Ag1-N51 = 100,75(16)° com uma distorção de 10° aproximadamente, conforme a **Figura 22 (a)** e a **Tabela 11**. Para o complexo (2): N11-Ag1-N13 = 159,26(6)° apresentando uma distorção de aproximadamente 20°; N13-Ag1-N31 = 98,83(6)° apresentando uma distorção de 8° e N11-Ag1-N31 = 101,89(6)° apresentando uma distorção de aproximadamente 11°, conforme a **Figura 22 (b)** e a **Tabela 11** para o complexo (3) N11-Ag1-N13 = 159,64(8)° apresentando uma distorção de aproximadamente 20°; N13-Ag1-N31 = 99,04(8)° apresentando uma distorção de 9° e N11-Ag1-N31 = 101,24(8)° apresentando uma distorção de

aproximadamente 11°, conforme a **Figura 22 (c)** e a **Tabela 11**.

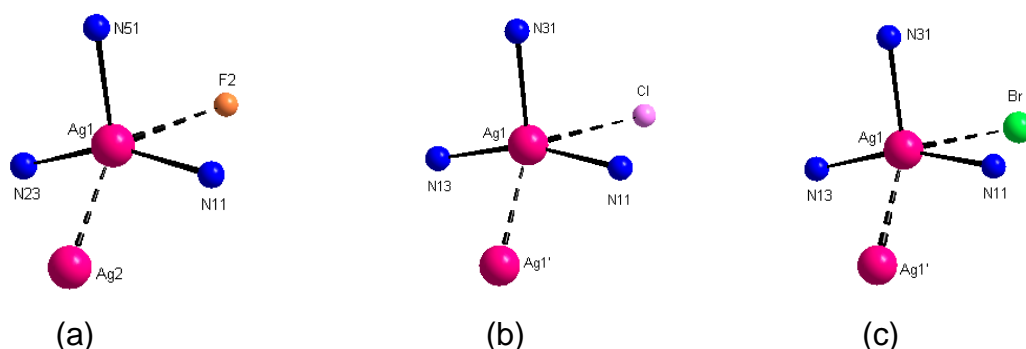


Figura 22: Geometria de coordenação dos complexos. Em (a) complexo (1), em (b) complexo (2) e em (c) complexo (3).

Na **Tabela 11** estão representados os ângulos envolvidos na geometria de coordenação T distorcida.

Tabela 11: Principais ângulos envolvidos na geometria de coordenação dos complexos (1), (2) e (3).

Complexo (1)		Complexo (2)		Complexo (3)	
N(11)-Ag(1)-N(23)	153,38(15)°	N(11)-Ag1-N(13)	159,26(6)	N(11)-Ag1-N(13)	159,64(8)
N(23)-Ag(1)-N(51)	105,76(15)°	N(13)-Ag1-N(31)	98,83(6)	N(13)-Ag1-N(31)	99,04(8)
N(11)-Ag(1)-N(51)	100,75(16)°	N(11)-Ag1-N(31)	101,89(6)	N(11)-Ag1-N(31)	101,24(8)
Ag(1)•••Ag(2)	2,7364(3) Å	Ag1•••Ag1'	2,8042(3)	Ag1•••Ag1'	2,8088(4)
N(11)-Ag(1)	2,215(4) Å	Ag1-N(11)	2,2039(15)	Ag1-N(11)	2,217(2)
N(23)-Ag(1)	2,210(4) Å	Ag1-N(13)	2,1897(15)	Ag1-N(13)	2,198(2)
N(51)-Ag(1)	2,405(4) Å	Ag1-N(31)	2,4930(16)	Ag1-N(31)	2,493(2)
F(2)•••Ag(1)	2,752(4) Å	Ag1•••Cl	3,143(1)	Ag1•••Br	3,181(2)

Os átomos metálicos no complexo (1) encontram-se coordenados em ponte por dois ânions 1-(2-flúorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N23 e o átomo de N51 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag1—N11 = 2,215(4) Å, Ag1—N23 = 2,210(4) Å e Ag1—N51 = 2,405(4) Å] e o átomo Ag2 encontra-se também coordenado por dois ânions 1-(2-flúorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N13 e N21 e o átomo de N61 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag2—N13 = 2.238(4) , Ag2—N21 = 2.208(4) e Ag2—N61 = 2.403(4) Å; os ângulos entre N21—Ag1—N11 = 153,38(16)° e entre N21—Ag2—N13 = 152,98(15)°. De maneira semelhante as moléculas dos complexos (2) e (3) incluem dois íons ligantes

triazenos e uma molécula neutra de piridina na esfera de coordenação de cada átomo de Ag, resultando em uma entidade molecular mínima centrossimétrica com simetria local 1. O átomo de Ag no complexo (2) encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 e o átomo de N31 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag—N11 = 2.2039(15), Ag—N13 = 2.1897(15) e Ag—N31 = 2.4930(16) Å] e as respectivas ligações geradas pelo operador de inversão, situado entre os átomos metálicos Ag•••Ag', [Ag'—N11' e Ag—N13'; *código de simetria* ('): 3-x, 1-y, 1-z]. O ângulo de ligação N11—Ag—N13 é 159,26(6)°. No complexo (3) o átomo de Ag encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 e o átomo de N31 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag—N11 = 2.217(2), Ag—N13 = 2.198(2) e Ag—N31 = 2.493(2) Å] e as respectivas ligações geradas pela operação de inversão, [Ag'—N11' e Ag—N13'; *código de simetria* ('): 2-x, 2-y, -z]. O ângulo de ligação N11—Ag—N13 é 159,69(8)°.

Os complexos (1), (2) e (3) apresentam interações metálicas com distâncias iguais a 2.7364(3), 2.8042(3) e 2.8088(4) Å respectivamente. Esses complexos também apresentam interações polarizadas oriundas dos halogênios flúor (-F), cloro (-Cl) e bromo (-Br), que se encontram nas esferas de coordenação dos átomos de Ag. Dessa forma, admite-se que as geometrias de coordenação dos átomos de Ag nos complexos expandem-se de T distorcida, para uma geometria de coordenação bipirâmide trigonal distorcida. Onde o parâmetro tau, $\tau = 0$ para geometria de coordenação pirâmide de base quadrada e $\tau = 1$ para geometria de coordenação bipirâmide trigonal. Os parâmetros τ encontrados nos complexos (1), (2) e (3) foram 0,793; 0,955 e 0,973 respectivamente, confirmando a geometria bipirâmide trigonal distorcida para os três complexos. A expansão da geometria é observada através das ligações: no complexo (1): Ag1—N11 = 2.215(4), Ag1—N23 = 2.210(4), Ag1•••F2 = 2,752(4), Ag1—N51 = 2,404(4), Ag1•••Ag2 = 2.7364(3) e Ag2—N13 = 2,238(4), Ag2—N21 = 2,208(4), Ag2—N61 = 2,403(4), Ag2•••F1 = 2,739(4) e Ag1•••Ag2 = 2.7364(3) Å; no complexo (2): Ag—N11 = 2,2039(15), Ag—N13 = 2,1897(15), Ag—N31 = 2,4930(16), Ag•••Ag' = 2,8042(3) e Ag•••Cl = 3,143(1)

Å; e no complexo (3): Ag—N11 = 2,217(2), Ag—N13 = 2,198(2), Ag—N31 = 2,493(2), Ag...Ag' = 2,8088(4) e Ag...Br = 3,181(2) Å. [Para o complexo (2): código de simetria ('): 3-x, 1-y, 1-z e para o complexo (3): código de simetria ('): 2-x, 2-y, -z]

A **Tabela 12** e o histograma da **Figura 23** mostram que as distâncias Ag...Ag encontradas nos complexos (1), (2) e (3) se assemelham as da literatura.

Tabela 12: Comparação entre distâncias dos complexos (1), (2) e (3) e a literatura.

Complexos de prata(I)	Distância Ag...Ag	Ref
{Ag[C₆H₄FNNNC₆H₄(NO₂)](C₅H₅N)}₂ (1)	2,7364(3) Å	
{Ag[C₆H₄CINNNC₆H₄(NO₂)](C₅H₅N)}₂ (2)	2,8042(3) Å	
{Ag[C₆H₄BrNNNC₆H₄(NO₂)](C₅H₅N)}₂ (3)	2,8088(4) Å	
[Ag(C ₆ H ₆ NNNC ₆ H ₅) ₂] ₂	2,6686(1) Å	43
[Ag(EtOC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ OEt)(py) ₂] ₂	2,7260(1) Å	44
[Ag(MeOC ₆ H ₄ N ₅ C ₆ H ₄ OMe)] ₂	2,6980(1) Å	46
[Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₂ H ₄ N ₂)]	2,7960(9) Å	50
[Ag(H ₃ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CO(O)CH ₃) ₂]	2,7040(2) Å	19
[Ag(CH ₃ O(NO ₂)C ₆ NNNC ₆ (NO ₂)OCH ₃) ₂]	2,7460(4) Å	52

4.2. Desvio Médio da Planaridade Total

O desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos (1), (2) e (3) estão listados na **Tabela 13**. Observa-se que a distorção da planaridade dos anéis de oito membros cresce com o aumento da eletronegatividade do halogênio ligado de forma polarizada ao átomo de prata ver **Tabela 13** e **Figura 23**.

Tabela 13: Desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos (1), (2) e (3).

Complexos	Fragmento (anel de oito membros N_6Ag_2)	Desvio médio da planaridade global (r.m.s)
(1)	Ag1-N11-N12-N13-Ag2-N21-N22-N23	0,1830
(2)	Ag-N11-N12-N13'-Ag'-N11'-N12'-N13	0,1078
(3)	Ag-N11-N12-N13'-Ag'-N11'-N12'-N13	0,0990

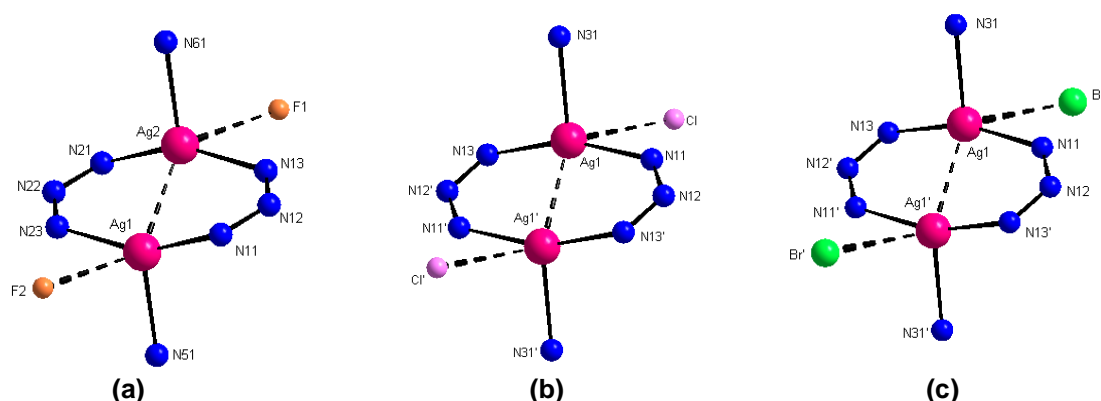


Figura 23: Projeção do anel de oito membros, constituído pelos átomos de Ag e as cadeias N_3 , incluindo a ligação polarizada $Ag \cdots$ halogênio. (a) complexo (1), (b) complexo (2) e (c) complexo (3).

No complexo (1), os comprimentos de ligação $Ag1-N11$, $Ag1-N23$ e $Ag1-N51$, $Ag2-N21$, $Ag2-N13$ e $Ag2-N61$ diferenciam-se dos comprimentos de ligação $Ag1 \cdots F2$, $Ag2 \cdots F1$ e $Ag1 \cdots Ag2$, sendo mais curtas, determinado a geometria de coordenação dos átomos de Ag predominantemente pelos ligantes triazenido e piridina. Estas considerações explicam a inserção do íon metálico (Ag1 e Ag2) em um ambiente tetraédrico distorcido constituído por três átomos de N (N11, N23 e N51; N21, N13 e N61) e um átomo de F (F1 e F2), respectivamente, conforme a **Figura 23**.

Nos complexos (2) e (3) os comprimentos de ligação $Ag-N11$, $Ag-N13$ e $Ag1-N31$ e por equivalência, $Ag-N11'$, $Ag-N13'$ e $Ag-N31'$ são mais curtas que os comprimentos de ligação $Ag \cdots Ag'$, $Ag \cdots Cl$ e $Ag1 \cdots Br$, e $Ag \cdots Cl'$ e $Ag \cdots Br'$. Na forma das ligações mais fortes, os ligantes nitrogenados impõe a

geometria tetraédrica distorcida aos átomos de prata. O ambiente tetraédrico distorcido é constituído por três átomos de N(N11, N13 e N31) e um átomo de halogênio para Ag, e os átomos coordenantes equivalentes para Ag' – **Figura 23**.

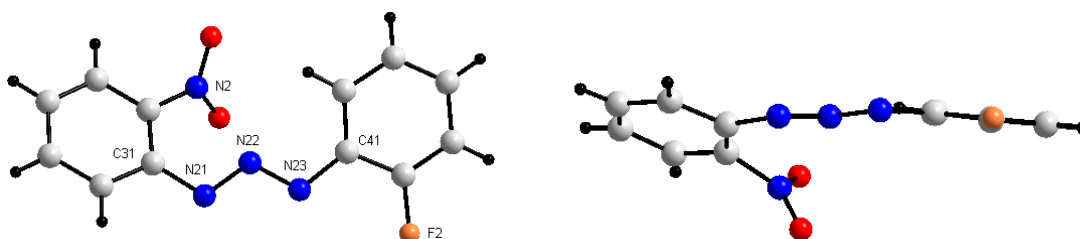
A **Figura 23** demonstra que os complexos (1), (2) e (3) apresentam anéis de 8 membros N_6Ag_2 , formados pelos átomos no complexo (1) [Ag1—N11—N12—N13—Ag2—N21—N22—N23] e nos complexos (2) e (3) pelos átomos [Ag—N11—N12'—N13'—Ag'—N11'—N12'—N13]; [códigos de simetria ('): 3-x, 1-y, 1-z] e [('): 2-x, 2-y, -z], respectivamente.

Em 2003, Rios-Moreno e colaboradores¹⁹ sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-x um complexo binuclear de prata, com uma distância $Ag\cdots Ag = 2,704(2)$ Å, semelhante aos complexos descritos neste trabalho. O anel de oito membros formado por dois ligantes trizenos e dois íons Ag^+ foi considerado como sendo quase plano, onde o ângulo [N1—Ag—N3 = $167,2(3)^\circ$]. Para os complexos deste trabalho observaram-se resultados semelhantes, onde no complexo (1) o ângulo [N11—Ag1—N23 = $153,68^\circ$], no complexo (2) o ângulo [N11—Ag—N13 = $159,26^\circ$] e no complexo (3) o ângulo [N11—Ag—N13 = $159,64^\circ$]. Sendo assim, os resultados estão de acordo com o desvio médio de planaridade total (r.m.s) encontrados para os anéis de oito membros dos complexos, sendo que complexo (3) que possui o substituinte possui o ângulo mais próximo de 180° e o menor valor de r.m.s. confirmando assim, sua maior planaridade do anel de oito membros em relação aos complexos (1) e (2). Neste mesmo trabalho, Rios-Moreno e colaboradores¹⁹ calcularam o ângulo entre [$Ag\cdots Ag\cdots O = 134,0(2)^\circ$], em comparação com os compostos apresentados neste trabalho, os ângulos para os complexos (1), (2) e (3) foram respectivamente [$Ag\cdots Ag\cdots F = 133,98^\circ$], [$Ag\cdots Ag\cdots Cl = 123,48^\circ$] e [$Ag\cdots Ag\cdots Br = 122,54^\circ$]. Na **Tabela 14** pode-se comparar os ângulos e distâncias encontrados neste trabalho com os resultados de Rios-Moreno (5).

Tabela 14: Comparação entre os complexos (1), (2), (3) e (5)

	Complexo (1)	Complexo (2)	Complexo (3)	Complexo (5) ¹⁹
Distância Ag...Ag (Å)	2,736	2,804	2,808	2,704
N—Ag—N	153,38°	159,26°	159,64°	169,8°
Ag...Ag...X (X=halogênio)	133,98°	123,48°	122,54°	134,0°

Analisando um dos ligantes triazenidos $[\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ no complexo (1), $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ no complexo (2) e $[\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ no complexo (3) separados do ambiente de coordenação do átomo de Ag, nota-se um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenílicos terminais. As **Figuras 24, 25 e 26** mostram a projeção dos ligantes triazenidos isolados do ambiente de coordenação do átomo de Ag, demonstrando seus desvios de planaridade nos complexos (1), (2) e (3), respectivamente.

**Figura 24:** Projeção separada do ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo (1), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total.

Considerando-se a **Figura 24** e a **Tabela 15** observa-se:

Fragmento 1: $[\text{Ag1—N11—N12—N13—Ag2—N21—N22—N23}]$; r.m.s.= 0,1830 Å

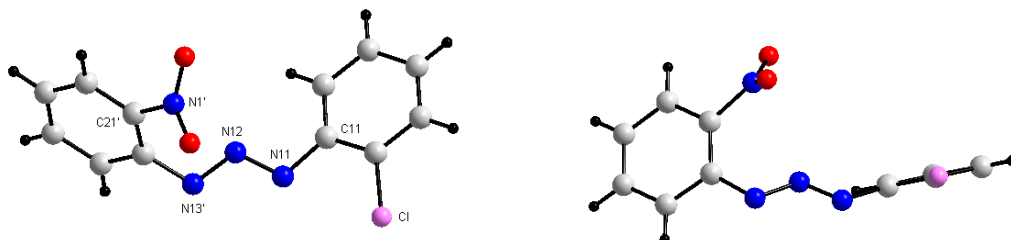
Fragmento 2: $[\text{N2—C31—C32—C33—C34—C35—C36}]$; r.m.s.= 0.0529 Å

Fragmento 3: $[\text{F2—C41—C42—C43—C44—C45—C46}]$; r.m.s.=0,0168 Å

Fragmento 4: $[\text{N11—N12—N13}]$

Tabela 15: Ângulos entre os fragmentos:

Fragmentos	Ângulos
1 e 2	43,24(5) ^o
2 e 3	66,81(5) ^o
3 e 4	39(2) ^o
2 e 4	27,73(7) ^o

**Figura 25:** Projeção isolada dos íons ligantes equivalentes $[C_6H_4ClNNNC_6H_4(NO_2)]$ do complexo (2), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total.

Considerando-se a **Figura 25** e a **Tabela 16** observa-se:

Fragmento 1: $[Ag-N11-N12-N13'-Ag'-N11'-N12'-N13]$; r.m.s.= 0,1018 Å

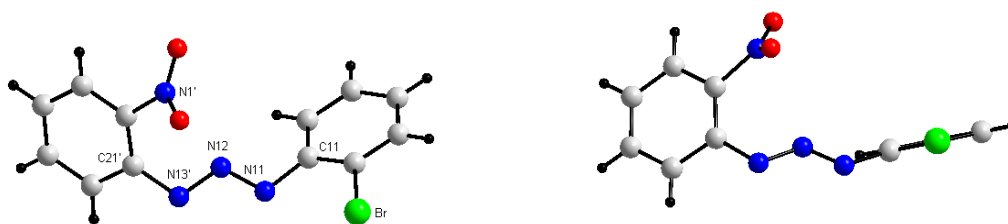
Fragmento 2: $[N1'-C21'-C22'-C23'-C24'-C25'-C26']$; r.m.s.= 0.0375 Å

Fragmento 3: $[Cl-C11-C12-C13-C14-C15-C16]$; r.m.s.=0,0087 Å

Fragmento 4: $[N11-N12-N13']$

Tabela 16: Ângulos entre os fragmentos:

Fragmentos	Ângulos
1 e 2	43,24(5) ^o
2 e 3	66,81(5) ^o
3 e 4	39(2) ^o
2 e 4	27,73(7) ^o

**Figura 26:** Projeção separada do íon ligante $[C_6H_4BrNNNC_6H_4(NO_2)]$ do complexo (3), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade total

Considerando-se a **Figura 26** e a **Tabela 17** observa-se:

Fragmento 1: $[Ag-N11-N12-N13'-Ag'-N11'-N12'-N13]$; r.m.s.= 0,0989 Å

Fragmento 2: $[N1'-C21'-C22'-C23'-C24'-C25'-C26']$; r.m.s.= 0,0359 Å

Fragmento 3: $[Br-C11-C12-C13-C14-C15-C16]$; r.m.s.=0,0115 Å

Fragmento 4: $[N11-N12-N13']$

Tabela 17: Ângulos entre os fragmentos:

Fragmentos	Ângulos
1 e 2	44,85(7) ^o
2 e 3	66,64(6) ^o
3 e 4	40,66(2) ^o
2 e 4	41,66 ^o

4.3. Arranjos Supramoleculares: Ligações de Hidrogênio

As moléculas do complexo (1) associam-se na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [101], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermoleculares, conforme a **Tabela 18** e a **Figura 27**. As moléculas dos complexos (2) e (3) associam-se na forma de arranjo supramoleculares unidimensionais ao longo das direções cristalográficas [100] e [100] respectivamente, em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermoleculares e intramoleculares, conforme a **Tabela 18** onde estão reunidas as ligações de hidrogênio observadas nos complexos (1), (2) e (3).

Tabela 18: Ligações de hidrogênio (Å) observadas nos complexos (1), (2) e (3). Desvio padrão entre parênteses

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> -H... <i>A</i>
Complexo (1)				
C(52)-H(52)...O(22)'	0,93	2,51	3,158(8)	127
C(62)-H(62)...(O11)''	0,93	2,49	3,156(8)	128
Complexo (2)				
C(32)-H(32)...O(11)'	0,93	2,58	3,500(3)	170
C(33)-H(33)...(O12)''	0,93	2,53	3,376(4)	152
Complexo (3)				
C(32)-H(32)...O(11)'	0,93	2,57	3,487(4)	170
C(33)-H(33)...(O12)''	0,93	2,54	3,380(4)	151

(*D* = átomo doador, *A* = átomo aceptor)

Códigos de simetria (') 2-*x*, 1-*y*, -*z* (") 1-*x*, 1-*y*, 1-*z* – para o complexo (1)

Códigos de simetria (') 1-*x*, 1-*y*, 1-*z* (") 1+*x*, 1+*y*, 1+*z* – para o complexo (2)

Códigos de simetria (') -*x*, 2-*y*, -*z* (") -1+*x*, -1+*y*, -1+*z* – para o complexo (3)

O complexo (1), apresentado na **Figura 27** e **Tabela 18**, tem como entidade mínima um complexo binuclear acêntrico com simetria local 1. Os dímeros formados evoluem para um arranjo supramolecular 1-D através de um centro de inversão. Entre os complexos dinucleares acêntricos (dímeros) ocorrem ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C(52)-H(52)⋯O(22) e C(62)-H(62)⋯(O11) centrossimétricas. Observando-se conforme a **Figura 27** um centro de inversão, portanto a cadeia se desloca ao longo da direção cristalográfica [101] envolvendo uma repetição de unidades de complexos dinucleares acêntricos.

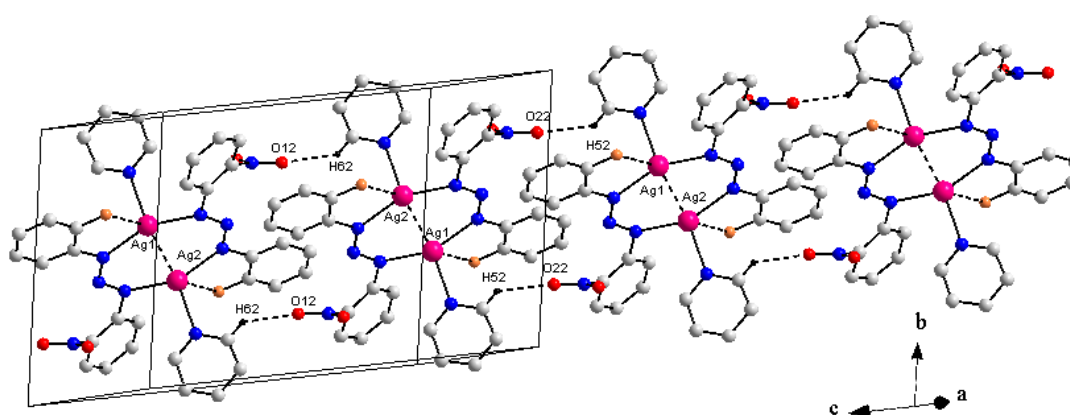


Figura 27: Projeção com detalhe da interação intermolecular do complexo (1) ao longo da direção cristalográfica [101], em função das interações intermoleculares C(52)-H(52)⋯O(22)' e C(62)-H(62)⋯(O11)'', representando o conteúdo parcial da cela unitária.
[Códigos de simetria (') 2-x, 1-y, -z (") 1-x, 1-y, 1-z]

Os complexos (2) e (3) formam ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares, conforme as **Figuras 28** (complexo 2), **30** (complexo 3) e a **Tabela 18**. Formam também ligações de hidrogênio não clássicas intermoleculares, conforme representado nas **Figuras 29** e **31** e a **Tabela 18**, formando arranjos supramoleculares através das ligações de hidrogênio. Os complexos (2) e (3) se diferenciam do complexo (1) por possuem, como entidades mínimas complexos binucleares centrossimétricos com simetria local $P1$. Essas entidades mínimas se relacionam através das direções cristalográficas [100] incluindo ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C(33)-H(33)⋯O(12)' e C(33)-H(33)⋯(O12)'' respectivamente formando dímeros, conforme as **Figuras 29** e **31**. A **Tabela 19** apresenta um comparativo final entre os complexos sintetizados e discutidos neste trabalho.

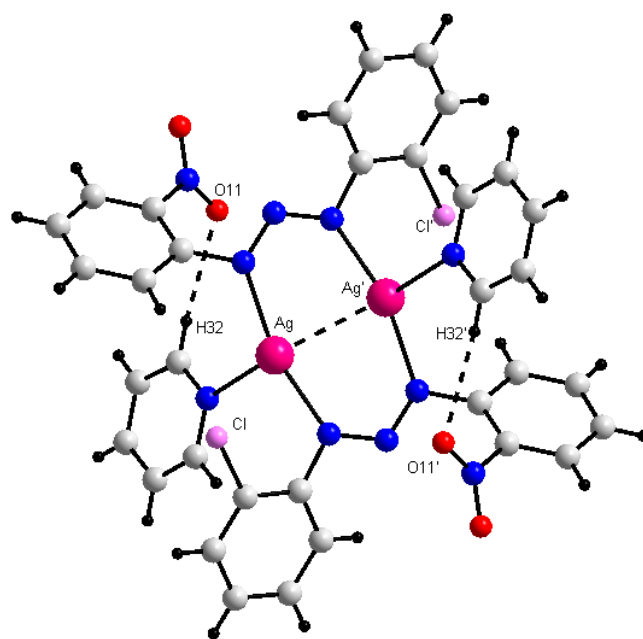


Figura 28: Projeção das ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C(32)-H(32)---(O11)', no complexo (2).
[Código de simetria (')1-x, 1-y, 1-z]

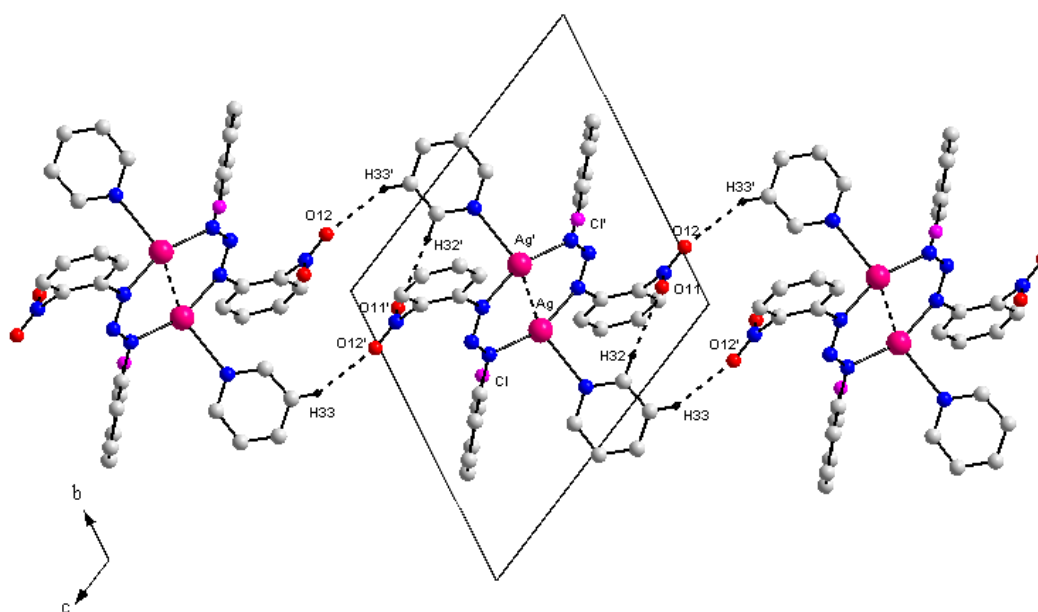


Figura 29: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (2) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C(33)-H(33)•••O(12)', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico a.
[Código de simetria (") 1+x, 1+y, 1+z]

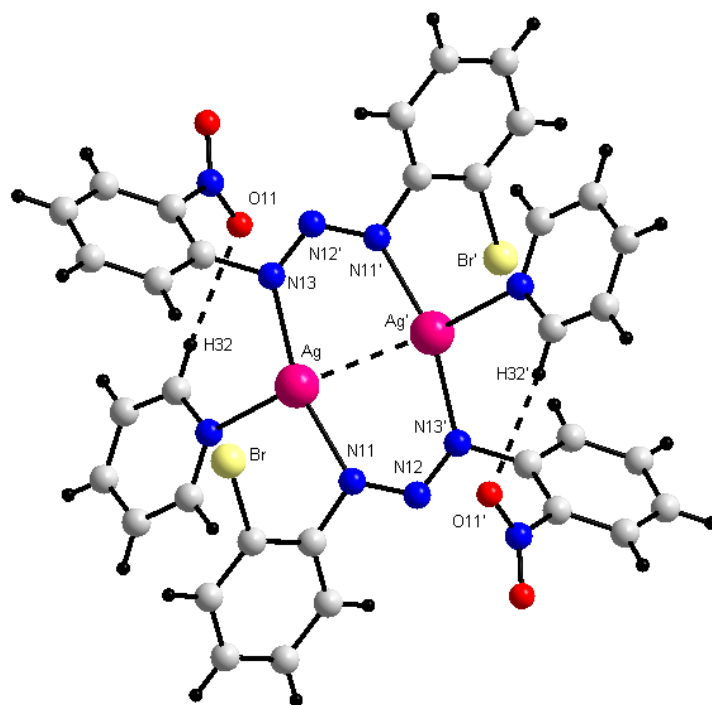


Figura 30: Projeção das ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C(32)-H(32)•••(O11)', no complexo (3).
[Código de simetria (') -x, 2-y, -z]

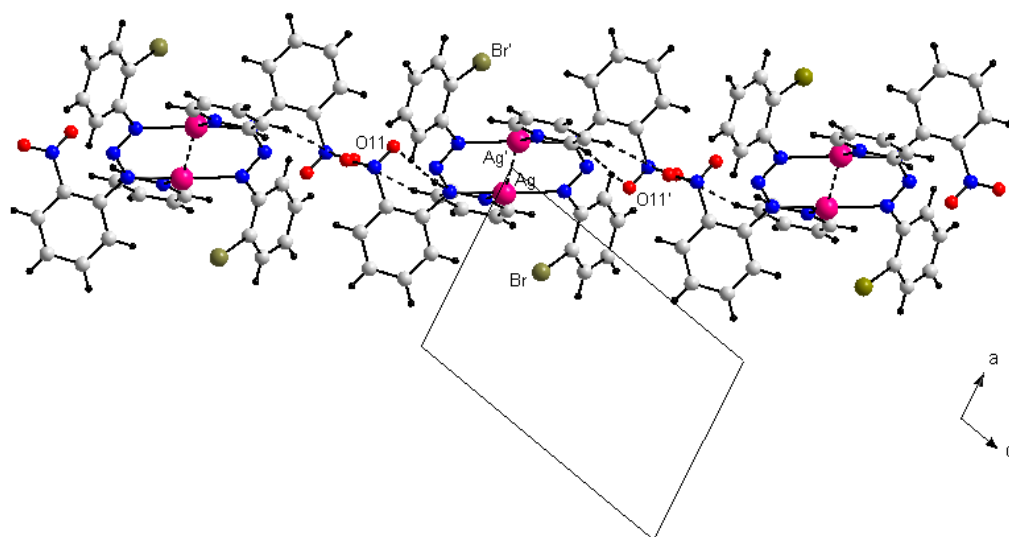


Figura 31: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (3) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C(33)-H(33)•••(O12)'', representando o conteúdo parcial da célula unitária na direção do eixo cristalográfico *b*.
[Códigos de simetria (') -1+x, -1+y, -1+z]

Tabela 19: Comparativo entre os complexos (1), (2) e (3).

Comparativo	Complexo (1)	Complexo (2)	Complexo (3)
Distância Ag...Ag	2,703 Å	2,804 Å	2,809 Å
R.m.s. do anel de oito membros	0,1830	0,1078	0,0990
Ângulo N—Ag—N	153,38°	159,26°	159,64°
Ângulo Ag...Ag...X (X=halogênio)	133,98°	123,48°	122,54°
Distância Ag...X (X=halogênio)	2,739(4) Å	3,143(1) Å	3,181(2) Å

Conforme a **Tabela 16**, podemos observar que no complexo (1) a distância Ag...Ag e Ag...X são menores quando comparadas aos complexos (2) e (3). O ângulo N—Ag—N, também é menor no complexo (1) quando comparado aos complexos (2) e (3). O r.m.s. do anel de oito membros e o ângulo Ag...Ag...X são maiores no complexo (1) em relação aos complexos (2) e (3). Isto pode ocorrer devido a força da eletronegatividade do halogênio X (X= -F, -Cl e -Br), ou seja, quanto mais eletronegativo o halogênio do complexo, menor as distâncias Ag...Ag, Ag...X e o ângulo N—Ag—N observados. No caso, o complexo (1) apresenta menores valores em função desse halogênio ser o flúor. O complexo (1) apresenta o r.m.s. e o ângulo Ag...Ag...X maiores em comparação aos outros dois complexos, isso também pode ocorrer devido a maior força de eletronegatividade.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

As considerações finais, abaixo relacionadas, estão em acordo com os objetivos traçados e com os resultados alcançados.

Todos os complexos (1), (2) e (3) descritos neste trabalho são inéditos, tendo suas sínteses e estruturas descritas pela primeira vez neste trabalho.

Realizou-se a caracterização estrutural e molecular por difração de raios-x de três novos complexos de Ag(I) sendo eles os complexos (1), (2) e (3) com $R_1 = 0,0271$; 0,0192 e 0,038 respectivamente.

Os triazenos confirmam a versatilidade na formação de complexos binucleares de Ag(I) nos complexos (1), (2) e (3) com a formação de arranjos supramoleculares 1-D envolvendo unidades dímeras.

Nos complexos de Ag(I) caracterizados pode-se observar a formação de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares e intramoleculares, com formação de arranjos supramoleculares 1-D em todos os complexos de Ag(I) sintetizados neste trabalho.

Os complexos de Ag sintetizados são todos binucleares e pode-se observar que o desvio da planaridade total (r.m.s) do anel de oito membros é maior quanto maior a força da eletronegatividade do substituinte halogenado, no caso o flúor.

As distâncias Ag...Ag encontradas nos complexos (1), (2) e (3) foram 2,703; 2,804 e 2,809 Å respectivamente, sendo semelhantes as encontradas na literatura. Sendo menor no complexo (1) devido a força de eletronegatividade do halogênio (-F).

Foi possível caracterizar por análise de infravermelho os pré-ligantes (A), (B) e (C) sintetizados neste trabalho.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*, 1ª edição, Edgard Blücher **1999**.
- ² GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd edição. Butterworth Heinemann, **1998**.
- ³ HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry*, 1nd edição. Prentice Hall, **2001**.
- ⁴ GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9: 594, **1859**.
- ⁵ MOORE, D.S.; ROBINSONS, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30: 1-68, **1986**.
- ⁶ HÖRNER, M.; PEDROSO, A.G.; BORDINHAO, J.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622: 1177-1181, **1996**.
- ⁷ COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edição. John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- ⁸ BRAUER, D. J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 44: 525, **1988**.
- ⁹ HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B.; *Inorg. Chim. Acta* 359: 4631-4634, **2004**.
- ¹⁰ RODRIGUEZ, J.G.; PARRA-HAKE, M.; AGRIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P.J.; *Polyhedron*.; 18: 3051-3055, **1999**.
- ¹¹ LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de Santa Maria, **2000**.
- ¹² NISHIWAKI, K.; OKAMOTO, A.; MATSUO, K.; KAWAGUCHI, Y.; HAYASE, Y.; OHBA, K.; *Biorg. Med. Chem*, 15, 2856-2859, **2007**.
- ¹³ GUZEI, I.A.; LIABLE-SANDS, L.M.; RHEINGOLD, A.L.; WINTER, C.H.; *Polyhedron*.; 23, 16: 4017-4022, **1997**.
- ¹⁴ HANOT, V.P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg, Chim. Acta* 256: 327, **1997**.
- ¹⁵ XIA, B.; ZANG, H.; CHE, C.; LEUNG, K.; PHILLIPS, D.L.; ZHU, N.; ZHOU, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* 125: 10362-10374, **2003**.
- ¹⁶ RAY, L.; SHAIKH, M.M.; GHOSH, P.; *Inorg. Chem.*; 47: 230-240, **2008**.
- ¹⁷ ZANG, H.; ZHANG, Y.; WANG, C.; CAI, L.; XIE, Y.; XUE, G.; *Inorg. Chem. Commun.*; 9: 555-558, **2006**.

-
- ¹⁸ DENNEHY, M.; FERRULO, R.M.; QUINZANI, O.V.; MANDOLESI, S.D.; CASTELLANI, N.; JENNINGS, M.; *Polyhedron.*; 11: 2243-2250, **2008**.
- ¹⁹ RIOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G. PARRA-HAKE, M.; WALSH, P. J.; *Polyhedron.*; 22, 4: 563-568, **2003**.
- ²⁰ ABUSKHUNA, S.; BRIODY, J.; MCCANN, M.; DEVEREUX, M.; KAVANAGH, K.; FONTECHA, J.B.; MCKEE, V.; *Polyhedron.*; 23: 1249-1255, **2004**.
- ²¹ WELLS, A. F.; *Structural Inorganic chemistry.*; 5th edição, Oxford Science, **1984**.
- ²² POYEHGRADR, M.; ROFOUEI, M.K.; MORSALI, A.; SHAMSIPUR, M.; *Inorg. Chim. Acta.*; 360: 1792-1798, **2007**.
- ²³ Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**.
- ²⁴ HOCKING, R. K.; HAMBLEY, T. W. *Inorg. Chem.*; 42: 2833-2835, **2003**.
- ²⁵ SURESH, C. H.; KOGA, N. *J. Phys. Chem. A.*, 105, 24: 5940-5944, **2001**.
- ²⁶ WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. "Handbook Chemistry and Physics", Ed. 64°, CRC Press, Florida, **1983**.
- ²⁷ BATSANOV, S. S. *Inorg. Mater.*, 37, 9: 871-885, **2001**.
- ²⁸ DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond*. Ed. Oxford University Press 2001 p.6.
- ²⁹ UNITED STATES PATENT. Agripat. Basilea. Suisa *Procedimento para Preparar Agentes para Combater Insetos, Aracnidos Y Sus Estádios de Desarrollo*. IL33777. February 28. **1973**.
- ³⁰ UNITED STATES PATENTS, Ronald B. Ames. Miesel. Uniroyal, Inc.; a Corporation of New Jersey. *Method Controlling Weeds*. No. Drawing Filled. Ser. No. 591,442, Int. CL. A01n9/20, 7/00. Nov. 2. **1966**.
- ³¹ UNITED STATES PATENTS. John L. Eli Lilly and company, Indianápolis, Ind. *3,3-Dialkil-1-(Substituted-phenil)Triazene-1-Óxides*. Published under the Second Trial Voluntary Protest Program. Doc. No. B 503,579. February 10. **1976**.
- ³² KONDRASHEV, Y. A.; *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) J. Struct. Chem.*, 15: 517, **1974**.
- ³³ BRAUER, D. J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.* 595, **1988**.
- ³⁴ ANULEWICZ, R.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 345, **1997**.

-
- ³⁵ RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron.*, 18: 3051, **1999**.
- ³⁶ O'BRIEN, J. G.; GROUSNICK, K. E.; BAUGHMAN, R.G.; *Acta Crystallogr. Sect. E: Cryst. Struct. Commun.*, E57: 919, **2001**.
- ³⁷ ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *J. Struct. Chem.*, 20: 250, **2000**.
- ³⁸ HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 59: 426, **2003**.
- ³⁹ HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 58: 193-194, **2002**.
- ⁴⁰ HÖRNER, M.; BRANCHER, A.L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MOSSMER, C.M.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 60: 303, **2004**.
- ⁴¹ NARADAKI, N.; CAKMAK, S.; ODABASUGLU, M.; BUYUKGUNGOR, O.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 61: 303, **2005**.
- ⁴² GIGLIO, V. *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
- ⁴³ BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 41b: 4-9, **1986**.
- ⁴⁴ BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 43b: 525-528, **1988**.
- ⁴⁵ HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*; 43b: 818-824, **1988**.
- ⁴⁶ HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 44b: 778-785, **1989**.
- ⁴⁷ HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 583: 31-40, **1990**.
- ⁴⁸ HÖRNER, M.; PEDROSO, A. G.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 45b: 689-694, **1990**.
- ⁴⁹ HÖRNER, M.; PEDROSO, A. G.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 51:686, **1996**.
- ⁵⁰ CARRATU, V. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2004**.
- ⁵¹ DA SILVA, C. F. B.; SCHWARZ, S.; MESTRES, M. G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630: 2231, **2004**.

⁵² VILLIS, P. C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2007**.

⁵³ BRUKER (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

⁵⁴ SHELDRICK, G. M., *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

⁵⁵ BURLA, M. C. R.; CALIANDRO, M.; CAMALLI, B.; CARROZZINI, G. L.; CASCARANO, L.; DE CARO, C.; GIACOVAZZO, G.; POLIDORI, R.; SPAGNA, SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**: 381, **2005**.

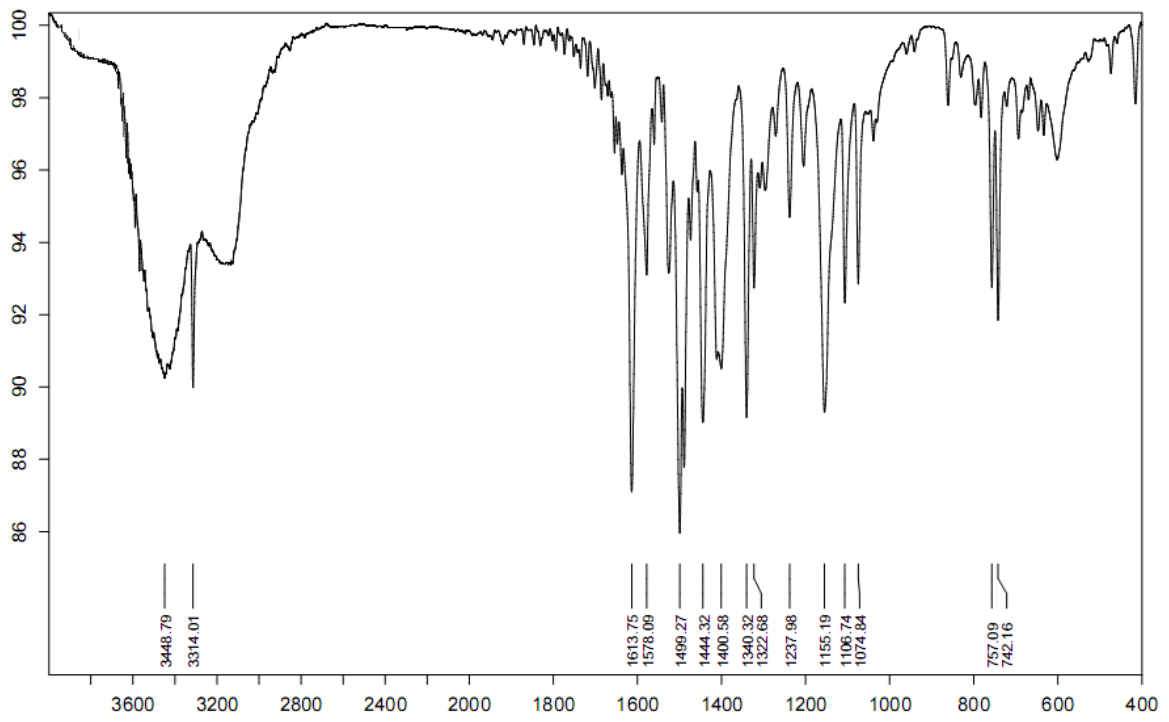
⁵⁶ SHELDRICK, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁵⁷ FARRUGIA, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04.

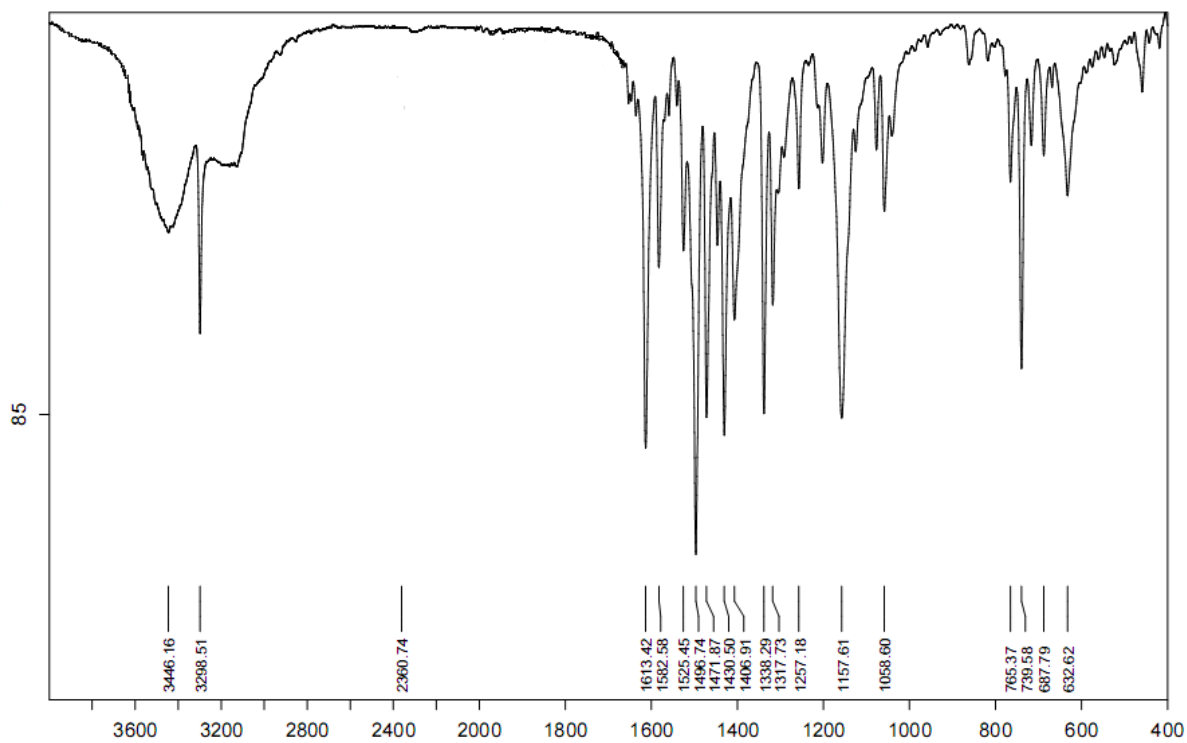
⁵⁸ BRANDENBURG, K. *DIAMOND*. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

⁵⁹ HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll. 2: 163, **1943**.

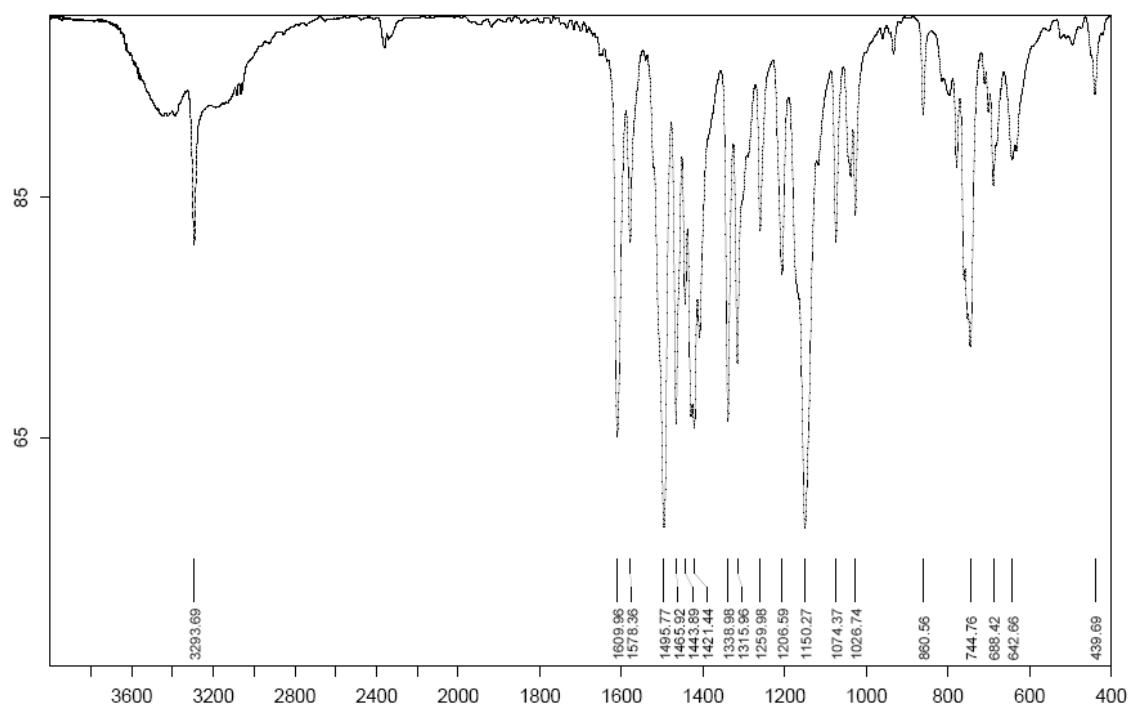
Anexo 1



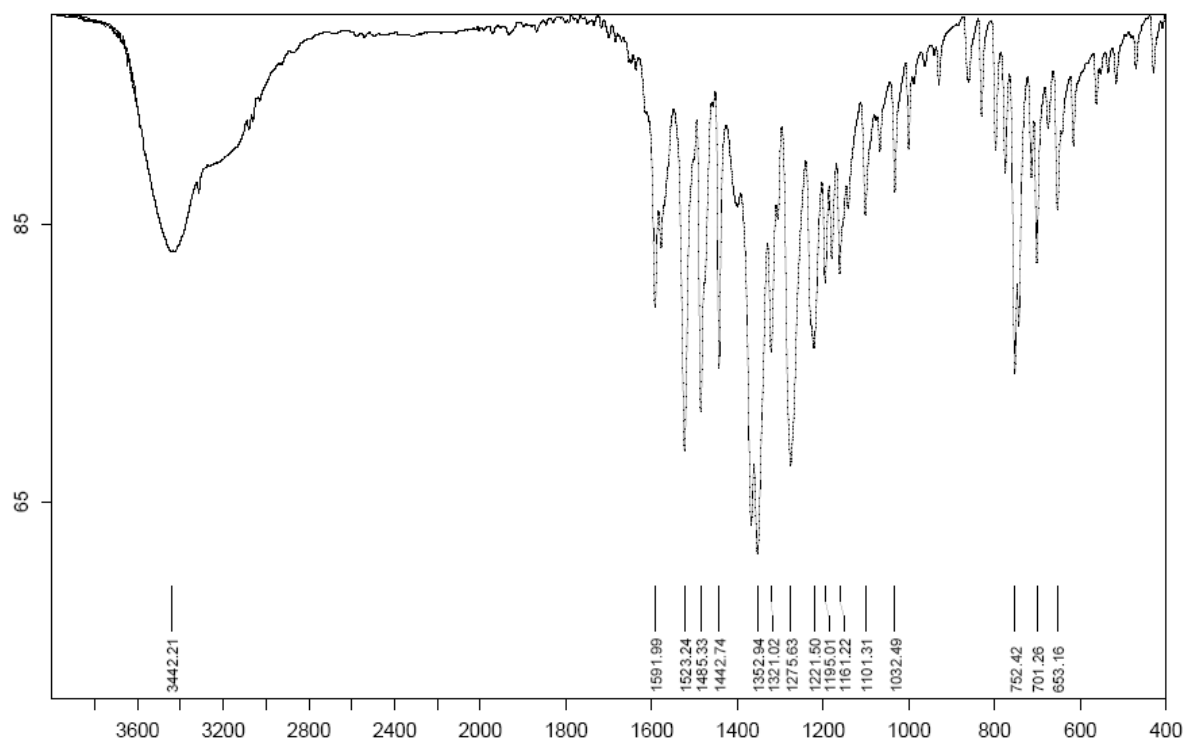
Anexo 2



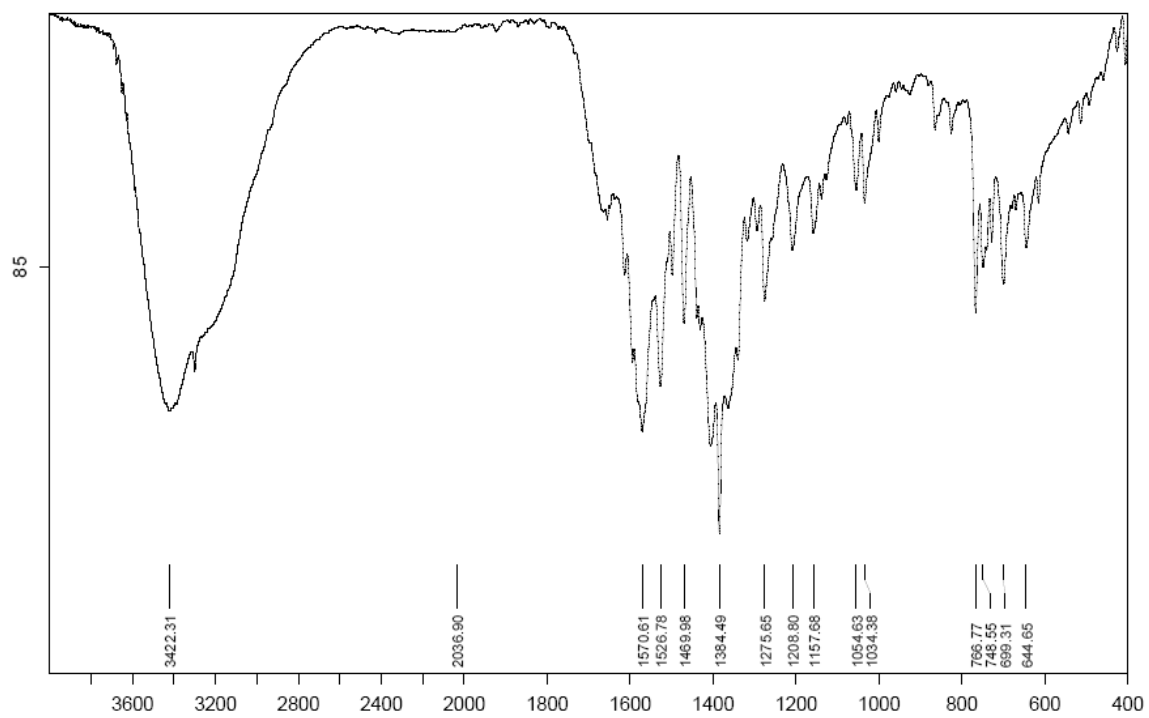
Anexo 3



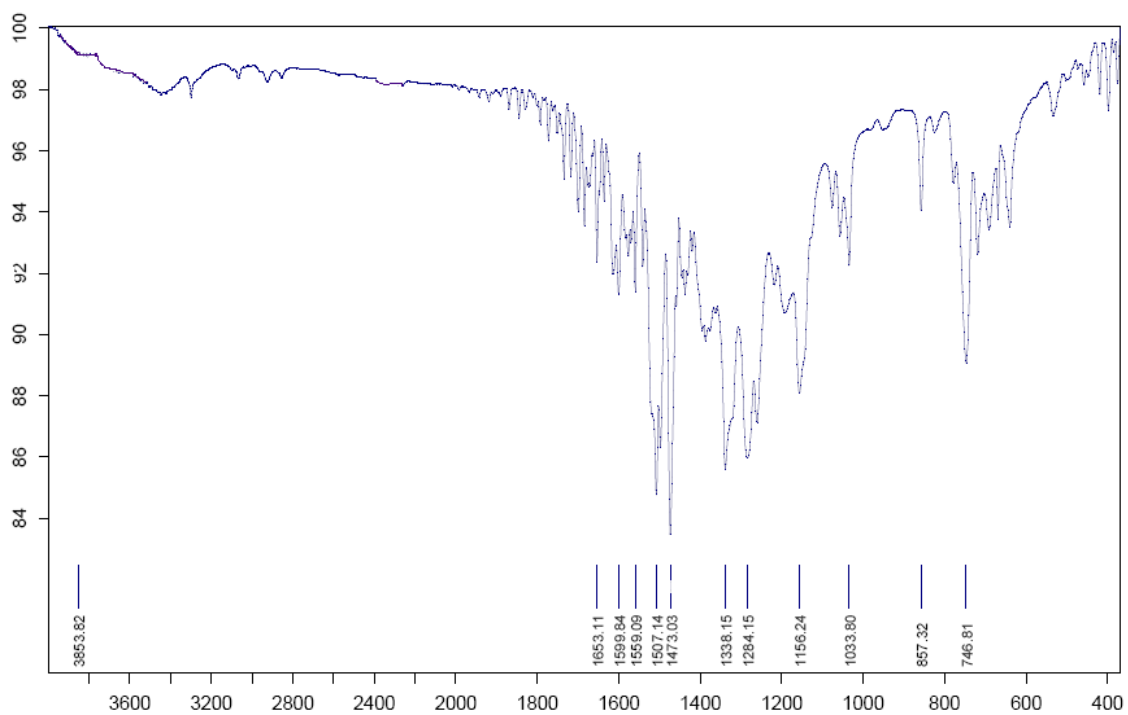
Anexo 4



Anexo 5



Anexo 6





Anexo 7

Synthesis and Crystal Structure of *trans*-Bis[1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazenido- κ N]bis(pyridine- κ N)copper(II) Dimethylformamide Water, [Cu(H₂NC(O)C₆H₄NNNC₆H₄C(O)NH₂)₂(C₅H₅N)₂·C₃H₇NO·H₂O

Manfredo Hörner,[†] Aline Locatelli, Juliana Funk, Mariana Boneberger Behm, Paulo Cesar Mendes Villis, and Herton Fenner

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Cx. Postal 5031, 97105-970 Santa Maria, RS, Brazil

In the title complex *trans*-[Cu(H₂NC(O)C₆H₄NNNC₆H₄C(O)NH₂)₂·(C₅H₅N)₂·C₃H₇NO·H₂O, the copper atom lies on an inversion centre in the space group $P\bar{1}$. The coordination geometry about the copper atom is square-planar, established by two deprotonated 1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazenido ions, [H₂NC(O)C₆H₄N=N-N-C₆H₄C(O)NH₂]⁻ (two-electron donors) and two pyridine molecules. The largest interplanar angle of [7.9(6)°] between the plane defined by an H₂NC(O) amido substituent and the attached phenyl ring indicates that the whole molecule deviates slightly from planarity (r.m.s. deviation = 0.082 Å). The crystal structure reveals a bi-dimensional assembling of centrosymmetric complex molecules linked through intermolecular N-H···O classical and non-classical C-H···O hydrogen bonds. The Cu-N(triazenido) and Cu-N(pyridine) distances are 2.002(2) and 2.026(2) Å, respectively.

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hoerner@smail.ufsm.br

Nowadays diverse strategies have been employed to improve the supramolecular chemistry and crystal growth in order to achieve specific chemical and physical properties of coordination and organometallic compounds. From this point of view, hydrogen-bonding plays an important role as a non-covalent secondary interaction to achieve supramolecular arrangements *via* the self-assembly of metal complexes including functionalized ligands. In this context and for example, compounds that contain both carboxylic and primary amide functional groups are able to perform different types of hydrogen-bonded chains.¹

Over the last decades, 1,3-disubstituted triazenes, $RN=N-N(H)R$ (R = aryl or alkyl group) have attracted attention in connection with several branches of research. For example, triazenes are related to investigations involving biological activity, and as building blocks of polymers in connection with photochemical stability. The diazoamino moiety of symmetric or asymmetric 1,3-disubstituted triazenes, $N=N-N(H)$, together with the strategic position of polarizable fragments of the terminal aryl substituents, provides a great versatility to produce supramolecular arrays in the solid state *via* intermolecular hydrogen bonds. As part of a study of molecular associations through hydrogen bonding in the solid state of symmetric disubstituted 1,3-diaryltriazenes, we report the crystal structure of the title complex, (I), (Fig. 1) based on a single-crystal X-ray structural analysis.

The synthesis of the title complex included reagents and solvents of reagent grade, which were used without further purification. 1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazene and $[CuCl(PPh_3)_3]$ were prepared according to reported methods. 1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazene (50.0 mg, 0.176 mmol) was dissolved in a mixture of methanol (15 mL) and DMSO (3 mL), and treated with five drops of a concentrate KOH/MeOH solution, resulting in an orange-red mixture. A solution of powdered $[CuCl(PPh_3)_3]$ (155.5 mg, 0.2 mmol) in 10 mL of methanol was added under continuous stirring while the colour of the reaction mixture changed to yellow. 2.0 mL of Pyridine was added while stirring was continued for 2 h. Yellow block-shaped crystals of $[Cu(H_2NC(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)NH_2)_2 \cdot (C_5H_5N)_2 \cdot C_3H_7NO \cdot H_2O]$ (I) suitable for X-ray

diffraction were obtained by slow evaporation of the solvent mixture at room temperature.

Yield, 60% (0,66 g, 2.20 mmol), based on 1,3-bis(4-amidophenyl)triazene; m.p., 146 – 148 °C.

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal and experimental data are listed in Table 1. The structure was solved by direct methods using *SIR2004*.² The non-hydrogen atoms were refined anisotropically by the full-matrix least-square method using *SHELXL97*.³ The positional parameters of the H atoms bonded to C and N atoms were obtained geometrically, with the C–H distances fixed (0.96 \AA for Csp^3 and 0.93 \AA for Csp^2), N–H distances fixed (0.86 \AA for Nsp^2), and refined as riding on their respective C and N atoms, with $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(Csp^3)$ and $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(Csp^2)$, and with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(Nsp^2)$, respectively. The positional parameters of atoms H1 and H3 were obtained from a difference map and remained fixed together with the isotropic displacement parameter during refinement cycles. The final atomic coordinates of the non-hydrogen atoms are listed in Table 2. Selected bond distances and angles are given in Table 3. The molecular structure is shown in Fig. 2.

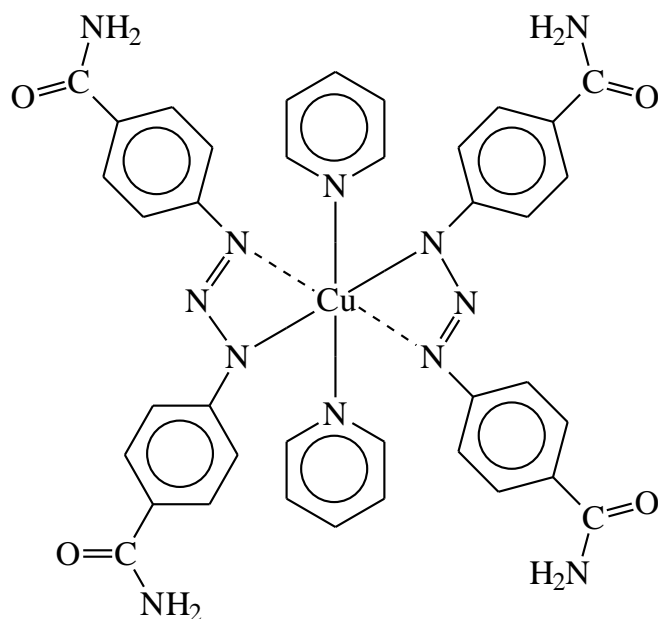


Fig. 1 Structural chemical diagram of (I).

In the molecule of (I), with site symmetry $\bar{1}$, the square-planar-coordinated Cu^{2+} ion is located on an inversion centre, with two 1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazenido monodentate

In the molecule of (I), with site symmetry $\bar{1}$, the square-planar-coordinated Cu^{2+} ion is located on an inversion centre, with two 1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazenido monodentate ligands (two-electron donors), $[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]^-$, and two pyridine molecules coordinated *trans* to each other (Fig. 2).

Deviation observed from normal N–N and $\text{C}_{\text{aryl}}\text{--N}$ bond length indicate a delocalization of the π electrons on the triazene group towards to the terminal 4-carboxyphenyl substituent of the N=N–N(H) moiety. The N12=N13 bond [1.295(3)Å] is longer than the typical value for a double bond (1.236 Å), whereas the N11–N12 bond [1.318(3)Å] is shorter than the typical value for a single bond (1.404 Å).⁴ In addition, the C11–N11 [1.383(3)Å] bond is shorter than the characteristic N– C_{aryl} single bonds (secondary amines, R_2NH , $\text{R} = \text{Csp}^2$; 1.452 Å).⁵ These values are in good agreement with those observed in a similar compound, *trans*-*Bis*[1,3-*bis*(4-amidophenyl)triazenido- κN]*bis*(pyridine- κN)copper(II) · 2 Pyridine, hereafter (II) [N=N = 1.299(2)Å, N–N = 1.319(2)Å, C–N = 1.328(4)Å].⁶ As a consequence, the interplanar angles between the phenyl ring C11/C16 and the N11–N12=N13 group [4.7(3)°], and the phenyl ring C11/C16 and the N1–C1(=O1) group of the acetylamidophenyl substituent [7.9(6)°], demonstrate that this part of the molecule is almost planar (r.m.s. = 0.0578 Å). On the other hand, the interplanar angles between the phenyl ring C21/C26 and the N11–N12=N13 group [2.7(3)°], and the phenyl ring C21/C26 and the N2–C2(=O2) group [6.0(4)°] indicates that the delocalization of the π electrons on the triazene group towards to the terminal 4-acetylamidophenyl substituent is favoured, and contributes to the planarity of the whole molecule (r.m.s. deviation = 0.0820 Å). The bond angle of the N=N–N triad [N11–N12–N13 = 110.90(19)°] is close to that angle found in (II) [109.44(14)°].⁶

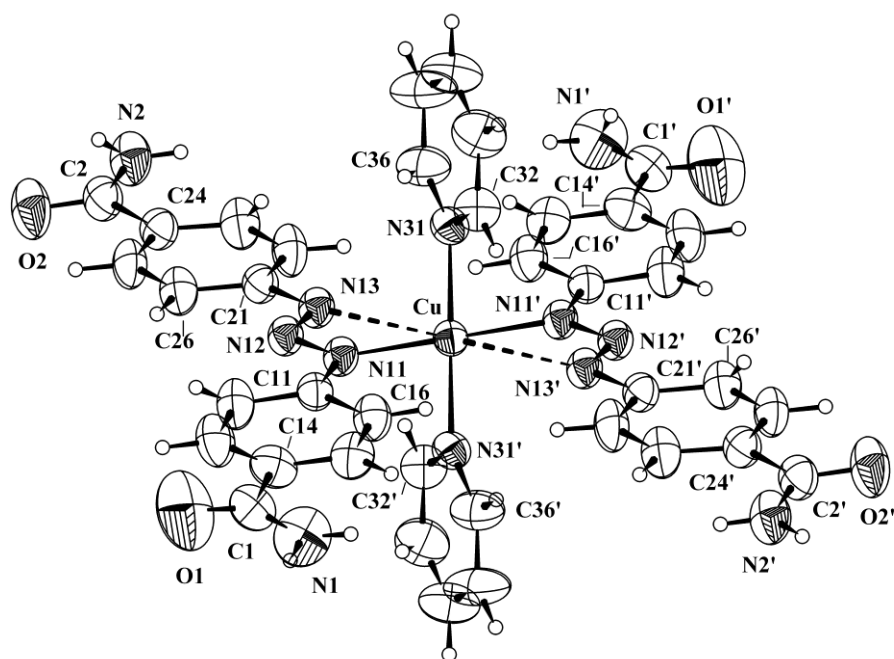


Fig. 2 Molecular structure of the Cu(II) complex with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms have arbitrary radii. Dimethylformamide and water as solvent molecules have been omitted for clarity.

Symmetry code ('): $1-x, -y, 1-z$.

In the crystal structure, centrosymmetric molecules of complex (I) related by an inversion center are associated to a chain along the $[2 -1 -1]$ direction *via* intermolecular centrosymmetric classic hydrogen bonding $N2-H2A \cdots O2^{2'}$, symmetry code ($^{2'}$): $3-x, -1-y, -z$ (Table 4).⁷ In addition, each centrosymmetric molecule of complex (I) on this one-dimensional assemblage gives rise to a chain along the $[1 1 0]$ direction *via* intermolecular centrosymmetric non-classical hydrogen bonding $C13-H13 \cdots O1^{3'}$, symmetry code ($^{3'}$): $2-x, 1-y, 1-z$ (Table 4), generating an infinite two-dimensional array of molecules. The solvent water molecules are connected terminally *via* $Ow-H2 \cdots O2^{1'}$ hydrogen bonding [symmetry code ($^{1'}$): $-1+x, 1+y, z$ (Table 4)] to carbonyl groups related by an inversion center of the complex molecules connected in the $[2 -1 -1]$ direction, while the solvent dimethylformamide molecules intercalates the terminal amido substituents *via* $N2-H2B \cdots O3^{1''}$ [symmetry code ($^{1''}$): $x,$

$-1+y, z$ (Table 4)] and $C3-H3A\cdots N1^{2''}$ [symmetry code ($2''$): $-1+x, -y, 1-z$ (Table 4)], respectively.

The pyridine ring $N31-C36$ (r.m.s. deviation 0.0034 \AA) is planar within the experimental accuracy, and makes an dihedral angle of $88.7(1)^\circ$ with the $N11-Cu-N11'$ moiety [ymmetry code ($'$): $1-x, -y, 1-z$].

Table 1 Crystal and experimental data

Formula: $C_{44}H_{52}CuN_{14}O_8$
Formula weight: 968.54
Crystal system: triclinic
Space group: $P(-1)$ $Z = 2$
 $a = 9.065(5) \text{ \AA}$
 $b = 11.576(5) \text{ \AA}$
 $c = 12.170(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 83.212(5)^\circ$
 $\beta = 73.348(5)^\circ$
 $\gamma = 77.355(5)^\circ$
 $V = 1191.7(10) \text{ \AA}^3$
 $D_x = 1.350 \text{ g/cm}^3$
Absorption coefficient = 0.525 mm^{-1}
 $F(0\ 0\ 0) = 507$
Crystal dimensions (mm) = $0.44 \times 0.17 \times 0.07$
 $R = 0.0423$
 $R_w = 0.1193$
 θ range for data collection: 2.70 to 24.17°
Completeness to $\theta = 24.17^\circ$ 99.5 %
Goodness-of-fit = 1.060
 $(\Delta\rho)_{\max} = 0.490 \text{ e.\AA}^{-3}$
 $(\Delta\rho)_{\min} = -0.444 \text{ e.\AA}^{-3}$
No. of reflections used = 3791
No. of parameters = 306
Data collection: *COSMO/APEX2*; Bruker, 2004⁸
Cell refinement and data reduction: *SAINT*; Bruker, 2004⁸
Absorption correction: multi-scan (*SADABS*; Bruker, 2004)⁸
Molecular graphics: *DIAMOND*⁹

CCDC 687022 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Table 2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) for non-hydrogen atoms. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7018(4)	5232(2)	5917(3)	55(1)
C(2)	13161(3)	-3954(3)	1131(2)	55(1)
C(3)	7000(6)	2736(8)	1654(5)	172(3)
C(4)	9570(9)	1630(5)	725(6)	151(2)
C(5)	9304(6)	3588(5)	1138(4)	105(1)
C(11)	6947(3)	1918(2)	4841(2)	41(1)
C(12)	8331(3)	2382(3)	4512(3)	59(1)
C(13)	8339(4)	3465(3)	4847(3)	64(1)
C(14)	6999(4)	4101(2)	5529(3)	56(1)
C(15)	5615(3)	3671(2)	5873(3)	57(1)
C(16)	5594(3)	2600(2)	5517(2)	52(1)
C(21)	9266(3)	-1579(2)	3161(2)	44(1)
C(22)	9090(3)	-2675(3)	2924(3)	59(1)
C(23)	10324(3)	-3452(3)	2284(3)	60(1)
C(24)	11798(3)	-3157(2)	1856(2)	48(1)
C(25)	11987(3)	-2083(3)	2118(3)	57(1)
C(26)	10759(3)	-1293(3)	2752(3)	55(1)
C(32)	3430(3)	1579(3)	3428(3)	57(1)
C(33)	3006(4)	1997(3)	2434(3)	73(1)
C(34)	3650(5)	1370(4)	1482(3)	85(1)
C(35)	4706(5)	320(4)	1548(3)	92(1)
C(36)	5083(4)	-50(3)	2566(3)	65(1)
N(1)	5911(4)	5715(2)	6593(3)	89(1)
N(2)	12943(3)	-4936(2)	797(2)	65(1)
N(3)	8630(4)	2722(4)	1183(3)	95(1)
N(11)	6828(2)	825(2)	4558(2)	41(1)

Table 2: continuation.

N(12)	8137(2)	179(2)	3965(2)	43(1)
N(13)	7912(2)	-847(2)	3802(2)	44(1)
N(31)	4459(2)	575(2)	3499(2)	44(1)
O(1)	8152(4)	5668(3)	5537(4)	123(1)
O(2)	14469(2)	-3673(2)	826(2)	81(1)
O(3)	10708(3)	3629(3)	716(3)	114(1)
OW	3279(4)	2679(4)	-1316(3)	131(1)
Cu	5000	0	5000	37(1)

Table 3 Selected bond lengths (Å) and angles (°)

C1–O1	1.193(4)
C1–C14	1.479(2)
C2–O2	1.240(3)
N11–C11	1.383(3)
N11–N12	1.318(3)
N12–N13	1.295(3)
N13–C21	1.409(3)
N11–C11	1.383(3)
O1–C1–O2	120.9(3)
O2–C2–N2	121.0(2)
N12–N11–C11	116.04(19)
N11–N12–N13	110.90(19)
N12–N13–C21	113.7(2)

Table 4 Hydrogen-bonding geometric parameters (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
Ow-H2 \cdots O2 ^{1'}	1.07	1.73	2.781(5)	168
N2-H2A \cdots O2 ^{2'}	0.86	2.05	2.905(4)	173
N2-H2B \cdots O3 ^{3'}	0.86	2.19	2.916(4)	142
C3-H3A \cdots N1 ^{4'}	0.96	2.48	3.216(8)	133
C13-H13 \cdots O1 ^{5'}	0.93	2.52	3.432(5)	165

(D = donor atom, A = acceptor atom)

Symmetry codes: (1') $-1+x, 1+y, z$; (2') $3-x, -1-y, -z$; (3') $x, -1+y, z$; (4') $1-x, 1-y, 1-z$; (5') $2-x, 1-1+y, 1-z$.

Acknowledgements

This work received partial support from CNPq (proc. 477569/2006-4), and FAPERGS/PRONEX (Proc. 98/0451.6). M.H. thanks CNPq (proc. 309008/2006-9), J.F. and P.C.M.V. thanks CAPES, and M.B.B thanks CNPq for grants. The diffractometer was supported by the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP, CT–Infra 03/2001).

References

1. J. C. McDonald, P. C. Dorrestein, and M. M. Pilley, *Cryst. Growth & Design*, **2001**, 1(1), 29, and references therein.
2. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, and R. Spagna, *SIR2004, J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 381.
3. G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, **1997**, University of Göttingen, Germany.
4. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 2, S1; E. Teatum, K. Gschneidner, and J. Waber, Report LA-2345. Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, USA, **1960**.
5. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, and R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
6. L. Bresolin, *PhD Thesis*, **2002**, Federal University of Santa Maria, Brazil.
7. A. L. Spek. *PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2005.
8. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, © 2005, *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A), *SADABS* (Version 2.10).
9. K. Brandenburg. *DIAMOND*. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.