



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

**AVALIAÇÃO DA SUPRAMOLECULARIDADE DE
COMPLEXOS TRIAZENIDOS MONONUCLEARES E
BINUCLEARES DE Ag(I)**

Dissertação de Mestrado

Juliana de Oliveira Fank

Santa Maria, RS, Brasil

2009

AVALIAÇÃO DA SUPRAMOLECULARIDADE DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS MONONUCLEARES E BINUCLEARES DE Ag(I)

por

Juliana de Oliveira Fank

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

2009

**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

**AVALIAÇÃO DA SUPRAMOLECULARIDADE DE
COMPLEXOS TRIAZENIDOS MONONUCLEARES E
BINUCLEARES DE Ag(I)**

elaborada por

Juliana de Oliveira Fank

como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Manfredo Hörner - UFSM

Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti - UFSM

Prof. Dr. Leandro Bresolin - FURG

Santa Maria, 01 de julho de 2009.

*Aos meus pais Nair e Luiz (In Memoriam) e minhas irmãs Aline e Bárbara
obrigada pelo incentivo e apoio, esta conquista também é de vocês. Ao meu
marido Elvis por acreditar no meu sonho e torná-lo possível. Você é muito
especial para mim. Te amo.*

Muito obrigada a todos vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof. Manfredo Hörner, muito obrigada pela oportunidade concedida, confiança, dedicação e orientação durante o mestrado.

Ao Prof. Herton e a Prof. Fátima pela participação no exame de qualificação e pela amizade.

Aos colegas Mariana, Vinícius e Estela pela amizade e contribuição para a realização deste trabalho.

Aos demais colegas de laboratório: Fernanda, Aline, Renato, Gustavo, Leandro, Felipe, Tanize e Guilherme.

Ao Prof. Leandro Bresolin e ao Prof. Marcos Antonio Villetti pela participação na banca da defesa.

A amiga Juliane pela amizade e convívio diário durante o mestrado.

Em especial a minha amiga Dani pela amizade, incentivo, convívio e ajuda em vários momentos durante o mestrado.

As amigas Fátima e Rosangela pela amizade e carinho.

A CAPES.

RESUMO

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

Avaliação da Supramolecularidade de complexos triazenidos mononucleares e binucleares de Ag(I)

AUTORA: Juliana de Oliveira Fank
ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Este trabalho apresenta a síntese e a investigação da estrutura cristalina e molecular de cinco novos complexos mononucleares e binucleares de Ag(I) com ligantes triazenídicos monocatenados. Os complexos mononucleares foram sintetizados a partir dos complexos binucleares. Com a adição estequiométrica do ligante trifenilfosfina ocorre a cisão do complexo binuclear, eliminando o ligante triazenido da função ponte entre os dois átomos de prata, formando-se o complexo mononuclear de prata quelatizado pelo ligante triazenido. Foram avaliados quanto à ocorrência de interações intermoleculares através de ligações secundárias não-covalentes e ligações não-clássicas de hidrogênio. A investigação baseou-se na difração de raios-X em monocristal para analisar estruturalmente a formação de arranjos supramoleculares formados pelos complexos no estado sólido, resultando em arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais e até tridimensionais. Os complexos **5** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$, **6** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$, **7** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, **8** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ e **9** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ apresentam ligações secundárias não-covalentes Ag- η^2 -areno π resultante da interação η^2 -areno com caráter π de um anel fenila substituído na posição *ortho* e um átomo Ag. Além destas ligações não-covalentes os complexos **5**, **7**, **8** e **9** formam arranjos supramoleculares através de ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O.

Palavras-chave: Complexos triazenidos, difração de raios-X, arranjo supramolecular.

ABSTRACT

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

Evaluation of supramolecularity of triazenide complexes mononuclear and binuclear of Ag(I)

AUTHOR: Juliana de Oliveira Fank
ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

This work presents the synthesis and the investigation of the crystalline and molecular structure of five new mononuclear or binuclear complexes of Ag(I) with monocatenated triazenido ligands. The mononuclear complexes were synthesized from the binuclear complexes. With the addition stoichiometric of the ligand triphenylphosphine occurs the split of the binuclear complex, removing the ligand triazenido of the function bridge between the two atoms of silver, forming the complex mononuclear the silver chelate by ligand triazenide. Were evaluated in relation the occurrence of intermolecular interactions though secondary non-covalent bonding and non-classic hydrogen bonds. The research was based on X-ray diffraction to analyse structurally the formation of supramolecular arrangements performed by complexes in the solid state, that could show in supramolecular arrangements unidimensional, bidimensional and tridimensional. The complexes **5** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$, **6** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$, **7** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, **8** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CINNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ and **9** $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ present non-covalent secondary bonding Ag- π -arene resultant from the interaction π -arene with character of a phenyl ring substituted into *ortho* position and an Ag atom. Besides these non-covalent bonding the complexes **5**, **7**, **8** and **9** form supramolecular arrangements through the non-classic hydrogen bonding C-H \cdots O.

Keywords: Triazenide complex, X-ray diffraction, supramolecular arrangement.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABELAS.....	12
ÍNDICE DE ANEXOS.....	13
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	14
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	15
CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos.....	16
CAPÍTULO 2: Revisão da Literatura.....	19
2.1 Triazenos.....	20
2.2 Aplicações dos compostos triazenos.....	21
2.3 Téctons.....	22
2.4 Ligações de hidrogênio.....	24
2.5 Complexos triazenidos envolvendo íons prata.....	25
CAPÍTULO 3: Parte Experimental.....	27
3.1 Materiais e métodos.....	28
3.2 Procedimento experimental.....	28
3.2.1 Síntese dos pré-ligantes 1, 2, 3 e 4	28
3.2.2 Síntese dos complexo 5 e 6	30
3.2.3 Síntese dos complexos 7, 8 e 9	32
3.3 Procedimento geral da coleta de dados de difração de raios-X.....	35
3.3.1 Estruturas cristalinas e moleculares do pré-ligante 2 e dos complexos 5 a 9	36
3.3.2 Determinação do grupo espacial.....	39
3.3.3 Solução da estrutura molecular.....	39
CAPÍTULO 4: Discussão dos Resultados.....	43
4.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	44
4.1.2 Espectros de infravermelho dos complexos triazenídicos 5 a 9	44
4.2 Ressonância magnética nuclear de ^1H dos pré-ligantes 1 a 3	44
4.3 Método envolvido na síntese dos pré-ligantes e dos complexos.....	45
4.3.1 Síntese dos complexos 5 e 6	45
4.3.2 Síntese dos complexos 7, 8 e 9	45
4.4 Discussão da estrutura cristalina do pré-ligante 2	46
4.5 Discussão das estruturas cristalinas dos complexos 5 e 6	49
4.6 Discussão das estruturas cristalinas dos complexos 7, 8 e 9	58
CAPÍTULO 5: Conclusões.....	69
CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Representação estrutural de triazenos (a) simétricos e (b) assimétricos.	20
Figura 2:	Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno.	20
Figura 3:	Representação estrutural dos principais modos de coordenação dos triazenos.	21
Figura 4:	Representação estrutural dos medicamentos (a) Temolozomida [®] e (b) Dacarbazina [®] . 17, 18	22
Figura 5:	Estrutura do complexo {[Ag(HL)(H ₂ O)]SbF ₆ } (HL = C ₃₆ H ₂₆ N ₂ O ₂). Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	23
Figura 6:	Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio.	24
Figura 7:	Representação da ligação de hidrogênio bifurcada no (a) doador e (b) no aceptor.	25
Figura 8:	Representação estrutural do pré-ligante 1.	29
Figura 9:	Representação estrutural do pré-ligante 2.	29
Figura 10:	Representação estrutural do pré-ligante 3.	29
Figura 11:	Representação estrutural do pré-ligante 4.	30
Figura 12:	Representação estrutural do complexo 5.	31
Figura 13:	Representação estrutural do complexo 6.	32
Figura 14:	Representação estrutural do complexo 7.	34
Figura 15:	Representação estrutural do complexo 8.	34
Figura 16:	Representação estrutural do complexo 9.	35
Figura 17:	Projeção da estrutura molecular do pré-ligante 2. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	46
Figura 18:	Projeção com detalhe da interação intermolecular do pré-ligante 2 paralelo a direção cristalográfica [001], em função das ligações de hidrogênio. <i>Código de Simetria</i> (): $x, y, -1+z$	48
Figura 19:	Projeção com detalhe das interações intramoleculares N13-H13...O2, C23-H23...O1, C26-H16...N12 do pré-ligante 2, em função das ligações de hidrogênio.	48
Figura 20:	Projeção mostrando a planaridade do pré-ligante 2.	49
Figura 21:	Projeção da estrutura molecular do complexo 5. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. <i>Código de simetria</i> () $1-x, -y, 1-z$	50
Figura 22:	Projeção da estrutura molecular do complexo 6. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. <i>Código de simetria</i> () $-x, -y, 2-z$	50
Figura 23:	Geometria de coordenação dos complexos 5 (a) e 6 (b).	51
Figura 24:	Arranjo parcial 2-D no plano cristalográfico (-211) do complexo 5 resultante das ligações de hidrogênio não-clássicas C24-H24...O2". <i>Código de simetria</i> (") $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$ Para maior clareza foi apresentado apenas o átomo de hidrogênio envolvido na ligação de hidrogênio C-H...O.	53
Figura 25:	Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 5 paralelo a direção cristalográfica [100]. <i>Código de simetria</i> ("") $-x, -z$	

	1-z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	54
Figura 26:	Arranjo polimérico 3-D do complexo 5 . Para maior clareza na representação das interações Ag- η^2 -areno π , foi indicado apenas o anel α -FC ₆ H ₅ ligado ao átomo N13 da cadeia triazenídica.	54
Figura 27:	Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 6 paralelo a direção cristalográfica [100]. <i>Código de simetria</i> (") -1+x, y, z. Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	55
Figura 28:	Projeção do anel de oito membros, incluindo a ligação polarizada Ag...halogênio, (a) para o complexo 5 e (b) para o complexo 6	56
Figura 29:	Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ FN ₃ C ₆ H ₄ (NO ₂)] do complexo 5 , ressaltando o grau de distorção da planaridade total.	57
Figura 30:	Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ ClN ₃ C ₆ H ₄ (NO ₂)] do complexo 6 , ressaltando o grau de distorção da planaridade total.	57
Figura 31:	Projeção da estrutura molecular do complexo 7 . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	60
Figura 32:	Projeção da estrutura molecular do complexo 8 . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	60
Figura 33:	Projeção da estrutura molecular do complexo 9 . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	60
Figura 34:	Geometria de coordenação dos complexos 7 , 8 e 9	61
Figura 35:	Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 8 paralelo a direção cristalográfica [100]. <i>Código de simetria</i> (') 1-x, -y, -z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	63
Figura 36:	Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 8 paralelo a direção cristalográfica [100]. <i>Código de simetria</i> (') 1-x, -y, -z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	63
Figura 37:	Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 9 paralelo a direção cristalográfica [100]. <i>Código de simetria</i> (') 1-x, 1-y, 1-z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	64
Figura 38:	Arranjo parcial 1-D do complexo 7 paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C34-H34...O21". <i>Código de simetria</i> (") -x, 1-y, -z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	65
Figura 39:	Arranjo parcial 1-D do complexo 8 paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C34-H34...O2". <i>Código de simetria</i> (") -x, -	

	y_i -z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	65
Figura 40:	Arranjo parcial 1-D do complexo 9 paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C35-H35...O2''. <i>Código de simetria</i> (") 1+x, y_i z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.	65
Figura 41:	Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ (NO ₂)N ₃ C ₆ H ₄ (NO ₂)] do complexo 7	66
Figura 42:	Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ CIN ₃ C ₆ H ₄ (NO ₂)] do complexo 8	67
Figura 43:	Projeção separada do ligante [C ₆ H ₄ CIN ₃ C ₆ H ₄ (NO ₂)] do complexo 9	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Estruturas dos complexos triazenidos envolvendo o íon Ag. .	26
Tabela 2:	Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos 5 e 6	31
Tabela 3:	Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos 7 , 8 e 9	33
Tabela 4:	Parâmetros básicos das estruturas cristalinas do pré-ligante 2 e dos complexos 5 e 6	37
Tabela 5:	Parâmetros básicos das estruturas cristalinas dos complexos 7 , 8 e 9	38
Tabela 6:	Fórmulas moleculares para o pré-ligante 2 e dos complexos 7 a 9	40
Tabela 7:	Equações de ponderação, valores de P e razão máxima deslocamento/desvio padrão.	41
Tabela 8:	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o pré-ligante 2 e para os complexos 5 e 6	41
Tabela 9:	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos 7 , 8 e 9	42
Tabela 10:	Principais bandas de infravermelho dos complexos 5 a 9	44
Tabela 11:	Dados de RMN ¹ H dos pré-ligantes 1 a 4	45
Tabela 12:	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o pré-ligante 2 . Entre parênteses esta o desvio padrão.	46
Tabela 13:	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares e intermoleculares (Å / °).	48
Tabela 14:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do pré-ligante 2	49
Tabela 15:	Principais ângulos (°) e distâncias () envolvidas na geometria de coordenação dos complexos 5 e 6	51
Tabela 16:	Comparação entre distâncias () dos complexos 5 e 6 e a literatura.	52
Tabela 17:	Desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos 5 e 6	56
Tabela 18:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo 5	57
Tabela 19:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo 6	58
Tabela 20:	Ângulos (°) e distâncias (Å) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos 7 , 8 e 9	61
Tabela 21:	Distância (Å) entre os átomos C15 e C16 e ângulos para o centro metálico Ag.	64
Tabela 22:	Ligações de hidrogênio (Å) observadas nos complexos 7 a 9 . Desvio padrão entre parênteses.	66
Tabela 23:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo 7 . Desvio padrão entre parênteses.	66
Tabela 24:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo 8 . Desvio padrão entre parênteses.	67
Tabela 25:	Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo 9 . Desvio padrão entre parênteses.	67

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1:	Equação geral de síntese dos complexos 5 e 6	45
Esquema 2:	Equação geral de síntese dos complexos 7 a 9	45
Esquema 3:	Equação de obtenção do precursor na forma dos complexos binucleares.	58
Esquema 4:	Equação de obtenção dos complexos mononucleares.	59

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1:	Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 1	76
Anexo 2:	Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 2	76
Anexo 3:	Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 3	77
Anexo 4:	Espectro de IV do complexo 7	77
Anexo 5:	Espectro de IV do complexo 8	78
Anexo 6:	Espectro de IV do complexo 9	78

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>hkl</i>	Índices de Müller
<i>abc</i>	Eixos cristalográficos
	Ângulos entre eixos cristalográficos
Å	Ângstrom (=10 ⁻¹⁰ m)
MeOH	Metanol
CH ₃ CN	Acetonitrila
°	Graus
PPH ₃	Trifenilfosfina
	Estiramento de ligação
<i>s</i>	Estiramento de ligação simétrico
<i>as</i>	Estiramento de ligação assimétrico
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
C.C.D.C.	Cambridge Crystallographic Data Centre
1-D	Unidimensional
2-D	Bidimensional
3-D	Tridimensional
s	Singleto
m	Multiplete
RMN H ¹	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
d	Distância
	Ângulo
r	Raio

CAPITULO 1: Introdução e Objetivos

Os compostos nitrogenados apresentam propriedades e aspectos estruturais muito interessantes na química de coordenação. Entre estes compostos nitrogenados destacam-se os trizenos, os quais podem atuar como ligantes. Esta classe de ligantes é de grande interesse devido ao grande potencial na química de coordenação e na formação de arranjos supramoleculares.

Nos últimos anos, numerosos compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos foram estudados por apresentarem no estado sólido, interações que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares 1-D, 2-D e 3-D, através de interações secundárias não-covalentes. Vários fatores podem promover estas interações secundárias não-covalentes, tais como, interações metal-metal, metal-areno, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas não Coulômbicas e interações π - π .¹

Os complexos triazenídicos² podem apresentar interações ou ligações metálicas do tipo d^0-d^0 (M...M) com os íons metálicos Cu(I), Au(I) e Ag(I), envolvendo orbitais s ou sp . Estes complexos dinucleares de prata apresentam várias aplicações, tais como: propriedades de fotoluminescência,³ materiais luminescentes,⁴ atividade catalítica,² propriedade antifúngica contra a *Cândida Albicans*⁵ e atividade bactericida contra a tuberculose.⁶

Devido a versatilidade desta classe de ligantes trizenos, o grupo NITriCo (Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos, localizado na Universidade Federal de Santa Maria, endereço eletrônico www.ufsm.br/nitrico/) há mais de 20 anos vem destacando-se na síntese de complexos de coordenação envolvendo trizenos.

¹ HÖRNER, M.; IGLESIAS, B. A.; MARTINS, P.; VILLIS, P. C. M.; VISENTIN, L. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 1058, **2008**.

² PAYEHGHADR, M.; ROFOUEI, M. K.; MORSALI, A.; SHMSIPUR, M. *Inorgânica Chimica Acta* 360, 1792, **2007**.

³ CATALANO, V. J.; MALWITZ, M. A. *Inorg. Chem.* 42, 5483, **2003**.

⁴ RAY, L.; SHAIKH, M. M.; GHOSH, P. *Inorg. Chem.* 47, 230, **2008**.

⁵ ABUSKHUNA, S.; BRIODY, J.; MCCANN, M.; DEVEREUX, M.; KAVANAGH, K.; FONTECHA, J. B.; MCKEE, V. *Polyhedron* 23, 1249, **2004**.

⁶ CUIN, A.; MASSABNI, A. C.; LEITE, C. Q. F.; SATO, D. N.; NEVES, A.; SZPOGANICZ, B.; SILVA, M. S.; BORTOLUZZI, A. J. *Journal of Inorganic Biochemistry* 101, 291, **2007**.

Objetivos

Devido ao contínuo interesse nessa área e, em vista da importância dessa classe de ligantes, no presente trabalho planejou-se desenvolver a síntese de complexos de Ag(I) binucleares e mononucleares envolvendo ligantes com os substituintes nitro (-NO₂), flúor (-F), cloro (-Cl) e bromo (-Br). Portanto, como objetivos desta dissertação foram definidos os seguintes itens:

1. Apresentar a síntese dos complexos binucleares de Ag com os pré-ligantes 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **1** e 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **2** e dos complexos mononucleares com os ligantes 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **2**, 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **3** e 1,3-~~bis~~(2-nitrofenil)triazeno **4**;
2. Elucidar as estruturas cristalinas e moleculares do pré-ligante **2** e dos complexos **5**, **6**, **7**, **8** e **9** através da difração de raios-X em monocristal e avaliar (investigar) a supramolecularidade no estado sólido através de interações intermoleculares secundárias;
3. Vincular a estratégia da reação de obtenção dos complexos com sua nuclearidade;
4. Caracterizar os compostos obtidos através da espectroscopia do infravermelho na região de 400 a 4000 cm⁻¹ e ressonância magnética nuclear (H¹);
5. Avaliar a distância Ag^{•••}Ag em complexos multinucleares em função dos tipos de substituintes e sua posição nos grupos arilas terminais na cadeia triazenídica.

CAPITULO 2: Revisão da Literatura

2.1 Triazenos

Triazenos são compostos orgânicos que pertencem a classe dos compostos nitrogenados, unidos seqüencialmente por três átomos de nitrogênio.⁷ São formados através do acoplamento de um sal de diazônio com uma amina livre levando a formação de espécies simétricas e assimétricas, (Figura 1).

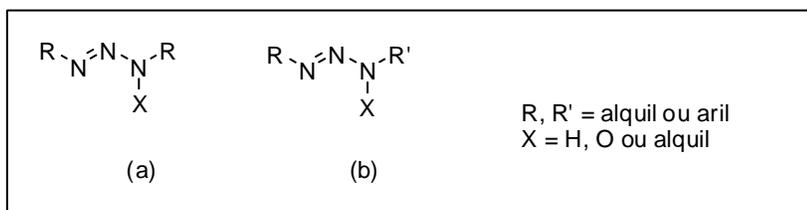


Figura 1: Representação estrutural de triazenos (a) simétricos e (b) assimétricos.⁷

Além de sistemas monocatenados simétricos e assimétricos também são conhecidos sistemas biscatenados, constituídos por mais de uma cadeia de triazenos, ligados a grupamentos orgânicos alquila ou arila. Um exemplo de um triazeno biscatenado⁸ está representado na Figura 2.

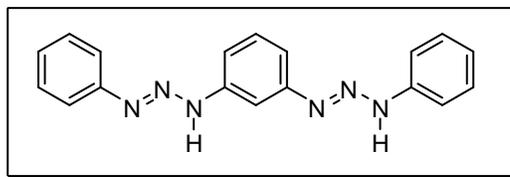


Figura 2: Representação estrutural do 1,3-*bis*(feniltriazeno)benzeno.⁸

O nitrogênio da cadeia central apresenta uma maior acidez ao N-H quando comparado ao N-H de amidinas, conferindo ao triazeno um caráter menos eletro-doador, facilitando assim a coordenação com metais de transição.^{9,10}

O estudo sobre a química de coordenação destes ligantes triazenos iniciou há mais de 100 anos por Meldola¹¹ com o ligante 1,3-*bis*(fenil)triazeno. Desde então, uma variedade de complexos com modos de coordenação

⁷ MOORE, D. S.; ROBINSONS, S. D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, 1, **1986**.

⁸ HÖRNER, M.; PEDROSO, A. G.; BORDINHÃO, J.; BECK, J.; STRAHLE, J. *Z. Anorg. Chem.* 622, 1177, **1996**.

⁹ GANTZEL, P.; WALSH, P. *J. Inorg. Chem.* 37, 3450, **1998**.

¹⁰ WESTHUSIN, S.; GANTZEL, P.; WALSH, P. *J. Inorg. Chem.* 37, 5956, **1998**.

¹¹ MELDOLA, R.; STREATFIELD, F. *W. J. Chem. Soc.* 785, **1890**.

distintos têm sido publicados. Entre os principais modos de coordenação de complexos triazenidos estão, (a) monodentado terminal aniônica,¹² (b) monodentado terminal neutra,¹³ (c) quelante bidentado¹⁴ e (d) coordenação em ponte¹⁵ (Figura 3).^{16, 7}

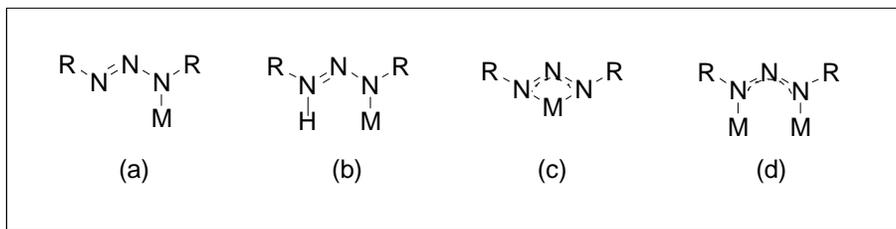


Figura 3: Representação estrutural dos principais modos de coordenação dos triazenos.¹⁶

2.2 Aplicações de compostos triazenos

Além do grande interesse dos triazenos na química inorgânica, nos últimos anos tem sido relatado um grande número de aplicações destes ligantes triazenos nas mais diversas áreas da ciência, como por exemplo, na medicina, na química orgânica e na química analítica.

Uma das principais aplicações dos triazenos está relacionada a sua atividade antineoplásica, a Temozolomida[®] (Figura 4), por exemplo, o qual é utilizada no tratamento de leucemia aguda.¹⁷ Dacarbazina[®] (Figura 4), também é usada no tratamento de tumores, porém esta exige ativação hepática, enquanto que a Temozolomida[®] é ativa em pH fisiológico.¹⁸ Na química orgânica podem ser utilizados como grupos protetores de amins secundárias na síntese de produtos naturais¹⁹ e na química analítica agindo como

¹² HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J. *Acta Cryst. Section CC59*, 424, **2003**.

¹³ HÖRNER, M.; BECK, J.; STRAHLE, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, 1177, **1996**.

¹⁴ HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MOSSNER, C. M.; STRAHLE, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, 1, **2002**.

¹⁵ RODRIGUES, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J. *Polyhedron* 18, 3051, **1999**.

¹⁶ ESCOBAR, J. J.; ALVARADO, C. C.; MORENO, G. R.; MORALES, D. M.; WALSH, P. J.; HAKE, M. P. *Inorganic Chemistry* 46, 6182, **2007**.

¹⁷ CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; VENDITTI, A.; MARCHESI, F.; BUCCISANO, F.; TIRINDELLI, M. C.; ALVINO, E.; GARBIN, A.; TORTORELLI, G.; TOPPO, L.; BONMASSAR, E.; D'ATRI, S.; AMADORI, S. *DNA Repair* 6, 1179, **2007**.

¹⁸ MARCHESI, F.; TURRIZIANI, M.; TORTORELLI, G.; AVVISATI, G.; TORINO, F.; De VECCHIS, L. *Review Pharmacological Research* 56, 275, **2007**.

¹⁹ LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRASE, S. *Tetrahedron* 57, 5825, **2001**.

reagentes complexantes de cátions metálicos. Zhao e colaboradores²⁰ determinaram traços de Ag(I) utilizando o composto triazeno *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol.

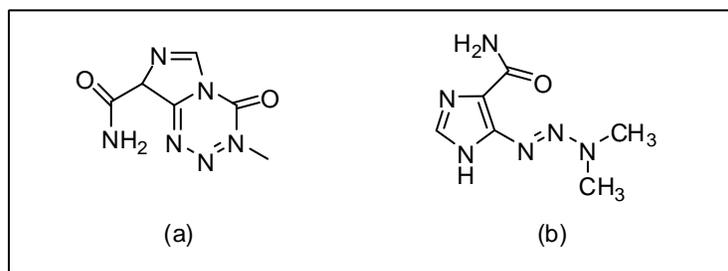


Figura 4: Representação estrutural dos medicamentos (a) Temolozomida[®] e (b) Dacarbazina[®].^{17, 18}

2.3 Téctons

Cristais moleculares são entidades compactas e periódicas. Sua estrutura é definida pela natureza de seus componentes e suas interações no estado sólido. Um único cristal pode ser descrito por translação da cela unitária em todas as direções do espaço. No entanto, considerando cristais como unidades supramoleculares, pode-se descrevê-los em termos de sua cadeia, analisando as interações intermoleculares e características geométricas. Cada análise está baseada num padrão de reconhecimento específico na rede cristalina. Esta ótica de análise de cristais moleculares em termos do arranjo de suas cadeias envolve o conceito de téctons moleculares.²¹

Téctons podem ser definidos como unidades de construção moleculares ativas que contêm em sua estrutura informações energéticas e geométricas relativas às cadeias projetadas. Estas cadeias moleculares são geradas por processos de auto-arranjo que acontecem entre téctons complementares através de interações não-covalentes secundárias, tais como: interações metal-areno, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas não Coulômbicas, interações magnéticas, interações inter-metálicas entre outras.²²

²⁰ ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q. *Analytica Chimica Acta* 388, 45, **1999**.

²¹ BROCH, F. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2008**.

²² (a) HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632, 615, **2006**. (b) HAI DUC, I.; EDELMANN, F. T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, Germany, **1999**. (c) SIMARD, S.; SU, D.;

Existem exemplos de estruturas tectônicas envolvendo o auto-arranjo de moléculas orgânicas e/ou complexos metálicos que apresentam diversos tipos de interações intermoleculares na sua rede cristalina. Em complexos metálicos incluindo ligantes triazenidos estas interações, do tipo metal-areno , foram observadas somente para o metal mercúrio.^{23,24,25,21}

Wang e colaboradores²⁶ descreveram a estrutura do complexo {[Ag(HL)(H₂O)]SbF₆} (HL = C₃₆H₂₆N₂O₂) com interação Ag-areno . Na Figura 5 está representada a interação entre o íon de Ag e os átomos de carbono do anel fenila. A distância do íon Ag1 para C30 e C31 é de 2,806(5)Å e 2,716(5)Å, respectivamente e o ângulo C30...Ag...C31 = 29,14(15)°.

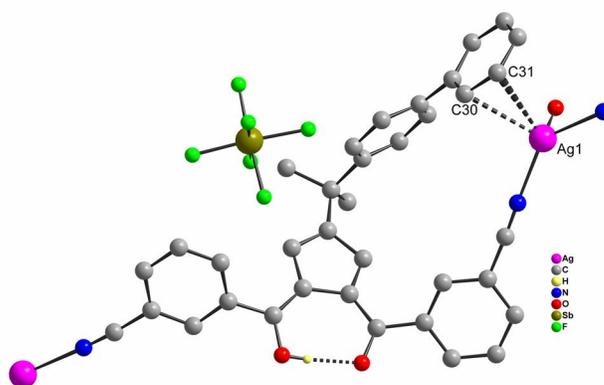


Figura 5: Estrutura do complexo {[Ag(HL)(H₂O)]SbF₆} (HL = C₃₆H₂₆N₂O₂). Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.²⁶

Considerando-se que as unidades moleculares mínimas em arranjos supramoleculares podem ser designadas como téctons, como por exemplo, interações secundárias Ag-η²-areno , esta propriedade torna-se importante ser revisada na literatura.

WUEST, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4696, **1991**. (C) FYTE M. C. T.; STODDART J. F. *Acc. Chem. Res.* 30, 393, **1997**.

²³ GIGLIO, V. F. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.

²⁴ BEHN, M. B. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.

²⁵ VILLIS, P. C. M. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2007**.

²⁶ WANG, P.; DONG, Y.; MA, J.; HUANG, R. *Crystal Growth & Design* 5,(2), 701, **2005**.

2.4 Ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio podem ocorrer na forma de ligações intramoleculares e intermoleculares, podendo envolver os substituintes do anel da cadeia triazenídica. Além de serem classificadas como inter e intramoleculares, as ligações de hidrogênio também podem ser classificadas como clássicas e não clássicas.

As ligações clássicas envolvem apenas elementos eletronegativos, como por exemplo, nitrogênio, oxigênio e halogênios como doador e receptor. Já as ligações não clássicas de hidrogênio apresentam como doador um carbono sp , sp^2 ou sp^3 e o receptor um elemento eletronegativo.

Ligações de hidrogênio são consideradas atrações eletrostáticas fracas entre um par de elétrons isolado de um elemento químico eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado covalentemente e que tenha uma carga parcial positiva.²⁷

As ligações de hidrogênio são constituídas por um átomo doador do tipo D-H e um átomo receptor A, por exemplo, D-H...A. Esta ligação pode ser descrita pelas distâncias (d), ângulos (θ) e o raio (r) (Figura 6).²⁸

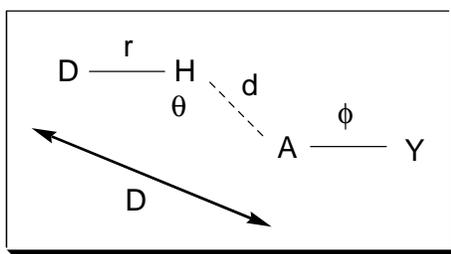


Figura 6: Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio.²⁸

Como as ligações de hidrogênio permitem diversos modos de interação, um grupo X-H pode estar ligado a mais de um receptor A ao mesmo tempo, A1 e A2, chamado de doador bifurcado (Figura 6a), ou ainda dois grupos doadores conectarem-se a um único receptor, designado de receptor bifurcado (Figura 7b).

²⁷ LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*, Edgar Blucher Ltda, 5ª edição, São Paulo, 1996.

²⁸ DESIRAJU, G.R.; STEINER, T. *The Weak Hydrogen Bond* Ed. Oxford University Press, 2001.

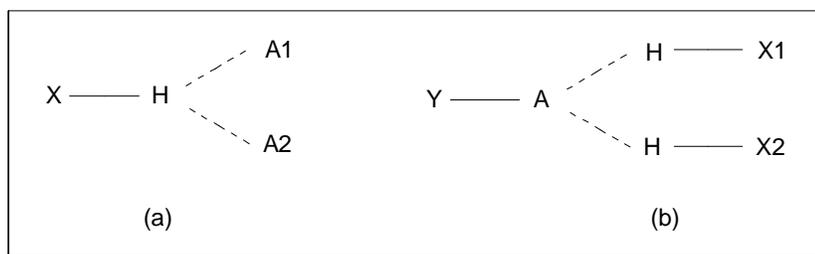


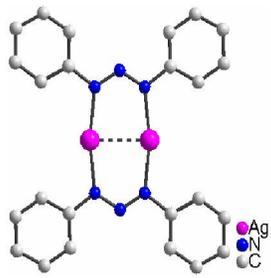
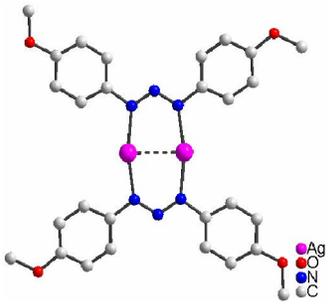
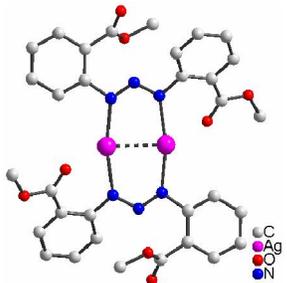
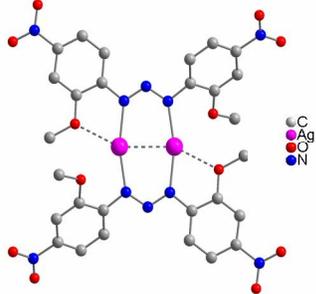
Figura 7: Representação da ligação de hidrogênio bifurcada no (a) doador e (b) no aceptor.²⁸

Serão analisadas nesta dissertação as ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O ou C-H...X (X = F, Cl e Br) no pré-ligante e complexos relacionados e clássica N-H...X(O) no pré-ligante.

2.5 Complexos triazenidos envolvendo íons prata

Neste tópico serão apresentados apenas os complexos triazenidos binucleares de prata semelhantes aos sintetizados neste trabalho, a fim de comparar as distâncias Ag...Ag. Os complexos tiveram os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. Os complexos **7**, **8** e **9** sintetizados nesta dissertação apresentam uma trifenilfosfina ligado a prata. Não foi encontrado na literatura complexos triazenidos de Ag contendo apenas uma trifenilfosfina, sendo estes, apresentados pela primeira vez nesta dissertação.

Tabela 1: Estruturas dos complexos triazenidos envolvendo o íon Ag.

Ano	Estrutura	Geometria de Coordenação (G.C.), Número de Coordenação (N.C.), Distância Ag...Ag e Ângulo de Ligação NNN
1986		$[Ag(C_6H_5NNNC_6H_5)]_2$ ²⁹ G. C.: Linear / N. C.: 2 Distâncias: Ag...Ag: 2,668(1) Å Ag-N1: 2,155(3) Å Ag-N3': 2,144(4) Å Ângulo NNN: 117,8(4)°
1989		$[Ag(CH_3OC_6H_4NNNC_6H_4OH_3C)]_2$ ³⁰ G. C.: Linear / N. C.: 2 Distâncias: Ag...Ag: 2,698(1) Å Ag1-N1: 2,108(5) Å Ag1-N4: 2,126(5) Å Ângulo NNN: 115,9(4)°
2003		$[Ag(H_3C(O)OCC_6H_4NNNC_6H_4CO(O)CH_3)]_2$ ³¹ G. C.: Linear / N. C.: 2 Distâncias: Ag...Ag: 2,704(2) Å Ag-N3: 2,165(7) Å Ag-N1: 2,203(7) Å Ângulo NNN: 117,8(7)°
2007		$[Ag(CH_3O(NO_2)C_6NNNC_6(NO_2)OCH_3)]_2$ ²⁵ G. C.: Linear / N. C.: 2 Distâncias: Ag...Ag: 2,746(4) Å Ag1-N11: 2,157(2) Å Ag1-N13: 2,177(2) Å Ângulo NNN: 115,980(2)°

²⁹ BECK, J.; STRÄHLE, J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 41b, 4, **1986**.

³⁰ HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 44b, 778, **1989**.

³¹ RIOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G. *Polyhedron* 22(4), 563, **2003**.

CAPITULO 3: Parte Experimental

3.1 Materiais e métodos

Reagentes e solventes utilizados para a síntese dos ligantes e dos complexos

Os compostos utilizados foram adquiridos comercialmente através da *Merck*[®] e *Sigma-Aldrich*[®]. Para as sínteses do pré-ligante e dos complexos de prata foram utilizados solventes das marcas *Merck*[®], *Synth*[®] e *Vetec*[®]. Todos os reagentes utilizados não envolveram uma purificação prévia dado o grau pró-análise (p.a.) pelo fabricante.

Equipamentos de caracterização dos compostos sintetizados:

- ü **Ponto de Fusão:** a caracterização do ponto de fusão foi realizado por um aparelho Mel-Temp II.
- ü **Espectroscopia de Infravermelho:** os espectros de absorção na região de 400 – 4000 cm⁻¹ foram realizados com pastilhas de brometo de potássio. O equipamento utilizado pertence a marca Bruker Tensor 27.
- ü **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:** os espectros de RMN ¹H foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX, que operam na frequência de 200 MHz e 400 MHz.
- ü **Análise Estrutural por Difração de Raios-X:** a análise estrutural por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker APEX II – CCD.

Obs: Todos os equipamentos utilizados na caracterização dos compostos pertencem a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Síntese dos pré-ligantes 1, 2, 3 e 4

- ü 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno - 1

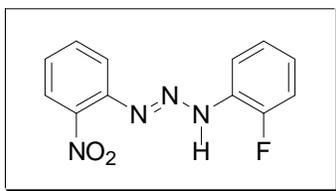


Figura 8: Representação estrutural do pré-ligante 1.

Procedeu-se a síntese de **1** conforme descrito na literatura.³²

Propriedades: Rendimento de obtenção do produto principal baseado na 2-nitroanilina, ponto de fusão e principais absorções no espectro de infravermelho foram idênticas à literatura.³² Adicionalmente, RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 293K) /ppm: 12,22 (s, 1H); 8,50-7,02 (m, 8H). (Ver Anexo 1)

ü 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno - 2

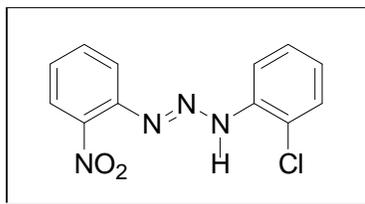


Figura 9: Representação estrutural do pré-ligante 2.

Procedeu-se a síntese de **2** conforme descrito na literatura.³²

Propriedades: Rendimento de obtenção do produto principal baseado na 2-nitroanilina, ponto de fusão e principais absorções no espectro de infravermelho foram idênticas à literatura.³² Adicionalmente, RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 293K) /ppm: 12,15 (s, 1H); 8,41-7,03 (m, 8H). (Ver Anexo 2)

ü 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno - 3

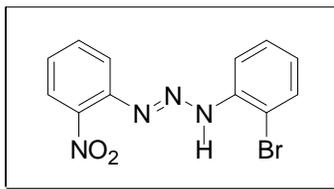


Figura 10: Representação estrutural do pré-ligante 3.

Procedeu-se a síntese de **3** conforme descrito na literatura.³²

³² LOCATELLI, A. *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

Propriedades: Rendimento de obtenção do produto principal baseado na 2-nitroanilina, ponto de fusão e principais absorções no espectro de infravermelho foram idênticas à literatura.³² Adicionalmente, RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 293K) /ppm: 12,05 (s, 1H); 8,51-6,79 (m, 8H). (Ver Anexo 3)

ü 1,3-*bis*(2-nitrofenil)triazeno - 4

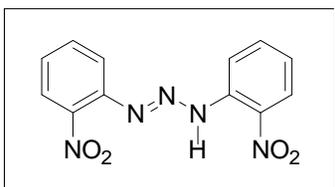


Figura 11: Representação estrutural do pré-ligante 4.

Procedeu-se a síntese de 4 conforme descrito na literatura.³³

Propriedades: Rendimento de obtenção do produto principal baseado na 2-nitroanilina, ponto de fusão e principais absorções no espectro de infravermelho foram idênticas à literatura.³³

Obs: A revisão da literatura dos pré-ligantes 1 a 4 não consta nesta dissertação, pois já foram revisados nas dissertações de Locatelli³² e Silva.³³

Procedimento geral de síntese dos pré-ligantes 1 a 4:

Dissolveu-se a 2-nitroanilina em 30 mL de HCl concentrado e 20mL de água desionizada e resfriou-se até -5° C. Após uma solução de NaNO₂ em 5 mL de água desionizada foi adicionado lentamente. Após 30 minutos adicionou-se lentamente as aminas 2-fluoranilina, 2-cloroanilina e a 2-bromoanilina correspondentes aos pré-ligantes 1, 2 e 3, respectivamente. Neutraliza-se o meio de reação com uma solução de acetato de sódio. Foi isolado um precipitado amarelo e lavado com porções de água gelada. Os produtos foram secos em dessecador sob P₂O₅ e vácuo. Para o pré-ligante 4 simétrico, o HCl é substituído por CH₃COOH e após a adição da solução de NaNO₂ o meio de reação é neutralizado.

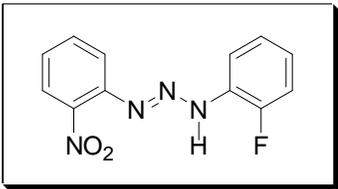
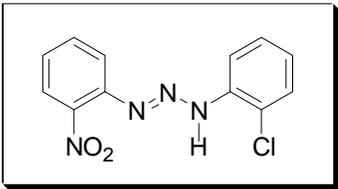
³³ SILVA, A. *Dissertação de Mestrado*: Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

3.2.2 Síntese dos complexos 5 e 6

Para as sínteses dos complexos **5** e **6** reagiu-se os pré-ligantes **1** e **2** com nitrato de prata (I) na proporção de 1:1 em uma mistura de MeOH/H₃CCN, conforme procedimento a seguir. Os valores dos reagentes utilizados e os detalhes das sínteses encontram-se na Tabela 2.

Dissolveu-se 0,03 g dos ligantes **1** e **2**, separadamente, em 20 mL de MeOH. Desprotonou-se os pré-ligantes com três gotas de solução de metóxido de potássio (1 g de KOH em 10 mL de MeOH). Posteriormente dissolveu-se AgNO₃ em 10,0 mL de CH₃CN. Adicionaram-se essas soluções aos pré-ligantes desprotonados, observando-se a alteração da cor do meio de reação. Filtrou-se a reação, o filtrado foi colocado em um béquer para a evaporação lenta à temperatura ambiente. Cristais coloridos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após sete dias pela evaporação lenta do solvente da solução mãe.

Tabela 2: Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos **5** e **6**.

Quantidade de pré-ligante	Quantidade de AgNO ₃	Cor do meio reacional	Cor dos cristais
 Pré-ligante 1 0,03 g 0,115 mmol	0,019 g 0,115 mmol	Com a adição de AgNO ₃ o meio muda de vermelho para castanho claro.	Laranja
 Pré-ligante 2 0,03 g 0,108 mmol	0,018 g 0,108 mmol	Com a adição de AgNO ₃ o meio muda de vermelho para castanho claro.	Laranja

Propriedades dos complexos 5 e 6:

Complexo 5

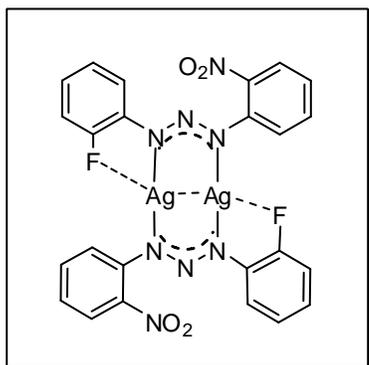


Figura 12: Representação estrutural do complexo 5.

Ponto de fusão: 235°C

Complexo 6

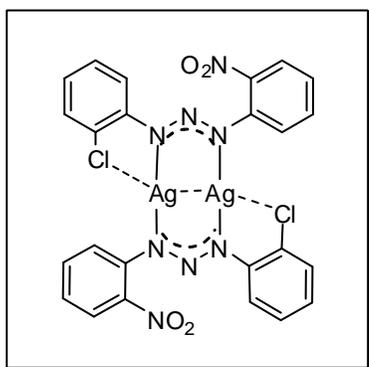


Figura 13: Representação estrutural do complexo 6.

Ponto de fusão: 248°C

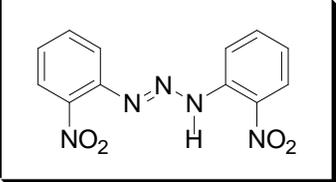
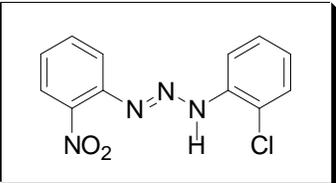
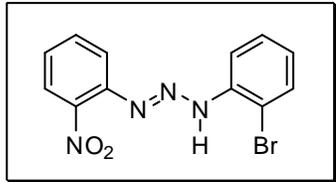
Obs: Os espectros de infravermelho dos complexos 5 e 6 não foram realizados.

3.2.3 Síntese dos complexos 7, 8 e 9

Para as sínteses dos complexos **7**, **8** e **9** reagiu-se os pré-ligantes **2**, **3** e **4** com nitrato de prata (I) e trifenilfosfina na proporção de 1:1:1 em MeOH/CH₃CN, conforme procedimento a seguir. Os valores dos reagentes utilizados e os detalhes das sínteses encontram-se na Tabela 3.

Os complexos **7**, **8** e **9** foram obtidos da reação de 0,03 g dos ligantes **2**, **3** e **4**, separadamente, em 20 mL de MeOH e desprotonados com três gotas de solução de metóxido de potássio (1 g de KOH em 10 mL de MeOH). Posteriormente dissolveu-se AgNO₃ em 10,0 mL de CH₃CN. Adicionaram-se essas soluções aos pré-ligantes desprotonados, observando a alteração da cor do meio de reação. Após foi adicionado P(C₆H₅)₃ em 10 mL de MeOH. Filtrou-se a reação, o filtrado foi colocado em um béquer para a evaporação lenta à temperatura ambiente. Cristais coloridos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após sete dias pela evaporação lenta do solvente da solução mãe.

Tabela 3: Quantidades de reagentes e detalhes das sínteses dos complexos **7**, **8** e **9**.

Quantidade de pré-ligante	Quantidade de AgNO ₃ e P(C ₆ H ₅) ₃	Cor do meio reacional	Cor dos cristais
 <p>Pré-ligante 4 0,03 g 0,115 mmol</p>	<p>AgNO₃ 0,019 g 0,115 mmol</p> <p>P(C₆H₅)₃ 0,03 g 0,115 mmol</p>	Com a adição de AgNO ₃ o meio muda de vermelho para castanho claro, com a adição da P(C ₆ H ₅) ₃ o meio muda para vermelho.	Vermelho
 <p>Pré-ligante 2 0,03 g 0,108 mmol</p>	<p>AgNO₃ 0,018 g 0,108 mmol</p> <p>P(C₆H₅)₃ 0,024 g 0,093 mmol</p>	Com a adição de AgNO ₃ o meio muda de vermelho para castanho claro, com a adição da P(C ₆ H ₅) ₃ o meio muda para vermelho.	Vermelho
 <p>Pré-ligante 3 0,03 g 0,104 mmol</p>	<p>AgNO₃ 0,017 g 0,104 mmol</p> <p>P(C₆H₅)₃ 0,027 g 0,104 mmol</p>	Com a adição de AgNO ₃ o meio muda de vermelho para castanho claro, com a adição da P(C ₆ H ₅) ₃ o meio muda para vermelho.	Vermelho

Propriedades dos complexos 7, 8 e 9:

Complexo 7

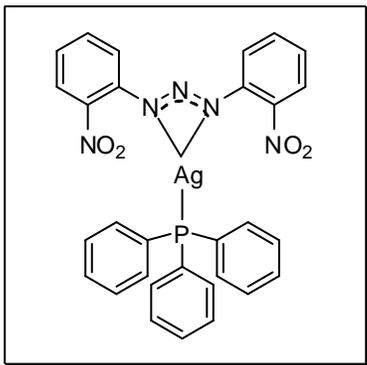


Figura 14: Representação estrutural do complexo 7.

Ponto de fusão: 164°C

Rendimento experimental bruto: 80%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1279$ cm^{-1} ; $(\text{C=C}) = 1595$ cm^{-1} ; $(\text{C-N}) = 848$ cm^{-1} . (Anexo 4)

Complexo 8

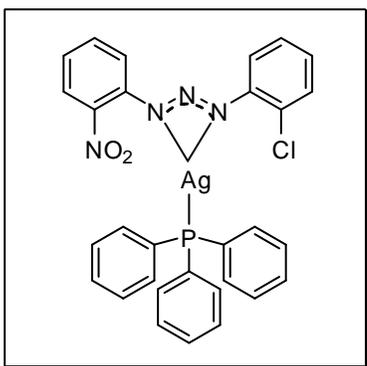


Figura 15: Representação estrutural do complexo 8.

Ponto de fusão: 180°C

Rendimento experimental bruto: 82%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1274$ cm^{-1} ; $(\text{C=C}) = 1594$ cm^{-1} ; $(\text{C-N}) = 856$ cm^{-1} . (Anexo 5)

Complexo 9

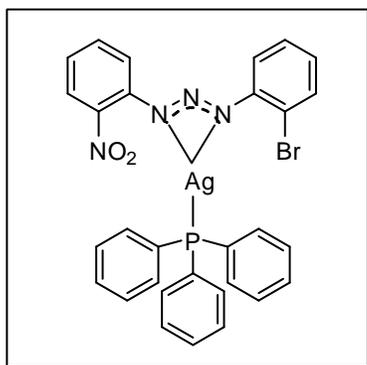


Figura 16: Representação estrutural do complexo 9.

Ponto de fusão: 168°C

Rendimento experimental bruto: 85%

Principais bandas observadas nas regiões de infravermelho $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1275 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1596 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-N}) = 857 \text{ cm}^{-1}$. (Anexo 6)

3.3 Procedimento geral da coleta de dados de difração de raios-X

Um monocristal das amostras 2, 5, 6, 7, 8 e 9 foram fixados, separadamente, em um fio de vidro e submetidos à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22° C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K α monocromatizada com monocromador de grafite.³⁴ A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT*³⁴ e *SADABS*,³⁵ respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos³⁶ e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado (R^2) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides.³⁷ As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram

³⁴ BRUKER (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

³⁵ SHELDRICK, G. M., *SADABS*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.

³⁶ 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**.

³⁷ SHELDRICK, G. M.; *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

obtidos geometricamente ($C-H = 0,93 \text{ \AA}$ para os átomos C_{sp^2}) e refinados na forma achatada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{iso}(H)$ relacionados a $1,2U_{eq}C_{sp^2}$. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*³⁸ e as representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*.³⁹

Os dados cristalográficos da estrutura do pré-ligante **2** e dos complexos **5**, **6**, **7**, **8**, e **9** 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).

3.3.1. Estruturas cristalinas e moleculares do pré-ligante **2** e dos complexos **5** a **9**

Cristais vítreos, aptos a difração de raios-X, amarelo para o pré-ligante **2**, laranjas para os complexos **5** e **6** e vermelhos para os complexos **7**, **8**, e **9**, todos com hábito prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações, contendo uma mistura MeOH/CH₃CN para todos os complexos e apenas em MeOH para o pré-ligante **2**. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base nas reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald e refinados pelo método dos mínimos quadrados. Dados adicionais quanto à coleta de dados e do refinamento das estruturas **2**, **5** e **6** encontram-se na Tabela 4, e das estruturas **7**, **8** e **9** encontram-se na Tabela 5.

³⁸ 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.

³⁹ BRANDENBURG, K. *DIAMOND*. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

Tabela 4: Parâmetros básicos das estruturas cristalinas do pré-ligante **2** e dos complexos **5** e **6**.

Parâmetros Básicos	Pré-ligante 2	Complexo 5	Complexo 6
Fórmula Molecular	C ₁₂ H ₉ Cl N ₄ O ₂	C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ F ₂ N ₈ O ₄	C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ Cl ₂ N ₈ O ₄
Massa molecular (g)	276,68	706,16	767,09
Cor / Forma	Amarelo/ Prisma	Laranja / Prisma	Laranja / Prisma
Dimensões (mm)	0,29 x 0,09 x 0,09	0,06 x 0,06 x 0,089	0,136 x 0,169 x 0,361
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 7,056 Å <i>b</i> = 7,593 Å <i>c</i> = 12,107 Å = 79,39° = 88,89° = 73,27°	<i>a</i> = 8,642 Å <i>b</i> = 10,820 Å <i>c</i> = 13,318 Å = 97,39°	<i>a</i> = 8,65770(10) Å <i>b</i> = 10,6434(2) Å <i>c</i> = 14,1798(2) Å = 98,4320(10)°
Volume	610,2 Å ³	1234,97(10) Å ³	1292,51(3) Å ³
Z	2	4	1
Densidade (calculada)	1,756 mg/m ³	1,899 mg/m ³	0,986 mg/m ³
F(000)	284	692	376
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K	0,71073 Å / Mo-K	0,71073 Å / Mo-K
Coefficiente de absorção	0,316 mm ⁻¹	1,645 mm ⁻¹	0,886 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular 2	1,71 a 25,50°	3,08 a 21,77°	3,05 a 25,00°
Região dos índices	-8 h 8 -9 k 9 -14 l 14	-9 h 8 -11 k 11 -13 l 13	-10 h 9 -12 k 12 -16 l 16
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 F ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Reflexões coletadas	14117	9050	12192
Reflexões independentes	2272 [R(_{int}) = 0,0232]	1459 [R(_{int}) = 0,0657]	2263 [R(_{int}) = 0,0151]
Reflexões observadas	1896	1058	2110
Dados / restrições / Parâmetros	2272 / 0 / 176	1459 / 0 / 181	2263 / 0 / 177
Índice de confiabilidade estatística F ²	1,085	2,390	1,056
Completeza de varredura	= 25,50° 99,8%	= 21,77° 99,6%	= 25,0° 99,3%
Final R _{índices} [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0486 wR ₂ = 0,1565	R ₁ = 0,0366 wR ₂ = 0,0858	R ₁ = 0,0315 wR ₂ = 0,0659
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ = 0,0593 wR ₂ = 0,1725	R ₁ = 0,0553 wR ₂ = 0,0930	R ₁ = 0,0345 wR ₂ = 0,0674
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,526 e -0,459 e.Å ⁻³	0,654 e -0,578 e.Å ⁻³	1,358 e -0,959 e.Å ⁻³

Tabela 5: Parâmetros básicos das estruturas cristalinas dos complexos **7, 8 e 9**.

Parâmetros Básicos	Complexo 7	Complexo 8	Complexo 9
Fórmula Molecular	C ₃₀ H ₂₃ Ag N ₅ O ₄ P	C ₃₀ H ₂₃ Ag Cl N ₄ O ₂ P	C ₃₀ H ₂₃ Ag Br N ₄ O ₂ P
Massa molecular (g)	656,37	645,81	690,27
Cor / Forma	Vermelho/ Prisma	Vermelho/ Prisma	Vermelho / Prisma
Dimensões (mm)	0,129 x 0,099 x 0,094	0,13 x 0,10 x 0,09	0,46 x 0,09 x 0,07
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /h	P2 ₁ /h	P(-1)
Parâmetros de Cella Unitária	a= 15,9885(2) Å b= 10,4534(1) Å c= 18,2452(2) Å = 113,4250(10)°	a= 15,694(9) Å b= 10,568(6) Å c= 17,946(10) Å = 113,343(8)°	A= 9,3203(3) Å b= 10,3035(3) Å c= 14,9486(5) Å = 101,8160(10)° = 90,7380(10)° = 90,9180(10)°
Volume	2798,07(5) Å ³	2733(3) Å ³	1404,75(8) Å ³
Z	4	2	2
Densidade (calculada)	1,558 mg/m ³	1,570 mg/m ³	1,632 mg/m ³
F(000)	1328	1304	688
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K	0,71073 Å / Mo-K	0,71073 Å / Mo-K
Coefficiente de absorção	0,823 mm ⁻¹	0,930 mm ⁻¹	2,231 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular 2	2,18 a 30,06°	2,22 a 29,97°	2,02 a 30,03°
Região dos índices	-21 h 22 -14 k 14 -25 l 25	-22 h 20 -14 k 14 -25 l 25	-13 h 7 -14 k 14 -20 l 21
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 F ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Reflexões coletadas	56914	54334	13182
Reflexões independentes	8197 [R(n)=0,0611]	7926 [R(n)=0,0616]	7895 [R(n) = 0,0279]
Reflexões observadas	4243	5849	4076
Dados / restrições / Parâmetros	8197 / 0 / 370	7926 / 0 / 180	7895 / 0 / 352
Completeza de varredura	= 30,06° 99,9%	= 29,97° 99,9%	= 30,03° 96,1%
Índice de confiabilidade estatística F ²	1,016	1,049	0,941
Final R _{índices} [>2 (I)]	R ₁ = 0,0455 wR ₂ = 0,1104	R ₁ = 0,0381 wR ₂ = 0,0776	R ₁ = 0,0427 wR ₂ = 0,1061
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ = 0,1087 wR ₂ = 0,1358	R ₁ = 0,0613 wR ₂ = 0,0853	R ₁ = 0,1053 wR ₂ = 0,1458
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,075 e -0,585e.Å ⁻³	0,957 e -0,574e.Å ⁻³	0,597 e -0,564e.Å ⁻³

3.3.2. Determinação do grupo espacial

O pré-ligante **2** e o complexo **9** cristalizam no sistema triclinico e os complexos **5**, **6**, **7**, e **8** cristalizam do sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura do ligante **2** e do complexo **9** com o grupo espacial $P\bar{1}$ (nº.2- International Tables for Crystallography); os complexos **5** e **6** com o grupo espacial $P2_1/c$ (nº.14- International Tables for Crystallography) e os complexos **7** e **8** com grupo espacial $P2_1/h$ (nº.14- International Tables for Crystallography) A ausência de uma condição sistemática de reflexões integrais (hkl) determina o tipo de Bravais P para a rede cristalina.

3.3.3. Solução da estrutura molecular

A partir da fórmula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z18$ pode-se prever o número de átomos não-hidrogenóides que compõe a estrutura molecular, considerando-se que todos os átomos situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial identificado.

Para o grupo espacial $P\bar{1}$, com número de formas elementares (Z) igual a dois a previsão de átomos não-hidrogenóides para o pré-ligante **2** é de aproximadamente 17 átomos e para o complexo **9** é de aproximadamente 39 átomos. Estes números, que permitem um erro experimental próximo a +/-10%, levou a previsão da estrutura do pré-ligante **2** com a fórmula elementar empírica muito próxima a $C_{12}N_4O_2Cl$ (17 átomos não-hidrogenóides) e do complexo **9** com a fórmula elementar empírica muito próxima a $C_{30}N_4O_2PBrAg$ (39 átomos não-hidrogenóides).

Para o grupo espacial $P2_1/c$ com número de formas elementares (Z) igual quatro e igual a um, a previsão dos átomos não-hidrogenóides para os complexos **5** e **6** são de 17 e 35, respectivamente. Estes valores levaram a previsão da estruturas $C_{12}N_4O_2FAg$ e $C_{24}N_8O_4Cl_2Ag_2$, respectivamente para os complexos **5** e **6**.

Para o grupo espacial $P2_1/h$ com número de formas elementares (Z) igual a quatro e igual, para os complexos **7** e **8**, respectivamente, a um a previsão

dos átomos não-hidrogenóides para os complexos **7** e **8** de 38. Estes valores levaram a previsão da estrutura $C_{30}N_5O_4PAg$ e $C_{30}N_4O_2PClAg$, respectivamente para os complexos **7** e **8**.

Estes modelos moleculares acima previstos se confirmaram após a solução inicial e o refinamento final das estruturas cristalinas e moleculares. As fórmulas moleculares resultantes para estes complexos estão listadas na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6: Fórmulas moleculares para o pré-ligante **2** e os complexos **5** a **9**.

Pré-ligante / Complexo	Fórmula Molecular
2	$[C_6H_4ClN_3C_6H_4NO_2]$
5	$[Ag(C_6H_4FN_3C_6H_4NO_2)]_2$
6	$[Ag(C_6H_4ClN_3C_6H_4NO_2)]_2$
7	$[Ag(O_2NC_6H_4N_3C_6H_4NO_2(P(C_6H_5)_3))]$
8	$[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4NO_2(P(C_6H_5)_3))]$
9	$[Ag(BrC_6H_4N_3C_6H_4NO_2(P(C_6H_5)_3))]$

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e os grupos espacial $P1$, $P2_1/ce$ $P2_1$ /nocorreu com Métodos Diretos. Os átomos não-hidrogenóides complementares do pré-ligante **2** e dos complexos **5**, **6**, **7**, **8** e **9** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se a Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo as reflexões observadas.

A densidade eletrônica correspondente ao átomo de hidrogênio alocado na cadeia diazoamínica do pré-ligante **2**, foi encontrado experimentalmente no mapa da distribuição da densidade eletrônica (Síntese de Fourier Diferencial), e na posição refinada incluindo um parâmetro térmico isotrópico.

O refinamento final da estrutura molecular completa, incluindo os parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidade dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico SADABS.

O refinamento final incluiu as reflexões observadas, com o critério de intensidade $[I \geq 2\sigma(I)]$, a equação de ponderação, o valor de P e a razão

máxima deslocamento/desvio padrão estimado para o pré-ligante **2** e para os complexos **5**, **6**, **7**, **8** e **9** encontram-se listados na Tabela 7.

Tabela 7: Equações de ponderação, valores de P e razão máxima deslocamento/desvio padrão.

Pré-ligante/ Complexo	Equação de Ponderação	P	Desvio padrão máximo
2	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,1258 P)^2 + 0,08 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0
5	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,0522 P)^2 + 0,00 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0
6	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,0139 P)^2 + 4,22 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0
7	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,0631 P)^2 + 0,00 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0
8	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,0638 P)^2 + 28,30 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0
9	$1/[s^2(F\sigma^2) + (0,0717 P)^2 + 0,00 P]$	$(F\sigma^2 + 2 F\sigma^2)/3$	0

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97. O resumo referente a solução inicial e refinamentos para o pré-ligante **2** e dos complexos **5**, **6**, **7**, **8** e **9** encontram-se na Tabela 4.

Alguns comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para o pré-ligante **2** e para os complexos **5** e **6** encontram-se na Tabela 8, para os complexos **7**, **8** e **9** na Tabela 9.

Tabela 8: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o pré-ligante **2** e para os complexos **5** e **6**.

Pré-ligante 2		Complexo 5		Complexo 6	
Comprimentos de ligação (Å)					
Cl-C(12)	1,752(2)	Ag(1)...Ag(1')	2,6831(10)	Ag(1)...Ag(1')	2,70(6)
N(12)-N(11)	1,249(3)	Ag(1)-N(11)	2,146(5)	Ag(1)-N(11)	2,16(3)
N(12)-N(13)	1,337(3)	Ag(1)-N(13)	2,168(5)	Ag(1)-N(13)	2,19(3)
N(13)-C(21)	1,387(3)	Ag(1)...F	2,63(3)	Ag(1)...Cl	2,76(10)
N(11)-C(11)	1,428(3)				
C(22)-N(1)	1,457(3)				
O(2)-N(1)	1,164(3)				
N(1)-O(1)	1,225(3)				
Ângulos de ligação (°)					
N(11)-N(12)-N(13)	112,46(19)	N(13)-N(12)-N(11')	115,6(5)	N(13)-N(12)-N(11')	116,9(3)
N(12)-N(13)-C(21)	119,1(2)	N(12')-N(13)...Ag(1)	125,9(4)	N(12')-N(11)...Ag(1)	131,2(6)
N(12)-N(11)-C(11)	113,37(19)	C(11)-N(11)...Ag(1)	116,1(4)	C(11)-N(11)...Ag(1)	115,7(2)
		N(12')-N(13)-Ag(1)	130,5(4)	N(12)-N(13)-Ag(1)	124,3(2)
		C(21)-N(13)-Ag(1)	122,1(4)	C(21)-N(13)-Ag(1)	123,9(2)
		N(13)-Ag(1)-Ag(1')	84,85(13)	N(13)-Ag(1)-Ag(1')	85,87(7)
		N(11)-Ag(1)-Ag(1')	84,97(14)	N(11)-Ag(1)-Ag(1')	80,78(7)

Tabela 9: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos **7**, **8** e **9**.

Complexo 7		Complexo 8		Complexo 9	
Comprimentos de ligação (Å)					
Ag-P	2,3821(8)	Ag-P	2,3811(10)	Ag-P	2,3665(10)
Ag-N(11)	2,341(2)	Ag-N(11)	2,363(2)	Ag-N(11)	2,346(3)
Ag-N(13)	2,406(2)	Ag-N(13)	2,369(2)	Ag-N(13)	2,332(3)
N(11)-N(12)	1,304(3)	N(11)-N(12)	1,303(3)	N(11)-N(12)	1,304(4)
N(11)-C(11)	1,398(4)	N(11)-C(11)	1,408(3)	N(11)-C(11)	1,394(5)
N(13)-N(12)	1,304(3)	N(13)-N(12)	1,318(3)	N(13)-N(12)	1,309(4)
N(13)-C(21)	1,398(4)	N(13)-C(21)	1,399(3)	N(13)-C(21)	1,404(5)
Ângulos de ligação (°)					
N(11)-N(12)-N(13)	109,7(2)	N(11)-N(12)-N(13)	109,72(18)	N(11)-N(12)-N(13)	109,1(3)
N(11)-Ag-P	155,45(7)	N(11)-Ag-P	151,42(5)	N(11)-Ag-P	146,37(8)
N(13)-Ag-P	148,45(6)	N(13)-Ag-P	150,08(5)	N(13)-Ag-P	158,89(8)
N(11)-Ag-N(13)	53,35(8)	N(11)-Ag-N(13)	53,86(6)	N(11)-Ag-N(13)	54,14(11)
N(12)-N(11)-C(11)	113,1(2)	N(12)-N(11)-C(11)	113,61(19)	N(12)-N(11)-C(11)	114,5(3)
N(12)-N(11)-Ag	100,08(17)	N(12)-N(11)-Ag	98,57(13)	N(12)-N(11)-Ag	98,1(2)
C(11)-N(11)-Ag	146,68(19)	C(11)-N(11)-Ag	147,70(15)	C(11)-N(11)-Ag	147,3(2)
N(12)-N(13)-C(21)	112,8(2)	N(12)-N(13)-C(21)	113,47(2)	N(12)-N(13)-C(21)	114,3(3)
N(12)-N(13)-Ag	96,89(17)	N(12)-N(13)-Ag	97,85(17)	N(12)-N(13)-Ag	98,6(2)
C(21)-N(13)-Ag	150,3(2)	C(21)-N(13)-Ag	150,3(2)	C(21)-N(13)-Ag	146,9(3)

CAPITULO 4: Discussão dos Resultados

4.1 Espectroscopia na região do infravermelho

4.1.1 Espectros de infravermelho dos complexos triazenídicos 7 a 9

Uma das principais características do espectro de absorção na região do infravermelho de complexos triazenídicos é a absorção correspondente é o aparecimento do estiramento de ligação N_3 , pois mostra a deslocalização dos elétrons na cadeia de nitrogênio. Comparando-se os espectros dos pré-ligantes e de seus respectivos complexos observa-se o desaparecimento da banda referente ao estiramento de ligação $N-H$. Isto evidencia a desprotonação do ligante e a formação do complexo.

Encontram-se listadas as freqüências correspondentes às principais bandas de absorção para os complexos **7** a **9** na Tabela 10.

Tabela 10: Principais bandas (cm^{-1}) de infravermelho para os complexos **7** a **9**.

Complexo	7	8	9
$_{as}(N-N-N)$	1279	1274	1275
$_{s}(C=C)$	1595	1594	1596
$(C-N)$	848	856	857

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos **7** a **9** encontram-se nos Anexos 4, 5 e 6, respectivamente.

4.2 Ressonância magnética nuclear de 1H dos pré-ligantes 1 a 3

O espectro de RMN 1H mostra os deslocamentos químicos característicos para essa classe de pré-ligantes trizenos. Verifica-se a presença de multipletes na região entre 7-8 ppm, indicando a presença dos hidrogênios ligados a anéis aromáticos. Deslocamentos próximos a 10 ppm referem-se ao próton ligado a cadeia diazoamínica do trizeno.⁴⁰ Na Tabela a seguir

⁴⁰ SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 5ª edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

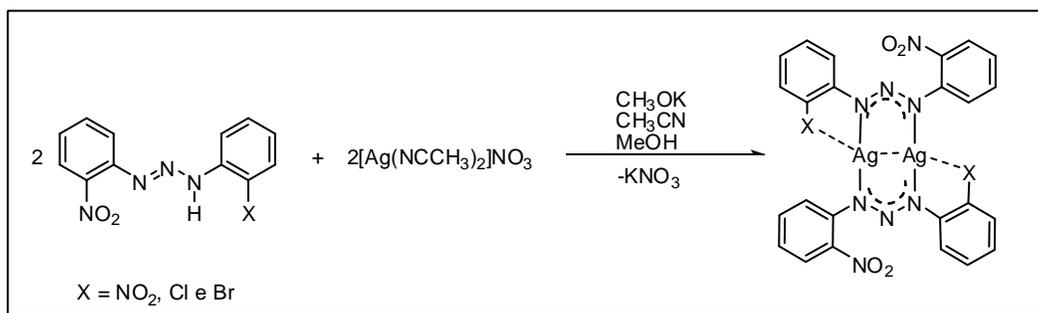
encontram-se os dados RMN ^1H dos pré-ligantes **1** a **3**. Os espectros dos pré-ligantes **1** a **3** encontram-se nos Anexos 1, 3 e 3, respectivamente.

Tabela 11: Dados de RMN ^1H dos pré-ligantes **1** a **3**.

Grupos	Pré-ligantes / Deslocamentos		
	1	2	3
C _{Ar} -H	7,02 – 8,50 (m, 8H)	7,03 – 8,41(m, 8H)	6,79 – 8,51(m, 8H)
N-H	12,22 (s, 1H)	12,15 (s, 1H)	12,05 (s, 1H)

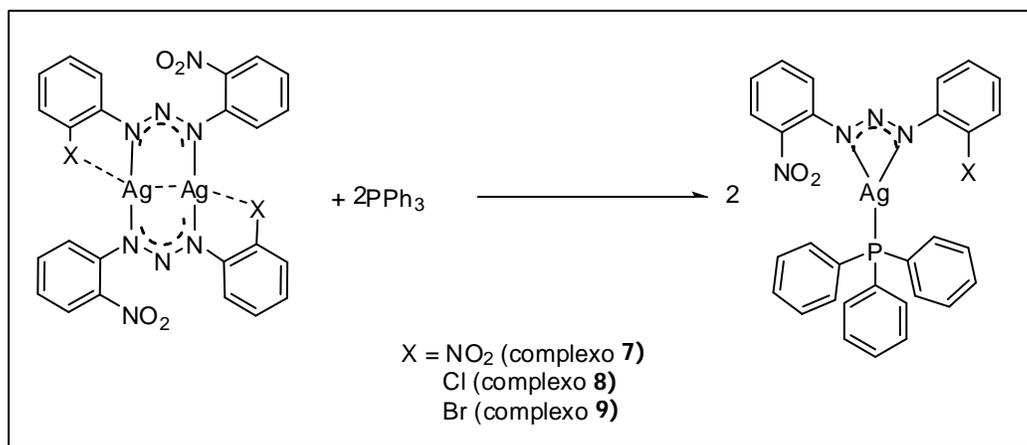
4.3 Método envolvido na síntese dos complexos

4.3.1 Síntese dos complexos **5** e **6**



Esquema 1: Equação geral de síntese dos complexos **5** e **6**.

4.3.2 Síntese dos complexos **7** a **9**



Esquema 2: Equação geral de síntese dos complexos **7** a **9**.

4.4 Discussão da estrutura do pré-ligante 2

A estrutura cristalina e molecular da molécula **2** envolve um sistema cristalino triclinico e o grupo espacial $P\bar{1}$.

Este pré-ligante consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional diazoamínico $-N=N-N(H)-$ caracterizando o triazeno. A geometria envolvendo a dupla ligação $N=N$ foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. O anel C11-C16 ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um átomo de cloro em *orto* e o anel C21-C26 ligado ao nitrogênio N13 apresenta um grupo nitro, também em posição *orto*.

A Figura 17 representa a projeção da estrutura molecular do pré-ligante **2** com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.

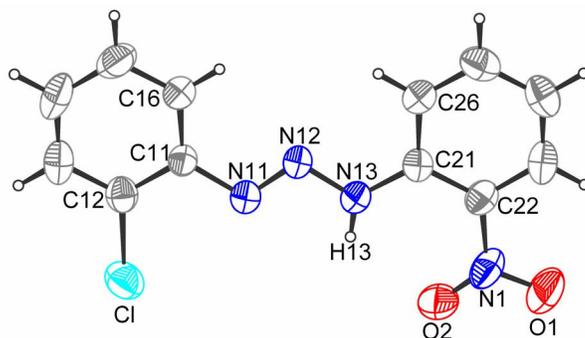


Figura 17: Projeção da estrutura molecular do pré-ligante **2**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Na Tabela 12 encontram-se listados os principais comprimentos e ângulos de ligação para o pré-ligante **2**.

Tabela 12: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o pré-ligante **2**. Entre parênteses esta o desvio padrão.

Comprimento de Ligação		Ângulos de Ligação	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
Cl-C(12)	1,752(2)	N(11)-N(12)-N(13)	112,46(19)
N(12)-N(11)	1,249(3)	N(12)-N(13)-C(21)	119,1(2)
N(12)-N(13)	1,337(3)	N(12)-N(11)-C(11)	113,37(19)
N(13)-C(21)	1,387(3)	O(2)-N(1)-O(1)	123,0(2)
N(11)-C(11)	1,428(3)		
C(22)-N(1)	1,457(3)		
N(1)-O(2)	1,164(3)		
N(1)-O(1)	1,225(3)		

O comprimento da ligação N12-N13 [1,337(3) Å] é menor que o valor característico para uma ligação simples N-N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,249(3) Å] está de acordo com o comprimento típico para uma dupla ligação N=N (1,24 Å). Já as ligações N11-C11 [1,428(3) Å] e N13-C21 [1,387(3) Å] são mais curtas que as esperadas para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias). Todos estes valores citados anteriormente indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons na cadeia triazenídica N11-N12=N13, na direção do substituinte 2-nitrofenil-2-clorofenil (Figura 17).

Analisando as distâncias de ligação N=N [1,249(3) Å] e N-N [1,337(3) Å] e o ângulo de ligação N=N-N [112,46(19)°] do pré-ligante **2** observa-se que o mesmo apresenta valores coerentes com os já descritos na literatura. Hörner⁴¹ e colaboradores sintetizaram o ligante 1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, observando as distâncias de ligação para N=N de 1,257(8), N-N de 1,326(10) (Å) e o ângulo de ligação N=N-N é de 110,9(7)°.

No estado sólido a estrutura cristalina de **2** apresenta moléculas associadas através de interações intermoleculares via ligações de hidrogênio não clássicas formando um arranjo supramolecular unidimensional infinito ao longo da direção cristalográfica [001].

Analisando o átomo O1 do substituinte $\sigma\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$, verifica-se, segundo os critérios utilizados pelo programa *Platon*, a existência de interações intermoleculares do tipo D-H...A, ou seja C-H...O, sendo que as moléculas do triazeno encontram-se relacionadas por translação através destas ligações. O átomo doador refere-se ao átomo C15 do substituinte $\sigma\text{-ClC}_6\text{H}_5$ enquanto que o receptor refere-se ao átomo O1 do substituinte $\sigma\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (Figura 18). Os parâmetros geométricos para as interações encontram-se listados na Tabela 13.

⁴¹ HÖRNER, M.; VISENTIN, L. do C.; BEHN, M. B.; MACHADO, F. C.; BORTOLUZZI, A. J. *Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal.* 23, 247, 2007.

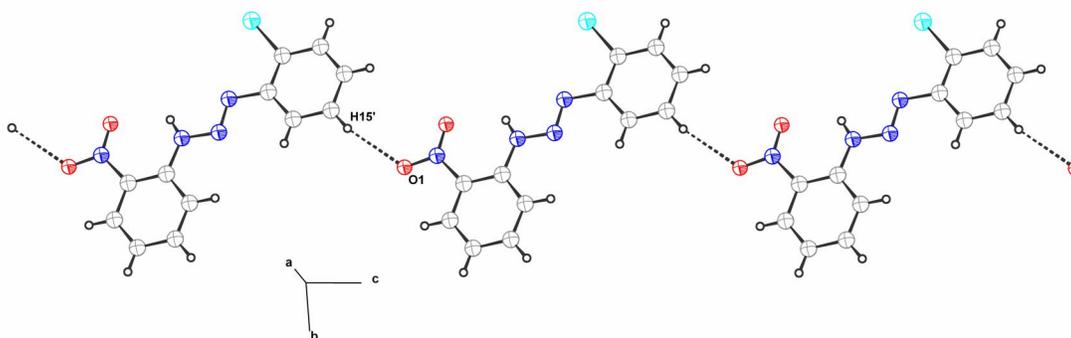


Figura 18: Projeção com detalhe da interação intermolecular do pré-ligante **2** paralelo a direção cristalográfica [001], em função das ligações de hidrogênio. Código de Simetria(): $x\ y\ -1+z$

O pré-ligante **2** também possui interações intramoleculares por ligações de hidrogênio clássicas N13-H13...O2 e não clássicas C23-H23...O1 e C26-H26...N12 (Figura 19). Os parâmetros geométricos para estas interações estão listados na Tabela 13.

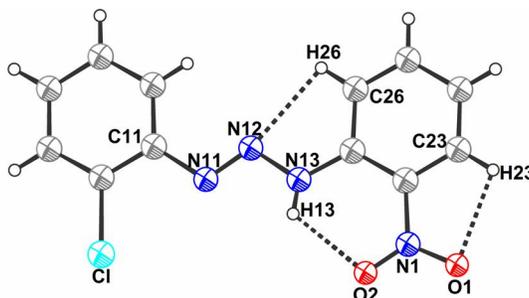


Figura 19: Projeção com detalhe das interações intramoleculares N13-H13...O2, C23-H23...O1, C26-H16...N12 do pré-ligante **2**, em função das ligações de hidrogênio.

Tabela 13: Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares e intermoleculares (Å / °).

Intermoleculares				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	<D-H...A
C15-H15...O1	0,93	2,54	3,455(4)	167
Intramoleculares				
N13-H13...O2	0,80(4)	2,16(4)	2,653(3)	120(3)
C23-H23...O1	0,93	2,31	2,635(4)	100
C26-H26...N12	0,93	2,42	2,744(3)	100

(D =átomo doador, A =átomo aceptor)
Código de Simetria() $x\ y\ -1+z$

A estrutura molecular do pré-ligante **2**, demonstra uma molécula plana (Figura 20). Esta planaridade resulta das ligações de hidrogênio

intramoleculares. A ligação de hidrogênio clássica N13-H13...O2 é responsável pela planaridade do grupo σ -O₂N em relação ao anel C21-C26, as ligações de hidrogênio não clássicas C23-H23...O1 e C26-H16...N12 são responsáveis pela planaridade do grupo σ -O₂NC₆H₅ em relação a cadeia triazenídica. O desvio médio da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos envolvidos no pré-ligante **2** encontram-se listadas na Tabela 14.

Tabela 14: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do pré-ligante **2**.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo Interplanar (°)
C11-C16/C21-C26	0,0023/0,0034	2,09(2)
C21-C26/N11N12N13H13	0,0034/0,0069	2,53(3)
C21-C16/O1N1O2	0,0034/0,0000	2,30(6)
C11-C16/ N11N12N13H13	0,0023/0,0069	1,93(4)



Figura 20: Projeção mostrando a planaridade do pré-ligante **2**.

4.5 Discussão das estruturas cristalinas dos complexos **5** e **6**

As estruturas cristalinas dos complexos **5** [Ag(C₆H₄FN₃C₆H₄NO₂)₂] (Figura 21) e **6** [Ag(C₆H₄ClN₃C₆H₄NO₂)₂] (Figura 22) são constituídas de um complexo binuclear de Ag, no qual o íon metálico apresenta um número de coordenação igual a dois.

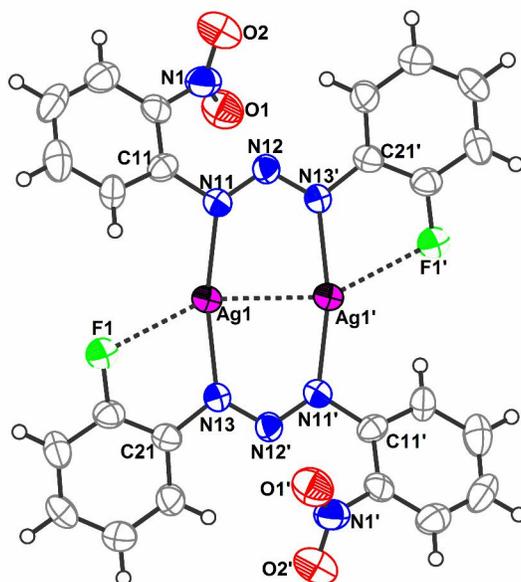


Figura 21: Projeção da estrutura molecular do complexo 5. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria() 1- x- y 1- z

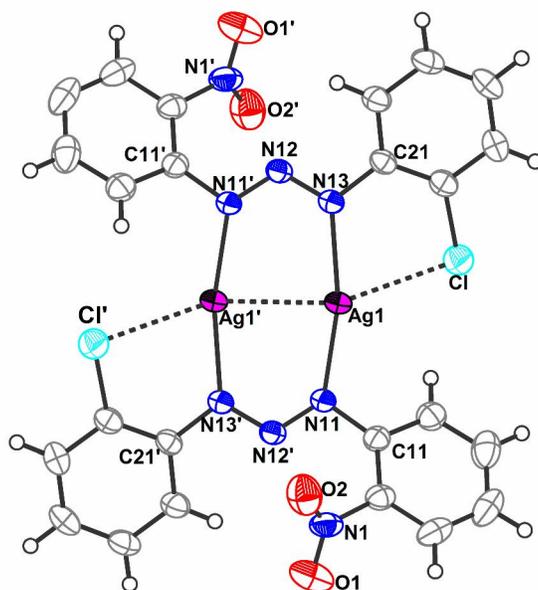


Figura 22: Projeção da estrutura molecular do complexo 6. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Código de simetria() - x - y 2- z

Nestes complexos a geometria de coordenação dos átomos de Ag são lineares devido aos ângulos próximos a 180°. Os átomos e ângulos de ligação envolvidos na geometria de coordenação do metal para o complexo 5 são N11-Ag1-N13 165,63(18)°, resultando em uma distorção da linearidade ideal de aproximadamente 15°. Para o complexo 6 são N13-Ag1-N11 165,86(11)°,

resultando em um desvio da linearidade ideal de aproximadamente 15° (Figura 23).



Figura 23: Geometria de coordenação dos complexos **5** (a) e **6** (b).

Os valores encontrados para as distâncias Ag-N e o ângulo de ligação NNN destes complexos estão próximos aos valores encontrados na literatura. A média para os complexos **5** e **6** do comprimento de ligação Ag-N é de 2,16 e 2,18 Å, respectivamente. O ângulo de ligação NNN nos dois complexos é de 116,4°, na média dos dois complexos. Para o complexo sintetizado por Villis²⁵ [Ag(CH₃O(NO₂)C₆NNNC₆(NO₂)OCH₃)]₂ a distância Ag-N é de 2,157(2) e 2,177(2) Å, respectivamente, e o ângulo NNN equivale a 115,980(2)°.

Estes complexos apresentam interações metálicas com distâncias de 2,68(10) Å e 2,70(6) Å, respectivamente. Também apresentam interações polarizadas oriundas dos halogênios flúor (-F) e cloro (-Cl) que se encontram nas esferas de coordenação dos átomos de Ag (Figura 23). Devido a estas interações polarizadas admite-se que a geometria de coordenação dos átomos de Ag expande-se de linear para tetraédrica distorcida. A expansão da geometria do centro metálico é observada através dos comprimentos e ângulos de ligações listados na Tabela 15.

Tabela 15: Principais ângulos (°) e distâncias (Å) envolvidas na geometria de coordenação dos íons Ag⁺ nos complexos **5** e **6**.

Complexo 5		Complexo 6	
Ag(1)-N(11)	2,146(5)	Ag(1)-N(11)	2,16(3)
Ag(1)-N(13)	2,168(5)	Ag(1)-N(13)	2,19(3)
Ag(1)···F(1)	2,63(3)	Ag(1)···Cl	2,76(10)
Ag(1)···Ag(1)	2,6831(10)	Ag(1)···Ag(1)	2,70(6)
N(11)-Ag(1)-N(13)	165,6(18)	N(11)-Ag(1)-N(13)	165,86(11)

Código de simetria () 1- x- y 1- z5 e () - x- y 2- z6.

Os átomos metálicos do complexo **5** encontram-se coordenados em ponte por dois ânions 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11-N12-N13 e N13-N12'-N11', formando-se um anel de oito membros $Ag_2(N_3)_2$. Código de simetria () 1- x- y, 1- z

Os átomos metálicos do complexo **6** também encontram-se coordenados em ponte por dois anions 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11-N12'-N13' e N13-N12-N11', formando-se um anel de oito membros $Ag_2(N_3)_2$. Código de simetria () - x - y, 2- z

As distâncias entre Ag1...Ag1 encontradas nos complexos **5** e **6** estão de acordo com os valores encontrados na literatura, conforme Tabela 16 a seguir.

Tabela 16: Comparação entre distâncias () dos complexos **5** e **6** com os complexos encontrados na literatura.

Complexos de Ag(I) encontrados na literatura	Distância Ag...Ag	Ref.
$[Ag(C_6H_5N_3C_6H_5)]_2$	2,668(1)	29
$[Ag(CH_3OC_6H_4N_3C_6H_4OH_3C)]_2$	2,698(1)	30
$[Ag(H_3C(O)OCC_6H_4N_3C_6H_4CO)]$	2,704(2)	31
$[Ag(CH_3O(NO_2)C_6N_3C_6(NO_2)OCH_3)]_2$	2,746(4)	25
$[Ag(C_6H_4FN_3C_6H_4NO_2)]_2$	2,6831(10)	Complexo 5
$[Ag(C_6H_4ClN_3C_6H_4NO_2)]_2$	2,708(6)	Complexo 6

A estrutura cristalina do complexo **5** se caracteriza por um arranjo tridimensional (3-D) (Figura 26) das unidades do complexo dímero centrossimétrico através das ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O (Figura 24) e através das interações $Ag-\eta^2$ -areno π (Figura 25).

As ligações de hidrogênio não-clássicas envolvem o grupo orto C-H do substituinte αFC_6H_5 e o grupo nitro do substituinte $\alpha O_2NC_6H_5$: [C24...O2'' 3,165(9) Å; H24...O2'' = 2,51 Å; C24-H24...O2'' = 128°], código de simetria (") -1+ x 1/2- y, 1/2+ z As unidades do complexo dímero centrossimétrico relacionadas através de um eixo axial de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010] são conectadas entre si através das ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O, resultando um arranjo parcial bidimensional (2-D) correspondente ao plano cristalográfico (-211), (Figura 24).

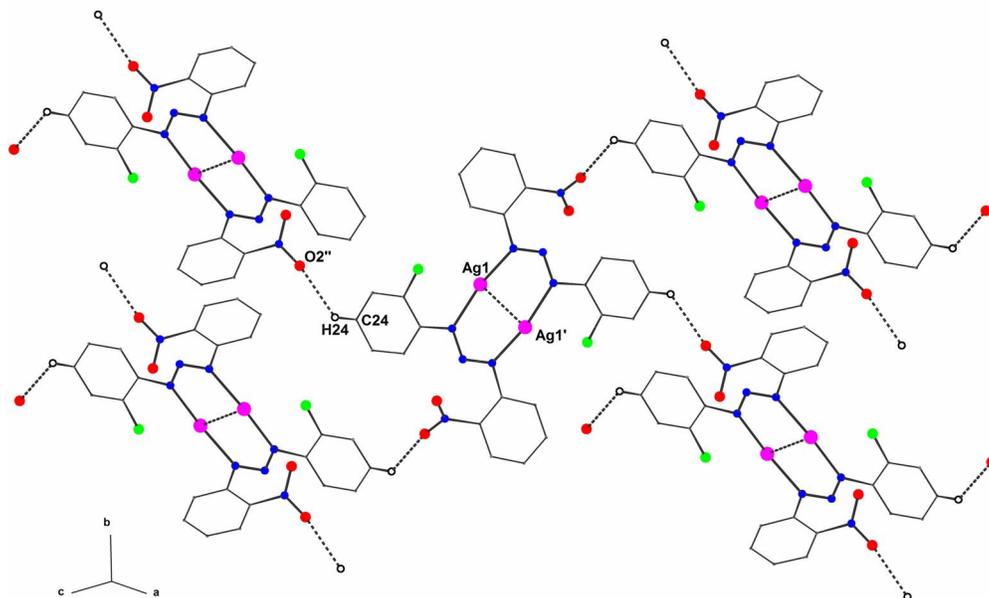


Figura 24: Arranjo parcial 2-D no plano cristalográfico (-211) do complexo **5** resultante das ligações de hidrogênio não-clássicas $C24-H24 \cdots O2''$. Código de simetria $('')$ $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$. Para maior clareza foi apresentado apenas o átomo de hidrogênio envolvido na ligação de hidrogênio $C-H \cdots O$.

As interações secundárias não-covalentes e centrossimétricas do complexo **5** $Ag-\eta^2$ -areno π resultam da interação η^2 -areno com caráter π de um anel fenila substituído na posição orto por um átomo de F e um átomo Ag. Este anel oFC_6H_5 se orienta de forma paralela ao anel centrossimétrico de oito membros Ag_2N_6 . Este padrão da interação $Ag-\eta^2$ -areno π se repete na direção cristalográfica $[100]$ por translação das unidades do complexo dímero centrossimétrico resultando um arranjo parcial na forma de uma cadeia unidimensional (1-D) paralela ao eixo cristalográfico a (Figura 25). Dois átomos de carbono do substituinte oFC_6H_5 apresentam significativa distância mais curta ao átomo Ag: $[Ag1 \cdots C23''' = 3,193(6) \text{ \AA}; Ag1 \cdots C24''' = 3,230(7) \text{ \AA}]$, código de simetria $(''')$ $-x-y, 1-z$. A distância da interação π do metal ao ponto médio da ligação $C23'''-C24'''$ é $3,16 \text{ \AA}$, enquanto que a distância do metal ao ponto central do anel $C21-C26$ é $2,953(7) \text{ \AA}$. Os ângulos $C-Ag-C$ da interação $Ag-\eta^2$ -areno π são $C23''' \cdots Ag1 \cdots C24''' = 24,6(4)^\circ$; $Ag1 \cdots C23''' \cdots C24''' = 79,2(4)^\circ$ e $Ag1 \cdots C24''' \cdots C23''' = 76,2(4)^\circ$, respectivamente.

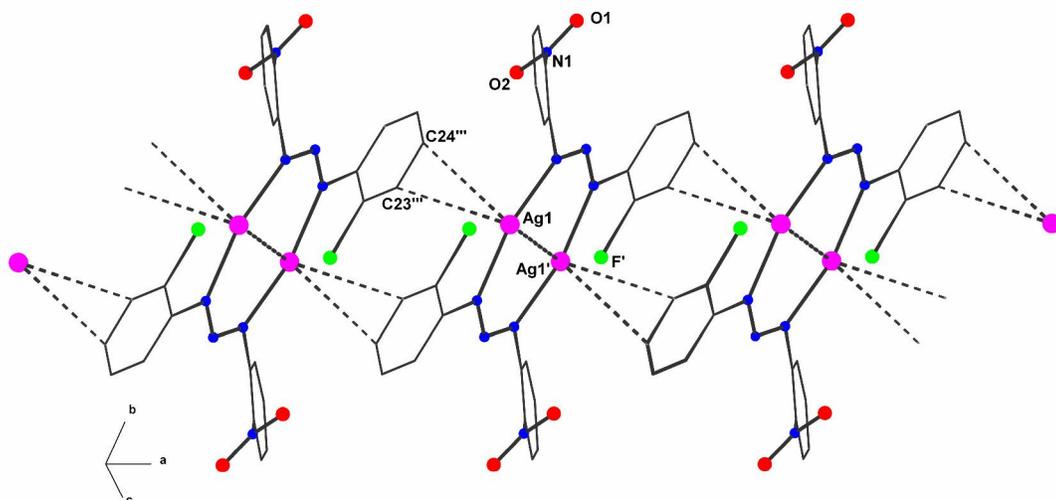


Figura 25: Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo 5 paralelo a direção cristalográfica [100]. Código de simetria (""') -x -z 1-z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

A Figura 26 mostra a associação polimérica tridimensional (3-D) do complexo 5 através da combinação destes arranjos parciais.

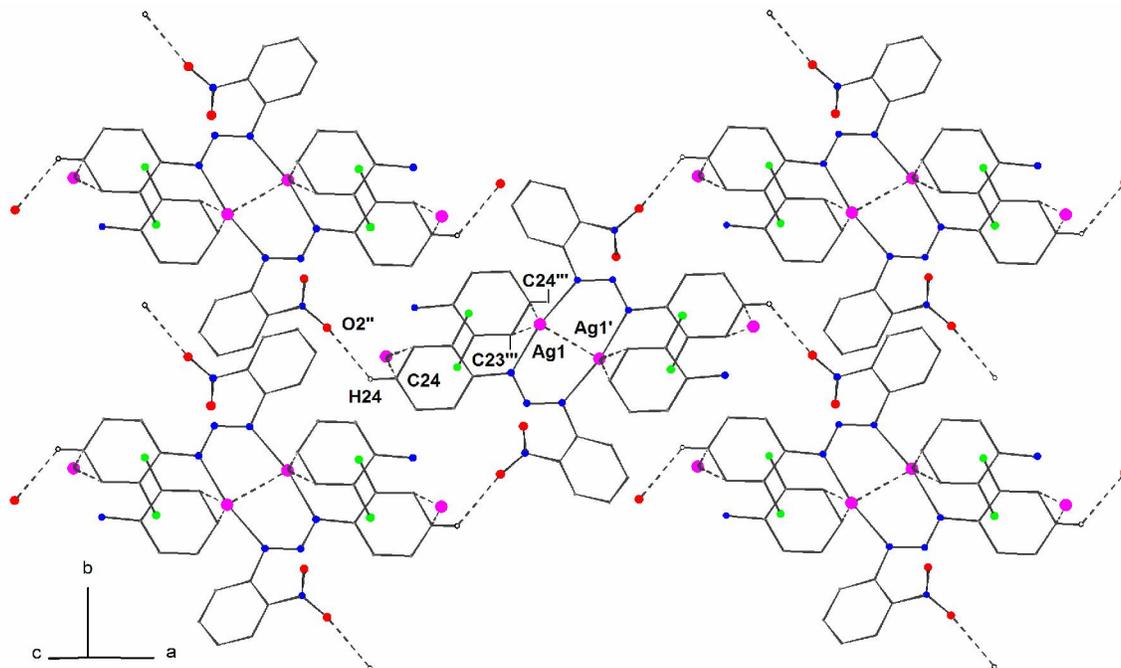


Figura 26: Arranjo polimérico 3-D do complexo 5. Para maior clareza na representação das interações Ag- η^2 -areno π , foi indicado apenas o anel σ FC₆H₅ ligado ao átomo N13 da cadeia triazenídica.

O complexo 6 também apresenta interações Ag- η^2 -areno π formando um arranjo unidimensional (1-D).

As ligações secundárias não-covalentes e centrossimétricas do complexo **6** Ag- η^2 -areno π resultam da interação η^2 -areno com caráter π de um anel fenila substituído na posição orto por um átomo de Cl e um átomo Ag. Este anel σ -ClC₆H₅ se orienta de forma paralela ao anel centrossimétrico de oito membros Ag₂N₆. Este padrão da interação Ag- η^2 -areno π se repete na direção cristalográfica [100] por translação das unidades do complexo dímero centrossimétrico resultando um arranjo parcial na forma de uma cadeia unidimensional (1-D) paralela ao eixo cristalográfico *a* (Figura 27). Dois átomos de carbono do substituinte σ -ClC₆H₅ apresentam significativa distância mais curta ao átomo Ag: [Ag1...C23''' = 3,214(4) Å; Ag1...C24''' = 3,190(4) Å], código de simetria (''') -1+ x, y, z. A distância da interação π do metal ao ponto médio da ligação C23–C24 é 3,315 Å, enquanto que a distância do metal ao ponto central do anel C21–C26 é 3,48(7) Å. Os ângulos C–Ag–C da interação Ag- η^2 -areno π são C23'''...Ag1...C24''' = 24,86(7)°; Ag1...C23'''...C24''' = 78,55(3)° e Ag1...C24'''...C23''' = 76,58(2)°, respectivamente.

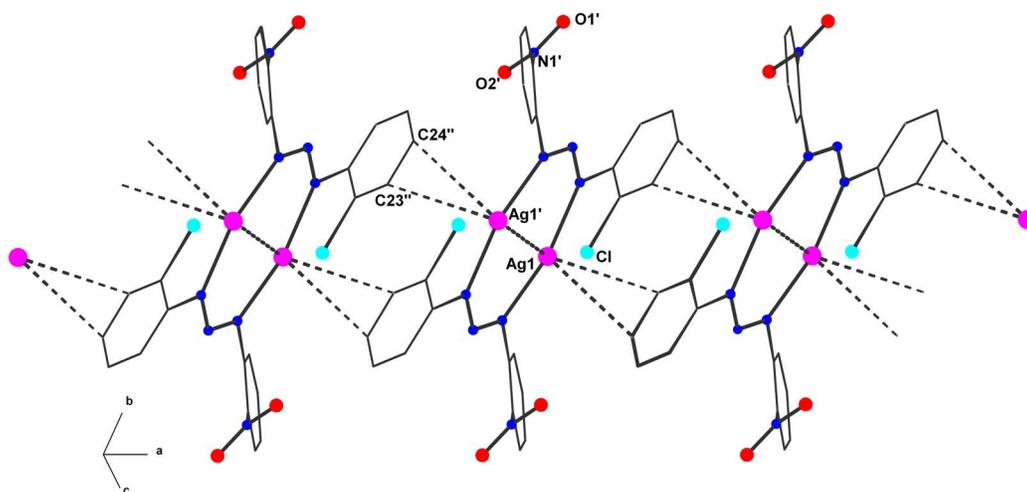


Figura 27: Arranjo parcial 1-D Ag- η^2 -areno π complexo **6** paralelo a direção cristalográfica [100]. Código de simetria (''') -1+ x, y, z. Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

Os valores encontrados para as distâncias Ag...C23 e Ag...C24 e o ângulo C23...Ag...C24 dos complexos **5** e **6** estão próximos aos valores encontrados na literatura²⁶, Ag...C30 = 2,806(5) Å, Ag...C31 = 2,716(5) Å e C30...Ag...C31 = 29,14(15)°.

As estruturas cristalinas dos complexos **5** e **6** são semelhantes, os dois complexos apresentam interações secundárias Ag-²-areno, formando um arranjo molecular 1-D, porém diferenciam-se pelas ligações de hidrogênio apresentadas somente pelo complexo **5**, que resultam em um arranjo molecular 3-D.

O desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos **5** e **6** estão na Tabela 17. Analisado a Tabela 17 e a Figura 28 podemos observar que a distorção da planaridade dos anéis de oito membros cresce com o aumento da eletronegatividade dos halogênios flúor e cloro ligados de forma polarizada ao átomo de prata.

Tabela 17: Desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos **5** e **6**.

Complexos	Fragmento (anel de oito membros Ag ₂ N ₆)	Desvio médio da planaridade global (r.m.s.)
5	N11N12N13 Ag1 N11 N12 N13Ag1	0,0520
6	N11 N12 N13Ag1N11N12N13 Ag1	0,0417

Nos complexos **5** e **6** os comprimentos de ligação Ag1-N11 e Ag1-N13, diferenciam-se dos comprimentos de ligação Ag1...F e Ag1...Ag1 para o complexo **5** e Ag1...Cl e Ag1...Ag1 para o complexo **6**, sendo mais curtas, determinando a geometria de coordenação dos átomos de Ag pelos ligantes triazenidos. Isto explica a inserção do íon metálico (Ag1 e Ag1) em um ambiente linear constituído por dois átomos de N (N11 e N13) e um átomo de F para o complexo **5** e dois átomos de N (N13 e N11) e um átomo de Cl para o complexo **6** (Figura 28).



Figura 28: Projeção do anel de oito membros, incluindo a ligação polarizada Ag...halogênio, (a) para o complexo **5** código de simetria () 1- x- y, 1- z e (b) para o complexo **6** código de simetria () - x- y, 2- z

Os complexos **5** e **6**, Figura 28 (a) e (b), apresentam anéis de oito membros Ag_2N_6 , formados pelos átomos $[\text{Ag1-N11-N12-N13}'-\text{Ag1}'-\text{N11}'-\text{N12}'-\text{N13}]$, código de simetria $()1-x-y, 1-z$ e $[\text{Ag1}'-\text{N11}'-\text{N12-N13}-\text{Ag1}-\text{N11}-\text{N12}'-\text{N13}']$, código de simetria $()-x-y, 2-z$, respectivamente.

Analisando um dos ligantes triazenidos dos complexos $[\text{C}_6\text{H}_4\text{FN}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$ **5** (Figura 29) e $[\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$ **6** (Figura 30) separados do ambiente de coordenação do átomo de Ag, nota-se um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenílicos terminais.

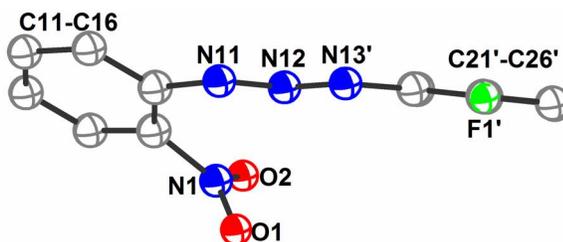


Figura 29: Projeção separada do ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{FN}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$ do complexo **5**, ressaltando o grau de distorção da planaridade total.

Considerando-se a Figura 28, observa-se os seguintes valores para o desvio médio da planaridade total para os anéis do complexo **5**:

Tabela 18: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo **5**.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo ($^\circ$) entre os fragmentos
C11-C16/C21-C26	0,0142/0,0045	33,44(3)
C11-C16/N11-N12-N13'	0,0142/0	30,28(5)
C21-C26/N11-N12-N13'	0,0045/0	7,15(4)
C11-C12-N1/N11-N12-N13'	0/0	35,31(6)
C21-C22-F1'/N11-N12-N13'	0/0	8,0(8)
O1-N1-O2/N11-N12-N13'	0/0	53,11(7)
C11-C12-N1/C21-C22-F1'	0/0	38,57(7)

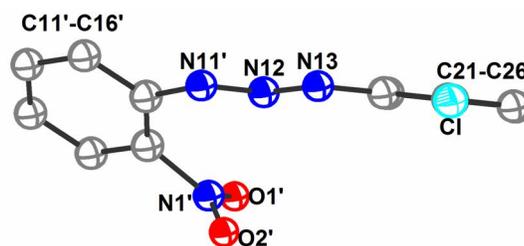


Figura 30: Projeção separada do ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$ do complexo **6**, ressaltando o grau de distorção da planaridade total.

Considerando-se a Figura 29, observa-se os seguintes valores para o desvio médio da planaridade total para os anéis do complexo **6**:

Tabela 19: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo **6**.

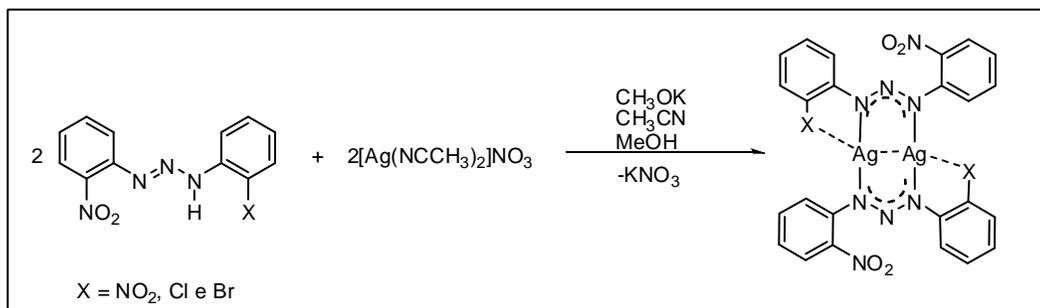
Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo (°) entre os fragmentos
C11'-C16'/C21-C26	0,0081/0.0020	42,49(2)
C11'-C16'/N11'-N12-N13	0,0081/0	36,53 (3)
C21-C26/N11'-N12-N13	0,0020/0	10,86 (4)
C11'-C12'-N1'/N11'-N12-N13	0/0	39,10 (3)
C21-C22-Cl/N11'-N12-N13	0/0	11,67 (5)
O1'-N1'-O2'/N11'-N12-N13	0/0	50,77 (5)
C11'-C12'-N1'/C21-C22-Cl	0/0	45,41 (3)

4.6 Discussão das estruturas cristalinas dos complexos **7**, **8** e **9**

Os complexos apresentados a seguir são inéditos na classe incluindo ligantes triazenidos. Os complexos seguintes apresentam um ligante trifenilfosfina coordenado ao metal. Outros complexos de prata incluindo dois ligantes trifenilfosfina foram encontrados na literatura⁴², com o diferencial que estes foram obtidos partindo-se do precursor $[Ag(PPh_3)_4]NO_3$.

Nesta dissertação partiu-se do complexo binuclear e estrategicamente foi utilizado apenas a trifenilfosfina na proporção de 1:1 para a coordenação de um ligante trifenilfosfina.

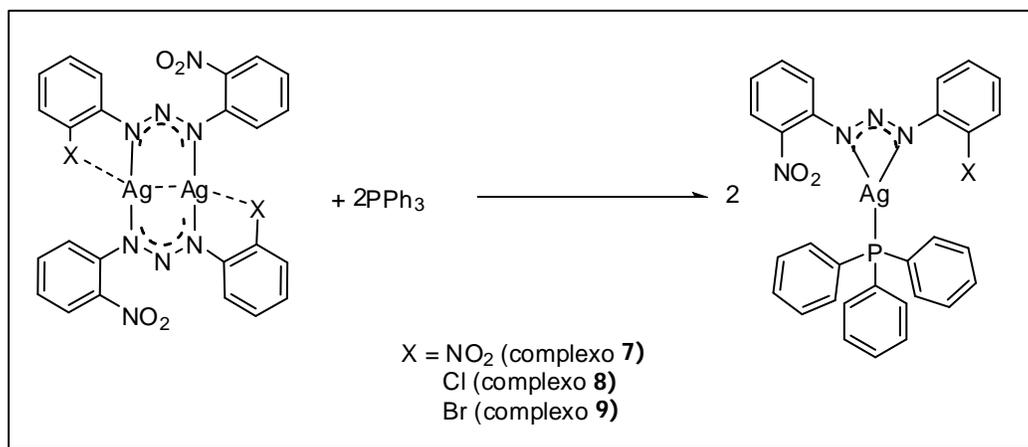
A primeira etapa da reação (Equação 3) consiste na obtenção do precursor na forma do complexo binuclear de Ag^+ :



Equação 3: Equação de obtenção do precursor na forma dos complexos binucleares.

⁴² IGLESIAS, B. A. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Santa Maria, **2008**.

Na segunda etapa da reação (Equação 4) ocorre a adição estequiométrica da trifenilfosfina relativo ao complexo binuclear (1:1). Ocorre a cisão do complexo binuclear, eliminando o ligante triazenido da função ponte entre os dois átomos de prata, formando-se o complexo mononuclear de prata quelatizado pelo ligante triazenido. A esfera de coordenação do átomo de prata se completa com um ligante monodentado trifenilfosfina resultando uma geometria de coordenação trigonal no centro metálico.



Equação 4: Equação de obtenção dos complexos mononucleares.

As estruturas cristalinas dos complexos **7** [$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{P}(\text{C}_5\text{H}_6)_3)$] (Figura 31), **8** [$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{P}(\text{C}_5\text{H}_6)_3)$] (Figura 32) e **9** [$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{P}(\text{C}_5\text{H}_6)_3)$] (Figura 33) são constituídas de um sistema mononuclear de Ag, no qual o íon metálico apresenta um número de coordenação igual a três e uma geometria de coordenação trigonal plana. O átomo de prata desloca-se do centro geométrico constituído pelos átomos N11, N13 e P por 0,001 Å, na média dos três complexos.

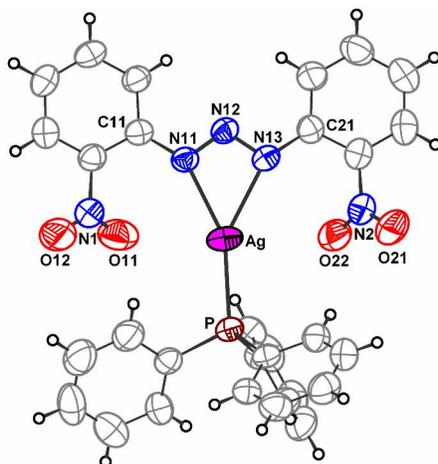


Figura 31: Projeção da estrutura molecular do complexo **7**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

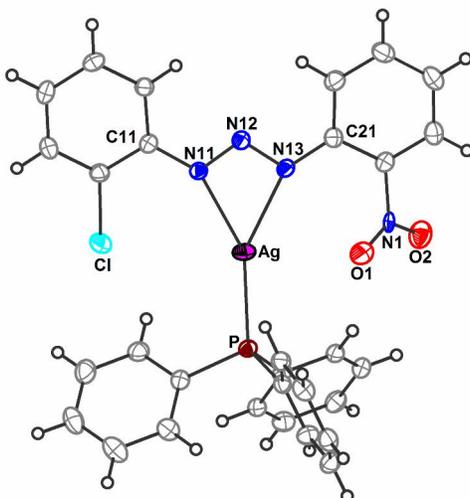


Figura 32: Projeção da estrutura molecular do complexo **8**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

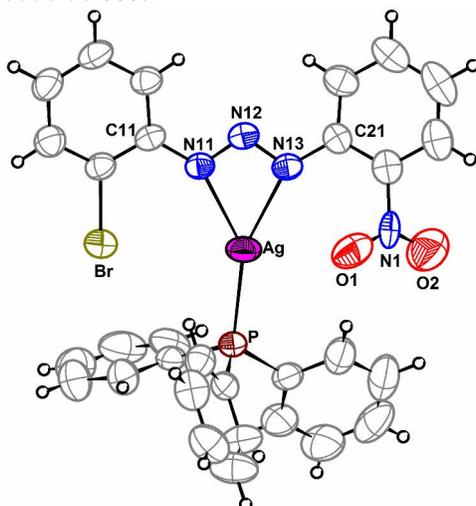


Figura 33: Projeção da estrutura molecular do complexo **9**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Basicamente a geometria de coordenação dos átomos de Ag para estes complexos é trigonal plana (Figura 34), devido ao efeito estérico imposto pelo ligante trifenilfosfina. Os átomos, ângulos e distâncias envolvidos na geometria de coordenação para estes complexos estão listados na Tabela 20 a seguir.

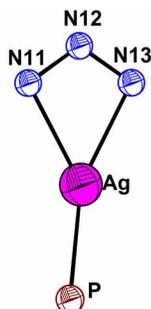


Figura 34: Geometria de coordenação dos complexos **7**, **8** e **9**.

Tabela 20: Ângulos ($^{\circ}$) e distâncias (\AA) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos **7**, **8** e **9**.

	Complexo		
	7	8	9
Ângulo ($^{\circ}$)			
N11-Ag-P	155,45(7)	151,42(5)	146,37(8)
N11-Ag-N13	53,35(8)	53,86(6)	54,14(11)
N13-Ag-P	148,45(6)	150,08(5)	158,89(8)
N12-N13-Ag	96,89(17)	97,85(13)	98,6(2)
N12-N11-Ag	100,08(17)	98,57(13)	98,1(2)
Distância (\AA)			
N11-Ag	2,341(2)	2,363(2)	2,346(3)
N13-Ag	2,406(2)	2,369(2)	2,332(3)
Ag-P	2,3821(8)	2,3811(10)	2,3665(10)

Khalaji⁴³ e colaboradores sintetizaram o complexo $[\text{Ag}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ a distância encontrada para a ligação Ag1-P1 é de 2,3382(9) e os ângulos de ligação P1-Ag1-N1 é de 149,66(9) $^{\circ}$ e P1-Ag1-N2 é de 134,34(8) $^{\circ}$. Estes valores estão próximos aos valores encontrados para os complexos sintetizados nesta dissertação (Tabela 20).

A média do comprimento da ligação N11-N12 [1,303 \AA] dos complexos **7**, **8** e **9** é menor que o valor característico para uma ligação simples N-N [1,44 \AA], enquanto que a média do comprimento da ligação N12-N13 [1,310 \AA] destes complexos, é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla N=N [1,24 \AA]. Observando-se ainda os valores da distância de ligação entre os átomos N11-C11 e N13-C21 têm-se 1,40 \AA para ambas ligações, na

⁴³ KHALAJI, A. D.; AMIRNASR, M.; AOKI, K. *Analytica ISciences*22, 87-88, **2006**.

média dos três complexos, sendo mais curtas do que as ligações esperadas para N-C_{aril} [1,452 Å para aminas secundárias NHR₂ com R envolvendo carbono com hibridização sp²]. Estes valores, juntamente com os valores N-N observados caracterizam ligações com caráter parcial de duplas, evidenciando uma deslocalização dos elétrons na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos substituintes *o*-nitrofenil, *o*-clorofenil e *o*-bromofenil dos complexos **7**, **8** e **9**, respectivamente.

O átomo de prata nos três complexos está coordenado ao fragmento triazenídico pelos átomos de nitrogênio N11 e N13, a média da ligação Ag-N11 e Ag-N13 é de 2,35 Å e 2,36 Å, respectivamente, formando um anel de quatro membros. O ângulo entre os átomos N11-Ag-N13 é de [53,78°] na média dos três complexos. O ângulo da cadeia triazenídica N11-N12-N13 [109,50°] na média dos três complexos é característico para esta classe de ligantes, diferenciando-se pouco de outros complexos triazenídicos.

Destaca-se que estas estruturas apresentam interações secundárias não-covalentes Ag-η²-areno π resultante da interação η²-areno com caráter π de um anel fenila substituído na posição *ortho* por um grupo NO₂ para o complexo **7** (Figura 35), um átomo de Cl para o complexo **8** (Figura 36) e um átomo de Br para o complexo **9** (Figura 37). Estes anéis *o*-O₂NC₆H₅, *o*-ClC₆H₅ e *o*-BrC₆H₅ se orientam de forma paralela ao plano principal destes complexos. Dois átomos de carbono dos substituintes *o*-O₂NC₆H₅, *o*-ClC₆H₅ e *o*-BrC₆H₅ apresentam significativa distância mais curta ao átomo Ag (Tabela 21). A distância da interação π do metal ao ponto médio da ligação C15–C16 é de 3,477 **7**, 3,195 **8** e 3,318 Å **9**. A distância do metal ao ponto central da ligação C11–C16 é de 3,10(2), 3,003(2) e 3,04(3) Å, respectivamente. Os ângulos C–Ag–C da interação Ag-η²-areno π C15'...Ag...C16', Ag...C15'...C16' e Ag...C15'...C16' estão listados na Tabela 22.

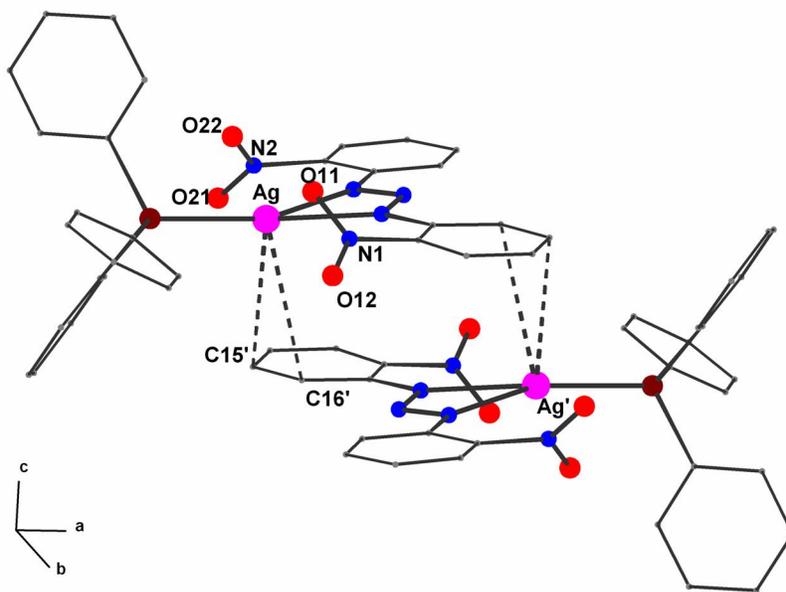


Figura 35. Arranjo parcial 1-D $\text{Ag}-\eta^2$ -areno π complexo **7** paralelo a direção cristalográfica [100]. Código de simetria (') $1-x-1-y-z$ Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

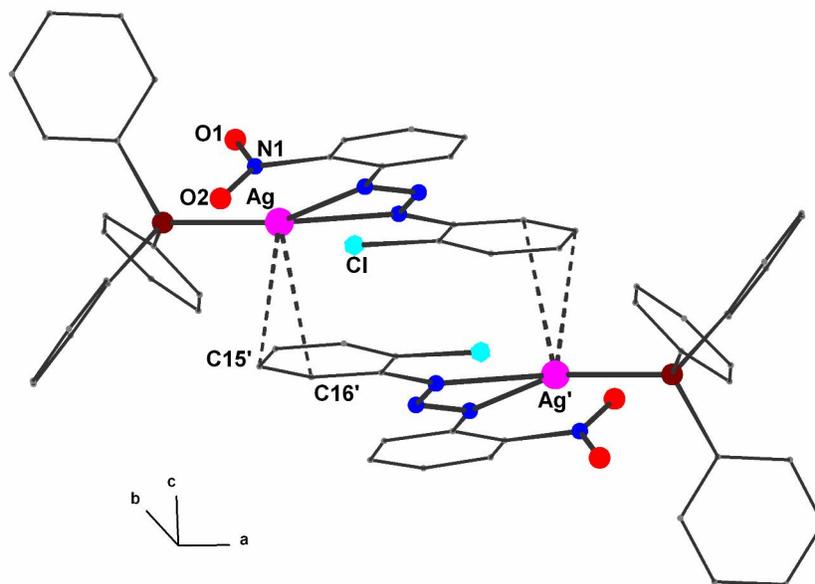


Figura 36. Arranjo parcial 1-D $\text{Ag}-\eta^2$ -areno π complexo **8** paralelo a direção cristalográfica [100]. Código de simetria (') $1-x-y-z$ Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

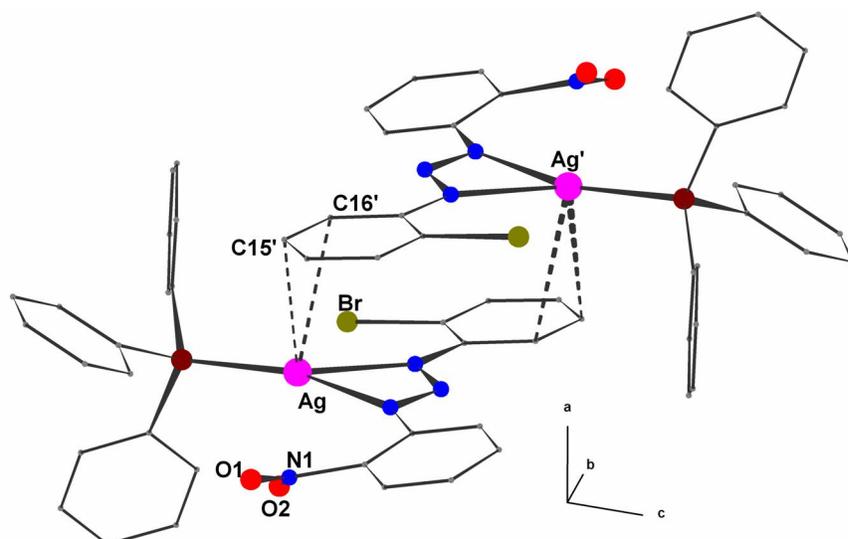


Figura 37. Arranjo 1-D $\text{Ag}-\eta^2\text{-areno } \pi$ complexo **9** paralelo a direção cristalográfica [100]. Código de simetria (') $1-x \ 1-y \ 1-z$ Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

Tabela 21: Distância (Å) entre os átomos C15 e C16 e ângulos para o centro metálico Ag.

	7	8	9
C15'...Ag	3,125(3)	2,943(3)	3,179(4)
C16'...Ag	3,290(3)	2,319(3)	3,186(4)
C15'...Ag...C16'	24,64(6)	26,04(7)	25,16(8)
Ag...C15'...C16'	70,93(3)	77,45(2)	59,54(4)
Ag...C16'...C15'	84,42(4)	76,51(3)	77,63(5)

Código de simetria **7** (') $1-x \ 1-y \ -z$ **8** (') $1-x \ -y \ -z$ e **9** (') $1-x \ 1-y \ 1-z$

Os valores encontrados para as distâncias $\text{Ag}\cdots\text{C15}$ e $\text{Ag}\cdots\text{C16}$ e o ângulo $\text{C15}\cdots\text{Ag}\cdots\text{C16}$ dos complexos **7**, **8** e **9** estão próximos aos valores encontrados na literatura²⁶, $\text{Ag}\cdots\text{C30} = 2,806(5)$ Å, $\text{Ag}\cdots\text{C31} = 2,716(5)$ Å e $\text{C30}\cdots\text{Ag}\cdots\text{C31} = 29,14(15)^\circ$.

As moléculas destes complexos estão associadas através de um arranjo supramolecular unidimensional (1-D) das unidades dos complexos através de interações $\text{Ag}-\eta^2\text{-areno } \pi$ e ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (Figuras 38, 39 e 40).

As ligações de hidrogênio não clássicas envolvem os grupos nitro dos substituintes $\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ e o grupo C-H dos substituintes da $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. As distâncias e ângulos para estas ligações estão na Tabela 22.

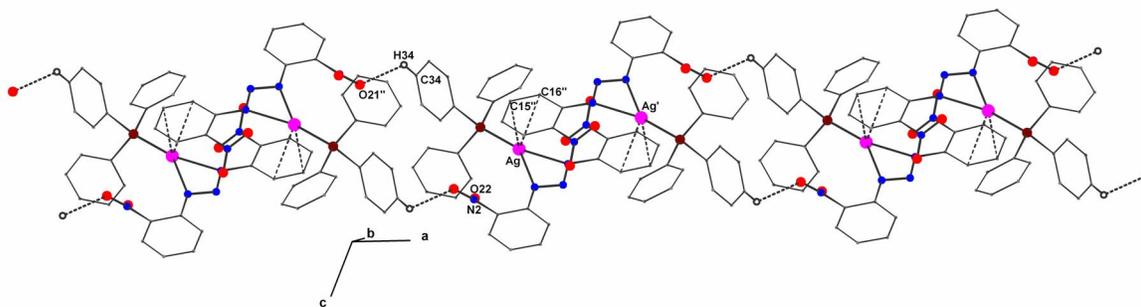


Figura 38: Arranjo parcial 1-D do complexo **7** paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C34-H34...O21''. Código de simetria (") - x - y - z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

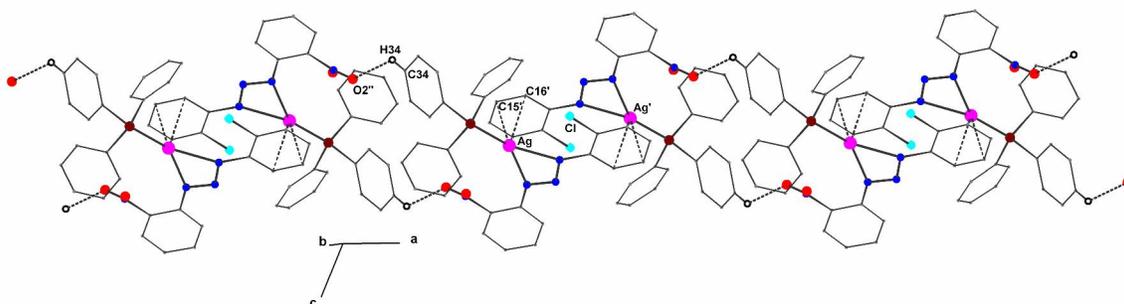


Figura 39: Arranjo parcial 1-D do complexo **8** paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C34-H34...O2''. Código de simetria (") - x - y - z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

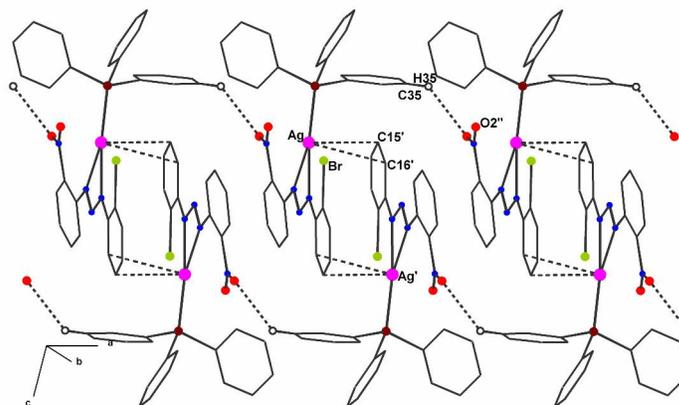


Figura 40: Arranjo parcial 1-D do complexo **9** paralelo a direção cristalográfica [100], em função das interações intermoleculares C35-H35...O2''. Código de simetria (") 1+ x y, z Para maior clareza, foram suprimidos todos os átomos de hidrogênio da molécula do complexo.

Tabela 22: Ligações de hidrogênio (Å) observadas nos complexos **7** a **9**. Desvio padrão entre parênteses.

Complexos	D-H... A	D-H	H... A	D... A	<D-H... A
7	C34-H34...O21	0,93	2,64	3,305	129
8	C34-H34...O2	0,93	2,47	3,141(4)	129
9	C35-H35...O2	0,93	2,52	3,218(7)	132

(D =átomo doador, A =átomo aceptor)

Código de simetria: **7** ("') - x - 1 - y - z **8** ("') - x - y - z e **9** ("') 1+ x, y, z

Analisando os ligantes triazenidos dos complexos **7**, **8** e **9** separados do ambiente de coordenação do átomo de Ag, nota-se um pequeno desvio da planaridade dos anéis fenílicos terminais. As Figuras a seguir mostram a projeção dos triazenidos isolados do ambiente de coordenação do átomo de Ag.

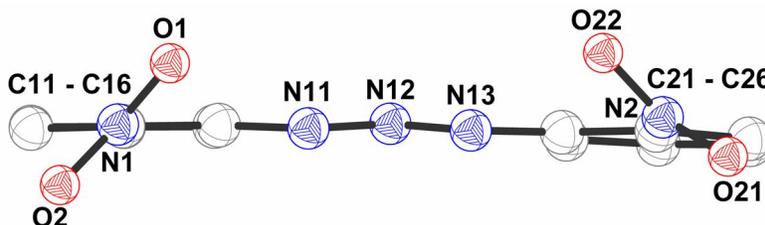


Figura 41: Projeção separada do ligante $[C_6H_4(NO_2)N_3C_6H_4(NO_2)]$ do complexo **7**.

Considerando-se a Figura 41, observa-se:

Tabela 23: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo **7**. Desvio padrão entre parênteses.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo (°) entre os fragmentos
C11-C16/C21-C26	0,0099/0,0075	4,36(2)
C11-C16/N11-N12-N13	0,0099/0	9,33(3)
C21-C26/N11-N12-N13	0,0075/0	5,79(3)
C11-C12-N1/N11-N12-N13	0/0	12,58(4)
C21-C22-N2/N11-N12-N13	0/0	6,77(99)
O1-N1-O2/N11-N12-N13	0/0	44,12(4)
O1'-N2-O2'/N11-N12-N13	0/0	49,04(3)
O1-N1-O2/O1'-N2-O2'	0/0	87,01(3)

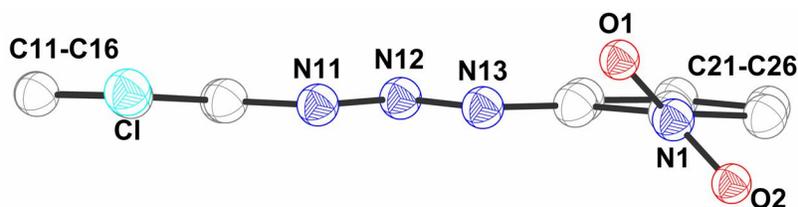


Figura 42: Projeção separada do ligante $[C_6H_4ClN_3C_6H_4(NO_2)]$ do complexo **8**.

Considerando-se a Figura 42, observa-se:

Tabela 24: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo **8**. Desvio padrão entre parênteses.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo (°) entre os fragmentos
C11-C16/C21-C26	0,0087/0,0109	3,60(2)
C11-C16/N11-N12-N13	0,0087/0	7,76(3)
C21-C26/N11-N12-N13	0,0109/0	4,65(3)
C11-C12-Cl/N11-N12-N13	0/0	9,56(3)
C21-C22-N1/N11-N12-N13	0/0	5,10(4)
O1-N1-O2/N11-N12-N13	0/0	47,44(2)
C11-C12-Cl/C21-C22-N1	0/0	5,07(5)

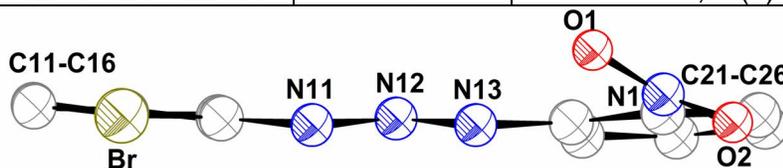


Figura 43: Projeção separada do ligante $[C_6H_4BrN_3C_6H_4(NO_2)]$ do complexo **9**.

Considerando-se a Figura 43, observa-se:

Tabela 25: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do complexo **9**. Desvio padrão entre parênteses.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo (°) entre os fragmentos
C11-C16/C21-C26	0,0045/0,0057	9,05(3)
C11-C16/N11-N12-N13	0,0045/0	7,10(3)
C21-C26/N11-N12-N13	0,0057/0	13,08(3)
C11-C12-Br/N11-N12-N13	0/0	6,58(5)
C21-C22-N1/N11-N12-N13	0/0	14,82(6)
O1-N1-O2/N11-N12-N13	0/0	32,19(4)
C11-C12-Br/C21-C22-N1	0/0	11,15(7)

A ressonância eletrônica que normalmente se observa nos ligantes triazenidos incluindo a cadeia diazoamínica desprotonada e os grupos fenila ou

arila terminais, no caso específico do complexo **7** exclui os substituintes nitro. Esta conclusão é válida em função do significativo desvio da co-planaridade destes nitro-grupos para com os anéis fenila dos quais se ligam, vide Tabela 23. O mesmo pode ser observado para os complexos **8** e **9**, vide Tabelas 24 e 25, respectivamente.

CAPITULO 5: Conclusões

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho e analisando-se os resultados obtidos, é possível fazer algumas considerações frente aos complexos sintetizados.

Os complexos mononucleares **7**, **8** e **9** e os binucleares **5** e **6** sintetizados nesta dissertação são inéditos, tendo suas sínteses e estruturas cristalinas descritas pela primeira vez.

A caracterização estrutural e molecular destes compostos foi realizada através da difração de raios-X, onde evidenciou-se que o pré-ligante **2** apresenta ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C-H...O, resultando em uma cadeia unidimensional (1-D).

Os complexos **5** a **9** apresentam ligações secundárias não-covalentes Ag- η^2 -areno π resultante da interação η^2 -areno com caráter π . Além destas ligações secundárias, as moléculas do complexo **5**, **7**, **8** e **9** apresentam ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C-H...O, resultando em cadeias 1-D (complexos **5** a **9**), 2-D e 3-D (complexo **5**).

A partir da obtenção dos complexos binucleares de Ag(I) foram sintetizados os complexos mononucleares, rompendo a interação Ag...Ag com a adição de trifenilfosfina ao meio de reação.

As distâncias Ag...Ag encontradas para os complexos **5** e **6** foram de 2,680(5) e 2,708(6) Å respectivamente, estando de acordo com os valores encontrados na literatura. A diferença observada se deve provavelmente a força da interação secundária halogênio...Ag.

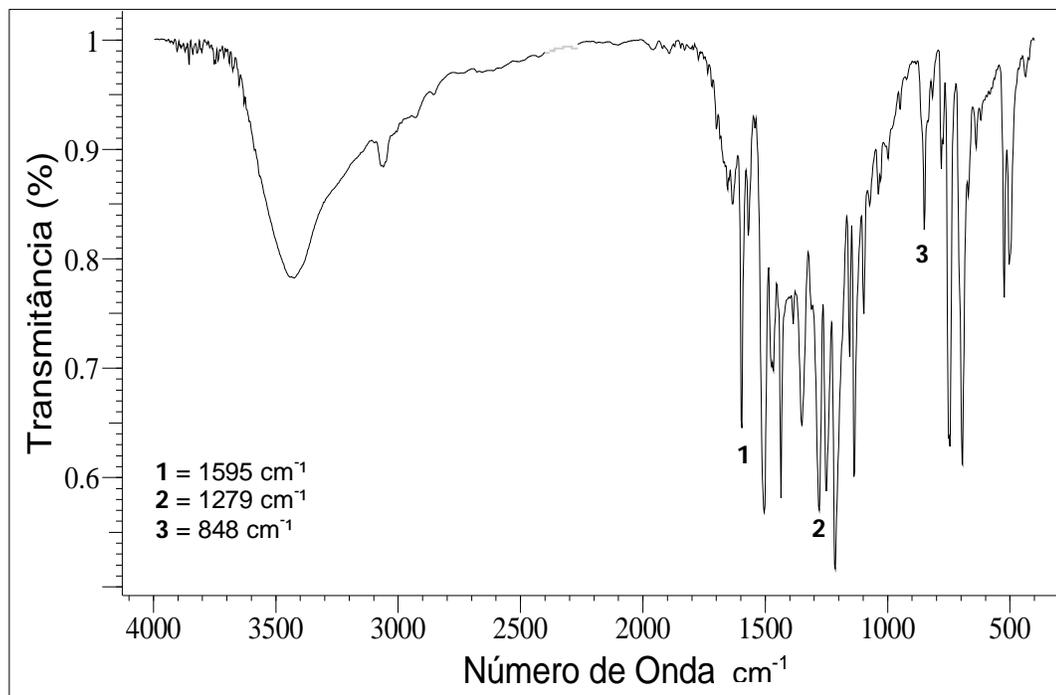
CAPITULO 6: Referências Bibliográficas

1. HÖRNER, M.; IGLESIAS, B. A.; MARTINS, P.; VILLIS, P. C. M.; VISENTIN, L. C. Z. Anorg. A l g . Chem. 634, 1058, **2008**.
2. PAYEHGHADR, M.; ROFOUEI, M. K.; MORSALI, A.; SHMSIPUR, M. Inorgân ica Chim ica Acta 360, 1792, **2007**.
3. CATALANO, V. J.; MALWITZ, M. A. Inorg. Chem. 42, 5483, **2003**.
4. RAY, L.; SHAIKH, M. M.; GHOSH, P. Inorg. Chem. 47, 230, **2008**.
5. ABUSKHUNA, S.; BRIODY, J.; MCCANN, M.; DEVEREUX, M.; KAVANAGH, K.; FONTECHA, J. B.; MCKEE, V. Polyhedron 23, 1249, **2004**.
6. CUIÑ, A.; MASSABNI, A. C.; LEITE, C. Q. F.; SATO, D. N.; NEVES, A.; SZPOGANICZ, B.; SILVA, M. S.; BORTOLUZZI, A. J. Journal of Inorganic Biochemistry 101, 291, **2007**.
7. MOORE, D. S.; ROBINSONS, S. D. Adv. Inorg. Chem. Rad. Chem. 30, 1, **1986**.
8. HÖRNER, M.; PEDROSO, A. G.; BORDINHÃO, J.; BECK, J.; STRAHLE, J. Z. Anorg. Chem. 622, 1177, **1996**.
9. GANTZEL, P.; WALSH, P. J. Inorg. Chem. 37, 3450, **1998**.
10. WESTHUSIN, S.; GANTZEL, P.; WALSH, P. J. Inorg. Chem. 37, 5956, **1998**.
11. MELDOLA, R.; STREATFIELD, F. W. J. Chem. Soc. 785, **1890**.
12. HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J. Acta Cryst. Sect. C 59, 424, **2003**.
13. HÖRNER, M.; BECK, J.; STRAHLE, J. Z. Anorg. A l g . Chem. 622, 1177, **1996**.
14. HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MOSSNER, C. M.; STRAHLE, J. Z. Anorg. A l g . Chem. 628, 1, **2002**.
15. RODRIGUES, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J. Polyhedron 18, 3051, **1999**.
16. ESCOBAR, J. J.; ALVARADO, C. C.; MORENO, G. R.; MORALES, D. M.; WALSH, P. J.; HAKE, M. P. Inorganic Chemistry 46, 6182, **2007**.
17. CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; VENDITTI, A.; MARRCHESI, F.; BUCCISANO, F.; TIRINDELLI, M. C.; ALVINO, E.; GARBIN, A.; TORTORELLI, G.; TOPPO, L.; BONMASSAR, E.; D'ATRI, S.; AMADORI, S. DNA Repair 6, 1179, **2007**.

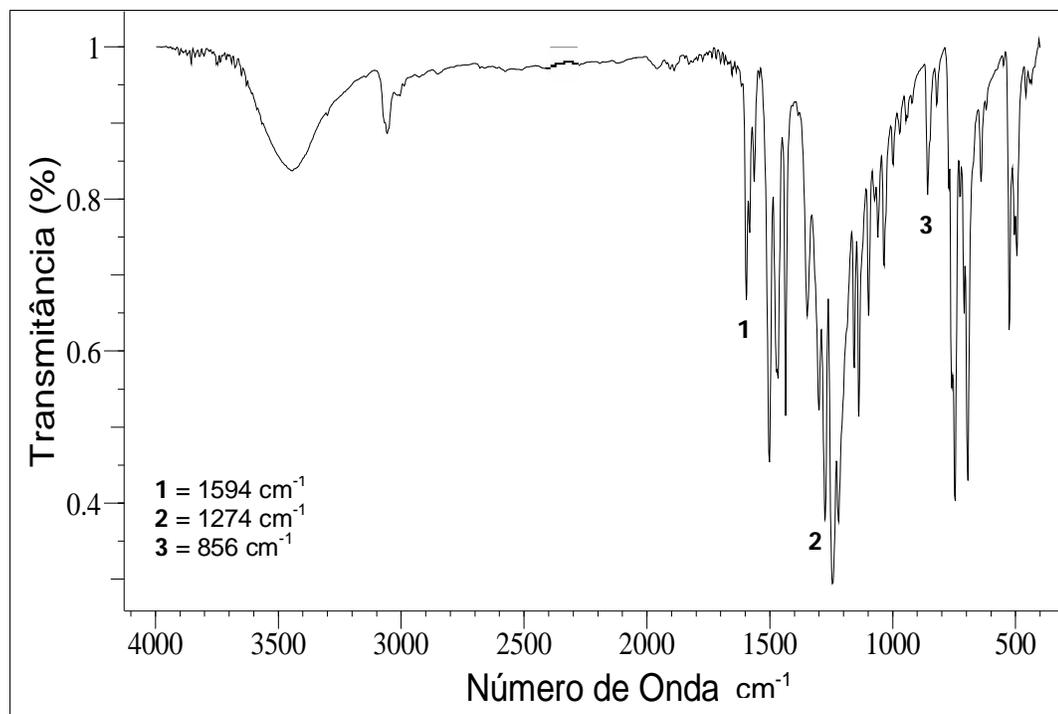
18. MARCHESI, F.; TURRIZIANI, M.; TORTORELLI, G.; AVVISATI, G.; TORINO, F.; De VECCHIS, L. *Review Pharmacological Research* 56, 275, **2007**.
19. LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRASE, S. *Tetrahedron* 57, 5825, **2001**.
20. ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q. *Analytica Chimica Acta* 388, 45, **1999**.
21. BROCH, F. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Maria, **2008**.
22. (a) HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 632, 615, **2006**. (b) HAIUC, I.; EDELMANN, F. T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, Germany, **1999**. (c) SIMARD, S.; SU, D.; WUEST, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4696, **1991**. (C) FYTE M. C. T.; STODDART J. F. *Acc. Chem. Res.* 30 393, **1997**.
23. GIGLIO, V. F. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
24. BEHN, M. B. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
25. VILLIS, P. C. M. Tese de Doutorado; Universidade Federal de Santa Maria, **2007**.
26. WANG, P.; DONG, Y.; MA, J.; HUANG, R. *Crystal Growth & Design* 5,(2), 701, **2005**.
27. LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*, Edgar Blucher Ltda, 5ª edição, São Paulo, **1996**.
28. DESIRAJU, G.R.; STEINER, T. *The Weak Hydrogen Bond* Ed. Oxford University Press, **2001**.
29. BECK, J.; STRÄHLE, J. *Z.Naturforsch.,B:Chem. Sci.* 41b, 4, **1986**.
30. HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRÄHLE, J.; *Z.Naturforsch.,B:Chem. Sci.* 44b, 778, **1989**.
31. RIOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G. *Polyhedron* 22(4), 563, **2003**.
32. LOCATELLI, A. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Maria, **2008**.
33. SILVA, A. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Maria, **2007**.

34. BRUKER (2004). APEX2 (Version 1.0.22), COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
35. SHELDRICK, G. M., SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
36. 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**.
37. SHELDRICK, G. M.; SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement† University of Göttingen, Germany, **1997**.
38. 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.
39. BRANDENBURG, K. DIAMOND. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
40. SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 5ª edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, **1994**.
41. HÖRNER, M.; VISENTIN, L. do C.; BEHN, M. B.; MACHADO, F. C.; BORTOLLUZZI, A. J. Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal. **23**, 247, **2007**.
42. IGLESIAS, B. A. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Santa Maria, **2008**.
43. KHALAJI, A. D.; AMIRNASR, M.; AOKI, K. Analytical Sciences **22**, 87-88, **2006**.

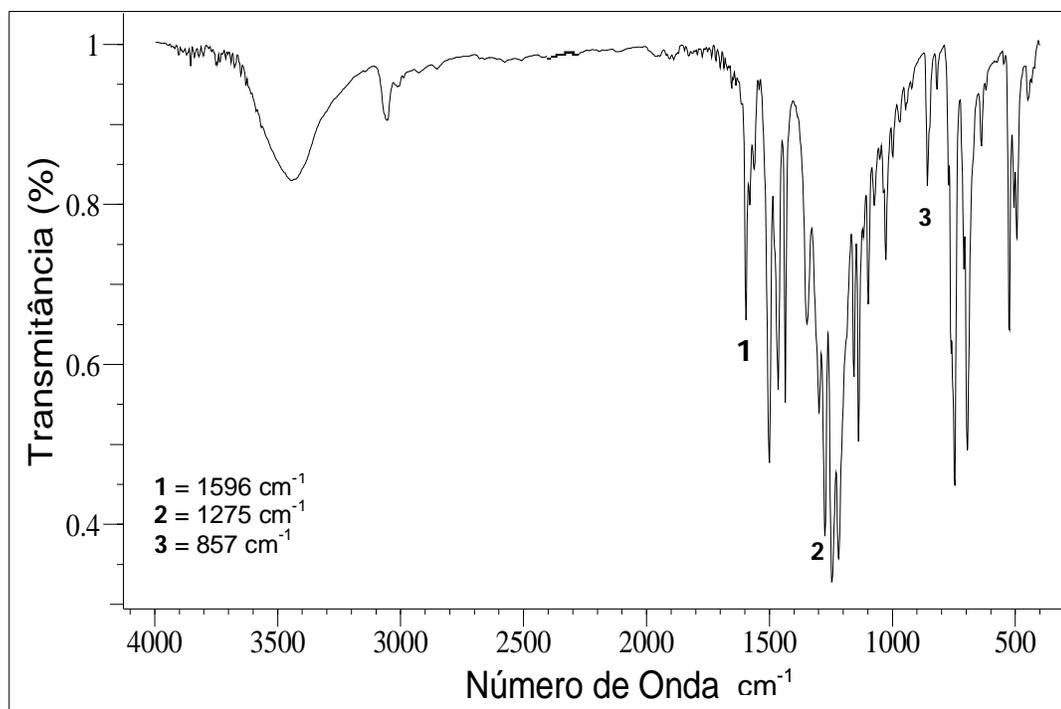
ANEXOS



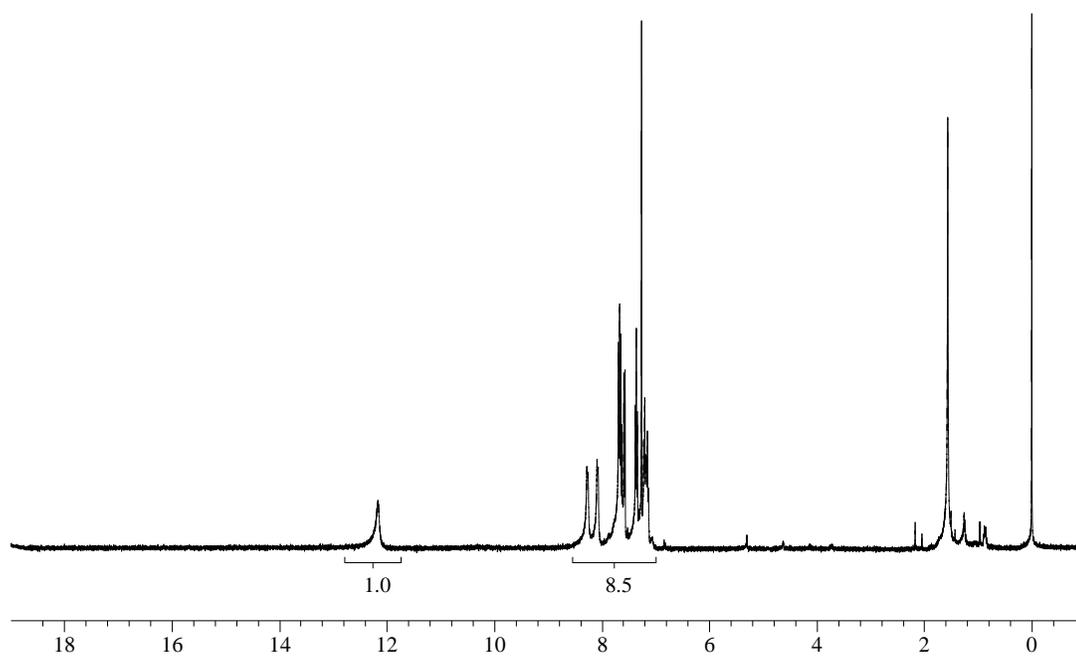
Anexo 1: Espectro de IV do complexo 7.



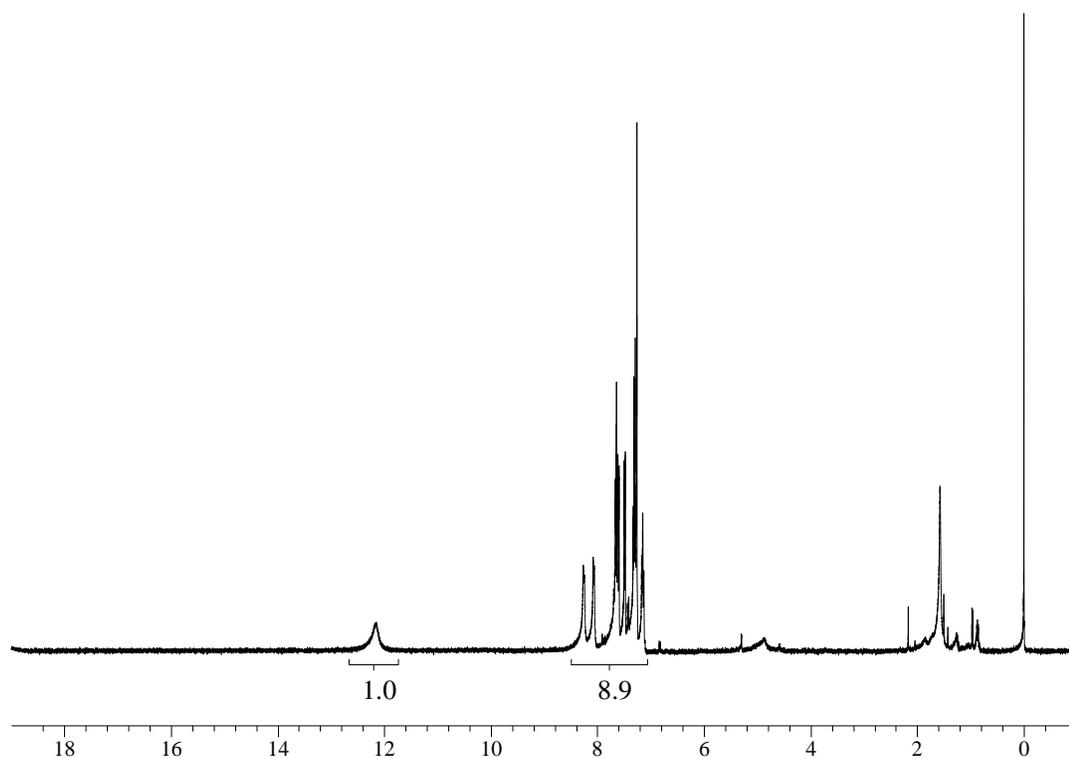
Anexo 2: Espectro de IV do complexo 8.



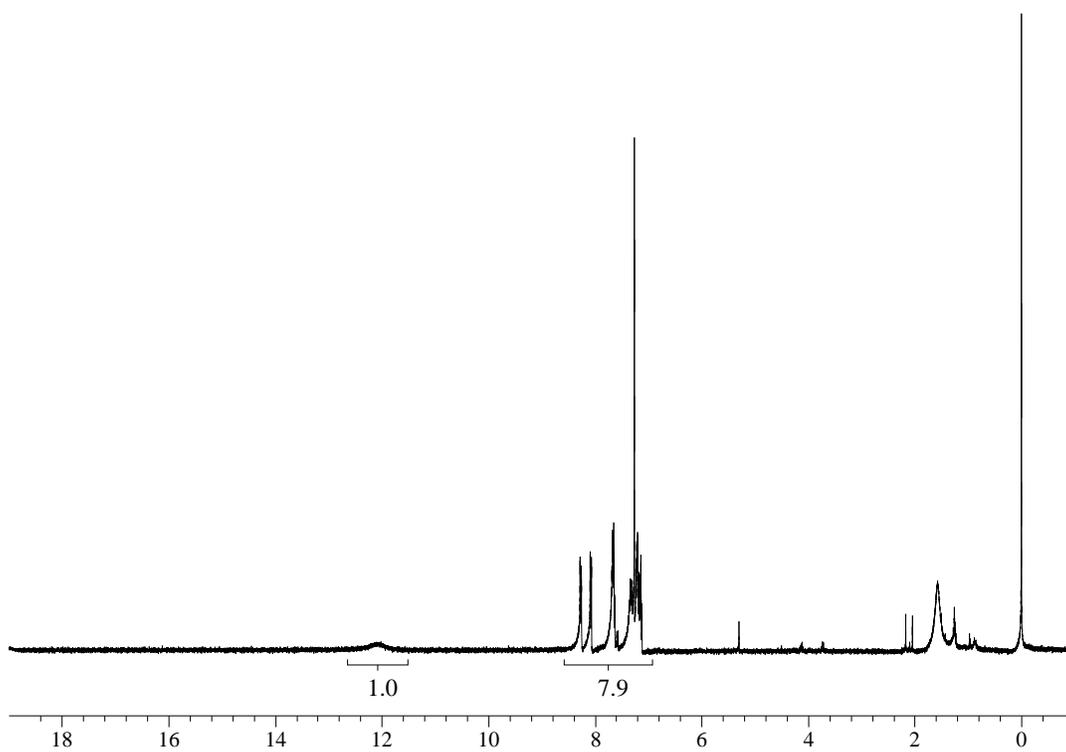
Anexo 3: Espectro de IV do complexo 9.



Anexo 4: Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 1.



Anexo 5: Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 2.



Anexo 6: Espectro de RMN ^1H do pré-ligante 3.