

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SINTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E  
SUPRAMOLECULAR DE COMPLEXOS  
TRIAZENIDO DE Ag(I), Cd(II) E Zn(II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Renato Silveira Cezar**

Santa Maria, RS  
2011

**SINTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E  
SUPRAMOLECULAR DE COMPLEXOS TRIAZENIDO DE  
Ag(I), Cd(II) E Zn(II)**

**Renato Silveira Cezar**

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

**Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner**

Santa Maria, RS, Brasil  
2011

**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

**SINTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E SUPRAMOLECULAR DE  
COMPLEXOS TRIAZENIDO DE Ag(I), Cd(II) E Zn(II)**

Elaborado por

**Renato Silveira Cezar**

Como requisito parcial para obtenção do grau de

**Mestre em Química**

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Manfredo Hörner – Hörner (UFSM)

(Presidente/Orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa Carratú (FURG)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fatima Squizani (UFSM)

Santa Maria, 2011

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus e Jesus por tudo de bom que tive e terei em minha vida.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus pais pelo apoio e amor incondicional, Rozebel e Adélio Cezar.

Ao meu irmão Marcelo Cezar pelo amor e apoio desde o início.

À minha namorada, Renata Rauber, por toda a nossa trajetória de estudos, amor e vida juntos.

Aos meus familiares e amigos que confiaram em mim e me ajudaram durante tanto tempo.

Ao Prof. Manfredo Hörner por anos de orientação e confiança.

Aos colegas de trabalho Mariana Behn e Lorenzo Visentin pela introdução ao mundo dos triazenos.

Aos demais colegas de laboratório, pela grande amizade e ajuda durante tantos anos: Fernanda, Vinicius, Cristina, Estela, Paulo Muraro, Paulo Willis e de mais colegas.

Em especial a minha colega e amiga Aline Locatelli pelo apoio, grande amizade e auxílio em todos os momentos, principalmente os finais.

As grandes amigas Maria de Fátima e Rosângela por tantos anos de amizade sincera que permanecerá para sempre.

Aos amigos da química, principalmente ao Tiago Bessega pela sua amizade sincera.

Ao meu amigo Rafael Roehrs pela sua amizade e muitas xícaras de café.

Aos professores Herton Fenner e Fatima Squizani por anos de auxílio e amizade.

Aos amigos, Maria Luiza Favassa, Jordana Genro, Bruna Sales, Ediane Buligon, Lucas Leal, Juliano Machado, Clarissa Lopes, Lilian Lopes, João Pereira, Juliana Poll, Margareth Drebes, por todos os anos de amizade.

Aos meus primos Carlos Norberto Cezar e Terezinha Cezar pela ajuda em Porto Alegre.

Aos amigos da Geologia UFRGS, Tiago Jalowitzky, Manu, Mariana Assis, André Martins, Maria Luiza, Márcio Pimentel, Fernanda Gervasoni, Rommulo, Eduardo Rocha, todo laboratório LGI.

Aos demais amigos, colegas e professores que estiveram ao meu lado durante tantos anos.

## Resumo

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

### SINTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E SUPRAMOLECULAR DE COMPLEXOS TRIAZENIDO DE Ag(I), Cd(II) E Zn(II)

AUTOR: Renato Silveira Cezar

ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfred Höner

Neste trabalho sintetizou-se e determinou-se a estrutura cristalina e molecular de dois complexos triazenidos de prata, dois complexos triazenidos de cádmio e um complexo triazenido de zinco. Os complexos  $\{Ag[C_{12}H_9N_2NNNC_6H_4(NO_2)](C_5H_5N)\}_2$  (**1**) e  $\{Ag[C_6H_3Br_2NNNC_6H_3Br_2](C_5H_5N)\}_2$  (**2**) cristalizam no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2(1)/c$  e  $P2(1)/n$  respectivamente. O refinamento dessas estruturas convergiu aos índices  $R_1 = 0,0473$  e  $0,0503$  respectivamente. As estruturas dos complexos (**1**) e (**2**) são constituídas de complexos binucleados neutros de prata, acêntrico e centrossimétrico, respectivamente, no qual os íons metálicos são tricoordenados por duas moléculas do ligante (**L1**) e (**L2**), respectivamente, desprotonados e uma molécula neutra de piridina. Ambos os complexos (**1**) e (**2**) apresentam interações  $Ag \cdots Ag$ , o que permite uma expansão da geometria de coordenação de T distorcida para tetraédrica distorcida no caso do complexo (**1**) e T distorcida para uma geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida no caso do complexo (**2**). Além disso, o complexo (**1**) apresenta a formação de arranjo supramolecular 2-D, formando dímeros centrossimétricos através das interações  $Ag\text{-areno-}\eta^2$ ,  $\eta^2 \pi$  e ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas  $C-H \cdots O$  e formação de arranjo supramolecular 3-D para o complexo (**2**) via ligações de hidrogênio não

clássicas centrossimétricas C-H...M<sup>i</sup>, interações fracas do tipo Br2...Br2<sup>ii</sup> e Br3...Br3<sup>ii</sup>.

Os complexos de Cádmio Cd[(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>2</sub> (**3**) e [Cd(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] (**4**) são mononucleados, sendo o complexo (**3**) com geometria de coordenação octaédrica distorcida e o complexo (**4**) apresentar uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, cristalizam no sistema cristalino monoclinico e triclinico, grupo espacial P2(1)/c e P(-1), respectivamente. O refinamento dessas estruturas convergiu aos índices R<sub>1</sub> = 0,0310 e 0,0693 respectivamente. A estrutura do complexo (**3**) é constituída de um complexo mononucleado neutro de cádmio, centrossimétrico, no qual o íon metálico é hexacoordenado, apresentando uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, com duas moléculas do ligante (**L2**) ligados de forma quelante bidentada e duas moléculas de piridina em *trans*. A estrutura do complexo (**4**) é constituída de um complexo mononucleado neutro de cádmio, acêntrico, no qual o íon metálico é tetracoordenado, apresentando geometria de coordenação tetraédrica distorcida, com duas moléculas do ligante (**L3**) ligados de forma monodentada ao íon e duas moléculas de piridina. O complexo (**3**) apresenta arranjo supramolecular 2-D em função das ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C16-H16...Br<sup>i</sup> e das interações Br2...Br4<sup>ii</sup> e o complexo (**4**) apresenta arranjo supramolecular 2-D via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H...O. O complexo de zinco Zn(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] (**5**), apresenta geometria de coordenação tetraédrica distorcida semelhante ao complexo (**4**) já que é composto pelo mesmo ligante **L3**, o qual se coordenada da mesma forma que observado no complexo (**4**), cristaliza no sistema cristalino e triclinico, grupo espacial P(-1). O refinamento dessa estrutura convergiu aos índices R<sub>1</sub> = 0,0757. O complexo (**5**) apresenta arranjo supramolecular 2-D via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H...O.

Palavras Chave: Complexos triazenidos; acêntrico; centrossimétrico; ligações de hidrogênio não-clássicas.

## Abstract

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

### **SYNTHESES, STRUCTURAL AND SUPRAMOLECULAR ANALYSIS OF THE TRIAZENIDE COMPLEXES OF THE Ag(I), Cd(II) AND Zn(II)**

AUTHOR: Renato Silveira Cezar

ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

In this work was synthesized and determined the crystal and molecular structure of two silver triazenide complexes, two cadmium triazenide complexes and a zinc triazenide complex. The complexes  $\{\text{Ag}[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  **(1)** and  $\{\text{Ag}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  **(2)** crystallize in the monoclinic crystal system, space group P2(1)/c and P2(1)/n respectively. The refinement of those structures converge to de follow discordance indexes  $R_1 = 0,0473$  and  $0,0503$  respectively. The structures of complexes **(1)** and **(2)** consist of binucleated neutral silver complexes, centrosymmetric and acentric, respectively, in which metal ions are coordinated by two desprotonated molecules of the ligand **(L1)** and **(L2)**, respectively, and a neutral molecule of the pyridine. Both complexes **(1)** and **(2)** show Ag...Ag interactions allowing an expansion of the coordination geometry of distorted tetrahedral from the distorted T in the case of complex **(1)** and distorted T to a distorted pyramid with square base in the case of complex **(2)**. In addition, the complex **(1)** shows the formation of 2-D supramolecular arrangement, forming centrosymmetric dimers through interactions Ag-arene- $\eta^2$ ,  $\eta^2 \pi$  and hydrogen centrosymmetric bonding C-H...O and formation of supramolecular 3-D to the complex **(2)** through non-classic centrosymmetric hydrogen bonds C-H...M<sup>i</sup>, weak interactions Br2...Br2<sup>ii</sup> and Br3...Br3<sup>ii</sup>.

The cadmium complex  $\text{Cd}[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$  **(3)** and  $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  **(4)** are mononucleated. The

complex **(3)** present a distorted octahedral geometry of coordination and the complex **(4)** present a distorted tetrahedral geometry of coordination. They crystallized on the monoclinic and triclinic crystal system and P2(1)/c and P(-1) space group, respectively. The refinement of those structures converge to the discordance indexes  $R_1 = 0,0310$  and  $0,0693$  respectively. The structure of the complex **(3)** consists of a neutral mononuclear complex of cadmium, centrosymmetric, in which the ion metal is hexacoordinated, presenting a coordination geometry distorted octahedral with two molecules of ligand **(L2)** connected in a bidentate chelating and two molecules of pyridine *trans*. The structure of the complex **(4)** consists of a neutral mononuclear complex of cadmium, acentric, in which the ion metal is tetracoordinated, with distorted tetrahedral coordination geometry with two molecules of ligand **(L3)** linked monodentate and two molecules of pyridine. The complex **(3)** provides 2-D supramolecular arrangement according to the non-classical hydrogen bonds centrosymmetric  $C16-H16 \cdots Br^i$  and  $Br2 \cdots Br4^{ii}$  and the complex **(4)** shows 2-D supramolecular arrangement via hydrogen bonds non-classical centrosymmetric  $C-H \cdots O$ . The zinc complex  $Zn(C_6H_3Br_2NNNC_6H_3Br_2)_2(C_5H_5N)_2$  **(5)**, has distorted tetrahedral coordination geometry similar to the complex **(4)** since it comprises the ligand **(L3)**, which is coordinated in the same way as observed in the complex **(4)**, and crystallizes in the triclinic crystal system, space group P (-1). The refinement of this structure converged to the discordance indexes  $R1 = 0.0757$ . The complex **(5)** shows 2-D supramolecular arrangement through no-classical hydrogen bonds centrosymmetric  $C-H \cdots O$ .

Keywords: Triazenide complexes; acentric; centrocymmetric; no-classical hydrogen bonds.



## Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de um composto triazeno.....	21
Figura 2 – Representação esquemática do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno .....	21
Figura 3 – Representação esquemática dos compostos CADION A (a) e CADION 2B (b).....	23
Figura 4 – Estrutura esquemática do 1,3- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno .....	23
Figura 5 – Representação esquemática dos principais modos de coordenação dos triazenos, onde R' e R" podem ser iguais ou diferentes .....	24
Figura 6 – Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio .....	26
Figura 7 – Classificação das ligações de hidrogênio.....	26
Figura 8 – Representação das ligações de hidrogênio aromáticas .....	27
Figura 9 - Representação das ligações de hidrogênio aromáticas enfatizando as distâncias aplicando as denominações no complexo (2) discutido nesse trabalho .....	27
Figura 10 – Representação esquemática da estrutura da Dacarbazina <sup>®</sup> .....	29
Figura 11 – Representação esquemática da estrutura molecular do Berenil <sup>®</sup> .	29
Figura 12 – Representação esquemática de compostos que apresentam interações argentofílicas: em A $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})= 3,0673(3)\text{Å}$ e em B $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})= 3,0181(6)\text{Å}$ .....	37
Figura 13 – Média das distâncias das ligações $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ , buscados no banco de dados C.S.D.....	38
Figura 14 - Representação esquemáticas dos pré-ligantes <b>(L1)</b> 1-( <i>p</i> -nitro)-3-( <i>p</i> -azofenil)triazeno, <b>(L2)</b> 1,3- <i>bis</i> -(2,4-dibromofenil)triazeno e <b>(L3)</b> 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno .....	46
Figura 15 - Esquema reacional referente ao complexo <b>(1)</b> .....	48
Figura 16 - Esquema reacional referente ao complexo <b>(2)</b> .....	49
Figura 17 - Esquema reacional referente à síntese do complexo <b>(3)</b> .....	51
Figura 18 - Esquema reacional referente ao complexo <b>(4)</b> .....	52
Figura 19 - Esquema reacional referente ao complexo <b>(5)</b> .....	54

Figura 20 - Representação esquemática da reação que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito de sódio. Sendo que quando  $R = R'$  - triazeno simétrico e quando  $R \neq R'$  - triazeno assimétrico..... 63

Figura 21 - Representação esquemática da reação que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados simétricos com nitrito isoamílico ..... 63

Figura 22 – Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. ..... 64

Figura 23 - Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. [*Código de simetria* ('): 1-x, 2-y, 1-z]..... 65

Figura 24 - Geometria de coordenação dos complexos. Em (a) complexo (1), em (b) complexo (2). [*Código de simetria* ('):1-x, 2-y, 1-z para complexo (2)]. 66

Figura 25 - Projeção do anel de oito membros constituídos pelos átomos de Ag e as cadeias  $N_3$  incluindo Ag-N(piridina) e no complexo (2) a interação polarizada Ag...halogênio. .... 69

Figura 26 - Projeção do dímero centrossimétrico através das interações Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2 \pi$ , mostradas como linhas tracejadas. [*Código de simetria* ('): 1-x, -y, 1-z] ..... 72

Figura 27 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (1) ao longo do eixo *a* inclinado. O arranjo bidimensional ocorre nas direções cristalográficas [1 0 0] e [0 1 0] *via* ligações de hidrogênio centrossimétricas C-H...O e interações centrossimétricas Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2 \pi$ , mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [*Códigos de Simetria*: (i): x, -1+y, z; (ii): -x, -y, 1-z; (iii): x, 1+y, z]..... 73

Figura 28 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (1) ao longo do eixo *a* com apresentação parcial do conteúdo de cela unitária. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização..... 74

Figura 29 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (2) ao longo do eixo *a*. O arranjo bidimensional ocorre nas direções cristalográficas [0 0 1] e [0 1 0] *via* ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...M<sup>i</sup> e interações fracas do tipo Br<sup>2</sup>...Br<sup>2i</sup>, mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [*Códigos de Simetria*: (i) 1,5-x, 0,5+y, 1,5+z; (ii): 2-x, 2-y, 2-z] ..... 75

Figura 30 - Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo (2) ao longo da direção cristalográfica [1 0 1]. O arranjo tridimensional ocorre nas direções cristalográficas [1 0 1], [0 1 0] e [0 0 1] *via* ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...M<sup>i</sup> e interações fracas do tipo Br<sup>2</sup>...Br<sup>2ii</sup> e Br<sup>3</sup>...Br<sup>3ii</sup>, mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [*Códigos de Simetria*: (i) 1,5-x, 0,5+y, 1,5+z; (ii): 2-x, 2-y, 2-z] ..... 76

Figura 31 – Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): -x, -y, -z]..... 77

Figura 32 - Projeção da estrutura molecular do complexo (4) com ênfase nas ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C33-H33···Br3 e C28-H28···Br1 mostradas em linhas tracejadas. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50% ..... 78

Figura 33 - Geometria de coordenação dos complexos (3) e (4). [Código de simetria ('): -x, -y, -z para o complexo (3)]..... 79

Figura 34 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (3) no eixo cristalográfico *b* inclinado em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C16-H16···Br<sup>i</sup> com formação de cadeia infinita na direção cristalográfica [1 0 0]. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: <sup>i</sup> -1-x, -y, -z]..... 82

Figura 35 – Projeção no eixo cristalográfico *b* do arranjo supramolecular 3-D do complexo (3) em função das ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C16-H16···Br<sup>i</sup> e das interações Br2···Br4<sup>ii</sup> apresentando conteúdo parcial de cela. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: <sup>i</sup> -1-x, -y, -z, <sup>ii</sup> -1+x, 1/2-y, 1/2+z]..... 82

Figura 36 – Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (4) formado por dímeros centrossimétricos ao longo do eixo *a* apresentando conteúdo parcial de cela unitária. O arranjo 1-D ocorre na direção cristalográfica [1 -1 0] via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H···O mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Códigos de Simetria: ('): 1-x, 2-y, 1-z; (<sup>ii</sup>): 2-x, 1-y, 1-z]..... 84

Figura 37 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (4) ao longo do eixo *a* inclinado. O crescimento do arranjo ocorre na direção cristalográfica [-1 0 1] via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C26-H26···O3<sup>iii</sup> mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de Simetria: (<sup>iii</sup>): 1-x, 1-y, 1-z]..... 85

Figura 38 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D no eixo cristalográfico *a* em função de todas as ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas do complexo (4). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização..... 86

Figura 39 – Projeção da estrutura molecular do complexo (5) com ênfase nas ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C-H···Br mostradas em linhas tracejadas. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%..... 88

Figura 40 - Geometria de coordenação dos complexos (5). ..... 89

Figura 41 - Projeção do conteúdo de cela elementar do complexo (5) destacando os dímeros formados pelas ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C12-H12...O2<sup>i</sup>. [Código de simetria: -x, 2-y, -z]..... 92

Figura 42 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D no eixo cristalográfico a em função das ligações de hidrogênio não-clássicas bifurcadas centrossimétricas C18-H18...O4<sup>ii</sup> e C24-H24...O4<sup>ii</sup> apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: 1-x, 1-y, -z]..... 93

Figura 43 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D no eixo cristalográfico a em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas O2...C28<sup>iii</sup>-H28<sup>iii</sup> apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: 1-x, 2-y, -z]..... 94

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Complexos triazenídicos de prata(I) encontrados na literatura .....	32
Tabela 2 – Soma dos Raios Covalentes, Iônicos e Metálicos [Å] para a ligação Ag...Ag e dados estatísticos do Histograma .....	38
Tabela 3 - Complexos triazenídicos de cádmio(II) encontrados na literatura...	40
Tabela 4 - Complexos triazenídicos de Zinco(II) encontrados na literatura.....	43
Tabela 5 - Comparação entre o complexo (1), (4L) e (L1) em $\text{cm}^{-1}$ .....	50
Tabela 6 - Comparação entre o complexo (2), (1M) e (L2) em $\text{cm}^{-1}$ .....	50
Tabela 7 - Comparação entre o complexo (3), (2), (L2) e (L3) em $\text{cm}^{-1}$ .....	52
Tabela 8 - Comparação entre o complexo (4), (7) e (L3) em $\text{cm}^{-1}$ .....	53
Tabela 9 - Comparação entre o complexo (5), (4) e (L3) em $\text{cm}^{-1}$ .....	54
Tabela 10 – Parâmetros básicos para as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (1) e (2).....	56
Tabela 11- Parâmetros básicos para as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (3) e (4) .....	57
Tabela 12 - Parâmetros básicos para as estrutura cristalina e molecular do complexo (5).....	59
Tabela 13 - Principais distâncias (Å) e ângulos ( $^{\circ}$ ) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos (1) e (2) .....	66
Tabela 14 - Comparação entre interações argentofílicas dos complexos (1) e (2) e valores encontrados na literatura.....	68
Tabela 15 - Comparação entre o complexo (1) e (1A) .....	69
Tabela 16 - Comparação entre o complexo (2) e (1B) .....	70
Tabela 17 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) relacionados a interações intermoleculares existentes na estrutura cristalina do complexo (1).....	74
Tabela 18 - Principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos d e ligação (Å) envolvidos na geometria de coordenação do complexo (3) .....	79
Tabela 19 - Principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos d e ligação (Å) envolvidos na geometria de coordenação do complexo (4) .....	80

Tabela 20 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexos (3) e (4) ..... 87

Tabela 21 - Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) envolvidos na geometria de coordenação do complexo (5) ..... 89

Tabela 22 - Comparação dos principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos (5) e (17)..... 89

Tabela 23 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes na estrutura cristalina do complexo (5)91

## Índice de Esquemas

Esquema 1 - esquema de síntese dos complexos <b>(1)</b> .....	47
Esquema 2 - esquema de síntese dos complexos <b>(2)</b> e <b>(3)</b> .....	47
Esquema 3 - esquema de síntese dos complexos <b>(4)</b> e <b>(5)</b> .....	47

## Sumário

1	Introdução e Objetivos .....	19
2	revisão bibliográfica .....	21
2.1	Compostos Triazenos.....	21
2.2	Ligações de Hidrogênio .....	25
2.3	Téctons.....	28
2.4	Aplicação dos Triazenos .....	28
2.5	Patentes .....	30
2.6	Complexos triazenídicos de prata(I).....	30
2.6.1	Interações Argentofílicas (Ag...Ag) .....	37
2.7	Complexos Triazenídicos de Cádmi(II).....	39
2.8	Complexos triazenídicos de zinco(II).....	42
3	Parte Experimental .....	44
3.1.	Materiais e Métodos.....	44
3.1.1.	Espectroscopia na Região de infravermelho e Espectrofotometria .....	44
3.1.2.	Reagentes e solventes .....	44
3.1.3.	Ponto de fusão .....	45
3.1.4.	Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível .....	45
3.1.5.	Difração de raios-X em monocristal.....	45
3.2	Síntese dos pré-ligantes triazenos ( <b>L1</b> ), ( <b>L2</b> ) e ( <b>L3</b> ).....	46
3.3	Síntese dos complexos .....	47
3.3.1	Síntese dos complexos ( <b>1</b> ) e ( <b>2</b> ).....	48
3.3.2	Síntese dos complexos ( <b>3</b> ) e ( <b>4</b> ).....	50
3.3.4	Síntese dos complexos ( <b>5</b> ).....	53
3.4	Difração de Raios-X em Monocristal .....	55



3.4.1	Estruturas cristalinas dos complexos de prata <b>(1)</b> e <b>(2)</b> .....	55
3.4.2	Estruturas cristalinas dos complexos de cádmio <b>(3)</b> e <b>(4)</b> ...	57
3.4.3	Estrutura cristalina do complexo de zinco <b>(5)</b> .....	59
4	RESULTADOS e discussão .....	62
4.1	Espectroscopia na região do Infra Vermelho.....	62
4.1.1	Espectros de Infravermelho dos Ligantes Triazenos.....	62
4.2	Método envolvido na síntese dos pré-ligantes triazenos .....	62
4.2.1	Reações dos pré-ligantes assimétricos <b>(L1)</b> , <b>(L2)</b> e <b>(L3)</b> .....	63
4.3	Análise estrutural dos complexos a partir dos dados de difração de raios-X em monocristal .....	64
4.3.1	Complexos de prata(I) .....	64
4.3.1.1	Desvio Médio da Planaridade Total dos anéis de oito membros	68
4.3.1.2	Arranjos Supramoleculares: Ligações de Hidrogênio.....	71
4.3.1.3	Complexo <b>(1)</b> .....	71
4.3.1.4	Complexo <b>(2)</b> .....	74
4.3.2	Complexos de Cádmio(II).....	77
4.3.2.1	Ligações de Hidrogênio Complexos <b>(3)</b> e <b>(4)</b> .....	81
4.3.3	Complexo de zinco <b>(5)</b> .....	87
4.3.3.1	Ligações de Hidrogênio do Complexo <b>(5)</b> .....	90
5	Conclusão .....	95
6	Referências Bibliográficas .....	97

## Índice de Abreviaturas e Siglas

Å	Angstroms
<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R<sub>w</sub></i>	Índice de discordância ponderado
DNA	Ácido desoxirribonucleico
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre os eixos cristalográficos
nm	Nano metros
N.C.	Número de coordenação
G.C.	Geometria de coordenação
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta – Visível
$\lambda$	Lambda
IR	Infra-vermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
MeOH	Metanol
KOH	Hidróxido de potássio
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrila
Py	Piridina
mmol	Milimol
$\nu$	Estiramento
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
$\tau$	Parâmetro tau

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A química inorgânica sintética busca desenvolver novas moléculas pré-ligantes e seus complexos derivados, cujas propriedades possibilitem a investigação e estudo das contribuições das diferentes variáveis estruturais no arranjo molecular, bem como nas propriedades dos novos compostos <sup>1</sup>. O esclarecimento e controle das contribuições estruturais conduzem ao planejamento estratégico das possíveis aplicações das pesquisas realizadas neste setor da química, almejando a obtenção de produtos para uma determinada aplicação.

Entre os compostos estudados neste ramo da química, salientam-se os compostos nitrogenados, especialmente pela capacidade que o átomo de nitrogênio possui de se coordenar a centros metálicos, formando complexos com propriedades e aspectos estruturais específicos, mimetizando o comportamento molecular que ocorre em diversos complexos protéicos portadores da ligação metal-nitrogênio presentes em praticamente todos os organismos vivos.

Dentre os compostos nitrogenados estudados, os compostos trizenos, assunto central deste trabalho, são de extrema importância pela sua vasta interdisciplinaridade e aplicações comerciais. Podendo se destacar sua utilização como grupos protetores, incorporados em polímeros, na microeletrônica e principalmente com potencial anticancerígeno e carcinogênico <sup>2,3,4,5</sup>.

Trizenos são compostos orgânicos com grupo funcional  $-N=N-N(H)-$ , assim sendo, possuem pares de elétrons livres os quais conferem pronunciada densidade eletrônica à cadeia trizenídica, com a abstração do hidrogênio imínico, aumentando sua nucleofilicidade tornando-os capazes de se coordenarem a centros metálicos e caracterizando-os como excelentes pré-ligantes<sup>6</sup>.

A investigação das propriedades químicas dessa classe de compostos e seus complexos derivados é de grande importância na química inorgânica, onde se destaca a elucidação do arranjo estrutural, já que frequentemente a estrutura dos materiais inorgânicos cristalinos é o fator determinante de suas

propriedades químicas e físicas. Dentre os métodos de análise necessários para identificar e investigar tais materiais encontra-se a análise da estrutura cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal <sup>7</sup>.

Neste contexto, o grupo Nítrico (Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos) ganha grande destaque no cenário científico referente à investigação de compostos triazenido complexos assim como o esclarecimento de suas propriedades.

Desta forma, inserido na linha de pesquisa do grupo Nítrico, este trabalho teve por objetivo investigar o comportamento químico e físico dos compostos complexos triazenido obtidos através de reações entre 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno com Ag(I) e Cd(II) ; 3-(2,4-dibromofenil)-1-(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno com Cd(II) e Zn(II); 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno (CADION A) com Ag(I) <sup>8,9,10</sup>. Esta investigação baseou-se, principalmente, na interpretação das análises de difração de raios-X em monocristais, espectroscopia do infravermelho dos complexos, espectroscopia da região do ultravioleta e visível de todos os compostos e ponto de fusão de todos os compostos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compostos Triazenos

Triazenos são compostos orgânicos que possuem pelo menos uma cadeia aberta composta por três nitrogênios em sequência<sup>11</sup>. Estes compostos possuem a propriedade de se coordenar a uma grande variedade de centros metálicos, e a estes impor características específicas de cada ligante, que aliados com as características do centro metálico resultam em complexos com configuração eletrônica, geometria de coordenação e arranjo espacial no estado sólido singular<sup>12</sup>. A Figura 1 mostra a representação esquemática de um pré-ligante triazeno hipotético, onde R' e R'' podem ser iguais caracterizando um ligante simétrico ou diferentes, caracterizando um ligante assimétrico<sup>11</sup>.

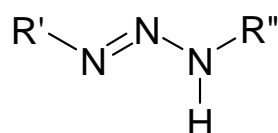


Figura 1 – Representação esquemática de um composto triazeno

A química dos triazenos surgiu em 1859 com o primeiro triazeno sintetizado, 1,3-*bis*(fenil)triazeno, por Peter Greiss esquematizada na Figura 2<sup>13</sup>.

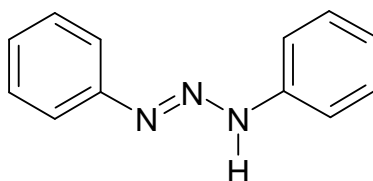


Figura 2 – Representação esquemática do 1,3-*bis*(fenil)triazeno

A obtenção dos trizenos é descrita na literatura seguindo três principais rotas sintéticas. A primeira ocorre pelo acoplamento de aminas primárias ou secundárias ( $\text{Ar-NH}_2$  e  $\text{Ar-NHR}'$ , respectivamente) com um sal de diazônio em pH específico podendo gerar espécies monocatenadas simétricas ou assimétricas<sup>14</sup>. Outra rota sintética consiste em utilizar quantidades equivalentes de nitrito isoamílico e uma amina solubilizados em um solvente apolar em temperatura ambiente resultando exclusivamente em um pré-ligante simétrico<sup>15</sup>. Ainda é possível obter compostos trizenos a partir de uma reação de Grignard, na qual a síntese ocorre entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de uma hidrólise, permitindo a obtenção de trizenos biscatenados<sup>16</sup>.

A pronunciada densidade eletrônica presente na cadeia triazenídica estabelece à mesma grande instabilidade, devido ao fato de que as energias de ligações presentes, dupla e simples (418 KJ/mol e 160 KJ/mol respectivamente), são menores que a energia da ligação tripla presente na molécula de dinitrogênio (946 KJ/mol)<sup>11</sup>. Desta forma, para aumentar a estabilidade dos compostos trizenos, utilizam-se substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais da cadeia triazenídica com efeito indutivo e mesomérico, além de direcionar a densidade eletrônica alocada na cadeia do triazeno através da coordenação aos cátions metálicos<sup>1,12</sup>.

Estas substituições dos nitrogênios terminais conferem características específicas a cada triazeno, estendendo sua utilização nas diversas áreas da ciência. Por exemplo, na química analítica os reagentes 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno (CADION A) e 1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno (CADION 2B), Figura 3, são utilizados na determinação de metais e espécies organometálicas como o metilmercúrio<sup>1,10,12,17</sup>.

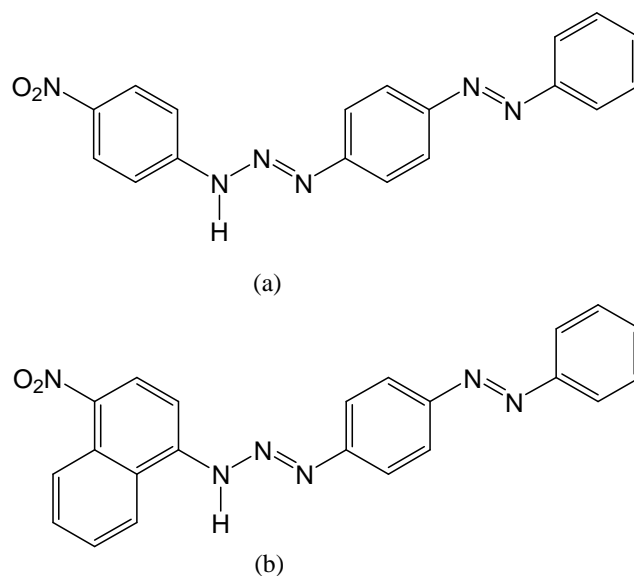


Figura 3 – Representação esquemática dos compostos CADION A (a) e CADION 2B (b)

Além dos compostos trizenos monocatenados, na literatura são também descritos trizenos que possuem mais de uma cadeia triazenídica em sua estrutura, conhecidos como trizenos biscatenados, conforme mostra a Figura 4<sup>18</sup>.

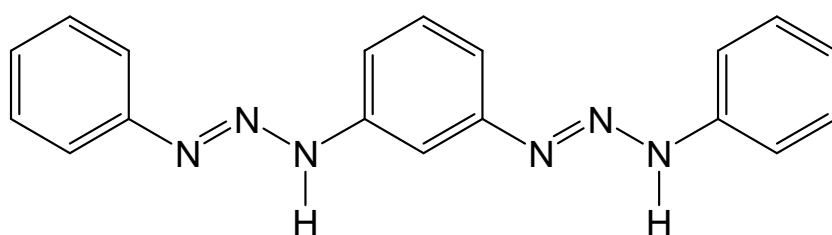


Figura 4 – Estrutura esquemática do 1,3-*bis*(feniltriazeno)benzeno

Aliado às características conferidas pelos substituintes dos nitrogênios terminais da cadeia triazenídica, com as características de cada metal, em complexos, os trizenos podem apresentar diferentes modos de coordenação





## 2.2 Ligações de Hidrogênio

Ainda dentro do contexto da química estrutural dos triazenos, um aspecto muito importante e de grande interesse na pesquisa é a ocorrência de ligações de hidrogênio podendo levar a formação de arranjos supramoleculares cujo entendimento contribui, por exemplo, para o esclarecimento de questões relacionadas às propriedades dos materiais<sup>26</sup>.

As ligações de hidrogênio são interações de natureza eletrostática consideradas fracas, na ordem de 0,2 à 40 kJ/mol, entre um par de elétrons isolado de um elemento eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado covalentemente e que possua uma carga formal positiva. Sua estabilidade está diretamente relacionada à eletronegatividade e a polarizabilidade dos átomos doadores e receptores<sup>27</sup>. Podem ocorrer de forma intramolecular, envolvendo átomos da mesma molécula, e intermolecular, envolvendo átomos de moléculas diferentes, sendo esta última de especial interesse por proporcionar formação de cadeias ou redes uni, bi ou tridimensionais<sup>23, 28</sup>. Além disso, podem ser classificadas como clássicas e não clássicas<sup>23</sup>.

Em geral, as ligações de hidrogênio são constituídas por um grupo doador (D—H) e um grupo receptor (R), sendo referida como (D—H...R)<sup>26</sup>. As ligações de hidrogênio clássicas são caracterizadas por envolverem apenas elementos com pronunciada eletronegatividade, como por exemplo, nitrogênio, oxigênio e halogênios como doadores a receptores<sup>26, 23</sup>. Já as ligações de hidrogênio não clássicas apresentam como doador um carbono *sp*, *sp*<sup>2</sup> ou *sp*<sup>3</sup> e como receptor um elemento eletronegativo<sup>28</sup>.

A Figura 6 mostra uma representação da ligação de hidrogênio que pode ser descrita através dos parâmetros *d*, *D*,  $\theta$  e *r*. Os parâmetros *d*,  $\theta$  e *r* são independentes e *D* é considerado como um parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro,  $\Phi$ , que é descrito como ângulo receptor. O parâmetro *r* corresponde à distância entre o doador e o hidrogênio polarizado;  $\theta$  é o ângulo entre o doador e o hidrogênio polarizado; *D* corresponde à distância entre o doador e o receptor<sup>29</sup>.

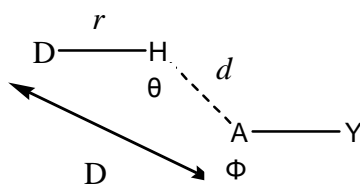


Figura 6 – Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio

É possível observar, embora estes valores não se encontrem rigidamente estabelecidos, que para ligações fracas de hidrogênio são considerados valores que circundem a distância ( $d$ ) de até 3,2 Å e em algumas publicações são discutidos e considerados valores relevantes da distância ( $D$ ) chegando até 4,088 Å<sup>30, 31</sup>.

As ligações de hidrogênio podem ser genericamente organizadas como mostra a Figura 7, sendo (a) linear, (b) doador bifurcado com dois receptores, (c) receptor bifurcado com dois doadores e (d) doador trifurcado com três receptores<sup>29</sup>.

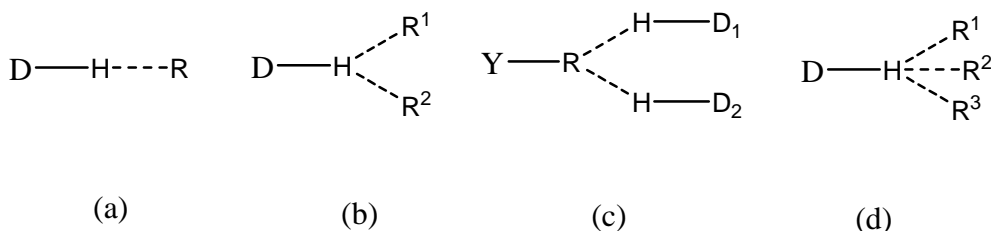


Figura 7 – Classificação das ligações de hidrogênio

Além das ocorrências mais comuns de ligações de hidrogênio, a ocorrência de ligações de hidrogênio do tipo  $\pi$ -receptores com anéis fenila,  $X-H \cdots Ph$ , também conhecidas como ligações de hidrogênio aromáticas despertam grande interesse por estarem presentes em uma grande variedade de substâncias químicas, que vão desde compostos organometálicos a moléculas biológicas. Para este tipo de ligação, o receptor será sempre um anel aromático, como mostra a Figura 8<sup>29</sup>.

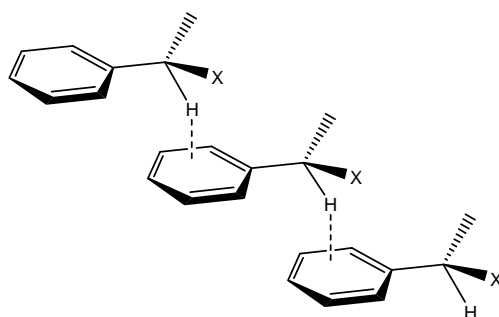


Figura 8 – Representação das ligações de hidrogênio aromáticas

Por regra, denomina-se o centro do anel aromático de “M” e as respectivas distâncias a esse ponto de  $d(M)$  e  $D(M)$ , as quais  $d(M)$  é a distância do hidrogênio ao ponto centróide do anel aromático e  $D(M)$  é a distância do átomo doador ligado ao hidrogênio até o ponto centróide do anel aromático. A Figura 9 apresenta a exemplificação destas denominações aplicadas ao complexo (2) que está sendo discutido neste trabalho, como mostra a Figura 9

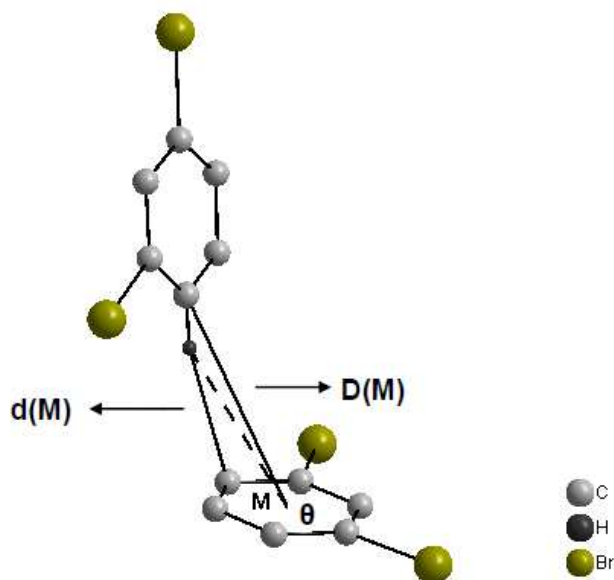


Figura 9 - Representação das ligações de hidrogênio aromáticas enfatizando as distâncias aplicando as denominações no complexo (2) discutido nesse trabalho

## 2.3 Téctons

Considerando que a química molecular trata da capacidade de sintetizar e projetar entidades moleculares individuais que compõe o cristal, o arranjo destes é governado pelo conceito de supramolecularidade<sup>33</sup>. A periodicidade dos cristais moleculares é regida pela natureza de seus componentes que ditam as interações observadas no estado sólido. Suas características são conservadas após operações de translação da cela unitária em todas as direções do espaço. Com isso, chega-se o conceito de técton, o qual se define como unidade mínima com simetria local adequada e estrutura eletrônica compatíveis para a promoção de associações intermoleculares uni ou multidimensionais através de interações não covalentes à exemplo de ligações do tipo inter-metálicas,  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio, magnéticas metal-areno- $\pi$ , entre outras.

## 2.4 Aplicação dos Triazenos

Triazenos podem ser usados, com sucesso, na imobilização de DNA em superfícies de biossensores utilizados para análises de hibridização e/ou desnaturação do DNA com objetivo de caracterização, como mostra do trabalho de Hansen et al<sup>34</sup>.

Em 2010, Tabone e Barra descreveram um estudo das propriedades fotocromáticas estabelecida pela isomerização *cis-trans* da dupla ligação da cadeia triazenídica em comunhão com a contribuição cromófora dos substituintes das fenilas terminais do triazeno na dopagem de filmes poliméricos sendo possível sua utilização, mais especificamente, em biossensores e na microeletrônica.<sup>3, 4</sup>

A mais conhecida das aplicações dos triazenos está relacionada com a capacidade de alquilar o DNA como, por exemplos Dacarbazina<sup>®</sup>, Figura 10, a droga largamente utilizada no tratamento de melanoma maligno. Esse

composto através de processos oxidativos no citocromo P-450 forma o monometiltriazeno que possui a capacidade de metilar o DNA e RNA<sup>35, 36</sup>.

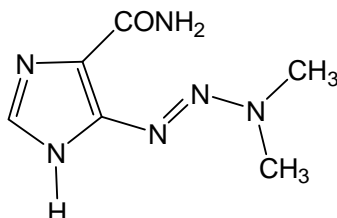


Figura 10 – Representação esquemática da estrutura da Dacarbazina<sup>®</sup>

Trabalhos recentes, como de Perry et al (2008), demonstram que há outras moléculas de triazenos com potencial capacidade de sofrer oxidação formando monometiltriazeno, responsável pela atividade anticancerígena<sup>5</sup>.

Além do uso na terapia do câncer, existem triazenos utilizados no tratamento de outras doenças, como por exemplo, o conhecido comercialmente Berenil<sup>®</sup>, mostrado na Figura 11, que possui ação anti-tripanosossômica<sup>37</sup>.

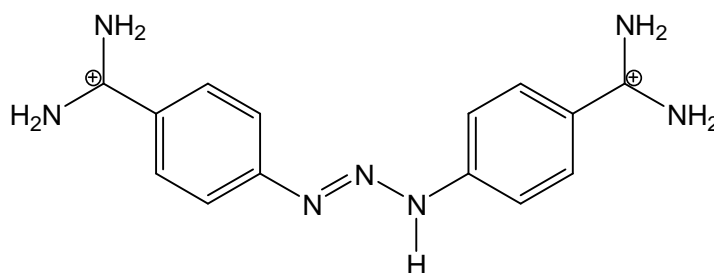


Figura 11 – Representação esquemática da estrutura molecular do Berenil<sup>®</sup>

Somado a atividade anti-tripanosossômica, estudos recentes mostram que análogos do Berenil podem atuar como agentes fotossensíveis, ligando-se ao sulco do DNA rico em sítios contendo adenina e timina, através de radiação de comprimento de onda 360 nm.

Além dos exemplos CADION A e CADION 2B citados anteriormente, utilizados na química analítica na determinação de Cd (II) e Hg(II), estudos recentes mostraram resultados positivos para a obtenção de um novo sensor fluorescente, utilizando técnicas de espectroscopia de absorção e fluorescência para avaliar as propriedades do triazeno 3-hidroxi-3-fenil-1-ocarboxifenilotriazeno (HT) para determinação de traços de Cu(II), Ni(II) e Zn(II)<sup>38</sup>.

## 2.5 Patentes

Em virtude da vasta interdisciplinaridade e aplicabilidade dos compostos triazenos, pesquisadores tem buscado a obtenção de inúmeras patentes como, por exemplo, 3,3-dialquil-1-(nitrofenil)triazeno, patenteado em 1966 por Uniroyal CIA., com propriedades herbicidas, sendo usado no combate a ervas daninhas<sup>39</sup>

O composto 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido foi sintetizado por John L. Miesel e registrado por Eli Lilly e CIA por apresentar propriedades no tratamento de processos anti-inflamatórios, como reumatismo e artrite, reduzindo e aliviando os sintomas da inflamação<sup>40</sup>.

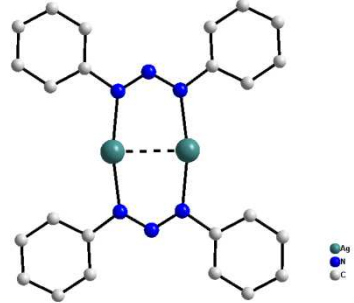
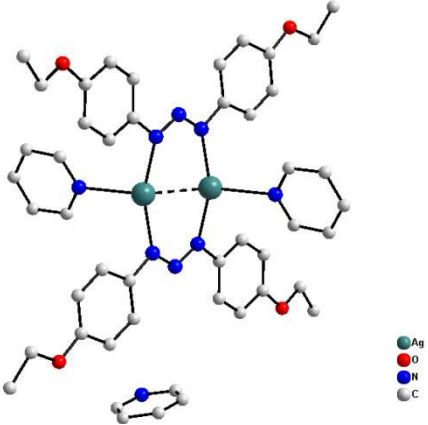
Em 2010, foi publicada a utilização de triazenos derivados do N-aryl-uretano, trabalho de Alykov Nariman Mirzaevich et al, como inibidores da corrosão ácida do aço<sup>41</sup>.

## 2.6 Complexos triazenídicos de prata(I)

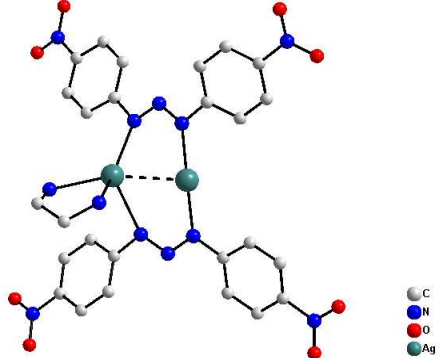
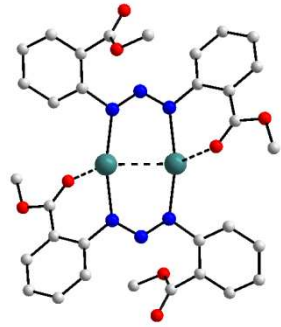
O elemento prata pertence ao grupo 11 da tabela periódica, possuindo configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ . O estado de oxidação mais estável é Ag(I)<sup>27</sup>. A prata pode apresentar números e geometrias de coordenação iguais a 2 (linear), 3 (trigonal planar ou T), 4 (tetragonal ou quadrática planar) e 6 (octaédrica)<sup>42</sup>.

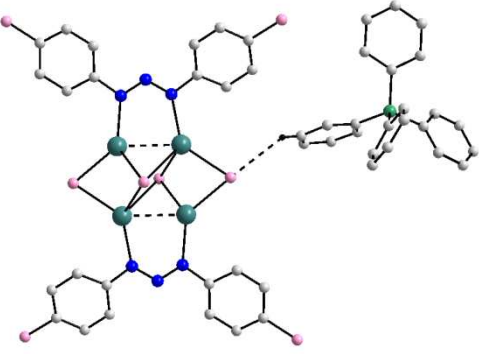
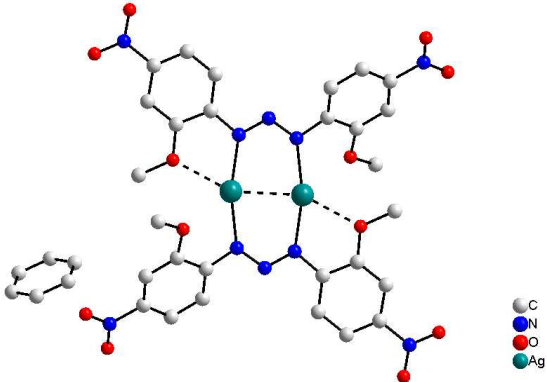
O número de trabalhos envolvendo estruturas cristalinas de complexos com íons deste metal é bastante abrangente. Na Tabela 1 estão representados em ordem cronológica os complexos triazenídicos de prata(I) encontrados na literatura que se assemelham aos complexos sintetizados neste trabalho <sup>43, 32</sup>. Esta parte da revisão bibliográfica tem como objetivo comparar as distâncias Ag...Ag e a geometria de coordenação do átomo de Ag(I) entre a literatura e os complexos sintetizados. Serão apenas apresentados complexos de Ag(I) binucleados sendo que alguns tiveram seus átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza na visualização da estrutura.

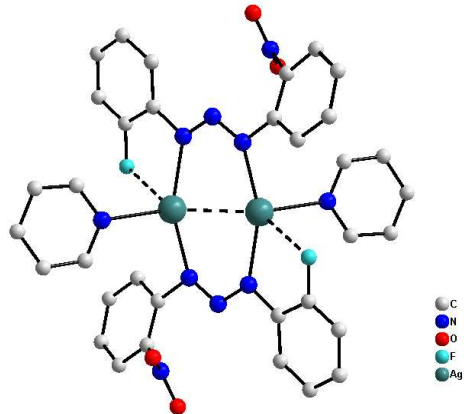
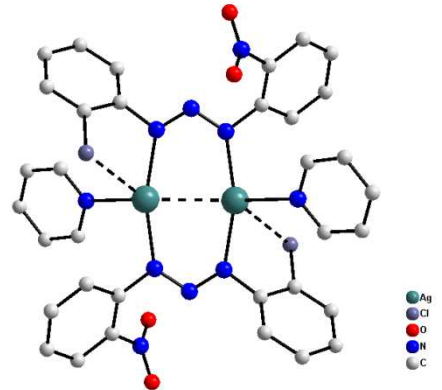
Tabela 1 - Complexos triazenídicos de prata(I) encontrados na literatura

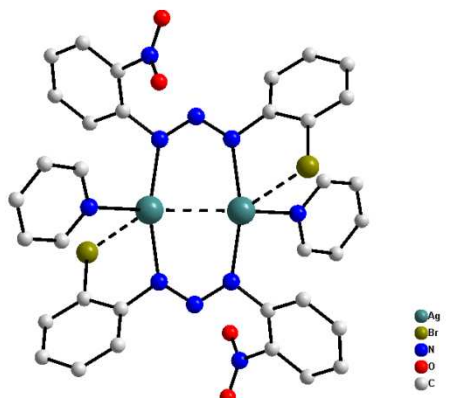
Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número e geometria de Coordenação (NC) e (GC) do íon Ag(I)	Distância Ag...Ag	Fórmula molecular	Projeção Estrutural
1986	44	Ponte	N.C.= 2 G.C.= Linear  G.C. expande para T N.C. = 3	2,668(1) Å	[Ag(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	
1988	45	Ponte	N.C.=3 G.C.= T distorcida  G.C. expande para Tetraédrica N.C. = 4	2,726(1) Å	[Ag(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(py)] <sub>2</sub>	



2004	46	Ponte	<p>(Ag1) N.C. 4 G.C.= tetraédrica distorcida. G.C. expande para pirâmide de base quadrada distorcida N.C. = 5</p> <p>(Ag2) N.C.= 2 G.C.= Linear G.C. expande para T N.C. = 3</p>	2,796(9) Å	$[Ag_2(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_2H_4N_2)]$	
2003	47	Ponte	<p>N.C.= 2 N.C.= Linear</p> <p>G.C. expande para Tetraédrica N.C. = 4</p>	2,704(2) Å	$[Ag(H_3C(O)OCC_6H_4NNNC_6H_4CO(O)CH_3)]_2$	

2004	48	Ponte	<p>N.C.= 3 G.C.= Trigonal</p> <p>G.C. expande para Tetraédrica distorcida N.C. = 4</p>	2,809(1) Å	$[Ag_2Cl_2(ClC_6H_4NNNC_6H_4Cl)]_2 \cdot C_{24}H_{20}P$	
2007	9	Ponte	<p>N.C.= 2 G.C.= linear</p> <p>G.C. expande para Tetraédrica N.C. = 4</p>	2,746(4) Å	$[Ag(CH_3O(NO_2)C_6NNNC_6(NO_2)OCH_3)]_2$	

2008	7	Ponte	<p>N.C.= 3 G.C.= T</p> <p>G.C. expande para bipirâmide trigonal N.C. = 5</p>	2.7364(3) Å	$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{FNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	
2008	7	Ponte	<p>N.C.= 3 G.C.= T</p> <p>G.C. expande para bipirâmide trigonal N.C. = 5</p>	2.8042(3) Å	$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	

2008	7	Ponte	N.C.= 3 G.C.= T  G.C. expande para bipirâmide trigonal N.C. = 5	2.8088(4) Å	$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$	
------	---	-------	--	-------------	---	---

### 2.6.1 Interações Argentofílicas (Ag...Ag)

Interações metálicas observadas entre a Ag(I) e Ag(I) (Ag...Ag) do tipo  $d^{10}-d^{10}$  são referidas como argentofílicas, conforme mostra a Figura 12, onde estão representados compostos Ag(I) com este tipo de interação.

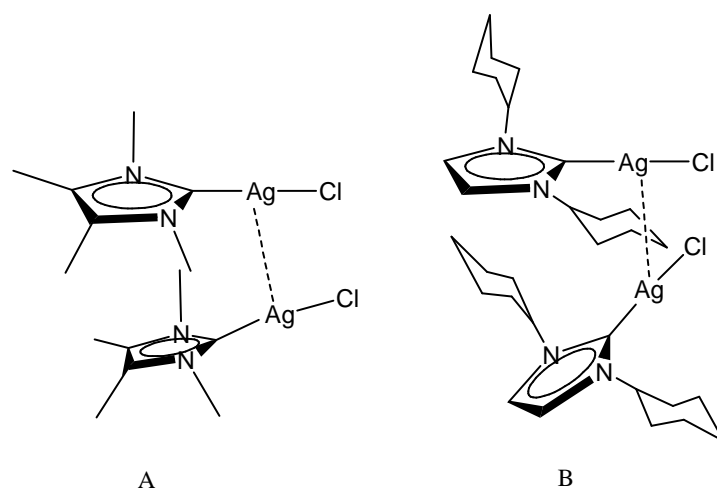


Figura 12 – Representação esquemática de compostos que apresentam interações argentofílicas: em A  $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})= 3,0673(3)\text{\AA}$  e em B  $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})= 3,0181(6)\text{\AA}$

A existência desse tipo de interação em complexos dinucleados é de grande interesse por causa, entre outros fatores, da observação e discussão de propriedades apresentadas por eles, como em alguns casos, propriedades luminescentes, muitas vezes sendo aplicados em matérias luminescentes<sup>49, 47</sup>.

Os complexos triazenídicos podem exibir interações ou ligações metálicas tipo  $d^{10}-d^{10}$  (M...M), envolvendo os orbitais  $s$  ou  $sp$ , com íons metálicos Cu(I), Au(I) e Ag(I), podendo estabilizar estados de oxidação incomuns ou apresentar propriedades catalíticas e/ou eletrolíticas, através da formação de complexos dímeros ou até tetranucleados<sup>50,7</sup>.

Para se considerar uma ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos, se essa distância for maior que a soma dos raios, então é considerada como uma interação com caráter entre iônico e covalente<sup>51</sup>.

A Tabela 2 mostra dados referentes à relação com as médias e desvio padrão dos dados obtidos no estudo das distâncias entre os centros metálicos de prata semelhantes aos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados estão presentes na Tabela 2 e no histograma representando pela Figura 13<sup>52, 43, 53, 54, 55</sup>.

Tabela 2 – Soma dos Raios Covalentes, Iônicos e Metálicos [Å] para a ligação Ag...Ag e dados estatísticos do Histograma

	Ag...Ag
Soma dos Raios Covalentes	3,060 Å
Soma dos Raios Iônicos	2,52 Å
Soma dos Raios Metálicos	2,883 Å

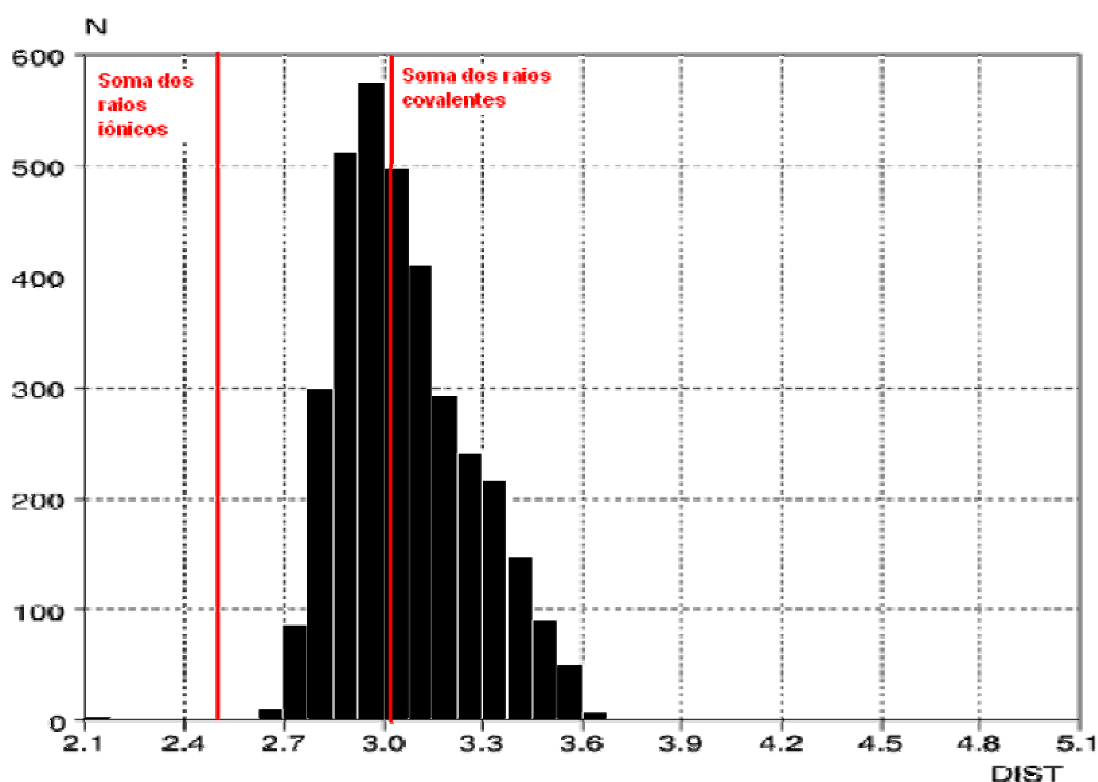


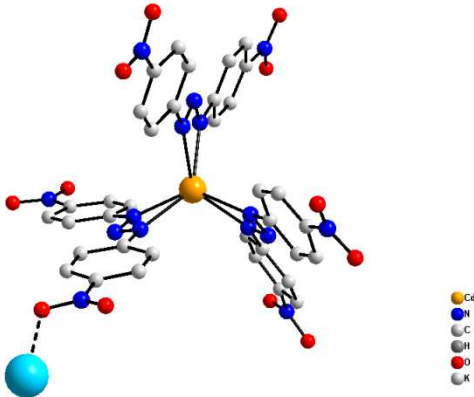
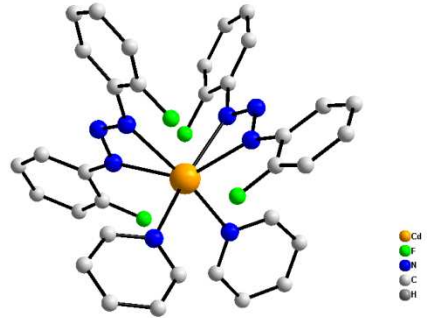
Figura 13 – Média das distâncias das ligações Ag...Ag, buscados no banco de dados C.S.D.

## 2.7 Complexos Triazenídicos de Cádmiu(II)

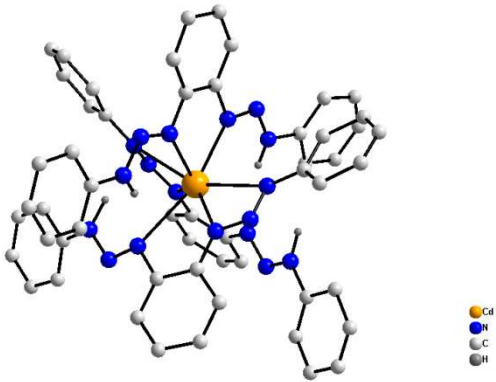
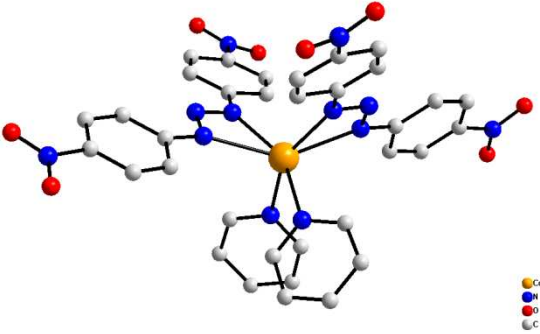
O cádmio pertence ao grupo 12 da tabela periódica, possuindo configuração eletrônica [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>. O estado de oxidação mais estável é Cd(II), podendo apresentar estado de oxidação Cd(I), porém muito instável<sup>27</sup>. O cádmio pode apresentar número e geometrias de coordenação predominantemente iguais a 4 (tetraédrica) e 6 (octaédrica) e suas derivações<sup>42</sup>.

Na Tabela 3 estão representados em ordem cronológica os complexos triazenídicos de cádmio(II) encontrados na literatura que se assemelham aos complexos sintetizados neste trabalho<sup>43, 32</sup>. Esta parte da revisão bibliográfica tem como objetivo comparar a geometria de coordenação do átomo de Cd(II) entre a literatura e os complexos sintetizados. Serão apenas apresentados complexos de Cd(II) mononucleados sendo que alguns tiveram seus átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza na visualização da estrutura.

Tabela 3 - Complexos triazenídicos de cádmio(II) encontrados na literatura

Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número e geometria de Coordenação do íon Cd(II)	Fórmula molecular	Projeção Estrutural
2003	<sup>56</sup>	Quelante bidentado	N.C.= 6 G.C.= trigonal prismática	$K[Cd(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_3]$	
2004	<sup>57</sup>	Quelante bidentado	N.C.=6 G.C.= Octaédrica com distorção romboédrica	$Cd[(C_6H_4F_2NNNC_6H_4F_2)(C_5H_5N)]_2$	



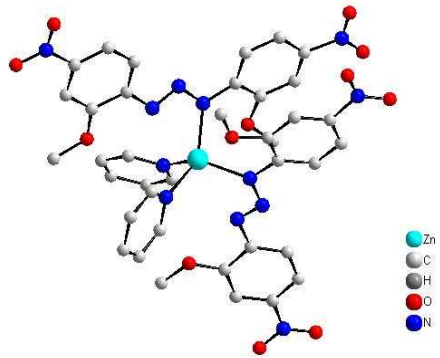
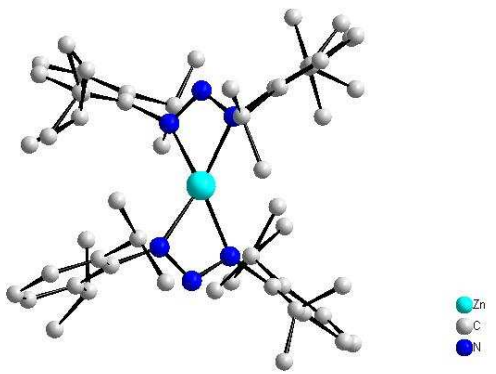
2004	58	Quelante e monodentado	N.C. 4 G.C.= tetraédrica distorcida.	$[\text{Cd}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$	
2006	59	Quelante bidentado	N.C.= 6 N.C.= Octaédrica com distorção romboédrica	$\text{Cd}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	

## 2.8 Complexos triazenídicos de zinco(II)

O Zinco pertence ao grupo 12 da tabela periódica, possuindo configuração eletrônica [Ar]  $3d^{10} 4s^2$ . O estado de oxidação mais estável é Zn(II) <sup>27</sup>. O zinco apresenta número e geometria de coordenação predominantemente iguais a 4 (tetraédrica e quadrática planar distorcida) <sup>42</sup>.

Na Tabela 4 estão representados em ordem cronológica os complexos triazenídicos de zinco(II) encontrados na literatura que se assemelham aos complexos sintetizados neste trabalho <sup>43, 32</sup>. Esta parte da revisão bibliográfica tem como objetivo comparar a geometria de coordenação do átomo de Zn(II) entre a literatura e os complexos sintetizados. Serão apenas apresentados complexos de Zn(II) mononucleados sendo que alguns tiveram seus átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza na visualização da estrutura.

Tabela 4 - Complexos triazenídicos de Zinco(II) encontrados na literatura

Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número e geometria de Coordenação do íon Zn(II)	Fórmula molecular	Projeção Estrutural
2007	<sup>9</sup>	Monodentado	N.C.= 4 G.C.= tetraédrica	$Zn(CH_3ONO_2C_6H_3NNNC_6H_3NO_2OCH_3)$	
2007	<sup>60</sup>	Quelante bidentado	N.C.=4 G.C.= Quadrática planar distorcida.	$Zn[(CH_3)_2CHC_6H_3NNNC_6H_3CH(CH_3)_2]$	

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiais e Métodos

#### 3.1.1. Espectroscopia na região de infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho foram realizados em pastilhas de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro *Bruker Tensor 27* que abrange uma janela espectral de 370 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.1.2. Reagentes e solventes

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

- Nitrito de sódio
- Ácido clorídrico
- Ácido acético glacial
- Acetato de sódio
- Hidróxido de potássio
- Nitrato de Prata(I)
- Acetato de cádmio(II)

- Acetato de zinco(II)
- Tetrahidrofurano
- Piridina
- Acetonitrila
- Metanol
- Acetona

### 3.1.3. Ponto de fusão

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca MEL-TEMP II<sup>®</sup>.

### 3.1.4. Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro UV-VIS 1650-PC Shimadzu<sup>®</sup>, em solução de THF, utilizando-se os pré-ligantes na forma de pó e os complexos na forma de cristais, sendo que os espectros foram registrados na região de 190 a 780 nm.

### 3.1.5. Difração de raios-X em monocristal

A coleta de dados por difração de raios-X em monocristal foi realizada com um difratômetro *Bruker APEX II CCD*<sup>®</sup>, com detector de área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), o qual pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – RS (UFSM).

### 3.2 Síntese dos pré-ligantes triazenos (L1), (L2) e (L3)

Os pré-ligantes utilizados neste trabalho estão todos descritos na literatura. O pré-ligante *CADION A* 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno (**L1**) é utilizado como reagente analítico e está representado na Figura 14<sup>10</sup>. O pré-ligante 1,3-*bis*-(2,4-dibromofenil)triazeno (**L2**) teve sua síntese e estrutura cristalina descrita por Hörner e colaboradores em 2001, o qual se encontra representado esquematicamente na Figura 14<sup>8</sup>. O pré-ligante 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno (**L3**) teve sua síntese descrita por Villis (2007) em sua tese de Doutorado, sendo que este se encontra representando na Figura 14<sup>9</sup>. Suas propriedades como Ponto de fusão, IR, <sup>1</sup>RMN e UV/Vis estão descritos nestes trabalhos.

Neste trabalho, a interpretação dos espectros de IR e UV/Vis foi baseada nos trabalhos onde os ligantes (**L1**), (**L2**) e (**L3**) foram tratados, além dos trabalhos de Behn<sup>12</sup> (2006), Crespan<sup>26</sup> (2009), Villis<sup>9</sup> (2007) e Visentin<sup>1</sup> (2006) por apresentar estruturas aproximadamente semelhantes às tratadas nesta dissertação.

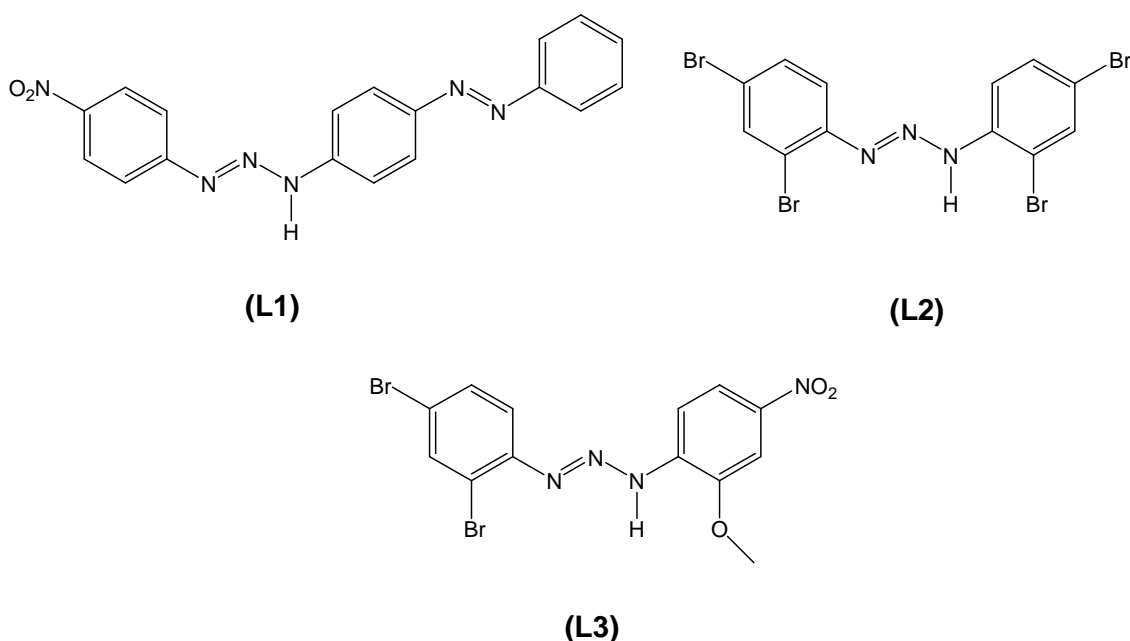
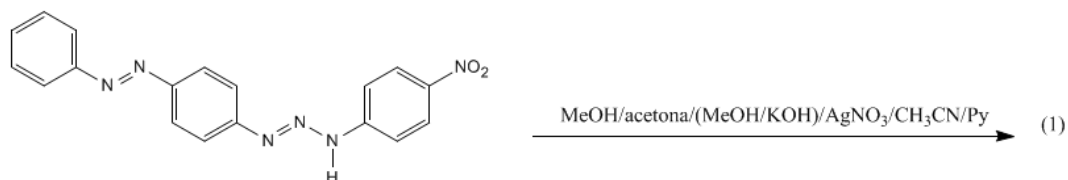


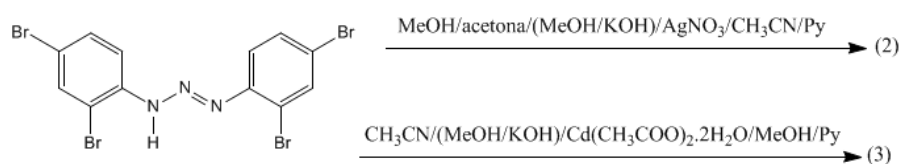
Figura 14 - Representação esquemática dos pré-ligantes (**L1**) 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno, (**L2**) 1,3-*bis*-(2,4-dibromofenil)triazeno e (**L3**) 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno

### 3.3 Síntese dos complexos

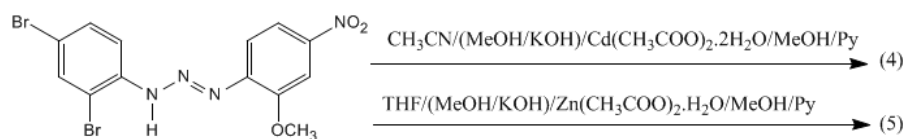
As sínteses dos complexos discutidos neste trabalho estão descritos nos Esquemas 1, 2 e 3.



Esquema 1 - esquema de síntese dos complexos (1).



Esquema 2 - esquema de síntese dos complexos (2) e (3)



Esquema 3 - esquema de síntese dos complexos (4) e (5)

### 3.3.1 Síntese dos complexos (1) e (2)

Para o complexo (1) reagiu-se o pré-ligante (L1) com  $\text{AgNO}_3$ , metanol, acetona e piridina. Dissolveu-se 0,1 g (0,2890 mmol) do pré-ligante 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno (L1) em acetona e se desprotonou com uma solução alcoólica de KOH 20%. Sequente a desprotonação completa do pré-ligante, foi adicionado à solução 0,05 g (0,2890 mmol) de  $\text{AgNO}_3$  previamente solubilizado em acetonitrila, para proceder com a reação de complexação, formando, no meio reacional, um precipitado alaranjado o qual foi solubilizado em piridina. Após a evaporação completa do solvente, obtiveram-se monocristais de coloração vermelha, aptos à análise por difração de raios-X. O esquema da síntese do complexo (1) se encontra na Figura 15.

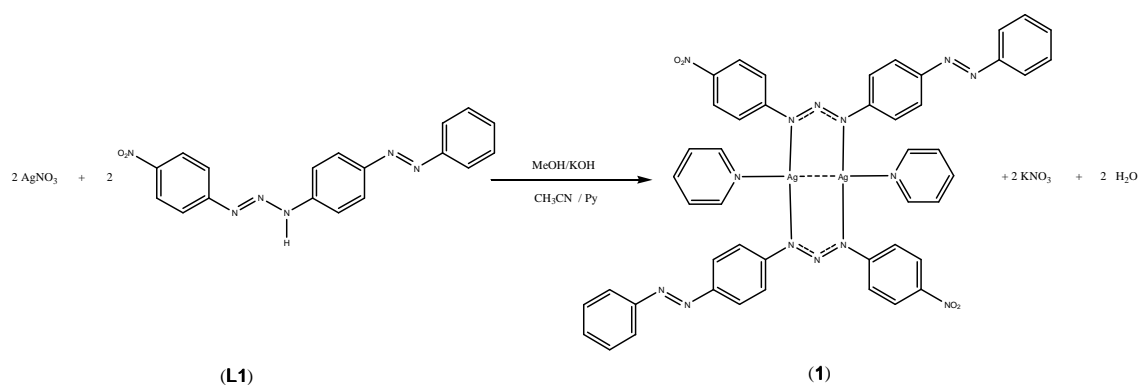


Figura 15 - Esquema reacional referente ao complexo (1)

Propriedades: Ponto de Fusão = 228 - 230 °C (pré-ligante (L1) = 195 °C). Rendimento: 46%. Ir ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}$  (NNN) = 1280;  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{NO}_2$ ) = 1507;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  = 1587 (Anexo 1). UV/Vis, principais absorções ( $\lambda$  nm): ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) = 273 e ( $n \rightarrow \pi^*$ ) = 413 (Anexo 6)<sup>12,26,1,9</sup>.

Para a síntese do complexo (2) reagiu-se o pré-ligante (L2) com  $\text{AgNO}_3$ , metanol, acetona e piridina. Dissolveu-se 0,2 g (0,3898 mmol) do pré-ligante 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno (L2) que foi solubilizado em uma solução de



10 mL de metanol e 15 mL de acetona. Logo após, desprotonou-se com gotas de uma solução alcoólica de KOH 20% intensificando a coloração alaranjada. A esta solução adicionou-se 0,0662g (0,3898mmol) de  $\text{AgNO}_3$  previamente solubilizado em 4 mL de acetonitrila. Observou-se a formação de um precipitado de coloração amarelo, o qual foi separado por filtração e seco em um dessecador com sílica gel. Em uma semana obtiveram-se monocristais alaranjados aptos à coleta de dados por difração de raios-X em monocristal. O esquema reacional para o complexo (**2**) se encontra na Figura 16.

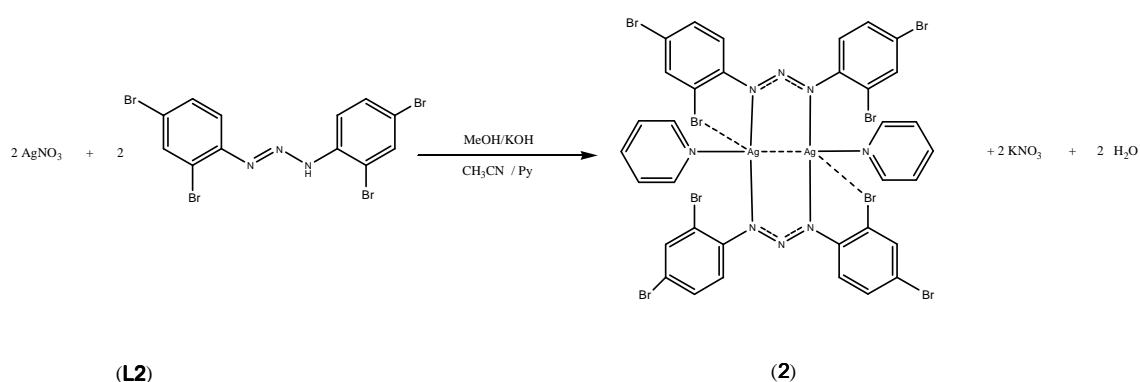


Figura 16 - Esquema reacional referente ao complexo (**2**)

Propriedades: Ponto de Fusão = 235 - 237 °C (pré-li gante (**L2**) = 163 – 165 °C). Rendimento: 53%. Ir ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}$  (NNN) = 1328;  $\nu$  (C-Br) = 1077;  $\nu$  (C=C) = 1455 (Anexo 2). UV/Vis, principais absorções ( $\lambda$  nm): ( $n \rightarrow \pi^*$ ) = 369, ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ) = 315 e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) = 247 (Anexo 7) <sup>12,26,1,9</sup>.

Na tabela 5 são mostradas as comparações entre os principais dados de Ir do complexo (**1**) e o complexo **10** de Visentin<sup>1</sup>.

Tabela 5 - Comparação entre o complexo (1), (10) e (L1) em  $\text{cm}^{-1}$ 

	Complexo (1)	Complexo (4L)	(L1)
$\nu$ (NNN)	1280	1294	-
$\nu$ (C=C)	1587	1587	1597
$\nu$ (N=N)	1319	1390	1401
$\nu$ (C-N)	846	848	847

Na Tabela 6 são mostradas as comparações entre os principais dados de Ir do complexo (2) e o complexo (1) de Behn<sup>1</sup>, chamado aqui de complexo (1M).

Tabela 6 - Comparação entre o complexo (2), (1M) e (L2) em  $\text{cm}^{-1}$ 

	Complexo (2)	Complexo (1M)	(L2)
$\nu$ (NNN)	1328	1329	-
$\nu$ (C=C)	1455	1589	1586
$\nu$ (C-Br)	1077	1069	1080
$\nu$ (C-N)	816	826	872

### 3.3.2 Síntese dos complexos (3) e (4)

Para o complexo (3) reagiu-se o pré-ligante (L2) com  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em metanol, acetonitrila e piridina. Para essa síntese solubilizou-se 0,2 g (0,3898 mmol) do pré-ligante (L2) solubilizado em 10 mL de acetonitrila. Em seguida, procedeu-se a desprotonação com uma solução alcoólica de KOH 20% em excesso solubilizando todo o pré-ligante. A esta solução adicionou-se 0,0519g (0,1949 mmol) de acetato de cádmio dihidratado previamente solubilizado em metanol para proceder com a reação de complexação. Observou-se a formação de um precipitado com coloração amarela ao qual se adicionou 12 mL de piridina para solubilização tornado a

solução límpida e de coloração vermelha. Após evaporação lenta do solvente, observou-se a formação de monocristais vermelhos aptos para a coleta de dados por difração de raios-X. O esquema reacional para o complexo **(3)** se encontra na Figura 17.

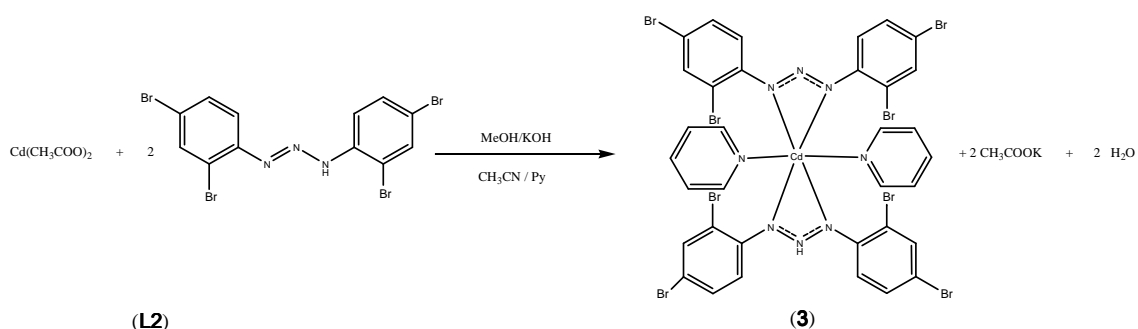


Figura 17 - Esquema reacional referente à síntese do complexo **(3)**

Propriedades: Ponto de Fusão = 263 - 265 °C (pré-ligante **(L2)** = 163 - 165 °C). Rendimento: 57%. Ir (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{as}}$  (NNN) = 1331;  $\nu$  (C-Br) = 1088;  $\nu$  (C=C) = 1457 (Anexo 3). UV/Vis, principais absorções ( $\lambda$  nm): ( $n \rightarrow \pi^*$ ) = 369, ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ) = 323 e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) = 250 (Anexo 8)<sup>12, 26, 1,9</sup>.

Para o complexo **(4)** reagiu-se o pré-ligante **(L3)** com Cd(CH<sub>3</sub>COO)•2H<sub>2</sub>O em metanol, acetonitrila e piridina. Solubilizou-se 0,1(0,2327 mmol) do pré-ligante **(L3)** em 10 mL de acetona, logo em seguida, o pré-ligante foi desprotonado com uma solução alcoólica de KOH 20%. Foi adicionado a solução 0,031g (0,11635 mmol) de acetato de cádmio dihidratado previamente solubilizado em metanol. Observou-se a formação de um precipitado de coloração vermelho escuro, o qual foi dissolvido em 10 mL piridina. Após 24h foram obtidos monocristais vermelhos muito escuros adequados para a coleta de dados por difração de raios-X. O esquema reacional para o complexo **(4)** se encontra na Figura 18.

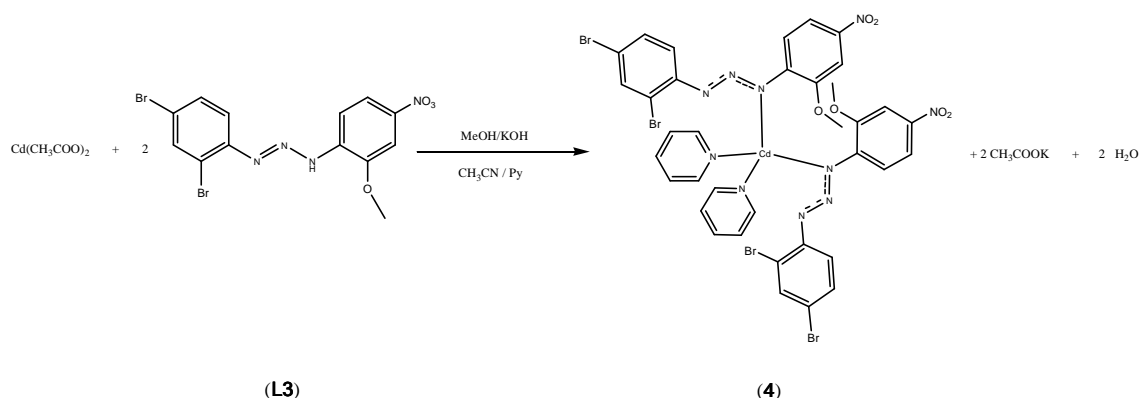


Figura 18 - Esquema reacional referente ao complexo **(4)**

Propriedades: Ponto de Fusão = 234 °C (pré-ligante **(L3)** = 180 – 182 °C).  
 Rendimento: 46%. Ir (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{as}$  (NNN) = 1331;  $\nu$  (C-Br) = 1089;  $\nu$ (C=C) = 1580,  
 $\nu$ (NO<sub>2</sub>)= 1499,  $\nu_s$ (COC)= 1089,  $\nu_{as}$ (COC)= 1246 (Anexo 4) . UV/Vis, principais  
 absorções ( $\lambda$  nm): ( $n \rightarrow \pi^*$ ) = 457, ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )= 320 e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )= 255 (Anexo 9)  
 12,26,1,9

Na Tabela 7 são mostradas as comparações entre os principais dados de Ir do complexo **(3)** e o complexo **(2)** deste trabalho, por ser constituído do mesmo ligante.

Tabela 7 - Comparação entre o complexo **(3)**, **(2)**, **(L2)** e **(L3)** em cm<sup>-1</sup>

	Complexo <b>(3)</b>	Complexo <b>(2)</b>	<b>(L2)</b>	<b>(L3)</b>
$\nu$ (NNN)	1331	1328	-	-
$\nu$ (C=C)	1457	1455	1586	1595
$\nu$ (C-Br)	1088	1077	1080	1094
$\nu$ (C-N)	820	816	872	862

Na Tabela 8 são mostradas as comparações entre os principais dados de Ir do complexo (4) e o complexo (7) de Willis<sup>10</sup>, por causa da similaridade dos ligantes, ainda com o pré-ligante (L3).

Tabela 8 - Comparação entre o complexo (4), (7) e (L3) em  $\text{cm}^{-1}$

	Complexo (4)	Complexo (7)	(L3)
$\nu$ (NNN)	1331	1273	-
$\nu$ (C=C)	1580	1446	1595
$\nu$ (C-Br)	1089	-	1094
$\nu$ (C-N)	859	847	862

#### 3.3.4 Síntese do complexo (5)

Para o complexo (5) reagiu-se o pré-ligante (L3) com  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$  em metanol, tetrahidrofurano (THF) e piridina. Em um balão de 50 mL com vigorosa agitação magnética, dissolveu-se 0,1g (0,2327mmol) do pré-ligante (L3) em 5 mL de THF e se desprotonou com uma solução alcoólica de KOH 20%. O acetato de zinco foi previamente solubilizado em 2 mL de metanol e adicionado à solução contida no balão para que seguisse com a reação de complexação. Após algum tempo de agitação, adicionou-se à solução 3 mL de piridina intensificando a coloração vermelha da solução. Após uma semana foram obtidos monocristais aptos para coleta de dados por difração de raios-X. O esquema reacional para o complexo (5) encontra-se na Figura 19.

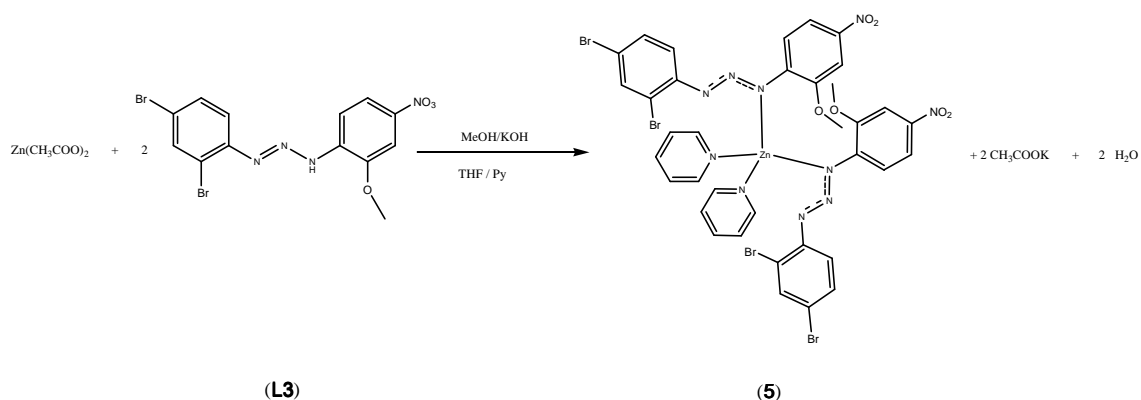


Figura 19 - Esquema reacional referente ao complexo (5)

Propriedades: Ponto de Fusão = 159 - 160 °C (pré-liante **(L3)**) = 180 - 182 °C). Rendimento: 38%. Ir ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}$  (NNN) = 1332;  $\nu$  (C-Br) = 1087;  $\nu$  (C=C) = 1579,  $\nu$  (NO<sub>2</sub>) = 1503,  $\nu_{\text{s}}$  (COC) = 1087,  $\nu_{\text{as}}$  (COC) = 1242 (Anexo 5). UV/Vis, principais absorções ( $\lambda$  nm): ( $n \rightarrow \pi^*$ ) = 400, ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ) = 307 e ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) = 249 (Anexo 10)<sup>12,26,1,9</sup>.

Na Tabela 9 são mostradas as comparações entre os principais dados de Ir do complexo (5) e o complexo (4) deste trabalho, por ser constituído do mesmo ligante.

Tabela 9 - Comparação entre o complexo (5), (4) e (L3) em  $\text{cm}^{-1}$

	Complexo (5)	Complexo (4)	(L3)
$\nu$ (NNN)	1332	1331	-
$\nu$ (C=C)	1579	1580	1595
$\nu$ (C-Br)	1087	1089	1094
$\nu$ (C-N)	858	859	862
$\nu$ (NO <sub>2</sub> )	1503	1499	1524

### 3.4 Difração de Raios-X em Monocristal

Um monocristal da amostra foi fixado em um fio de vidro e submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22°C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD<sup>®</sup>, com detector de área e radiação Mo–K<sub>α</sub> monocromatizada com monocromador de grafite<sup>61</sup>. A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINTE* e *SADABS*, respectivamente<sup>62,63</sup>. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado ( $F^2$ ) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides<sup>64,65</sup>. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidos geometricamente (C–H = 0.93 Å para os átomos Csp<sup>2</sup>) e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores  $U_{iso}(H)$  relacionados a  $1.2U_{eq}Csp^2$ . Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX* e as representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*<sup>63,32</sup>. Os parâmetros básicos estão listados nas tabelas a seguir.

Os dados cristalográficos das estruturas de todos os compostos serão depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC, sob os números que ainda serão atribuídos. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

#### 3.4.1 Estruturas cristalinas dos complexos de prata (1) e (2)

Cristais vítreos de coloração alaranjada e vermelha escura, com hábitos prismáticos dos complexos (1) e (2) respectivamente, foram obtidos a partir das evaporações lentas das cristalizações do pó das soluções-mãe dos complexos

em uma mistura de Py/CH<sub>3</sub>CN para o complexo **(1)** e Py/MeOH (para o complexo **(2)**).

Os parâmetros cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos **(1)** e **(2)** estão listados na Tabela 10<sup>66</sup>.

Tabela 10 – Parâmetros básicos para as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos **(1)** e **(2)**

	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>
Fórmula Molecular	C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> N <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> Ag <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>
Massa molecular (g)	1064,63	1397,62
Cor / Forma	Alaranjado / bloco	Vermelho / bloco
Dimensões (mm)	0,40 x 0,09 x 0,08	0,296 x 0,152 x 0,095
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c	P2(1)/n
Parâmetros de Cella Unitária	$a = 10,1566(8) \text{ \AA}$ $b = 20,7121(17) \text{ \AA}$ $c = 20,6127(17) \text{ \AA}$ $\beta = 94,968(5)^\circ$	$a = 8,2121(2) \text{ \AA}$ $b = 24,0086(5) \text{ \AA}$ $c = 10,5867(2) \text{ \AA}$ $\beta = 107,0640(10)^\circ$
Volume	4319,9(6) Å <sup>3</sup>	1995,40(7) Å <sup>3</sup>
Z	4	2
Densidade (calculada)	1,637	2,326
F(000)	2144	1312
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å	0,71073 Å
Coeficiente de absorção	0,970	9,029
Região angular de varredura angulo $\theta$	2,70 a 27,32°	2,63 a 25,5°
Região dos índices	$-13 \leq h \leq 13, -26 \leq k \leq 26, -26 \leq l \leq 26$	$-9 \leq h \leq 9, -29 \leq k \leq 29, -12 \leq l \leq 12$
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR – 2004)	Métodos Diretos (SIR – 2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL - 97	SHELXL - 97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	75071	18320
Reflexões independentes	9727 [R <sub>(int)</sub> = 0,0872]	3687 [R <sub>(int)</sub> = 0,0469]
Reflexões observadas	9034	2942
Dados / restrições / Parâmetros	9727 / 0 / 595	3687 / 0 / 235



Goodness-of-fit on $F^2$	0.955	1,061
Final $R_{\text{índices}} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0473, wR_2 = 0,1229$	$R_1 = 0,0503, wR_2 = 0,1374$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0747, wR_2 = 0,1399$	$R_1 = 0,0642, wR_2 = 0,146$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,301 e -0,846 e.Å <sup>-3</sup>	2,409 e -1,774 e.Å <sup>-3</sup>

A fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z.18$  permite o cálculo do número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando os grupos espaciais  $P2_1/n$  e  $P2_1/c$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas com o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a dois ou quatro (sendo que quatro é o máximo para estes grupos), as previsões dos números de átomos não-hidrogenóides correspondentes aos complexos (1) e (2) são aproximadamente 61 e 55 átomos, respectivamente. Considerando um erro experimental de aproximadamente 10%, foram previstas as fórmulas moleculares dos complexos (1)  $C_{46}N_{14}O_4Ag_2$  e (2)  $C_{34}N_8Ag_2Br_8$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides, onde estes compostos se apresentaram binucleados e a esfera de coordenação da prata está constituída por dois pré-ligantes triazenidos e duas moléculas neutras de piridina.

### 3.4.2 Estruturas cristalinas dos complexos de cádmio (3) e (4)

Cristais vítreos de coloração vermelha com hábitos prismáticos dos complexos (3) e (4) foram obtidos a partir da evaporação lenta da cristalização do pó das soluções-mãe dos complexos em uma mistura de Py/CH<sub>3</sub>CN/MeOH.

Os parâmetros cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (3) e (4) estão listados na Tabela 11<sup>66</sup>.

Tabela 11- Parâmetros básicos para as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos (3) e (4)

	(3)	(4)
Fórmula Molecular	$C_{34}H_{22}N_8CdBr_8$	$C_{36}H_{28}N_{10}O_6CdBr_4$
Massa molecular (g)	1296,29	1128,72

Cor / Forma	Vermelho / bloco	Vermelho / bloco
Dimensões (mm)	0,290 x 0,220 x 0,090	0,250 x 0,230 x 0,050
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c	P(-1)
Parâmetros de Cella Unitária	$a = 10,7976(4) \text{ \AA}$ $b = 12,0639(3) \text{ \AA}$ $c = 15,5122(5) \text{ \AA}$ $\beta = 100,6380(10)^\circ$	$a = 9,6389(2) \text{ \AA}$ $b = 13,0944(3) \text{ \AA}$ $c = 17,1846(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 88,448(2)^\circ$ $\beta = 87,924(2)^\circ$ $\gamma = 69,747(2)^\circ$
Volume	1985,91(11) $\text{\AA}^3$	2033,29(8) $\text{\AA}^3$
Z	2	2
Densidade (calculada)	2,164	1,844
F(000)	1220	1100
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 $\text{\AA}$	0,71073 $\text{\AA}$
Coeficiente de absorção	8,635	4,525
Região angular de varredura ângulo $\theta$	2,67 a 30,05°	2,58 a 25,50°
Região dos índices	$-14 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR – 2004)	Métodos Diretos (SIR – 2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL - 97	SHELXL - 97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo $F^2$	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo $F^2$
Reflexões coletadas	24587	37658
Reflexões independentes	5802 [ $R_{(int)} = 0,0342$ ]	3687 [ $R_{(int)} = 0,0469$ ]
Reflexões observadas	4008	4913
Dados / restrições / Parâmetros	5802 / 0 / 232	7511 / 0 / 516
Goodness-of-fit on $F^2$	1,013	1,092
Final $R_{índices} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0310, wR_2 = 0,0701$	$R_1 = 0,0693, wR_2 = 0,2110$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0589, wR_2 = 0,0781$	$R_1 = 0,1095, wR_2 = 0,2325$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,645 e -0,827 e. $\text{\AA}^{-3}$	1,383 e -1,902 e. $\text{\AA}^{-3}$

Considerando o grupo espacial  $P2_1/c$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas com o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides correspondente ao complexo (3) é aproximadamente 55. Considerando um erro experimental de aproximadamente 10%, permitiu-se a previsão da fórmula molecular do complexo (3)  $C_{34}N_8O_4CdBr_8$  considerando apenas os átomos não-hidrogenóides, onde este composto apresentou-se mononuclear e a esfera de coordenação do cádmio está constituída por dois pré-ligantes triazenidos e duas moléculas neutras de piridina.

Considerando o grupo espacial  $P(-1)$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas com o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides correspondente ao complexo (4) é aproximadamente 56. Considerando um erro experimental de aproximadamente 10%, permitiu-se a previsão da fórmula molecular do complexo (4)  $C_{36}N_{10}O_6CdBr_4$  considerando apenas os átomos não-hidrogenóides, onde este composto apresentou-se mononuclear e a esfera de coordenação do cádmio está constituída por dois pré-ligantes triazenidos e duas moléculas neutras de piridina.

### 3.4.3 Estrutura cristalina do complexo de zinco (5)

Cristais vítreos de coloração vermelha com hábito prismático do complexo (5) foram obtidos a partir da evaporação lenta da cristalização do pó das solução-mãe do complexo em uma mistura de Py/THF/MeOH.

Os parâmetros cristalográficos e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5) estão listados na Tabela 12<sup>66</sup>.

Tabela 12 - Parâmetros básicos para as estrutura cristalina e molecular do complexo (5)

	(5)
Fórmula Molecular	$C_{36}H_{28}N_{10}O_6ZnBr_4$
Massa molecular (g)	1081,69

Cor / Forma	Vermelho / bloco
Dimensões (mm)	0,220 x 0,110 x 0,100
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P(-1)
Parâmetros de Cella Unitária	$a = 9,5928(2) \text{ \AA}$ $b = 13,0194(3) \text{ \AA}$ $c = 17,1652(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 88,5020(10)^\circ$ $\beta = 87,7900(10)^\circ$ $\gamma = 70,1150(10)^\circ$
Volume	2014,29(8) $\text{\AA}^3$
Z	2
Densidade (calculada)	1,783
F(000)	1064
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 $\text{\AA}$
Coeficiente de absorção	4,635
Região angular de varredura ângulo $\theta$	2,88 a 25,50°
Região dos índices	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR – 2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL - 97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo $F^2$
Reflexões coletadas	32977
Reflexões independentes	7476 [ $R_{(int)} = 0,0473$ ]
Reflexões observadas	4649
Dados / restrições / Parâmetros	7476 / 0 / 516
Goodness-of-fit on $F^2$	1,085
Final $R_{\text{índices}} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0757, wR_2 = 0,2375$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,1201, wR_2 = 0,2589$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,060 e -2.352 $\text{\AA}^{-3}$

Considerando o grupo espacial  $P(-1)$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas com o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides correspondente ao complexo (5) é aproximadamente 56. Considerando um erro experimental de aproximadamente 10%, permitiu-se a previsão da fórmula molecular do complexo (5)  $C_{36}N_{10}O_6ZnBr_4$  considerando apenas os átomos não-hidrogenóides, onde este composto apresentou-se mononuclear e a esfera de coordenação do zinco está constituída por dois pré-ligantes triazenidos e duas moléculas neutras de piridina.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Espectroscopia na região do Infra Vermelho**

#### **4.1.1 Espectros de Infravermelho dos Complexos Triazenos**

A análise por espectroscopia de infravermelho para os complexos 1 ao 5 forneceu os espectros apresentados nos Anexos 1 ao 5. Estes espectros apresentam bandas de absorção que são consideradas características dos grupos funcionais que determinam esta espécie química e condizem com os dados da literatura. Os três ligantes apresentados, conforme descrito anteriormente já tem suas estruturas e análises descritas na literatura<sup>8,9,10</sup>.

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

### **4.2 Método envolvido na síntese dos pré-ligantes triazenos**

Nas sínteses dos pré-ligantes triazenos utilizou-se um método descrito por HARTMAN e seus colaboradores, reação a qual ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e baixa temperatura, gerando tanto espécies simétricas como assimétricas<sup>14</sup>.

A primeira etapa de uma rota sintética de compostos triazenos monocatenados é a diazotação, a qual consiste na transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. Esse passo ocorre em baixa temperatura (0° a -5°) e controle de pH. A baixa temperatura é importante para que não aconteça a hidrólise do sal de diazônio juntamente com a formação de fenol e dióxido de nitrogênio. Após esse procedimento realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, sendo que essa amina pode ser igual (triazeno simétrico) ou diferente da primeira (triazeno assimétrico). O reagente utilizado para preparar o sal de diazônio, na síntese dos triazenos monocatenados deste trabalho, é o nitrito de sódio, conforme mostrado na Figura 20. Para a síntese de triazenos simétricos pode ser utilizado nitrito isoamílico conforme Vernin e Colaboradores<sup>15</sup>. A Figura 21 apresenta a rota sintética deste tipo de reação.

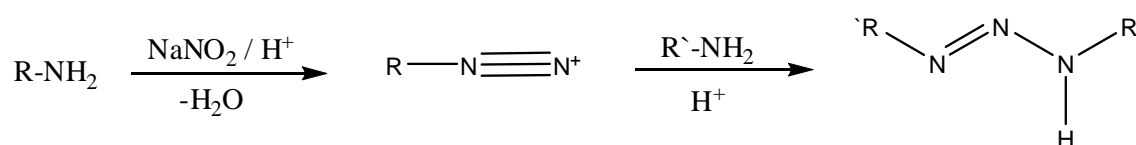


Figura 20 - Representação esquemática da reação que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito de sódio. Sendo que quando  $\text{R} = \text{R}'$  - triazeno simétrico e quando  $\text{R} \neq \text{R}'$  - triazeno assimétrico

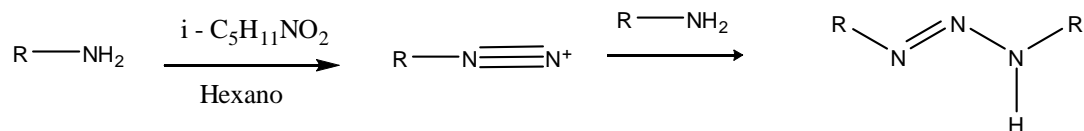


Figura 21 - Representação esquemática da reação que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados simétricos com nitrito isoamílico

#### 4.2.1 Reações dos pré-ligantes assimétricos (L1), (L2) e (L3)

A obtenção dos pré-ligantes (L1), (L2) e (L3) estão descritas na literatura, assim como suas análises<sup>8,9,10</sup>.

### 4.3 Análise estrutural dos complexos a partir dos dados de difração de raios-X em monocristal

#### 4.3.1 Complexos de prata(I)

A estrutura do complexo  $\{\text{Ag}[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  (**1**) é constituída de um complexo binuclear neutro de prata, acêntrico, no qual os íons metálicos são tricoordenados conforme a Figura 22<sup>32</sup>. A estrutura do complexo  $\{\text{Ag}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  (**2**) é constituída de um complexo binuclear neutro de prata, centrossimétrico, no qual o íon metálico é tricoordenado conforme Figura 23<sup>32</sup>.

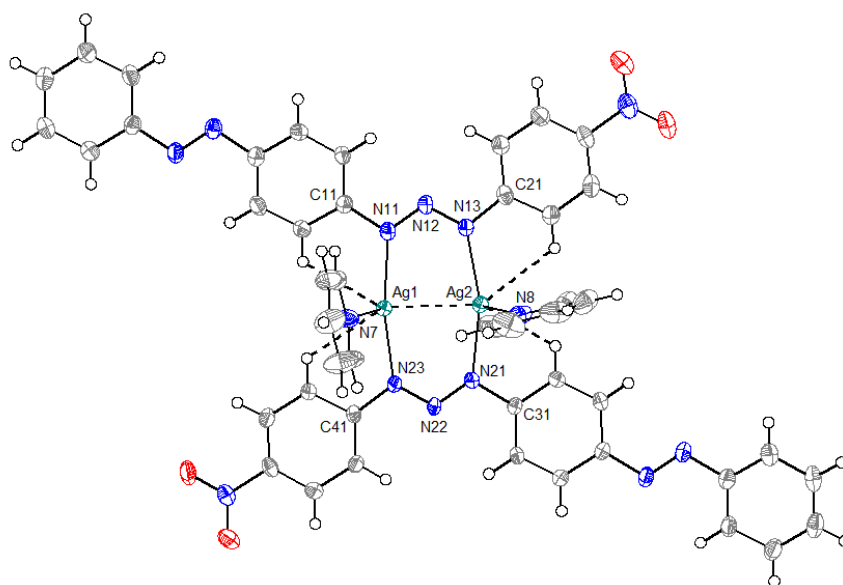


Figura 22 – Projeção da estrutura molecular do complexo (**1**). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.



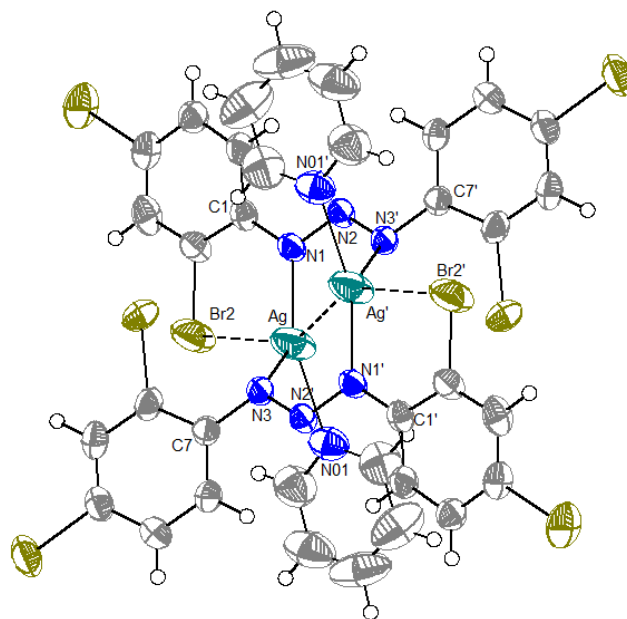


Figura 23 - Projeção da estrutura molecular do complexo **(2)**. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 1-x, 2-y, 1-z]

Basicamente, a geometria de coordenação no complexo **(1)** é T distorcida, em função dos ângulos próximos a 90 e 180° listados na Tabela 13 e na Figura 24. Os átomos e os ângulos envolvidos na geometria de coordenação T distorcida para o átomo central Ag1 no complexo **(1)** são: N11-Ag1-N23 = 163,87(9)° apresentando uma distorção de aproximadamente 16°; N11-Ag1-N7 = 100,99(9)° apresentando uma distorção de aproximadamente 11°; N23-Ag1-N7 = 94,56(9)° apresentando uma distorção em torno de 4°. Para o átomo central Ag2, os ângulos envolvidos nesta geometria são: N13-Ag2-N21 = 149,47(9)° apresentando uma distorção de aproximadamente 30°; N3-Ag2-N8 = 109,22(9)° apresentando uma distorção em torno de 19° e N21-Ag2-N8 = 101,19(9)° apresentando uma distorção de aproximadamente 11°, conforme a Figura 24(a) e a Tabela 13<sup>32</sup>.

Os ângulos envolvidos no complexo **(2)** resultam em uma geometria de coordenação trigonal distorcida com ângulos próximos a 120° sendo eles: N1-Ag-N3 = 132,51(18)° apresentando uma distorção em torno de 12°; N1-Ag-N01 = 143,60(2)° apresentando uma distorção de aproximadamente 23° e N3-Ag-

N01 = 84,53(19) apresentando uma distorção de aproximadamente 36°, conforme Figura 24 (b) e Tabela 13<sup>32</sup>.

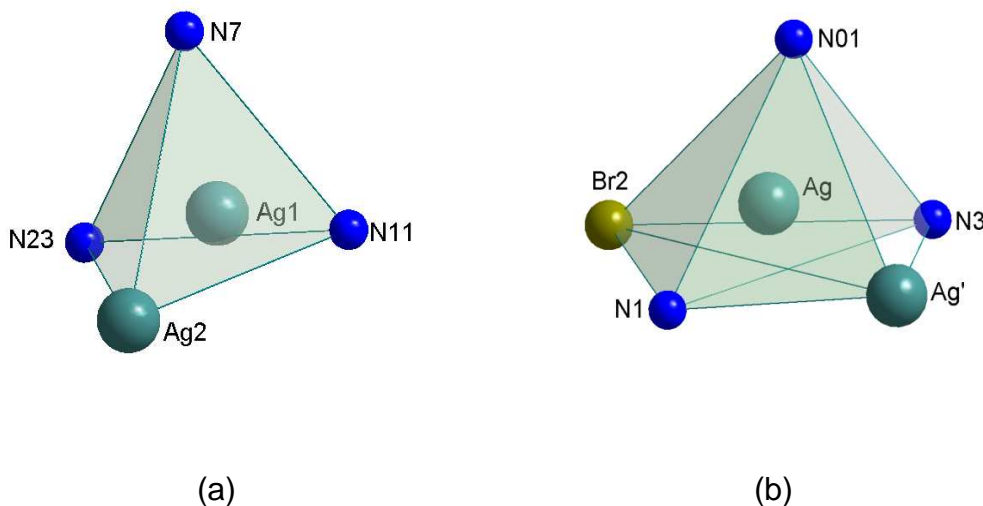


Figura 24 - Geometria de coordenação dos complexos. Em (a) complexo **(1)**, em (b) complexo **(2)**. [Código de simetria ('): 1-x, 2-y, 1-z para complexo **(2)**].

Tabela 13 - Principais distâncias (Å) e ângulos (°) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos **(1)** e **(2)**

Complexo (1)		Complexo (2)	
Ag1...Ag2	2,7169(4)	Ag...Ag'	2,8763(13)
Ag1-N7	2,478(3)	Ag-N1	2,184(5)
Ag1-N11	2,164(2)	Ag-N3	2,469(5)
Ag1-N23	2,171(2)	Ag-N01	2,289(6)
N11-Ag1-N23	163,87(9)	Ag...Br2	3,0427(10)
N11-Ag1-N7	100,99(9)	N1-Ag-N3	132,51(18)
N23-Ag1-N7	94,56(9)	N1-Ag-N01	143,60(2)
N23-Ag1...Ag2	85,25(7)	N3-Ag-N01	84,53(19)
N11-Ag1...Ag2	85,21(7)	N1-Ag...Br2	71,90(3)
		N1-Ag...Ag'	83,57(13)
		N3-Ag...Ag'	117,09(11)
		N01-Ag...Br2	99,77(17)

Código de Simetria: ('): 1-x, 2-y, 1-z para complexo (2)

No complexo **(1)**, o átomo metálico Ag1 encontram-se coordenado em ponte por dois ânions 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil)triazenido através dos átomos N11 e N23, sendo que o átomo N7 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag1-N11 = 2,164(2) Å, Ag1-N23 = 2,171(2) Å, e Ag1-N7 = 2,478(3) Å]; O átomo Ag2 encontra-se também coordenado em ponte por dois ânions 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil)triazenido através dos átomos N13 e N21, sendo que o átomo N8 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag2-N21 = 2,244(2) Å, Ag2-N13 = 2,221(3) Å, e Ag2-N8 = 2,406(3) Å].

A cadeia nitrogenada desprotonada confere uma carga formal -1 para cada molécula de ligante que contrabalança com a carga positiva do átomo de Ag(I) atingindo a neutralidade para ambos os complexos **(1)** e **(2)**.

O complexo **(1)** apresenta interação metálica (Ag1...Ag2) com distância 2,7169(4) Å, dessa forma admite-se que a geometria de coordenação se expande de T distorcida, para uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Essa expansão é observada através da interação metálica e das ligações citadas na Tabela 13 e conforme a Figura 24 **(a)**. O complexo **(1)** também apresenta interações anagósticas [Ag...H – C] com distâncias Ag...H que se encontram entre 2,59 – 2,68 Å e ângulos Ag...H – C que se encontram entre 117 a 120°<sup>67</sup>.

No complexo **(2)**, o átomo metálico Ag encontra-se coordenado em ponte por dois ânions 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno através dos átomos N3 e N1, sendo que o átomo N01 corresponde a uma molécula neutra de piridina [Ag-N1 = 2,184(5) Å, Ag-N3 = 2,469(5) Å, e Ag1-N01 = 2,289(6) Å]. Observa-se nesse complexo uma operação de inversão envolvendo as coordenadas dos átomos equivalentes na parte assimétrica transformado os átomos equivalentes por simetria, completando a geometria de coordenação dos íons de Ag(I).

O complexo **(2)** apresenta interação metálica (Ag...Ag') com distância 2,8763(13) Å e interação polarizada oriunda do átomo bromo (-Br) que se encontra na esfera de coordenação do átomo de prata central, essa distância Ag...Br2 = 3,0427(10) se destaca por ser menor que a soma dos raios iônicos correspondes aos átomos de prata e de bromo (3,11 Å)<sup>68</sup>. Dessa forma admite-se que a geometria de coordenação se expande de T distorcida, para uma geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, onde o

parâmetro tau é igual a zero para geometria de coordenação pirâmide de base quadrada e  $\tau = 1$  para geometria de coordenação bipirâmide trigonal<sup>69</sup>. O parâmetro tau encontrado para o complexo **(2)** foi  $\tau = 0,184$  confirmando uma geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, conforme ângulos e distâncias listados na Tabela 13 e conforme a Figura 24 (b).

Na Tabela 14 encontram-se algumas distâncias Ag...Ag encontradas na literatura, as quais se assemelham com as distâncias encontradas nos complexos de prata **(1)** e **(2)**.

Tabela 14 - Comparação entre interações argentofílicas dos complexos **(1)** e **(2)** e valores encontrados na literatura

Complexos binucleados de prata(I)	Distância Ag...Ag	Ref.
<b>{Ag[C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)](C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)}<sub>2</sub> <b>(1)</b></b>	<b>2,7169(4) Å</b>	
<b>{Ag[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>](C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)}<sub>2</sub> <b>(2)</b></b>	<b>2.8763(13) Å</b>	
{Ag[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FNNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sub>2</sub>	2.680(10) Å	23
{Ag[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CINNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sub>2</sub>	2.700(6) Å	48
{Ag[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FNNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )](C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)} <sub>2</sub>	2.7364(3) Å	7
{Ag[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CINNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )](C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)} <sub>2</sub>	2,8042(3) Å	9
{Ag[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrNNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )](C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)} <sub>2</sub>	2,8088(4) Å	9
[Ag(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,6686(1) Å	44
[Ag(EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt)(py) <sub>2</sub> ]	2,7260(1) Å	45
[Ag <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )]	2,7960(9) Å	46
[Ag(H <sub>3</sub> C(O)OCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO(O)CH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub>	2,7040(2) Å	47
[Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl)] <sub>2</sub> .C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> P	2,809(1) Å	48
[Ag(CH <sub>3</sub> O(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> NNNC <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> )OCH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub>	2,7460(4) Å	9

#### 4.3.1.1 Desvio Médio da Planaridade Total dos anéis de oito membros

A Figura 25 demonstra que os complexos **(1)** e **(2)** apresentam anéis de 8 membros N<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>, formados pelos átomos no complexo **(1)** [N11—N12—N13—N21—N22—N23—Ag1—Ag2] e no complexo **(2)** [Ag—N1—N2—N3'—Ag'—N1'—N2'—N3]; [código de simetria ('): 3-x, 1-y, 1-z] O desvio médio da planaridade total dos anéis de oito membros dos complexos **(1)** e **(2)** são 0,1869 e 0,3744 respectivamente<sup>32</sup>. Observa-se que a distorção da planaridade

dos anéis de oito membros é maior no anel que apresenta a ligação polarizada do átomo de prata com ao átomo de bromo.

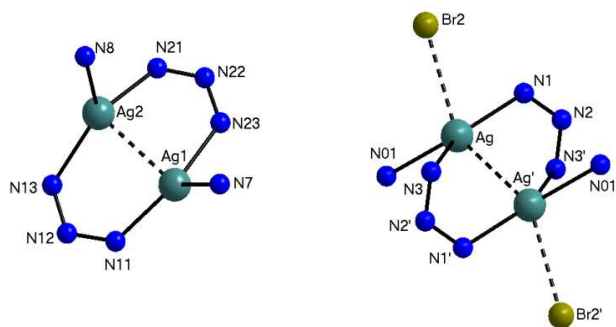


Figura 25 - Projeção do anel de oito membros constituídos pelos átomos de Ag e as cadeias N<sub>3</sub> incluindo Ag-N(piridina) e no complexo **(2)** a interação polarizada Ag...halogênio.

Em 2008, Locatelli sintetizou e caracterizou por difração de raios-X um complexo binucleado de prata, acêntrico, com uma distância Ag1...Ag2 = 2.7364(3) Å, semelhante ao complexo **(1)** descrito neste trabalho<sup>7</sup>.

O anel de oito membros formado por dois ligantes trizenos e dois íons Ag<sup>+</sup> foi considerado como possuindo uma considerável distorção da planaridade total, onde o ângulo [N11—Ag1—N23 = 163,87(9)°; N13—Ag2—N21 = 149,47(9)° para o complexo **(1)**] e [N11—Ag1—N23 = 153,38(16)°; N13—Ag2—N21 = 152,98(15)° para o complexo **(1A)**]<sup>7</sup>.

Na Tabela 15 podem-se comparar os ângulos e distâncias encontrados para o complexo **(1)** deste trabalho com os resultados de Locatelli **(1A)**<sup>7</sup>.

Tabela 15 - Comparação entre o complexo **(1)** e **(1A)**

	Complexo <b>(1)</b>	Complexo <b>(1A)</b>
Distância Ag1...Ag2 (Å)	2,7169(4)	2.7364(3)
N11—Ag1—N23	163,87(9)°	153,38(16)°
N13—Ag1—N21	149,47(9)°	152,98(15)°
R.m.s.	0,1830 Å	0,1869 Å

Neste mesmo trabalho citado anteriormente, Locatelli sintetizou e caracterizou por difração de raios-X um complexo binucleado de prata, centrossimétrico, com uma distância  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}' = 2,8088(4) \text{ \AA}$ , semelhante ao complexo **(2)** descrito neste trabalho<sup>7</sup>.

O anel de oito membros formado por dois ligantes triazenos e dois íons  $\text{Ag}^+$  foi considerado como sendo plano para o complexo **(1B)** divergente ao anel de oito membros do complexo **(2)** que é considerado distorcido. O ângulo  $[\text{N1—Ag—N3} = 132,51(18)^\circ$  para o complexo **(2)**] e  $[\text{N11—Ag—N13} = 159,64(8)^\circ$  para o complexo **(1B)** sintetizado por Locatelli]<sup>7</sup>.

Na Tabela 16 podem-se comparar os ângulos e distâncias encontrados para o complexo **(2)** deste trabalho com os resultados de Locatelli **(1B)**<sup>7</sup>.

Tabela 16 - Comparação entre o complexo **(2)** e **(1B)**

	Complexo <b>(2)</b>	Complexo <b>(1B)</b>
Distância $\text{Ag}\cdots\text{Ag}'$ (Å)	2,8763(13)	2.8088(4)
$\text{N1—Ag1—N3}$	132,51(18)°	---
$\text{N11—Ag1—N13}$	---	159,64 (8)°
Distância $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ (Å)	3.0427(10)	3.1810(2)
R.m.s.	0,3744 Å	0,0990 Å

Para o complexo **(1)** os átomos de pratas  $\text{Ag1}$  e  $\text{Ag2}$  se localizam em posições cristalográficas  $x, y, z$  com as coordenadas fracionárias [ $\text{Ag1}$ : 0,60336; 0,02554; 0,38170] e [ $\text{Ag2}$ : 0,62087; 0,15542; 0,36724] de maneira que cada átomo de prata(I) na molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenídicos assimétricos e uma molécula neutra de piridina (totalizando duas) em geometria *cis* completando a esfera de coordenação.

No complexo **(2)** o átomo de prata  $\text{Ag}$  se localiza na posição cristalográfica  $x, y, z$  com as coordenadas fracionárias [ $\text{Ag}$ : 0,66600; -0,00214; 0,59503], de maneira que cada átomo de prata simétrico na molécula do complexo se encontra coordenado por dois ligantes triazenídicos simétricos entre si e duas moléculas neutras de piridina geometricamente em *trans* dependentes simetricamente geradas por operação de inversão completando a esfera de coordenação dos átomos de prata(I).

O complexo  $\{Ag[C_{12}H_9N_2NNNC_6H_4(NO_2)](C_5H_5N)\}_2$  (**1**) cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial  $P2_1/c$  (n. 14 *International Tables for Crystallography*) em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional<sup>66</sup>.

O complexo  $\{Ag[C_6H_3Br_2NNNC_6H_3Br_2](C_5H_5N)\}_2$  (**2**) cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial  $P2_1/n$  (n. 14 *International Tables for Crystallography*) em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional<sup>66</sup>.

#### 4.3.1.2 Arranjos Supramoleculares: Ligações de Hidrogênio

Todas as ligações de hidrogênio discutidas para os complexos apresentados estão baseadas em modelos já descritos na literatura, sendo que estas ligações foram parametrizadas conforme o programa *Mercury*<sup>70</sup>.

#### 4.3.1.3 Complexo (**1**)

Podemos observar a formação de dímeros centrossimétricos através das interações Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2 \pi$  entre os átomos de Ag(I) e os átomos de carbono do anel periférico do complexo vizinho. Em cada molécula os dois anéis nitrofenil estão ligados diretamente ao centro metálico Ag(I), resultando na formação do dímero centrossimétrico. Sendo assim, cada átomo de prata do complexo  $\{Ag[C_{12}H_9N_2NNNC_6H_4(NO_2)](C_5H_5N)\}_2$  está conectado com dois carbonos do anel nitrofenil através de interações secundárias do tipo metal- $\eta^2$ . Estas distâncias dos centros metálicos aos carbonos do anel são consideravelmente curtas para o íon Ag(I): Ag1...C41 = 3,658 Å; Ag1...C42 = 3,588 Å; Ag2...C44 = 3,699 Å e Ag2...C45 = 3,779 Å como mostra a Figura 26<sup>32</sup>. Estes dímeros centrossimétricos associam-se na forma de um arranjo supramolecular bidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 1 0] em

funções das ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C-H...O, mostradas em linhas tracejadas, [C54-H54...O1<sup>i</sup>] e [C64-H64...O4<sup>iii</sup>] e na direção cristalográfica [1 0 0] em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas [C32-H32...O3<sup>ii</sup>] (ver Figura 27, Figura 28 e Tabela 17)<sup>32</sup>. Ressaltando estas interações e observando os parâmetros geométricos, observamos três interações do tipo C-H...O e onde as distâncias doadores C54, C32 e C64 aos aceptores O1<sup>i</sup>, O3<sup>ii</sup> e O4<sup>iii</sup> são respectivamente 3,3437 Å; 3,1692 Å e 3,2253 Å e os ângulos são 140,59°, 136,01° e 135,59° sendo todos acima de 110° caracterizando ligações de hidrogênio. [Códigos de Simetria: ('): x, -1+y, z; ("): -x, -y, 1-z; ('''): x, 1+y, z].

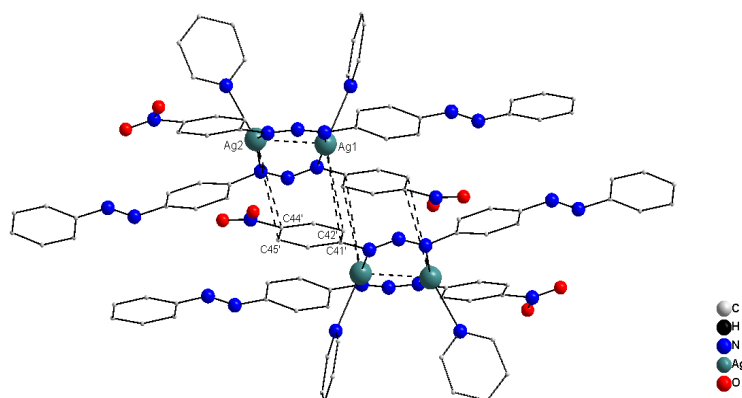


Figura 26 - Projeção do dímero centrossimétrico através das interações Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2$   $\pi$ , mostradas como linhas tracejadas. [Código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z]



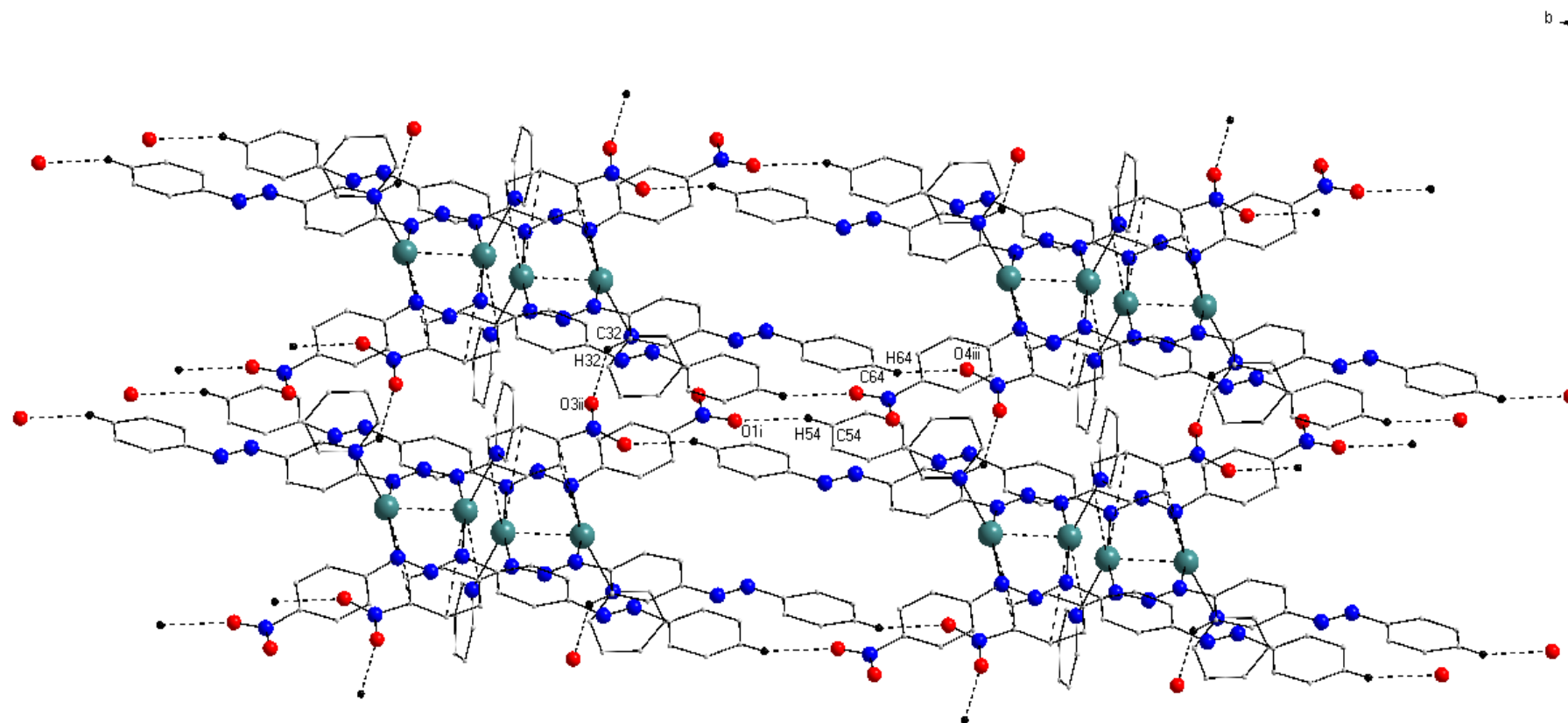


Figura 27 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (1) ao longo do eixo **a** inclinado. O arranjo bidimensional ocorre nas direções cristalográficas [1 0 0] e [0 1 0] via ligações de hidrogênio centrossimétricas C-H...O e interações centrossimétricas Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2$   $\pi$ , mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Códigos de Simetria: (i):  $x, -1+y, z$ ; (ii):  $-x, -y, 1-z$ ; (iii):  $x, 1+y, z$ ]

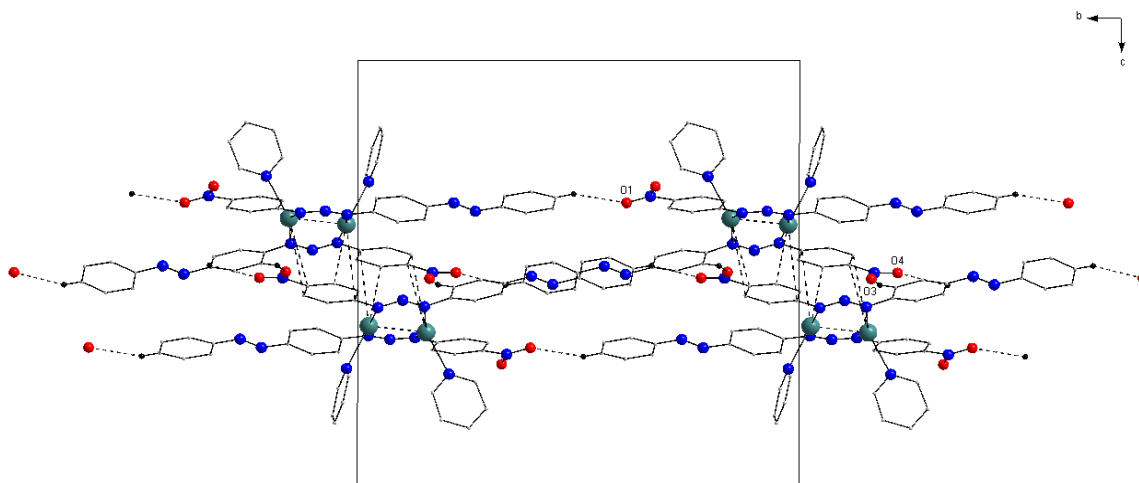


Figura 28 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (1) ao longo do eixo **a** com apresentação parcial do conteúdo de cela unitária. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização

Tabela 17 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relaciona dos a interações intermoleculares existentes na estrutura cristalina do complexo (1)

Complexo	Doador- H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(1)	C54-H54...O1 <sup>i</sup>	0.93	2,5727(2)	3,3437(2)	140,59
	C32-H32...O2 <sup>ii</sup>	0.93	2,4336(2)	3,1692(2)	136,01
	C64-H64...O4 <sup>iii</sup>	0.93	2,4946(1)	3,2253(2)	135,59

Códigos de simetria: (i):  $x, -1+y, z$ ; (ii):  $-x, -y, 1-z$ ; (iii):  $x, 1+y, z$

#### 4.3.1.4 Complexo (2)

No complexo (2) existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...Ph e interações fracas Br...Br, as quais formam um arranjo supramolecular tridimensional.

A Figura 29 apresenta a projeção do arranjo supramolecular 1-D em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C11-H11...M<sup>i</sup> [M<sup>i</sup> = ponto centróide C1-C5] [C11-H11...M<sup>i</sup> = 3,349 Å] e fracas interações cruzadas Br...Br [Br2...Br2<sup>ii</sup>] [Br2...Br2<sup>ii</sup> = 3,601(1) Å]; as quais formam uma cadeia na direção cristalográfica [0 1 0]. [Código de simetria: (i) 1,5-x, 0,5+y, 1,5+z; (ii): 2-x, 2-y, 2-z]. Esses contatos intermoleculares Br...Br

possuem valores que estão de acordo as distâncias encontradas na literatura, sendo até um pouco menores<sup>32,70</sup>.

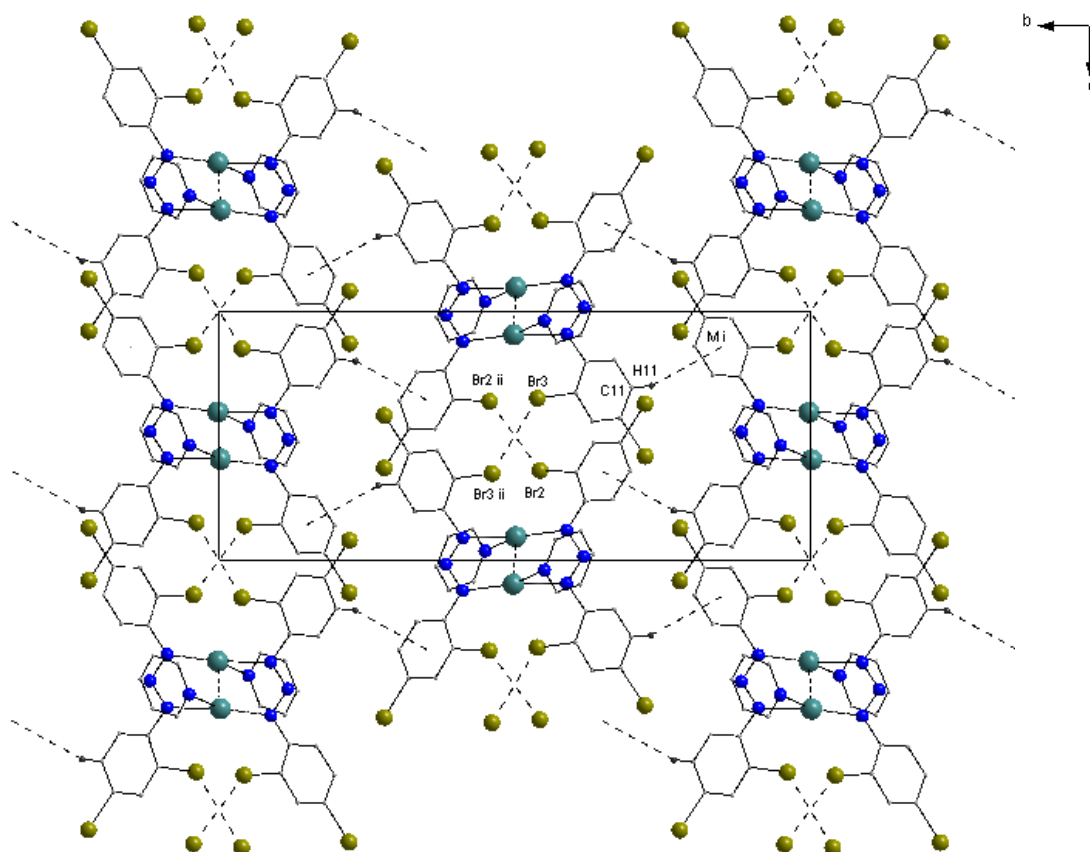


Figura 29 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (2) ao longo do eixo **a**. O arranjo bidimensional ocorre nas direções cristalográficas [0 0 1] e [0 1 0] via ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...M<sup>I</sup> e interações fracas do tipo Br2...Br2<sup>i</sup>, mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Códigos de Simetria: (i) 1,5-x, 0,5+y, 1,5+z, (ii): 2-x, 2-y, 2-z]

As interações fracas cruzadas Br...Br [Br3...Br3<sup>ii</sup>] [Br3...Br3<sup>ii</sup> = 3,6210(1) Å] se expandem na direção cristalográfica [1 0 1] resultando dessa forma, um arranjo supramolecular 3-D. [Código de simetria (ii): 2-x, 2-y, 2-z] como pode ser observado na Figura 30<sup>32</sup>.

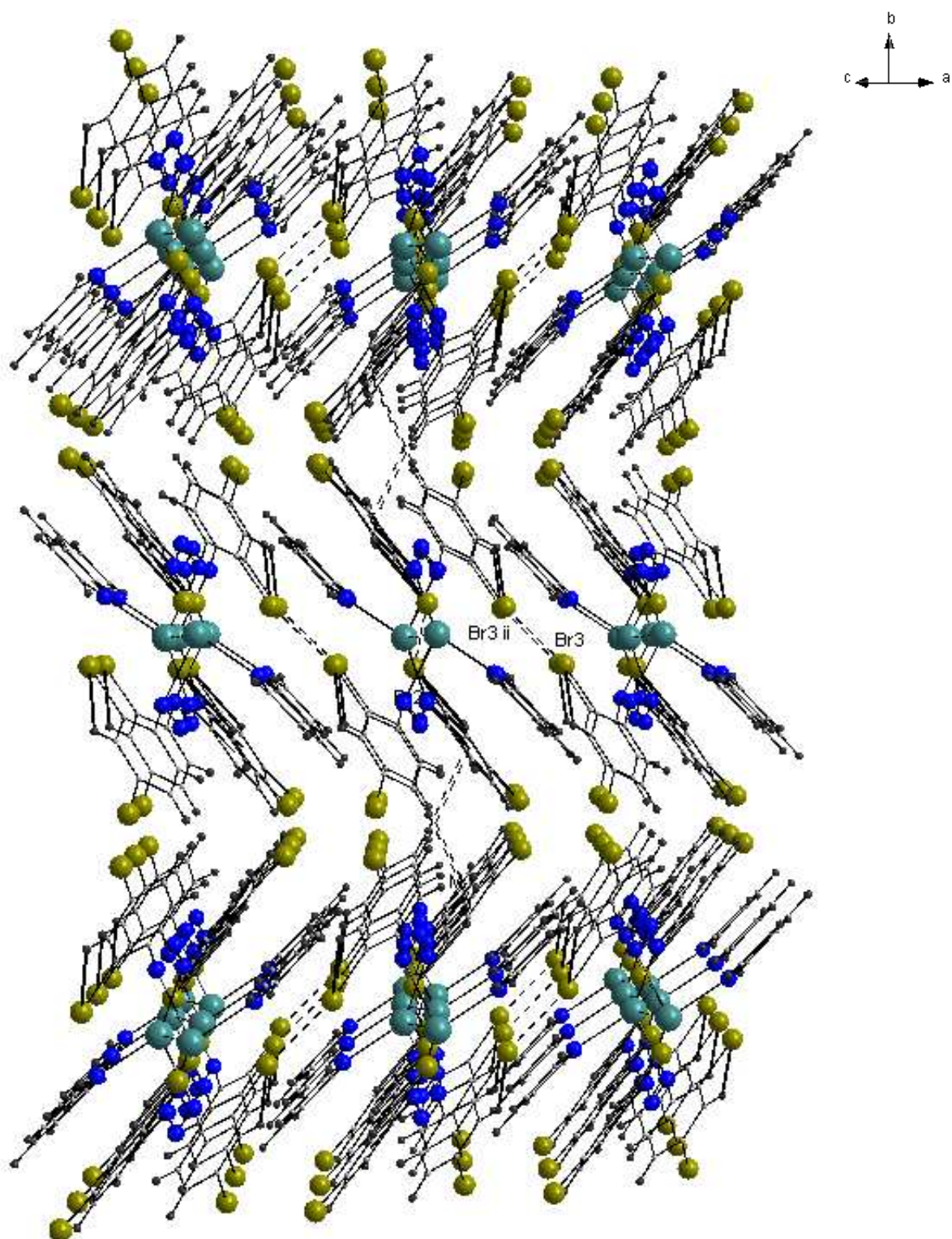


Figura 30 - Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo (2) ao longo da direção cristalográfica  $[1\ 0\ 1]$ . O arranjo tridimensional ocorre nas direções cristalográficas  $[1\ 0\ 1]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  e  $[0\ 0\ 1]$  via ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas  $C-H\cdots M^I$  e interações fracas do tipo  $Br_2\cdots Br_2^{II}$  e  $Br_3\cdots Br_3^{II}$ , mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Códigos de Simetria: (i)  $1,5-x, 0,5+y, 1,5+z$ ; (ii):  $2-x, 2-y, 2-z$ ]

## 4.3.2 Complexos de Cádmiu(II)

A estrutura do complexo  $\text{Cd}[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$  (**3**) é constituída de um complexo mononucleado neutro de cádmio, centrossimétrico, no qual o íon metálico é hexacoordenado conforme Figura 31<sup>32</sup>. A estrutura do complexo  $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  (**4**) é constituída de um complexo mononucleado neutro de cádmio, acêntrico, no qual o íon metálico é tetracoordenado conforme a Figura 32. O complexo (**4**) possui ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares  $\text{C}33\text{-H}33 \cdots \text{Br}3$  [ $\text{C}33\text{-H}33 \cdots \text{Br}3 = 3,7527(1) \text{ \AA}$ ;  $\text{C}33\text{-H}33 \cdots \text{Br}3 = 168,41^\circ$ ] e  $\text{C}28\text{-H}28 \cdots \text{Br}1$  [ $\text{C}28\text{-H}28 \cdots \text{Br}1 = 3,7989(1) \text{ \AA}$ ;  $\text{C}28\text{-H}28 \cdots \text{Br}1 = 162,51^\circ$ ] conforme pode ser observado na Figura 32<sup>32</sup>.

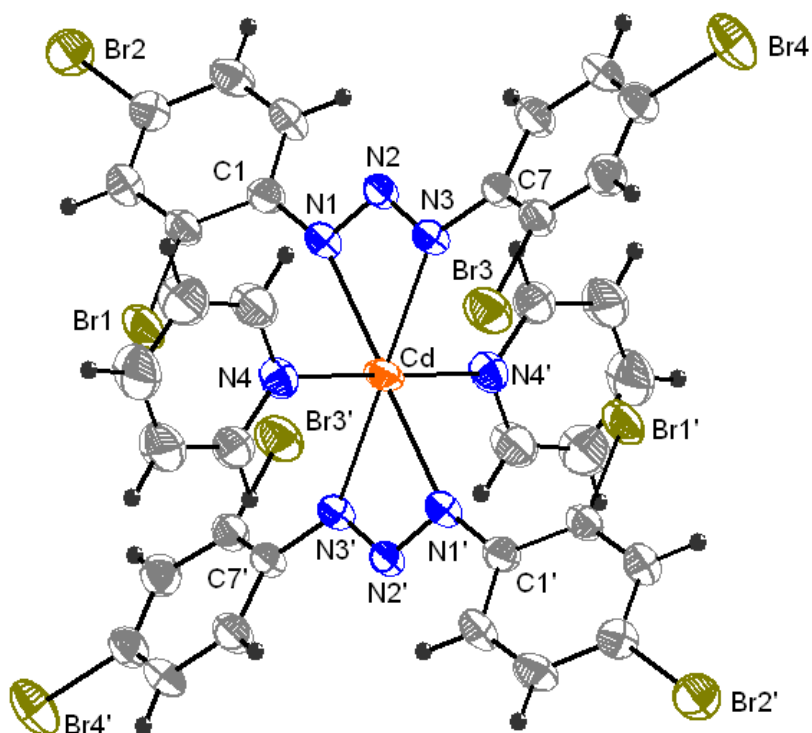


Figura 31 – Projeção da estrutura molecular do complexo (**3**). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('):  $-x, -y, -z$ ]



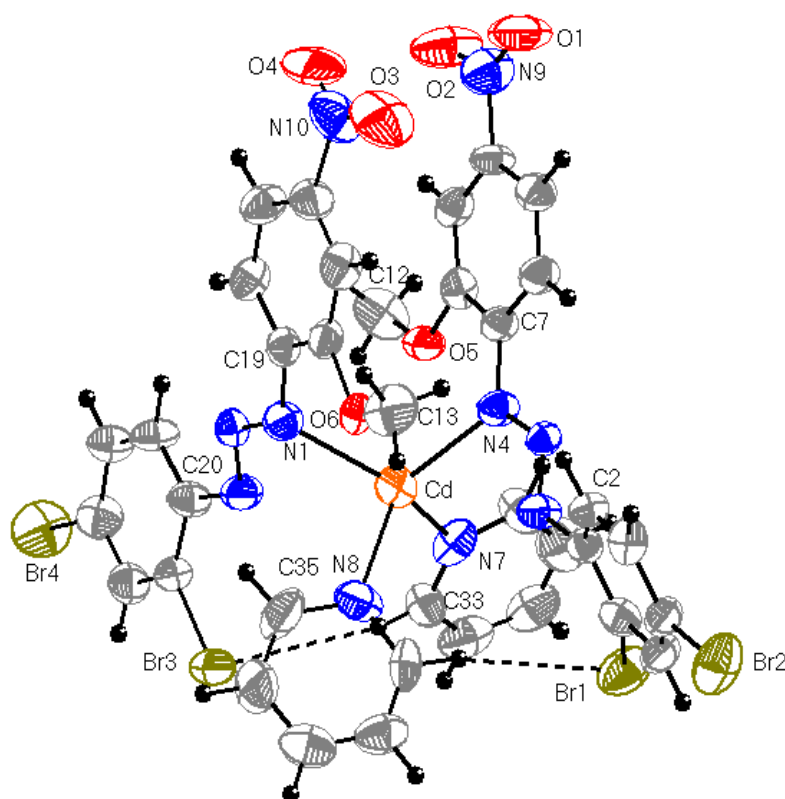


Figura 32 - Projeção da estrutura molecular do complexo **(4)** com ênfase nas ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C33-H33...Br3 e C28-H28...Br1 mostradas em linhas tracejadas. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%

No complexo **(3)** a geometria de coordenação do átomo de cádmio central é octaédrica distorcida em função dos ângulos próximos a 90°. Os átomos e os ângulos envolvidos nessa geometria de coordenação são: N4-Cd-N1 = 87,89(8)° apresentando uma distorção de aproximadamente 2°, N4'-Cd-N3 = 87,83(8)° apresentando uma distorção de aproximadamente 2°, N3-Cd-N1 = 53,48(8)° mostrando uma distorção em torno de 36°, como mostra a Figura 33 (a) e Tabela 13<sup>32</sup>.

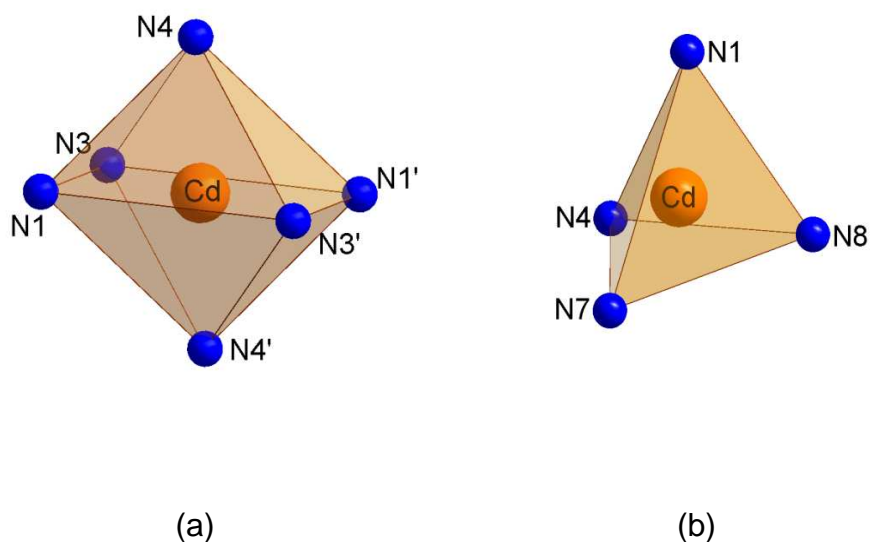


Figura 33 - Geometria de coordenação dos complexos **(3)** e **(4)**. [Código de simetria ('): -x, -y, -z para o complexo **(3)**]

Tabela 18 - Principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ) envolvidos na geometria de coordenação do complexo **(3)**

N4-Cd-N1	87,89(8)	Cd-N4	2,415(2)
N4'-Cd-N3	87,83(8)	Cd-N1	2,396(2)
N3-Cd-N1	53,48(8)	Cd-N3	2,354(2)
N4'-Cd-N1'	87,89(8)	Cd-N4'	2,415(2)
N4-Cd-N3'	87,83(8)	Cd-N1'	2,396(2)
N3'-Cd-N1'	53,48(8)	Cd-N3'	2,354(2)

[Código de simetria: ('): -x, -y, -z]

No complexo **(4)** a geometria de coordenação do átomo de cádmio central é tetraédrica distorcida em função dos ângulos próximos a  $109^{\circ}28'$ . Os átomos e os ângulos envolvidos nessa geometria de coordenação são: N4-Cd-N7 =  $95,50(3)^{\circ}$  apresentando uma distorção de aproximadamente  $14^{\circ}$ , N7-Cd-N8 =  $97,40(3)^{\circ}$  apresentando uma distorção em torno de  $12^{\circ}$ , N8-Cd-N1 =  $97,70(3)^{\circ}$  apresentando também uma distorção de aproximadamente  $12^{\circ}$  e N1-Cd-N4 =  $110,5(2)$  mostrando uma distorção em torno de  $1^{\circ}$ , como mostra a Figura 33 e a Tabela 19.

Tabela 19 - Principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos de ligação (Å) envolvidos na geometria de coordenação do complexo **(4)**

N4-Cd-N7	95,50(3)	Cd-N8	2,239(7)
N7-Cd-N8	97,40(3)	Cd-N1	2,251(7)
N8-Cd-N1	97,70(3)	Cd-N7	2,307(7)
N1-Cd-N4	110,5(2)	Cd-N4	2,260(6)

No complexo **(3)**, o átomo metálico Cd encontram-se coordenado em ponte por dois ânions **(L2)** através dos átomos N1, N3, N1' e N3' sendo que os átomos N4 e N4' correspondem a moléculas neutras de piridina [Cd-N1 = 2,396(2) Å, Cd-N3 = 2,354(2) Å e Cd-N4 = 2,415(2) Å];

Não foram encontrados na literatura complexos triazenido de cádmio(II) com geometria de coordenação octaédrica e tetraédrica semelhantes ao complexos **(3)** e **(4)** descritos neste trabalho. Os complexos octaédricos que se encontram na literatura, podem ser observados na Tabela 3 e possuem uma distorção romboédrica.

A cadeia nitrogenada dos ligantes **(L2)** e **(L3)** desprotonada confere uma carga formal -1 para cada molécula de ligante que contrabalança com a carga positiva do átomo de Cd(II) atingindo a neutralidade para ambos os complexos **(3)** e **(4)**.

O complexo [Cd(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] **(3)** cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c* (n. 14 International Tables for Crystallography) em uma rede primitiva, tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional<sup>66</sup>.

Para o complexo **(3)** o átomo de cádmio Cd se localiza em posições cristalográficas *x, y, z* com as coordenadas fracionárias [Cd: 0,000; 0,000; 0,000] correspondente a uma simetria local 2/m, de maneira que cada átomo de cádmio na molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenídicos simétricos entre si e duas moléculas neutras de piridina em geometria *trans* dependentes entre si simetricamente completando a esfera de coordenação do átomo de Cd(II).

O complexo [Cd(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] **(4)** cristaliza no sistema *triclínico* com o grupo espacial *P(-1)* (n. 2 International Tables for



Crystallography) em uma rede primitiva, tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional<sup>66</sup>.

Para o complexo **(4)** o átomo de cádmio Cd se localiza em posições cristalográficas *x, y, z* com as coordenadas fracionárias [Cd: 0,50948; 0,65676; 0,24772] de maneira que cada átomo de cádmio na molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenídicos assimétricos entre si e duas moléculas neutras de piridina independentes entre si, simetricamente completando a esfera de coordenação do átomo de Cd(II).

#### 4.3.2.1 Ligações de Hidrogênio, Complexos **(3)** e **(4)**

No complexo **(3)** existe a presença de ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas do tipo C-H...Br e interações fracas Br...Br, as quais formam um arranjo supramolecular tridimensional.

A Figura 34 apresenta a projeção do arranjo supramolecular 1-D em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C16-H16...Br<sup>i</sup> [C16-H16...Br<sup>i</sup> = 3,7113(1) Å; C16-H16...Br<sup>i</sup> = 145,26°], as quais formam uma cadeia na direção cristalográfica [1 0 0]. [Código de simetria: <sup>i</sup> -1-x, -y, -z]<sup>32</sup>. As interações Br...Br [Br2...Br4<sup>ii</sup>] [Br2...Br4<sup>ii</sup> = 3,6385(1) Å] se expandem na direção cristalográfica [2 1 0] e [0 1 0] resultando em um arranjo supramolecular 2-D. [Código de simetria: <sup>ii</sup> -1+x, 1/2-y, 1/2+z]. Desta forma, resultando na formação de um arranjo supramolecular tridimensional, como pode ser observado na Figura 35<sup>32</sup>. Esses contatos intermoleculares Br...Br possuem valores que também estão de acordo as distâncias encontradas na literatura, sendo até menores<sup>71</sup>.

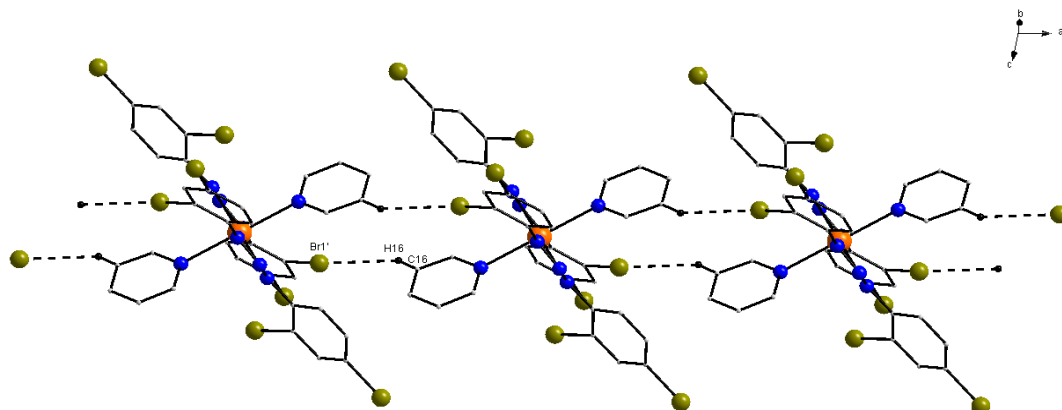


Figura 34 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(3)** no eixo cristalográfico **b** inclinado em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C16-H16 $\cdots$ Br<sup>i</sup> com formação de cadeia infinita na direção cristalográfica [1 0 0]. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: <sup>i</sup>-1-x, -y, -z]

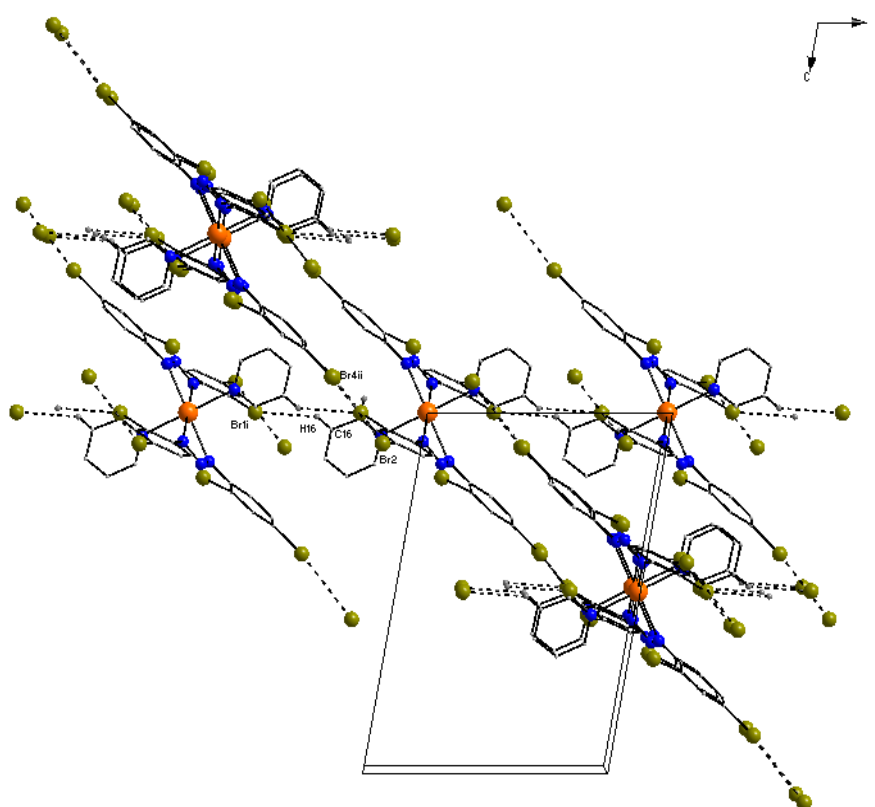


Figura 35 – Projeção no eixo cristalográfico **b** do arranjo supramolecular 3-D do complexo **(3)** em função das ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C16-H16 $\cdots$ Br<sup>i</sup> e das interações Br2 $\cdots$ Br4<sup>ii</sup> apresentando conteúdo parcial de cela. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: <sup>i</sup>-1-x, -y, -z, <sup>ii</sup>-1+x, 1/2-y, 1/2+z]

No complexo **(4)** existe a presença de ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas do tipo C-H...O as quais formam um arranjo supramolecular bidimensional.

Podemos observar a formação de dímeros centrossimétricos, os quais se associam na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [1 -1 0] em função das ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C-H...O, mostradas em linhas tracejadas, [C18-H18...O2<sup>i</sup>]; [C21-H21...O2<sup>i</sup>]; [C22-H22...O1<sup>i</sup>] e [C8-H8...O3<sup>ii</sup>] conforme a Figura 36<sup>32</sup>.

Na ligação de hidrogênio bifurcada as distâncias dos doadores C18 e C21 ao receptor O2<sup>i</sup> são 3,2813(1) e 3,5270(1), apresentando ângulos de 149,39 e 159,07 respectivamente. As distâncias dos doadores C8 e C22 aos receptores O3<sup>ii</sup> e O1<sup>i</sup> são 3,4630(1) e 3,4087(1) e os ângulos são 150,86 e 135,27 respectivamente. [Códigos de Simetria: (i): 1-x, 2-y, 1-z; (ii): 2-x, 1-y, 1-z;].

O arranjo supramolecular do complexo **(4)** também apresenta um crescimento na direção cristalográfica [-1 1 0] em função das ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C26-H26...O3<sup>iii</sup>, mostradas em linhas tracejadas na Figura 37<sup>32</sup>. Nesta ligação de hidrogênio a distância do doador C26 ao receptor O3<sup>iii</sup> é 3,2420(1) apresentando ângulos de 122,62°. Desta maneira tem-se a formação de um arranjo supramolecular 2-D, conforme apresentado na Figura 38<sup>32</sup>. Os Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexo **(3)** e **(4)** constam na Tabela 20<sup>32</sup>.

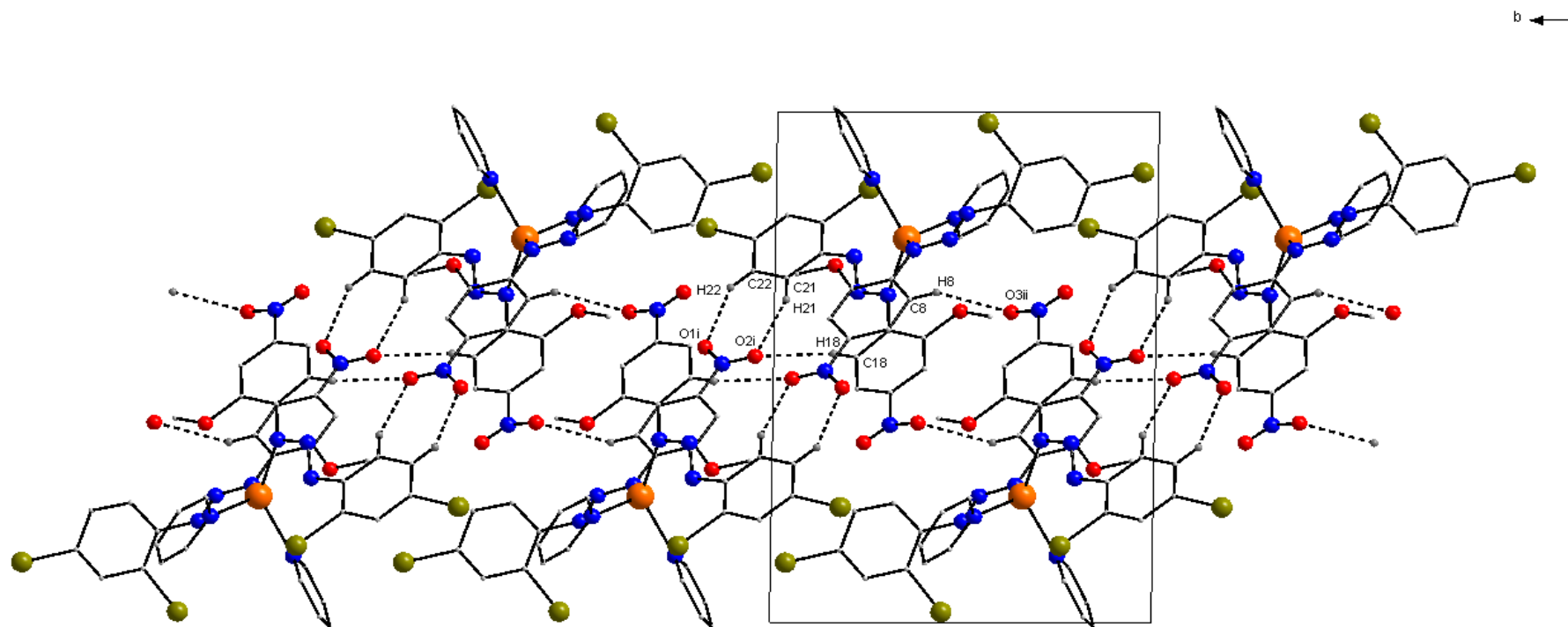


Figura 36 – Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(4)** formado por dímeros centrossimétricos ao longo do eixo **a** apresentando conteúdo parcial de cela unitária. O arranjo 1-D ocorre na direção cristalográfica  $[1 -1 0]$  via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H...O mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Códigos de Simetria: (i):  $1-x, 2-y, 1-z$ ; (ii):  $2-x, 1-y, 1-z$ ,]

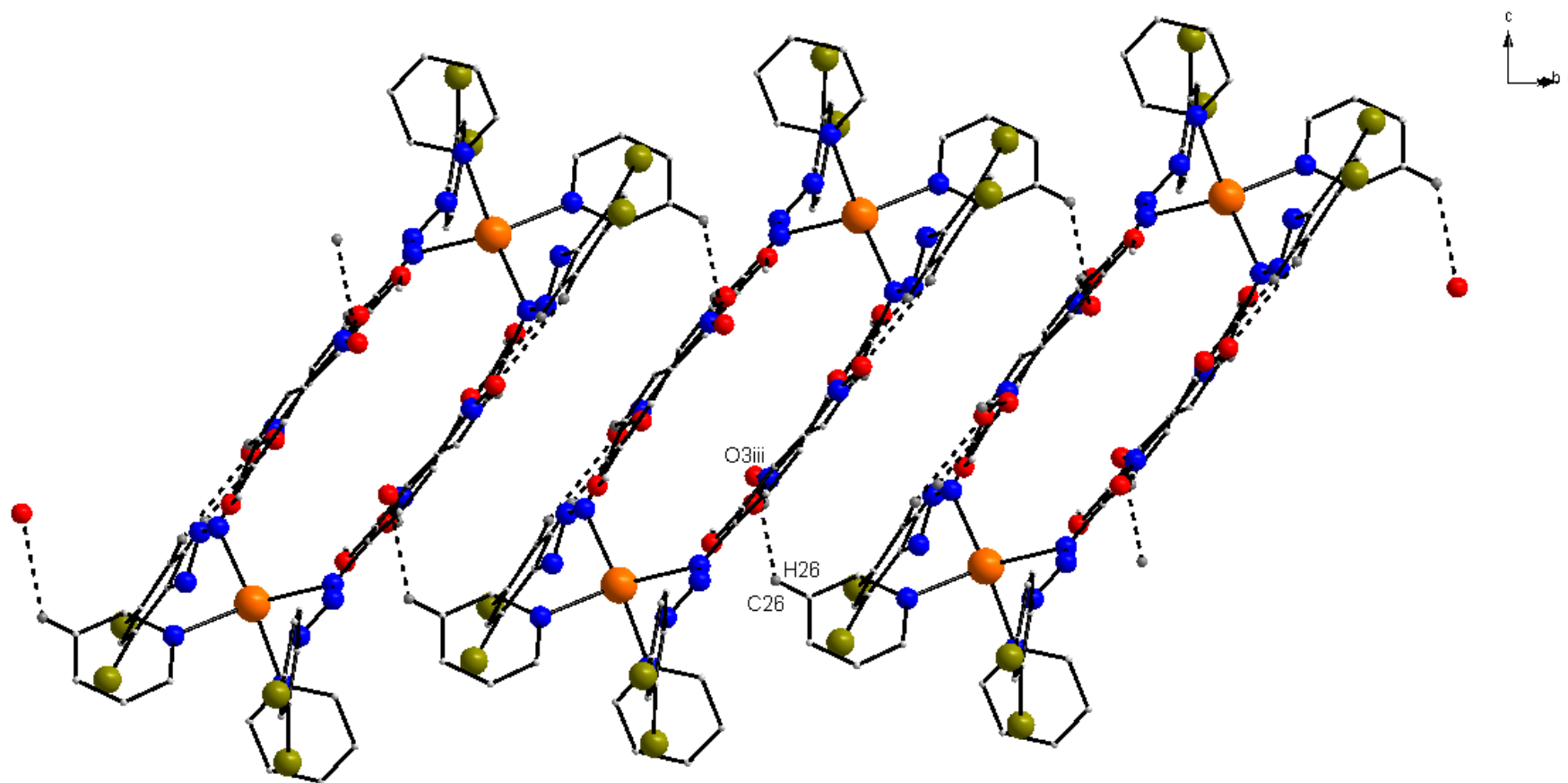


Figura 37 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(4)** ao longo do eixo **a** inclinado. O crescimento do arranjo ocorre na direção cristalográfica  $[-1\ 0\ 1]$  via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas  $C26-H26\cdots O3^{iii}$  mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de Simetria:  $(^{iii})$ :  $1-x, 1-y, 1-z$ ]

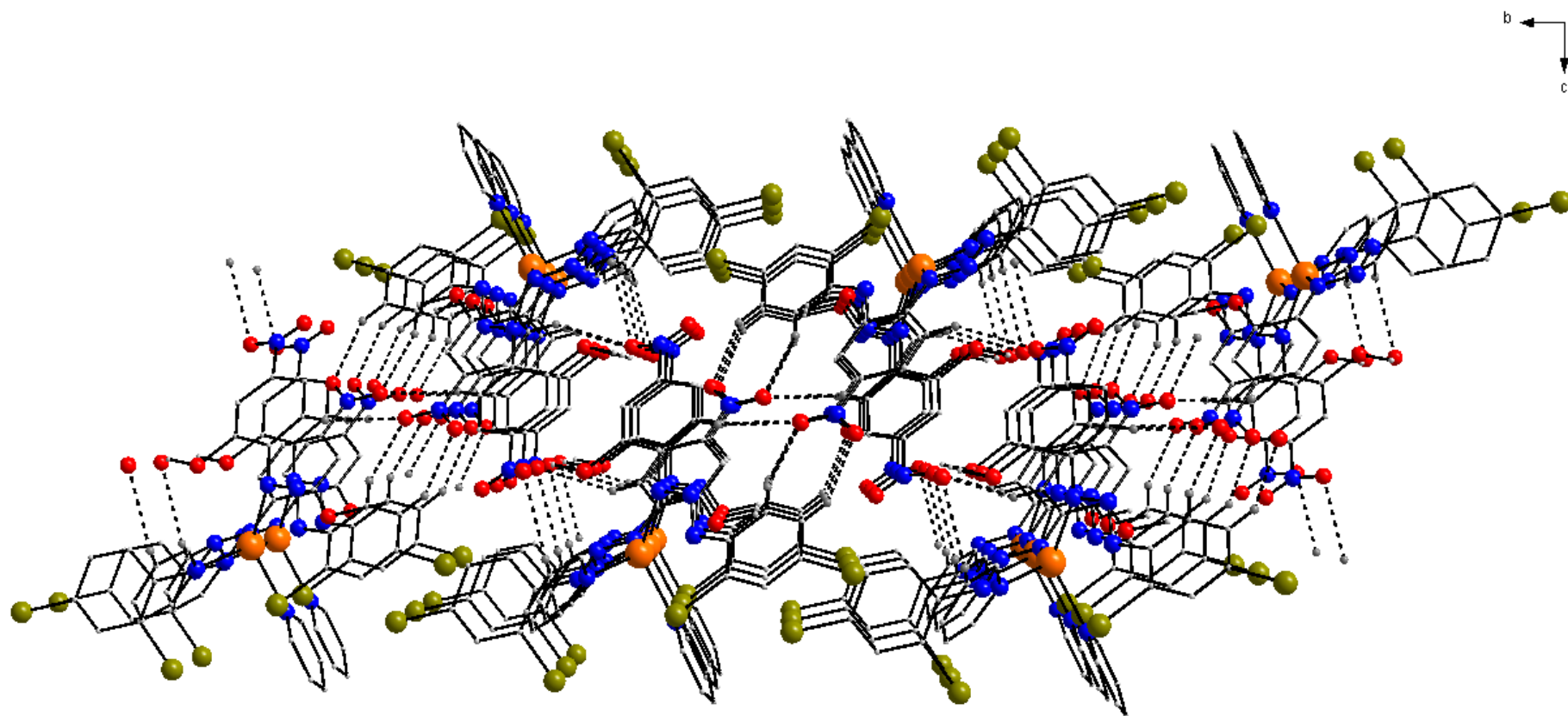


Figura 38 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D no eixo cristalográfico **a** em função de todas as ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas do complexo **(4)**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização

Tabela 20 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexo **(3)** e **(4)**

Complexo	Doador- H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
<b>(3)</b>	C16-H16...Br <sup>i</sup>	0.93	2,5727(2)	3,3437(2)	140,59
<b>(4)</b>	C18-H18...O2 <sup>i</sup>	0.93	2,5727(2)	3,3437(2)	140,59
	C8-H8...O3 <sup>ii</sup>	0.93	2,4336(2)	3,1692(2)	136,01
	C22-H22...O1 <sup>i</sup>	0.93	2,4946(1)	3,2253(2)	135,59
	C21-H21...O2 <sup>i</sup>	0.93	2,6427(1)	3,5270(2)	159,07
	C26-H26...O3 <sup>iii</sup>	0.93	2,6446(1)	3,2420	122,62

Código de Simetria: (i): -1-x, -y, -z, para o complexo **(3)**.

Códigos de Simetria: (i): 1-x, 2-y, 1-z; (ii): 2-x, 1-y, 1-z; (iii): 1-x, 1-y, 1-z, para o complexo **(4)**.

#### 4.3.3 Complexo de zinco (5)

A estrutura do complexo  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  **(5)** é constituída de um complexo mononucleado neutro de zinco, acêntrico, no qual o íon metálico é tetracoordenado conforme a Figura 39<sup>32</sup>. O complexo **(5)** possui ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C25-H25...Br3 [C25-H25...Br3 = 3,7028(1) Å; C25-H25...Br3 = 157,74°] e C30-H30...Br2 [C30-H30...Br2 = 3,7526(1) Å; C30-H30...Br2 = 157,93°] conforme pode ser observado na Figura 39<sup>32</sup>.

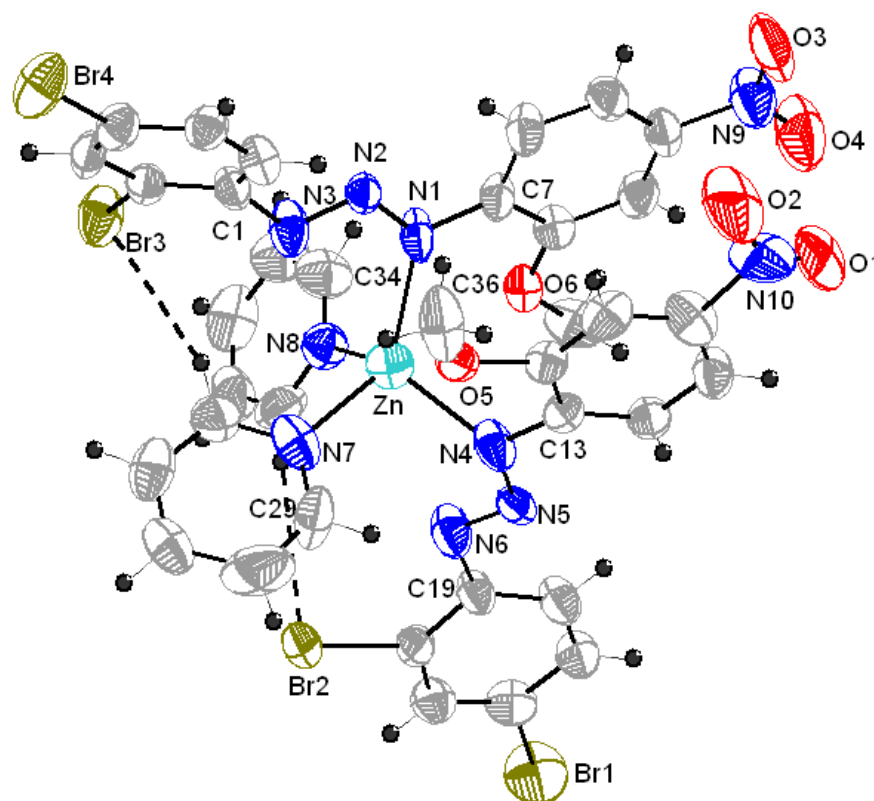


Figura 39 – Projeção da estrutura molecular do complexo (5) com ênfase nas ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C-H...Br mostradas em linhas tracejadas. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%

Basicamente, a geometria de coordenação no complexo (5) é tetraédrica distorcida, em função dos ângulos próximos a  $109^{\circ}28'$  listados na Tabela 21 e na Figura 40<sup>32</sup>. Os átomos e os ângulos envolvidos na geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo central Zn no complexo (5) são: N7-Zn-N8 =  $97,6(3)^{\circ}$  apresentando uma distorção de aproximadamente  $12^{\circ}$ ; N8-Zn-N4 =  $96,8(3)^{\circ}$  apresentando uma distorção em torno de  $13^{\circ}$ ; N4-Zn-N1 =  $102,4(2)^{\circ}$  mostrando uma distorção de aproximadamente  $3^{\circ}$  e N1-Zn-N8 =  $96,6(3)^{\circ}$  apresentando uma distorção em torno de  $13^{\circ}$ .



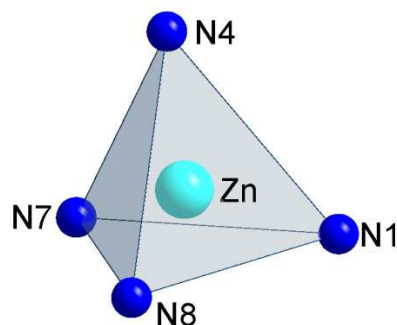


Figura 40 - Geometria de coordenação dos complexos **(5)**.

Tabela 21 - Principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ) envolvidos na geometria de coordenação do complexo **(5)**

N7-Zn-N8	97,60(3)	Zn-N7	2,117(7)
N8-Zn-N4	96,80(3)	Zn-N8	2,133(8)
N4-Zn-N1	102,40(2)	Zn-N4	2,113(8)
N1-Zn-N8	96,60(3)	Zn-N1	2,121(7)

A geometria de coordenação tetraédrica do centro metálico, os valores de comprimentos e os de ângulos de ligação encontrados para o complexo **(5)** estão de acordo com os valores encontrados na literatura. A Tabela 22 permite a comparação das principais distâncias entre o complexo **(17)** sintetizado por Villis e o complexo **(5)** descrito neste trabalho<sup>9</sup>.

Tabela 22 - Comparação dos principais ângulos ( $^{\circ}$ ) e comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ) envolvidos na geometria de coordenação dos complexos **(5)** e **(17)**

<b>(5)</b>	<b>(17)</b>
Zn-N1 <sub>triazeno</sub> = 2,121(7) $\text{\AA}$	Zn-N13 <sub>triazeno</sub> = 2,057(3) $\text{\AA}$
Zn-N4 <sub>triazeno</sub> = 2,113(8) $\text{\AA}$	Zn-N21 <sub>triazeno</sub> = 2,045(3) $\text{\AA}$
Zn-N7 <sub>piridina</sub> = 2,117(7) $\text{\AA}$	Zn-N51 <sub>piridina</sub> = 2,137(3) $\text{\AA}$
Zn-N8 <sub>piridina</sub> = 2,133(8) $\text{\AA}$	Zn-N61 <sub>piridina</sub> = 2,086(3) $\text{\AA}$
N4-Zn-N1 = 102,40(2) $^{\circ}$	N13-Zn-N21 = 103,97(2) $^{\circ}$
N1-Zn-N8 = 96,60(3) $^{\circ}$	N21-Zn-N61 = 100,93(3) $^{\circ}$
N7-Zn-N8 = 97,60(3) $^{\circ}$	N61-Zn-N51 = 91,29(2) $^{\circ}$
N8-Zn-N4 = 96,80(3) $^{\circ}$	N51-Zn-N13 = 100,52(2) $^{\circ}$

O complexo  $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  (**5**) cristaliza no sistema *triclínico* com o grupo espacial  $P(-1)$  (n. 2 International Tables for Crystallography) em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional<sup>66</sup>

Para o complexo (**5**) o átomo de zinco Zn se localiza em posições cristalográficas  $x, y, z$  com as coordenadas fracionárias [Zn: 0,48291; 0,84318; 0,25098] de maneira que cada átomo de zinco na molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenídicos assimétricos entre si e duas moléculas neutras de piridina independentes entre si simetricamente completando a esfera de coordenação do átomo de Zn(II).

#### 4.3.3.1 Ligações de Hidrogênio do Complexo (**5**)

Podemos observar a formação de dímeros centrossimétricos através das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas do tipo C-H $\cdots$ O relacionadas entre si através de um centro de inversão, localizado no vértice da cela, conforme previsto para o grupo espacial  $P(-1)$ . Para essa ligação a distância doador C12 ao receptor O2<sup>i</sup> é 3,3240(1) Å e a distância H12 $\cdots$ O2 é 2,5696(1) Å observando que o ângulo C12-H12 $\cdots$ O2<sup>i</sup> é 152,93°. [Código de simetria:  $-x, 2-y, -z$ ] (ver Tabela 18)<sup>32</sup>. Na Figura 41 estão representados os dímeros centrossimétricos<sup>32</sup>.

Esses dímeros centrossimétricos se reproduzem *via* ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas bifurcadas C18-H18 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> [C18-H18 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> = 3,3818(1) Å; C18-H18 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> = 151,67°] e C24-H24 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> [C24-H24 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> = 3,5141 Å e C24-H24 $\cdots$ O4<sup>ii</sup> = 159,43°] na direção cristalográfica  $[-1\ 1\ 0]$ , formando um arranjo supramolecular 1-D, conforme observa-se na Figura 42<sup>32</sup>. [Código de simetria:  $1-x, 1-y, -z$ ]. O arranjo 1-D se entende para um arranjo supramolecular 2-D *via* ligações de hidrogênio O2 $\cdots$ C28<sup>iii</sup>-H28<sup>iii</sup> [O2 $\cdots$ C28<sup>iii</sup>-H28<sup>iii</sup> = 3,2063 Å e O2 $\cdots$ C28<sup>iii</sup>-H28<sup>iii</sup> = 132,72°], conforme a Figura 43<sup>32</sup>. [Código de simetria:  $1-x, 2-y, -z$ ].

Tabela 23 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes na estrutura cristalina do complexo **(5)**

Complexo	Doador- H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
<b>(5)</b>	C12-H12...O2 <sup>i</sup>	0.93	2,5696(1)	3,4240(1)	152,93
	C18-H18...O4 <sup>ii</sup>	0.93	2,5404(1)	3,3878(1)	151,67
	C24-H24...O4 <sup>ii</sup>	0.93	2,6282(1)	3,5141(1)	159,43
	O2... H28 <sup>iii</sup> -C28 <sup>iii</sup>	0.93	2,5018(1)	3,2063(1)	132,72

Códigos de simetria: (i): -x, 2-y, -z; (ii): 1-x, 1-y, -z; (iii): 1-x, 2-y, -z

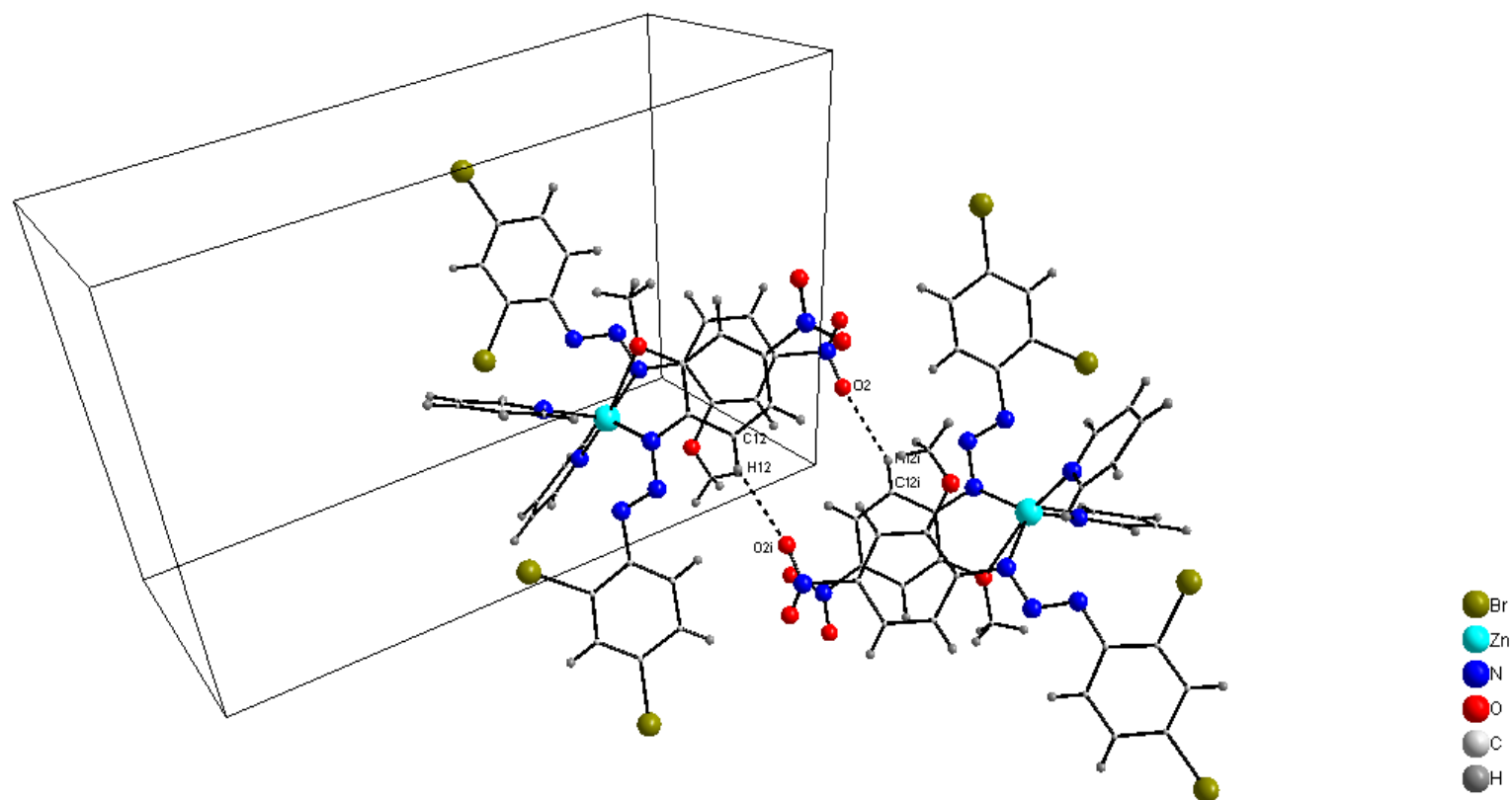


Figura 41 - Projeção do conteúdo de cela elementar do complexo (5) destacando os dímeros formados pelas ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C12-H12...O2<sup>i</sup>. [Código de simetria: -x, 2-y, -z]

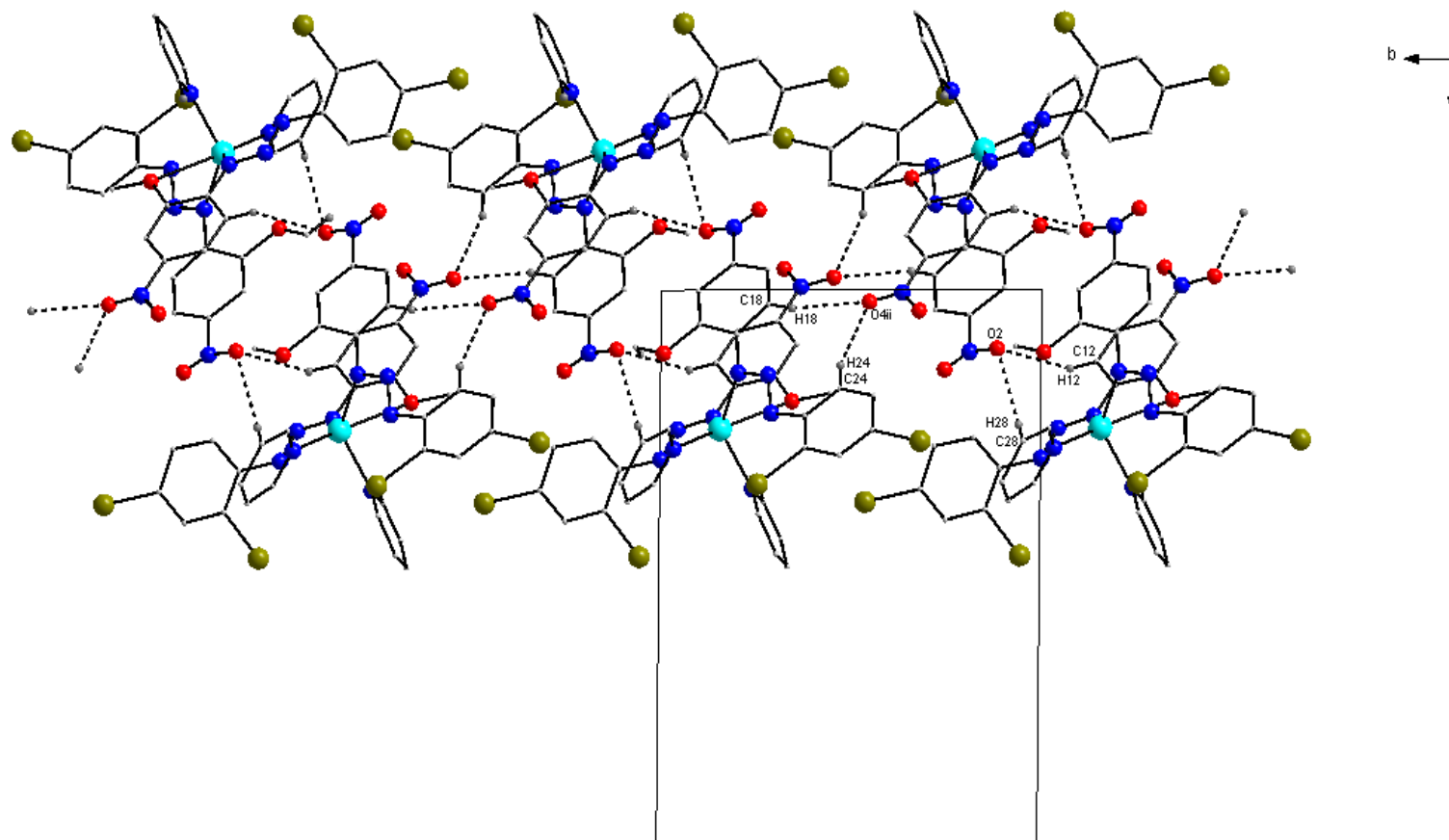


Figura 42 - Projeção do arranjo supramolecular 1-D no eixo cristalográfico **a** em função das ligações de hidrogênio não-clássicas bifurcadas centrossimétricas  $C18-H18 \cdots O4^{ii=}$  e  $C24-H24 \cdots O4^{ii}$  apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. [Código de simetria: 1-x, 1-y, -z]

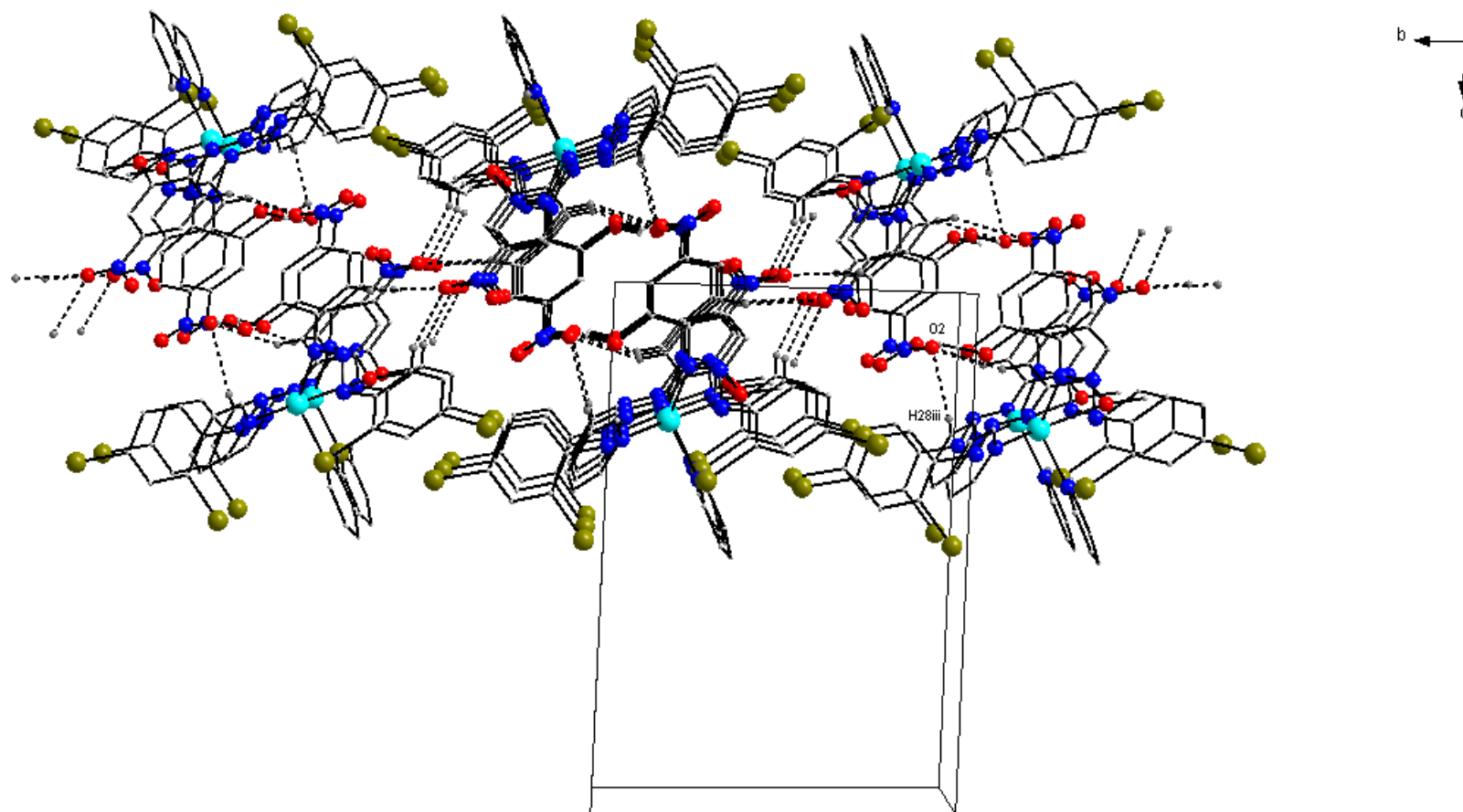


Figura 43 - Projeção do arranjo supramolecular 2-D no eixo cristalográfico **a** em função das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas  $O2 \cdots C28^{iii} - H28^{iii}$  apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. [Código de simetria:  $1-x, 2-y, -z$ ]

## 5 CONCLUSÃO

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

A análise de ponto de fusão mostrou diferença entre os pontos de fusão dos complexos tratados neste trabalho e seus respectivos pré-ligantes originários.

A espectroscopia na região do infravermelho mostrou o aparecimento de uma banda em aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$  em todos os complexos tratados neste trabalho não observada nos pré-ligantes originários. Além disso, foram identificadas outras bandas de absorção importantes por comparação com trabalhos pertencentes ao grupo Nítrico, onde foram utilizados ligantes similares aos ligantes dos complexos.

Realizou-se a caracterização estrutural e molecular por difração de raios-X dos complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** os quais são inéditas, tendo sua síntese e estruturas descritas pela primeira vez neste trabalho. Apresentando  $R_1 = 0,0473$ ,  $0,0503$ ,  $0,0310$ ,  $0,0693$  e  $0,0757$  respectivamente.

Dois dos novos complexos são de Ag(I) sendo eles **(1)** e **(2)**, ambos binucleados, com a formação de arranjo supramolecular 2-D para o complexo **(1)**, formando dímeros centrossimétricos através das interações Ag-areno- $\eta^2$ ,  $\eta^2$   $\pi$  e ligações de hidrogênio centrossimétricas C-H $\cdots$ O e formação de arranjo supramolecular 3-D para o complexo **(2)** via ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H $\cdots$ M<sup>i</sup>, interações fracas do tipo Br<sup>2</sup> $\cdots$ Br<sup>2ii</sup> e Br<sup>3</sup> $\cdots$ Br<sup>3ii</sup>.

A distância Ag $\cdots$ Ag encontradas nos complexos **(1)** e **(2)** foram  $2,7169$  e  $2,8763\text{ \AA}$  respectivamente, sendo semelhantes as encontradas na literatura.

Os complexos **(3)** e **(4)** são de cádmio, mononucleados, sendo o complexo **(3)** um complexo com geometria de coordenação octaédrica distorcida e o complexo **(4)** apresentar uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida.

Esta diferença de geometrias de coordenação entre os complexos **(3)** e **(4)** deve-se, principalmente, ao fato de o ligante coordenado ao centro metálico no complexo **(3)** tratar-se de um ligante simétrico, onde os dois nitrogênios terminais da cadeia triazenídica possuem a mesma basicidade frente ao núcleo de cádmio. Já o complexo **(4)**, formado por ligantes assimétricos, demonstra que o substituinte *o*-metoxi-*p*-nitrofenil contribui mais fortemente para o aumento da densidade eletrônica da cadeia triazenídica, aumentando assim a basicidade do nitrogênio terminal mais próximo a este substituinte do que o nitrogênio próximo ao substituinte dibromofenil.

O complexo **(3)** apresenta arranjo supramolecular 2-D em função das ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C16-H16 $\cdots$ Br<sup>i</sup> e das interações Br2 $\cdots$ Br4<sup>ii</sup> e o complexo **(4)** apresenta arranjo supramolecular 2-D via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H $\cdots$ O.

E por último, o complexo **(5)** de zinco, apresenta geometria de coordenação tetraédrica distorcida semelhante ao complexo **(4)** já que é composto pelo mesmo ligante o qual se coordenada da mesma forma que observado no complexo **(4)**. Complexos triazenidos de zinco são relativamente incomuns.

O complexo **(5)** apresenta arranjo supramolecular 2-D via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H $\cdots$ O .



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VISENTIN, L. C. Síntese, propriedades e investigação estrutural de 1,3-diariltriazenos e complexos com Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II). 2006. 362 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.
2. NICOLAU, K. C. et al. Total synthesis of vancomycin $\text{\textcircled{D}}$  part 2: retrosynthetic analysis, synthesis of amino acid building blocks and strategy evaluations. *Chemistry*, v. 5, p. 2602-2621, 1999.
3. TABONE, R.; BARRA, M. Thermal cis-to-trans isomerisation of triazene dyes in doped polymer films. *Dyes and Pigments*, v. xxx, n. xxx, p. 1-7, 2010.
4. DURGARYAN, A. H. et al. Syntheses and investigation of polymers containing 1-triazene-1,3-diyl. *Synthetic Metals*, v. 160, p. 180-186, 2010.
5. PERRY, M. J. et al. Towards an efficient prodrug of the alkylating metabolite monomethyltriazene: synthesis and stability of N-acylamino acid derivatives of triazenes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 44, p. 1049-1056, 2009.
6. GUINIER, A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, Dover Publications, Inc., USA, 1994.
7. LOCATELLI, A. Arranjos supramoleculares de triazenidos complexos de Ag(I) através de ligações de hidrogênio. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.
8. HÖRNER, G. R. et al. *Acta Crystallographica*, C58, o193-o194, 2002.
9. VILLIS, P. C. M. Avaliação da auto-associação molecular de complexos metálicos com ligantes triazenidos derivados do 1,3-bis(fenil)triazeno. 2007. 137 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
10. POPA, G; DANET, A. F.; POPESCU, M. *Talanta*. 1978, v. 25, p. 546-548.
11. MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D. *Advences in inorganic chemistry radiochemistry*, 30, 1-68, 1986.

12. BEHM, M. B. Síntese e cristaloquímica de complexos de Hg(II) e Ni(II) com o ligante 1,3-bis(4-bromofenil)triazenido. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.
13. GRIESS, P. Proc. Roy. Soc. London 9; 594, 1859.
14. HARTMAN, W. W. e DICKEY, J. B. Org. Synth. Coll. 2, 163, 1943.
15. VERNIN, G, SIV, C e METEZGER, J. Synthesis, 691, 1977.
16. HÖRNER, M., et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 622, 1177-1181, 1996.
17. DANET, A. F. e DAVID, V. Talanta, 39 (10), 1299-1306, 1992.
18. FENNER, H. Novos métodos estruturais para o sítio de metaloenzimas de vanádio e cobre. 2001. 165 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
19. HÖRNER, M., et al. Inorg. Chem. Acta. 359: 4631-4634, 2004.
20. HÖRNER, M., et al. J. Organomet. Chem. 691: 251-254. 2006.
21. HÖRNER, M., et al. Z. Anorg. Allg. Chem. 634: 1058, 2008.
22. GIGLIO, V. F. Síntese e cristaloquímica de complexos de Hg(II) e Ni(II) com o ligante 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazenido e atividade biológica de triazenos livres. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.
23. FANK, J. O. Avaliação da supramolecularidade de complexos triazenidos mononucleares e binucleares de Ag(I). 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
24. ROESKY, H. W.; ANDRUH, M. Coord. Chem. Rev., 236, 91-119, 2003.
25. BRAMMER, L. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans, 3855-3867, 2000.
26. CRESPIAN, E. R. Síntese, propriedades e avaliação da autoassociação molecular de 1,3-diariltriazenos e complexos triazenido de Cu (I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II). 2009. 192 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
27. LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.
28. COOTON, F. A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., fourth edition, USA, 1990.

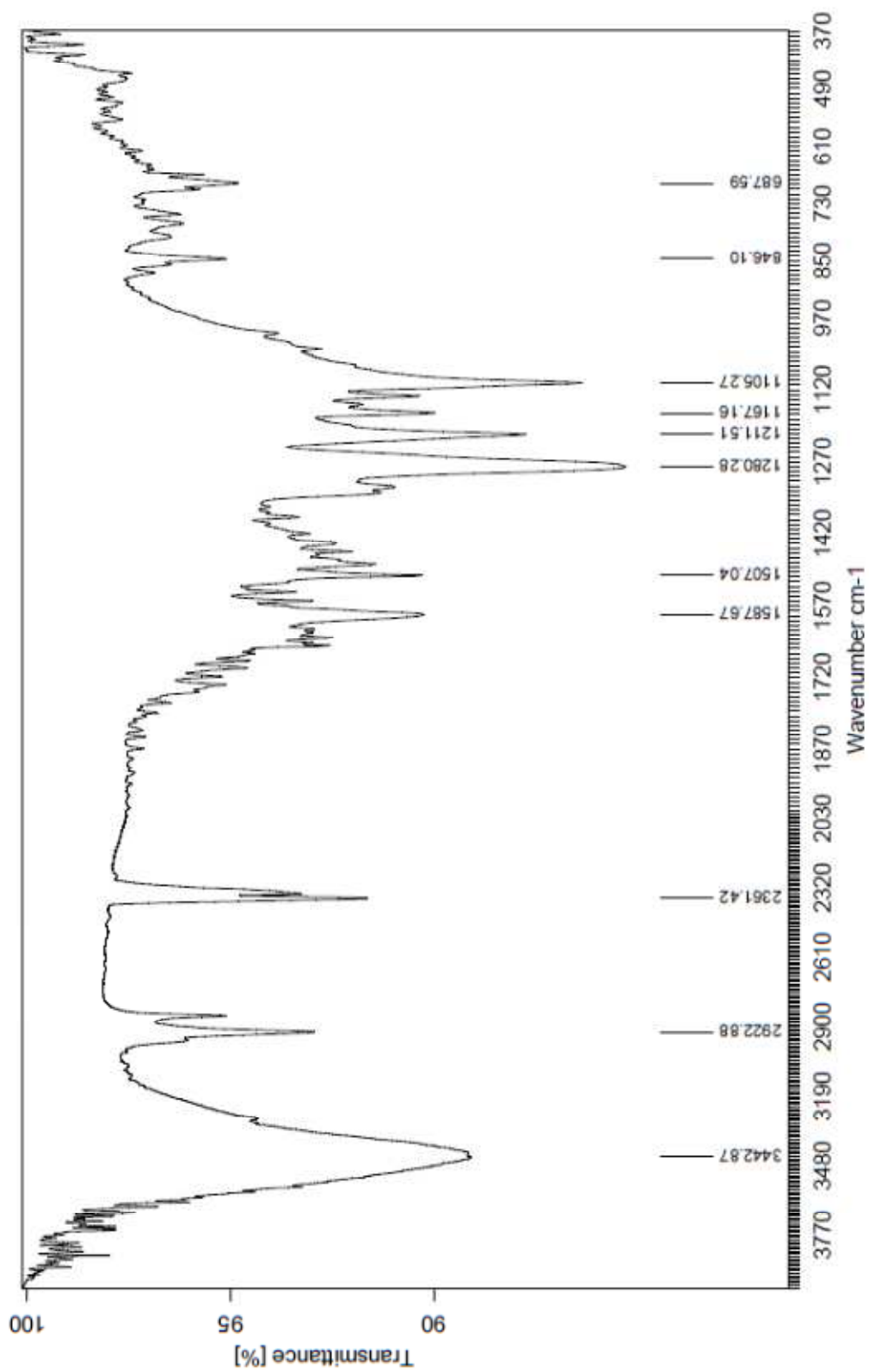
29. DESIRAJU, G.R. & STEINER, T; The weak Hydrogen Bond. Ed. Oxford University Press, 2001, p. 6.
30. CIUNIK, Z., DRABENT, K.; SZTERENBERG, L. J. of Molec. Struct., 641, 175, 2002.
31. ESTEINER, T. Angew. Chem. Int. Ed., 41, 48, 2002.
32. BRANDENBURG, K. DIAMOND. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
33. HOSSEINI, M.W. American Chemical Society; 20-22, 2004.
34. HANSEN, M. N., et al. Synthesis and Application of a Triazene-Ferrocene Modifier for Immobilization and Characterization of Oligonucleotides at Electrodes, Journal Organic Chemistry, v. 75, p. 2474–2481, 2010.
35. RACHID, Z. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters; 13, 2297-3300, 2003.
36. CARVALHO, E., et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters; 8, 1719-1725, 2000.
37. FARREL, N. et al.; Inorg. Chem.; 26(9), 1426-1429, 1987.
38. RESSALAN, S. & IYER, C.S.P. Jornal of Luminescence; .111, 121-129, 2005.
39. UNITED STATES PATENTS OFFICE. Ronald B. Ames. Method Controlling weeds. US 3462259D, nov. 1966.
40. UNITED STATES PATENTS. John L. Eli Lilly. Dialkil-1-1(Substituted-phenil)Triazene-1-oxides. B 503,579, 10 fev. 1976.
41. EUROPEAN PATENT OFFICE. Alikov Nariman Mirzaevich; Velikorodov Anatolij Valer'Evich; Pichugina Ekaterina Aleksandrovna. Acid corrosion inhibitors and Procedure for Their Production. RU 20080126342 (A), 01 out. 2010.
42. GREENWOOD, N.N. & EARNSHAW, A. Chemistry os the Elements. 2<sup>nd</sup> edição. Butterworth Heinemann, 1998.
43. Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, 2002.
44. BECK, J.; STRÄHLE, J.; Z. Naturforsch, B. Chem. Sci., 41b: 4-9, 1986.
45. BECK, J., STRÄHLE, J. e Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 43b: 525-528, 1988.

46. CARRATÚ, V.S. Síntese, propriedades e avaliação de interações intermoleculares no estado sólido de trizenos e complexos com cádmio(II). 2004. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
47. RIOS-MORENO, G. et al. *Polyhedron.*; 22, 4:563-568, 2003.
48. SILVA, C. F. B. da, SCHWARZ, S. & MESTRES, M. G. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 630: 2231, 2004.
49. RAY, L.; SHAIKH, M.M. & GHOSH, O. *Inorg. Chem.*; 47: 230-240, 2008.
50. POYEHGRADR, M., et al. *Inorg. Chim. Acta.*; 360: 1792-1798, 2007.
51. HOCKING, R. K. & HAMBLEY, T.W. *Inorg. Chem.*; 42: 2833-2835, 2003.
52. WELLS, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; 5<sup>th</sup> ed., Oxford Science, 1984.
53. SURESH, C.H. & KOGA, N. *J. Phys. Chem. A.*, 105, 24: 5940-5944, 2001.
54. WEAST, R. C., ASTLE, M.J. & BEYER, W.H. *Handbook Chemistry and Physics*. Ed. 64<sup>o</sup>, CRC Press, Florida, 1983.
55. BATSANOV, S. S. *Inorg. Mater.*, 37, 9: 871-885, 2001.
56. HÖRNER, M. & CARRATU, C.V. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629: 219-222, 2003.
57. HÖRNER, M., et al. *Acta Cryst.* 2004, Vol. c60, pp. 140-142.
58. *Z. Anorg. Allg. Chem.* HÖRNER, M., et al., 662: 1177-1181, 2004.
59. HÖRNER, M., et al. *J. Soc. Anal. Chem.*, 22: 305-306, 2006.
60. NIMITSIRIWAT, N., et al. *Inorg. Chem.*, 46: 9988, 2007.
61. BRUKER AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, © 2005, COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A) SADABS (Version 2.10).
62. SHELDRICK, G. M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996.
63. 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.

64. BURLA, M. C. R. et al. SIR2004 – An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement, *J. Appl. Cryst.*, 38: 381, 2005.
65. SHELDRICK, G. M.; SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
66. HAHN, T.; International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>a</sup>Ed.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
67. BOOKHART, M., GREEN, M.L.H.; PARKIN, G. *Proc. Natl. Sci. USA*: 104, 17: 6899-6900, 2007.
68. AL-FAR, R., ALI, B. F.; AL-SOU'OD, K. J. *Chem. Crystallogr.*; 36, 8: 523-529, 2006.
69. ADDISON, A. W. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1349, 1984.
70. MACRE, C. et al. Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
71. SINGH, V. P., SINGH, H. B.; BUTCHER, R. J. *Acta Cryst.*; E65, o2761, 2009.

Anexo 1

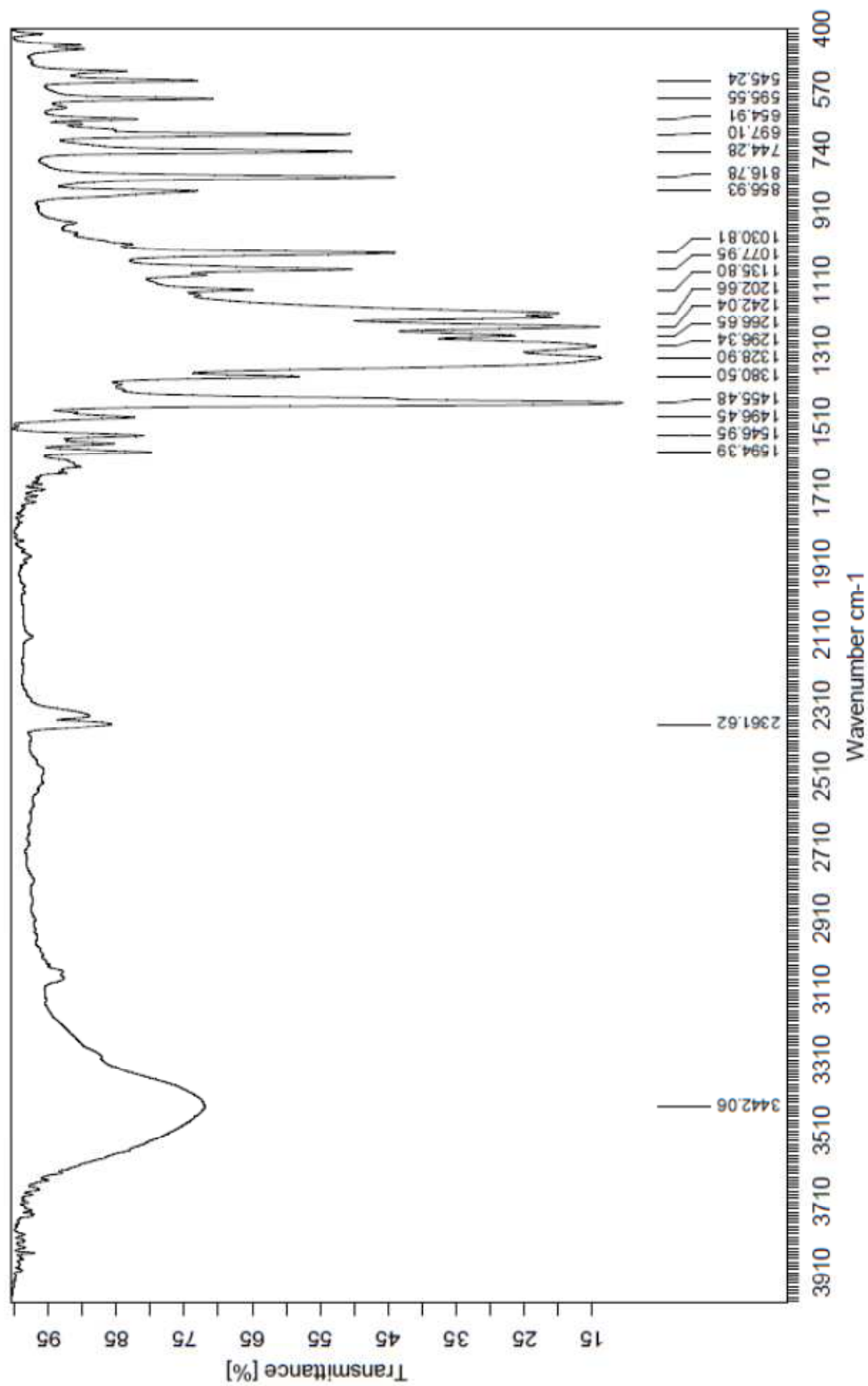
## Espectroscopia na Região do Infravermelho do complexo (1)



Anexo 2

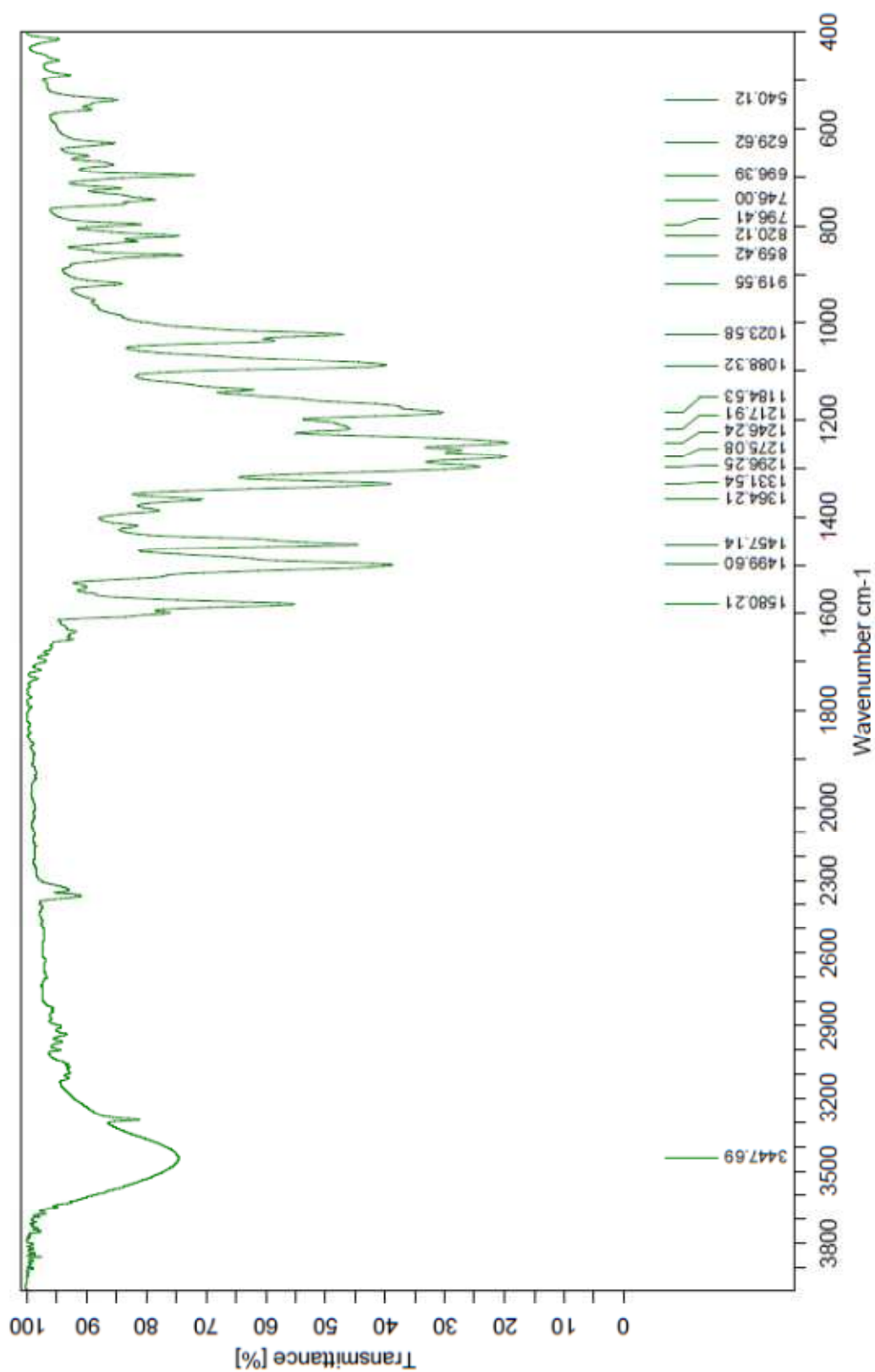


## Espectroscopia na Região do Infravermelho do complexo (2)



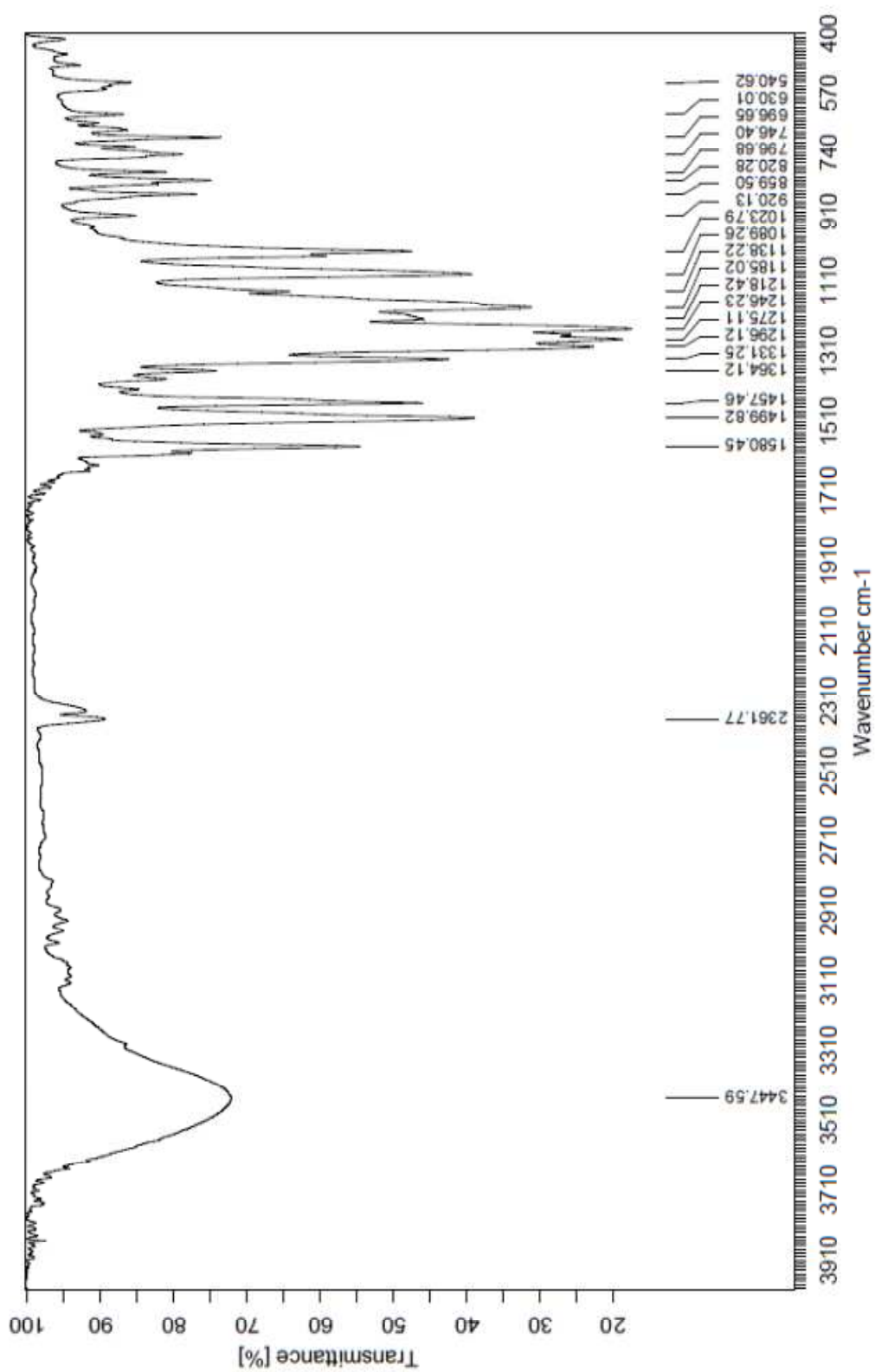
Anexo 3

## Espectroscopia na Região do Infravermelho do complexo (3)



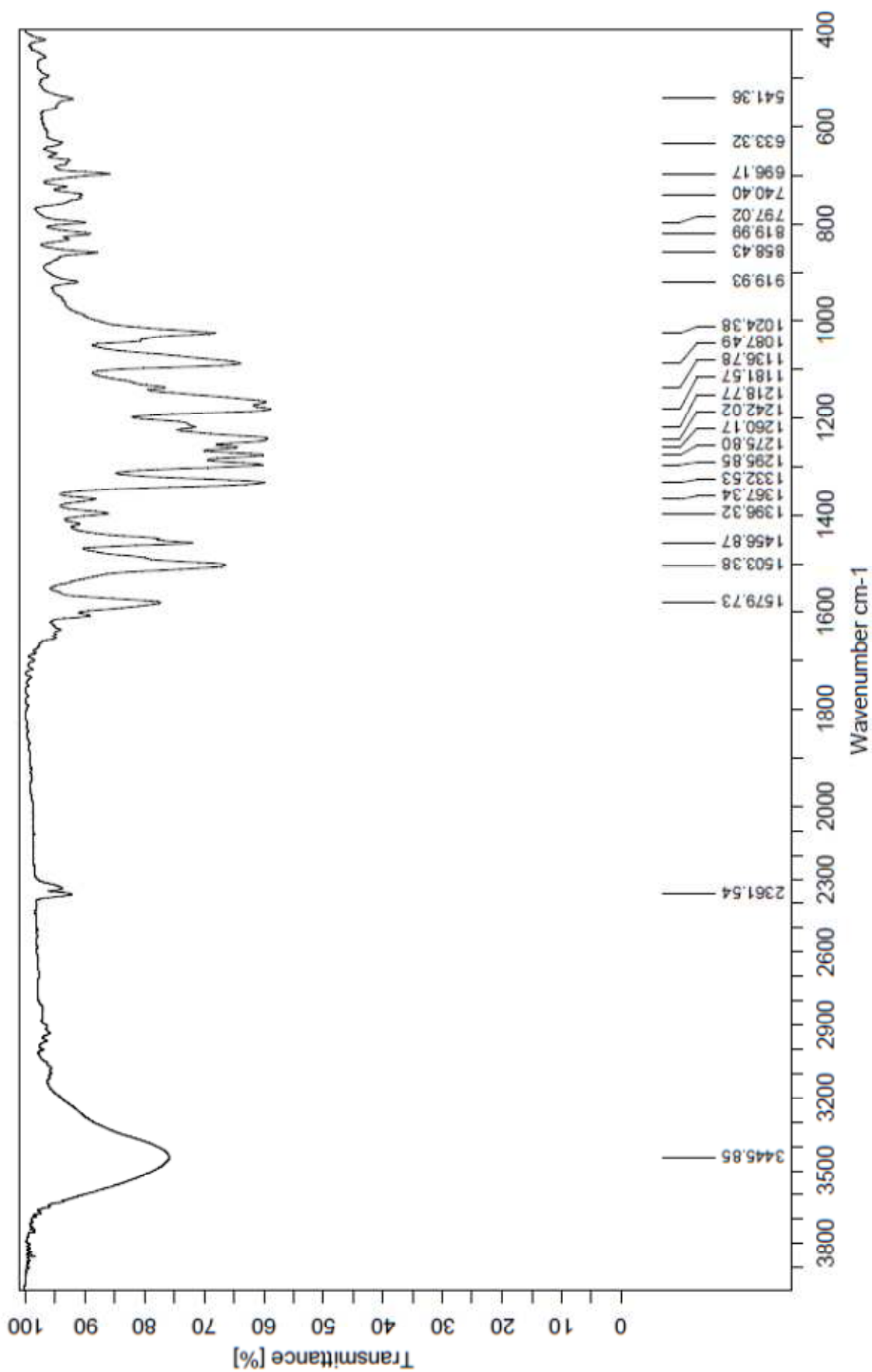
Anexo 4

## Espectroscopia na Região do Infravermelho do complexo (4)



Anexo 5

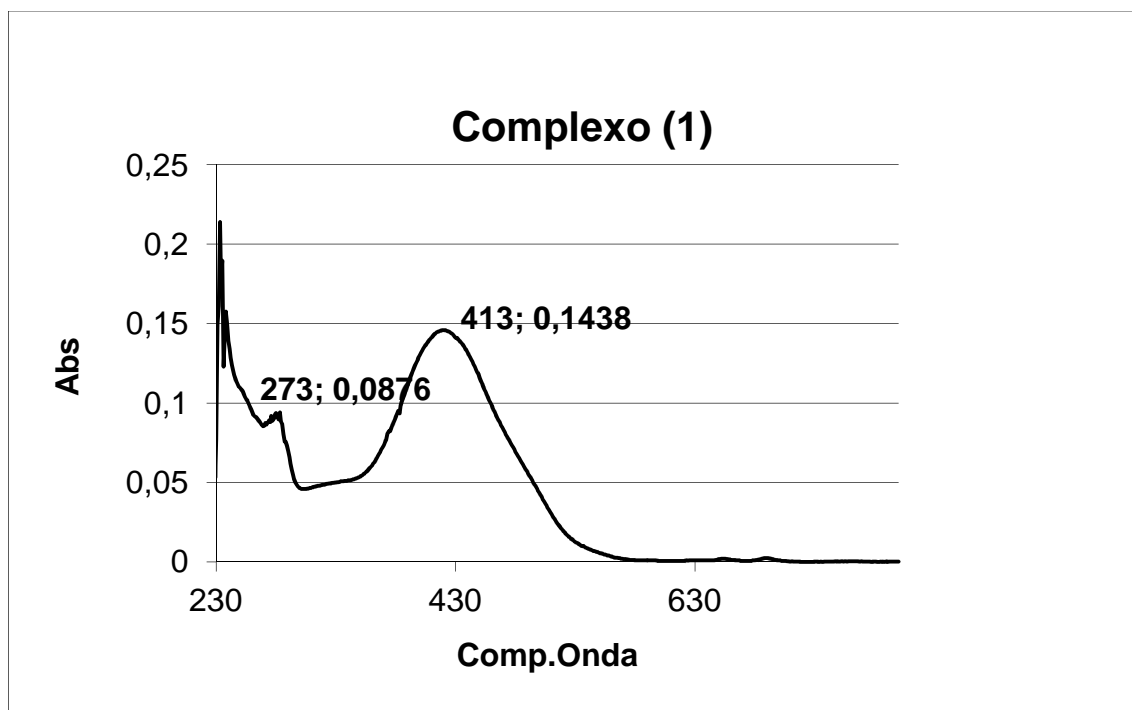
## Espectroscopia na Região do Infravermelho do complexo (5)



Anexo 6



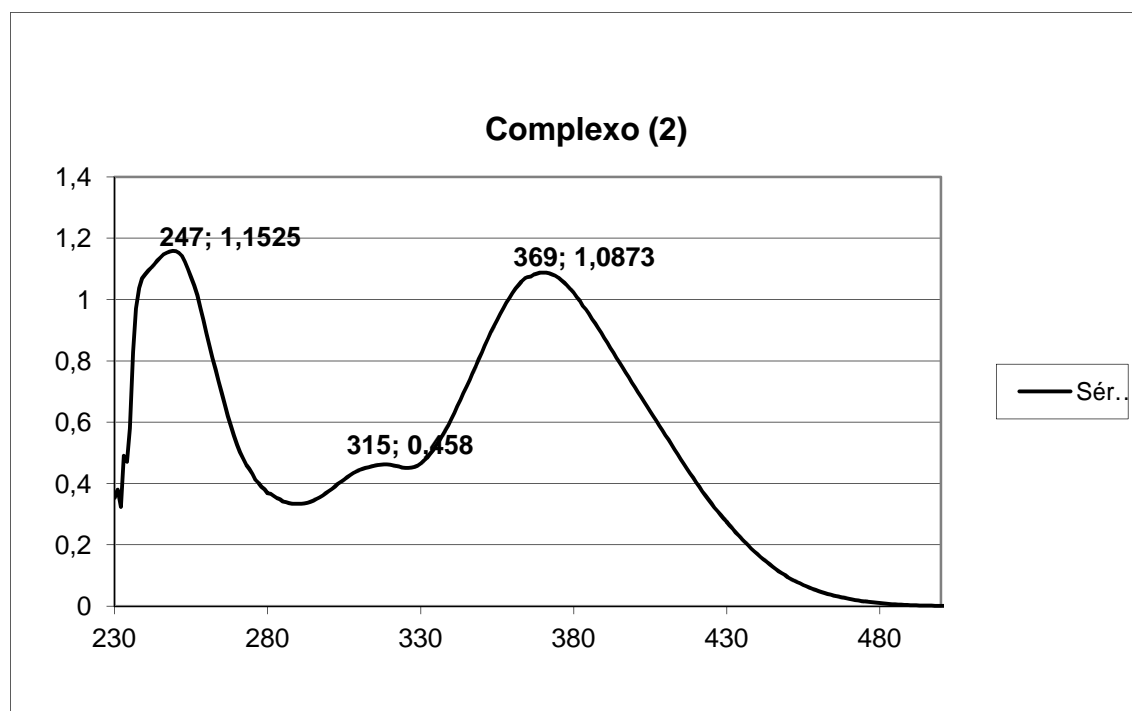
Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível do complexo  
(1)



Anexo 7

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível do complexo

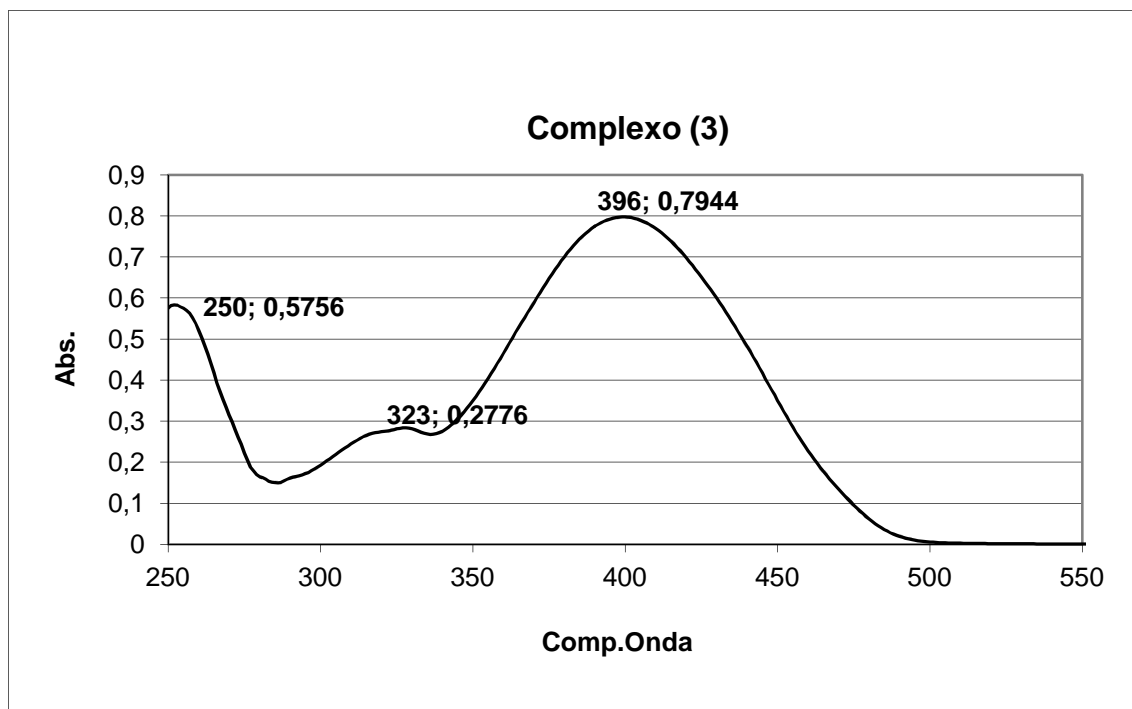
(2)



Anexo 8

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível do complexo

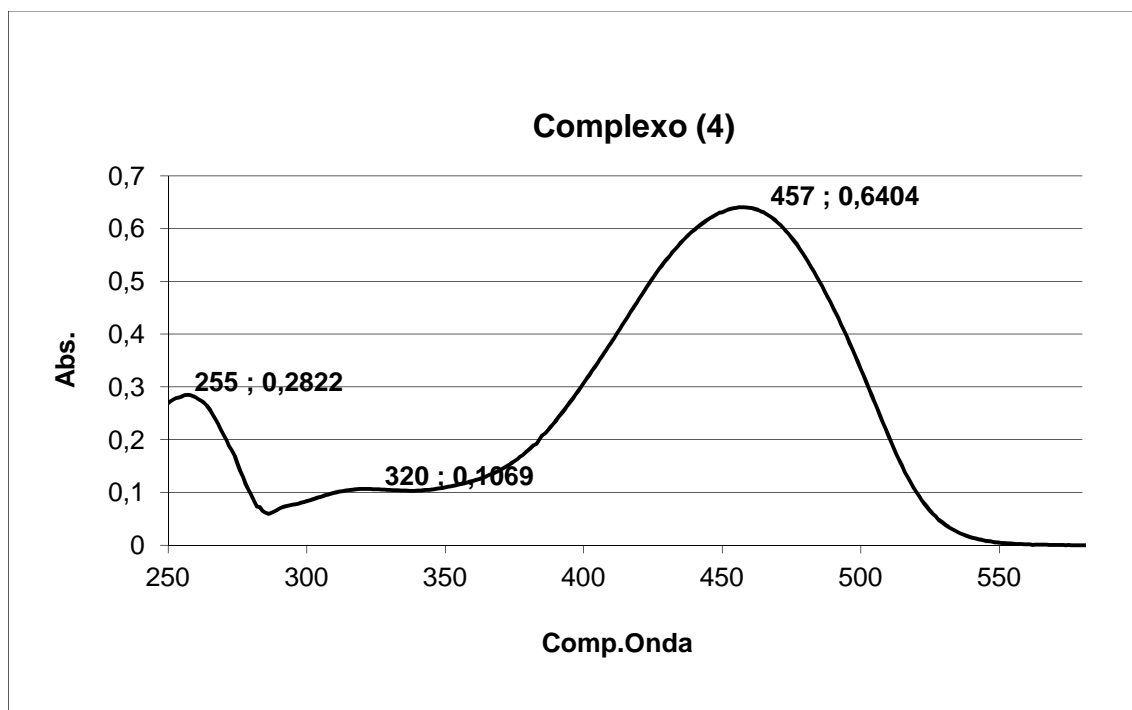
(3)



Anexo 9

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível do complexo

(4)



Anexo 10



Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível do complexo  
(5)

