

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM QUÍMICA

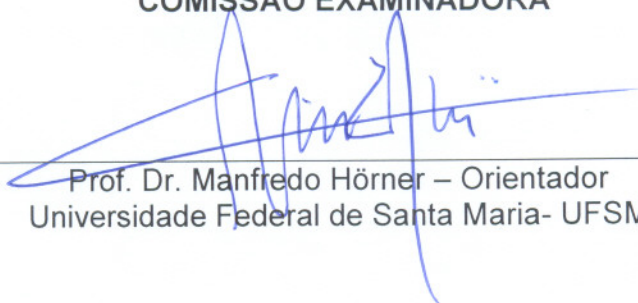
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
Aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese e Cristaloquímica de Complexos de Mercúrio(II) com o  
Ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno**

elaborada por  
**Estela dos Reis Crespan**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química

**COMISSÃO EXAMINADORA**



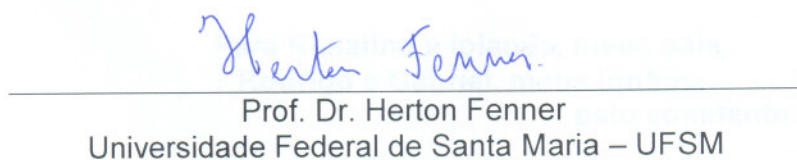
---

Prof. Dr. Manfredo Hörner – Orientador  
Universidade Federal de Santa Maria- UFSM



---

Prof. Dr. Osvaldo Casagrande Jr.  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



---

Prof. Dr. Herton Fenner  
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM

Santa Maria, 01 de agosto de 2005

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA  
DE COMPLEXOS DE MERCÚRIO(II) COM  
O LIGANTE 1-(3-TRIFLUOROMETILFENIL)-3-  
(3-NITROFENIL)TRIAZENO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Estela dos Reis Crespan**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2005**

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA  
DE COMPLEXOS DE MERCÚRIO(II) COM O LIGANTE  
1-(3-TRIFLUOROMETILFENIL)-3-(3-NITROFENIL)TRIAZENO**

**por**

**Estela dos Reis Crespan**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria como requisito para a obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

Prof. Orientador Dr. Manfredo Hörner

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2005**

**Para Rosalino e Iolanda, meus pais,  
Rodrigo e Gabriel, meus irmãos,  
pelo constante amor e incentivo.**

**Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela orientação, amizade e confiança.**

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Herton Fenner, pela dedicação e por todo o incentivo no desenvolver do trabalho.

À Mariana B. Behm e ao Vinícius F. Giglio, pela forte amizade, apoio e pela permanente colaboração.

Às amigas e colegas Aline M. da Silva, Aline Joana W. dos Santos, Ângela Silva e Janaína Bonini, por toda a força e por todos os bons momentos compartilhados.

Aos amigos e colegas, Lorenzo Visentin, Paulo Villis e Ana Paula Vaniel, pela atenção de sempre e pela experiência transmitida.

Aos demais colegas de laboratório: Eduardo Köehler, Paulo Martins, Bernardo Almeida, Renato Cezar, Fernanda Broch e Jéssie Sudatti, pela ótima convivência.

Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin e a Prof. Dra. Vanessa Carratu, pela colaboração no início deste trabalho.

A Prof. Dra. Fátima Squizani, por suas ótimas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Jairo Bordinhão, pela agilidade na realização das análises de Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Casagrande Jr. pela disponibilidade em participar na defesa, além das ótimas sugestões dadas a fim de enriquecer este trabalho.

As funcionárias Maria de Fátima e Rosângela, pelas constantes palavras de incentivo.

# RESUMO

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

## SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS DE MERCÚRIO(II) COM O LIGANTE 1-(3-TRIFLUOROMETILFENIL)-3-(3-NITROFENIL)TRIAZENO

Autora: Estela dos Reis Crespan  
Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner  
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 01 de agosto de 2005.

Este trabalho apresenta a determinação da estrutura cristalina/molecular de dois complexos de mercúrio(II) com um mesmo ligante triazeno monocatenado previamente desprotonado.

A reação entre acetato de mercúrio(II) e o ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno e trifenilfosfina em metanol forma o complexo  $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})$  (**1**). (**1**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , com parâmetros de cela  $a = 11,8334(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,7747(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,3909(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75,9550(10)^\circ$ ,  $\beta = 70,8900(10)^\circ$ ,  $\gamma = 65,9750(10)^\circ$ . O refinamento desta estrutura convergiu aos índices de discordância  $R_1 = 0,0525$  e  $wR_2 = 0,1342$ . A esfera de coordenação do íon mercúrio(II) é formada por dois ligantes triazenidos desprotonados e uma molécula de trifenilfosfina, impondo uma geometria de coordenação trigonal-distorcida ao centro metálico. Interações intermoleculares do tipo C-H...O são observadas nesta estrutura originando cadeias de moléculas orientadas paralelamente à direção cristalográfica [101]. Estas cadeias por sua vez arranjam-se de forma centrossimétrica umas relativas às outras, formando um arranjo supramolecular bidimensional através de interações intermoleculares do tipo C-H...F.

A reação entre acetato de mercúrio(II) e o ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno e piridina em metanol forma o complexo  $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$  (**2**). (**2**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , com parâmetros de cela  $a = 13,5586(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,2937(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9152(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,9610(10)^\circ$ . O refinamento desta estrutura convergiu aos índices de discordância  $R_1 = 0,0470$  e  $wR_2 = 0,1365$ . A esfera de coordenação do íon mercúrio(II) é formada por dois ligantes triazenidos desprotonados e uma molécula de piridina, impondo uma geometria de coordenação T-distorcida ao centro metálico. A estrutura molecular revela uma desordem dos átomos de flúor e de oxigênio dos grupos substituintes *m*-trifluorometil e *m*-nitro, respectivamente, prejudicando uma possível discussão de interações intermoleculares secundárias do tipo C-H...O e C-H...F. Por outro lado, a estrutura cristalina de (**2**) em contraste com outros exemplos desta classe de combinações, não apresenta interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno  $\pi$  incluindo o íon mercúrio(II) e átomos de carbono dos anéis fenila terminais dos ligantes triazenidos.

Além da análise estrutural por difração de raios-X, ambos os complexos (**1**) e (**2**) também foram caracterizados por ponto de fusão e espectroscopia de infra-vermelho.

Palavras-chave: Triazeno, Complexos triazenidos de Mercúrio(II)

# ABSTRACT

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

## SYNTHESIS AND CRYSTALLOCHEMISTRY OF MERCURY(II) COMPLEXES WITH LIGAND 1-(3-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)-3-(3-NITROPHENYL)TRIAZENE

Author: Estela dos Reis Crespan  
Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner  
Santa Maria, August 01, 2005.

This work shows the crystalline/molecular structure of two mercury(II) complexes with a same monocationated triazene ligand previously deprotonated.

The reaction between mercury(II) acetate, 1-(3-nitrophenyl)-3-(3-trifluoromethylphenyl)triazene and triphenylphosphine in a methanol of yields the complex  $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$  (**1**). (**1**) crystallizes in triclinic system, space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , with cell parameters  $a = 11.8334(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.7747(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.3909(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75.9550(10)^\circ$ ,  $\beta = 70.8900(10)^\circ$ ,  $\gamma = 65.9750(10)^\circ$ . The refinement of this structure converges to the following discordance indexes  $R_1 = 0.0525$  e  $wR_2 = 0.1342$ . The coordination sphere of mercury(II) ion is formed by two deprotonated triazenido ligands and a triphenylphosphine molecule imposing a trigonal-distorted coordination geometry to the metallic center. Intermolecular interactions of C-H...O type are observed in this structure originating chains of molecules guided parallel to the crystallographic direction [101]. These chains for your time settle of form centrosimetric some relative ones to the other ones, forming bidimensional supramolecular arrangement binding intermolecular interactions type C-H...F.

The reaction between mercury(II) acetate, 1-(3-nitrophenyl)-3-(3-trifluoromethylphenyl)triazene and pyridine in a methanol of yields the complex  $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$  (**2**). (**2**) crystallizes in monoclinic system, space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , with cell parameters  $a = 13,5586(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,2937(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9152(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,9610(10)^\circ$ . The refinement of this structure converged to the discordance indexes  $R1 = 0,0470$  and  $wR2 = 0,1365$ . The coordination sphere of mercury(II) ion is formed by two deprotonated triazenido ligands and a pyridine molecule imposing a T-distorted coordination geometry to the metallic center. The molecular structure reveals disordered fluorine and oxygen atoms related to the trifluoromethyl and nitro substituents, respectively. A discussion of intermolecular interactions *via* C-H...O and C-H...F is not possible at this stage of the structure analysis. On the other hand, the crystal structure of (**2**) in contrast to other examples of this class of compounds, does not present intermolecular metal-arene  $\pi$  interactions between the Hg(II) ion and terminal aryl substituents of the triazenido ligand.

Beside the X-ray structure analysis, both the complexes (**1**) and (**2**) were also characterized by melting point determination and infrared spectroscopy.

Word-key: Triazene, Mercury(II) Triazenides Complexes



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação genérica de trizenos monocatenados <sup>1</sup> .	15
Figura 2:	Compostos trizenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos <sup>2</sup> e heteroátomos <sup>3</sup> , 1,3-bis(fenil)triazeno (a), 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno (b) e metanitrofenilazo-2-aminotiazol (c), respectivamente.	15
Figura 3:	Representação estrutural do 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)triazeno <sup>4</sup> .	16
Figura 4:	Representação esquemática da unidade mínima de um polímero que apresenta triazeno em sua estrutura <sup>13</sup> .	17
Figura 5:	Exemplos de trizenos efetivos no tratamento de tumores <sup>14</sup> .	18
Figura 6:	Representação estrutural do 3-hidroxi-3-fenil-1- <i>o</i> -carboxifeniltriazeno <sup>19</sup> .	18
Figura 7:	Representação esquemática da desprotonação de um pró-ligante triazenido.	19
Figura 8:	Modos de coordenação dos ligantes triazenidos <sup>21</sup> (a) coordenação monodentada terminal neutra (b) coordenação monodentada terminal aniônica (c) quelante bidentado (d) e (e) coordenação em ponte.	19
Figura 9:	Representação estrutural molecular do modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos do ligante triazenido no complexo $[\text{Pd}(\text{phNNNC}_4\text{H}_8\text{NNNph})]_2$ <sup>22</sup> .	20
Figura 10:	Representação estrutural molecular do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo <i>trans</i> - $\text{Pd}[3-(2\text{-fluorofenil})-1-(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido}]_2(\text{py})_2$ <sup>23</sup> .	21
Figura 11:	Representação estrutural molecular do modo de coordenação monodentado terminal neutro do ligante triazenido no complexo $\{\text{Cd}[\text{phN}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{ph}][\text{phN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{ph}]\}_2$ <sup>24</sup> .	21
Figura 12:	Representação estrutural molecular do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{Py})_2]$ <sup>26</sup> .	22
Figura 13:	Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Ti}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ <sup>20</sup> .	23
Figura 14:	Ligações de Hidrogênio do pró-ligante triazeno $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ <sup>28</sup> .	24
Figura 15:	Representação estrutural molecular do <i>p</i> -nitro-diazoaminobenzeno <sup>29</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	27
Figura 16:	Representação estrutural molecular do 3-fenil-1-trifluorometil-triazeno <sup>30</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	27
Figura 17:	Representação estrutural molecular do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno <sup>31</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	28

Figura 18:	Representação estrutural molecular do 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno <sup>32</sup> (a) e 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno <sup>33</sup> (b), sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	28
Figura 19:	Representação estrutural molecular do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno <sup>34</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	29
Figura 20:	Representação estrutural molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno <sup>35</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	29
Figura 21:	Estruturas genéricas de complexos triazenidos contendo o íon mercúrio(II) <sup>7</sup> .	30
Figura 22:	Representação das fórmulas estruturais dos pró-ligantes CADION A (a) e CADION 2B (b) <sup>36</sup> .	31
Figura 23:	Representação da fórmula estrutural do complexo Hg(CADION A) <sub>2</sub> .	31
Figura 24:	Representação estrutural molecular do complexo [HgPh(2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>38</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	32
Figura 25:	Representação estrutural molecular do complexo [HgMn(CO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> (2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>39</sup> , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	32
Figura 26:	Representação estrutural molecular do complexo [Hg(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>5</sub> H <sub>5</sub> N)]·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, sem a molécula de piridina que participa como solvato de cristalização <sup>40</sup> .	33
Figura 27:	Representação estrutural molecular do ânion complexo [Hg(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>3</sub> ] <sup>-</sup> , sem a presença do contra-íon [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sup>+</sup> <sup>40</sup> .	34
Figura 28:	Representação estrutural molecular do ânion complexo [Hg(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> Cl] <sup>-</sup> , sem a presença do contra-íon [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sup>+</sup> <sup>41</sup> .	34
Figura 29:	Representação estrutural molecular do complexo [Hg(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> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )], sem a molécula de piridina que participa como solvato de cristalização <sup>41</sup> .	35
Figura 30:	Representação estrutural molecular do complexo [Hg(O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>7</sup> .	36
Figura 31:	Representação estrutural molecular do complexo [Hg(O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>7</sup> .	36
Figura 32:	Representação estrutural molecular do complexo [Hg(O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub> ] <sup>42</sup> .	37
Figura 33:	Espectro de infravermelho do 1-(3-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno.	44
Figura 34:	Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (em azul) e do complexo (1).	47

Figura 35:	Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (em azul) e do complexo (2).	48
Figura 36:	Espectro na região do infravermelho distante para o complexo (1).	50
Figura 37:	Espectro na região do infravermelho distante para o complexo (2).	51
Figura 38:	Espectros de RMN $H^1$ para o pró-ligante triazeno, o complexo $[Hg(CF_3C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$ (1) e o complexo $[Hg(CF_3C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2C_5H_5N]$ (2), feitos em acetona deuterada.	53
Figura 39:	Representação esquemática da estrutura da molécula acêntrica do complexo <i>trans-Bis</i> [1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa N^{\beta}$ ] (trifenilfosfina)mercúrio(II), $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$ .	61
Figura 40:	Projeção <sup>53</sup> da estrutura molecular do complexo $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$ . Átomos de H excluídos para maior clareza.	62
Figura 41:	Projeção da estrutura molecular do complexo $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$ .	62
Figura 42:	A cela unitária de (1) incluindo uma projeção bidimensional de duas cadeias centrossimétricas de moléculas do complexo (1) orientadas ao longo da direção cristalográfica $[101]^{57}$ .	67
Figura 43:	Representação esquemática da estrutura da molécula acêntrica do complexo <i>trans-Bis</i> [1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa N^{\beta}$ ] (piridina)-mercúrio(II), $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)]$ (2).	75
Figura 44:	Projeção <sup>53</sup> da estrutura molecular do complexo $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)]$ (2) – modelo ordenado.	76
Figura 45:	Projeção da estrutura molecular do complexo $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)]$ . Átomos de H excluídos para maior clareza	77
Figura 46:	Projeção <sup>53</sup> da estrutura molecular do complexo $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)]$ (2) – modelo com desordem dos átomos F e O.	83

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura<sup>43,44,45</sup> e as obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(3-trifluorometil fenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno. 45
- Tabela 2: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(3- trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e do complexo trans-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa$ N<sup>3</sup>](trifenilfosfina)-mercúrio(II), (1). 47
- Tabela 3: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(3- trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e do complexo trans-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa$ N<sup>3</sup>](piridina)-mercúrio(II). 49
- Tabela 4: Dados de RMN-H<sup>1</sup> do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno. 52
- Tabela 5: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parêntesis. 55
- Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação(°) selecionados no complexo [Hg(F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P)]. 65
- Tabela 7: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis. 68
- Tabela 8: Coordenadas cristalográficas fracionárias e multiplicidades ocupacionais (SOF) dos átomos desordenados no complexo [Hg(F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]. 82
- Tabela 9: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo [Hg(F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]. 84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNA	Ácido Desoxirribonucléico
ph	Grupo Fenila
py	Piridina
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstrom
°	Graus
v	Estiramento
v <sub>s</sub>	Estiramento simétrico
v <sub>as</sub>	Estiramento assimétrico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ppm	Partes por milhão
mmol	milimol

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1. Pró-ligantes trizenos monocatenados.....	26
3.2. Complexos Trizenidos de Mercúrio .....	30
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
4.1. Materiais e Métodos.....	38
4.2. Procedimentos Experimentais.....	39
4.2.1. Síntese do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno.....	39
4.2.2. Síntese do trizenido complexo $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 (\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$ , (1).....	40
4.2.3. Síntese do complexo $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ , (2).....	41
4.3. Espectroscopia na região do Infravermelho.....	43
4.3.1. Espectro de Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno.....	44
4.3.2. Espectros de infravermelho dos complexos de Mercúrio.....	46
4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN $\text{H}^1$ ).....	52
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	54
5.1. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa\text{N}^3$ ](trifenilfosfina)-mercúrio(II), $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 (\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$ (1).....	54
5.1.1. Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1).....	56

5.2. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do <i>trans-Bis</i> [1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- $\kappa N^3$ ](piridina)- mercúrio(II), [Hg(F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)] ( <b>2</b> ).....	68
5.2.1. Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo ( <b>2</b> ).....	70
6. CONCLUSÕES.....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

2005

MESTRE

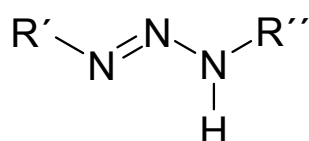
CRESPAN, Estela dos Reis

PPGQ / UFSM, RS



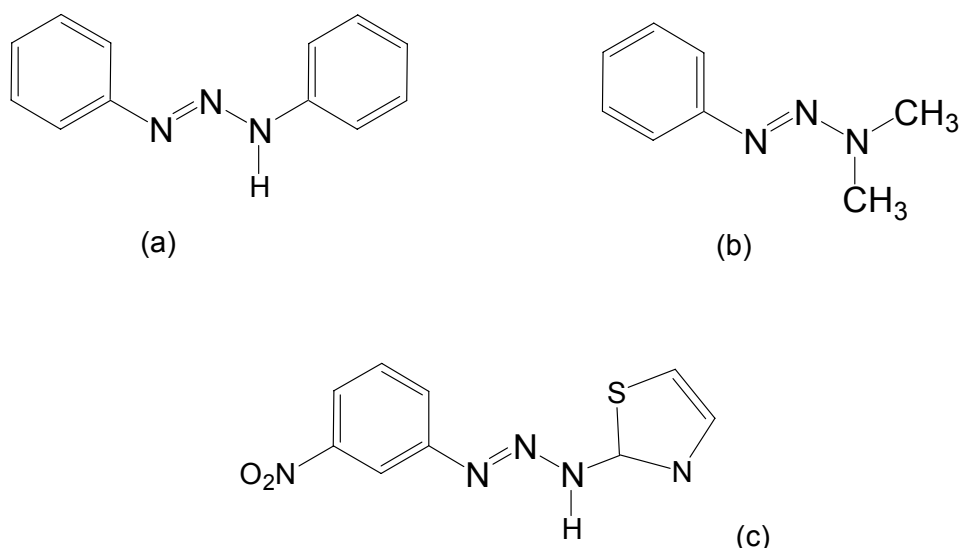
# 1. INTRODUÇÃO

Os compostos trizenos são espécies químicas pertencentes à família dos sistemas nitrogenados de cadeia aberta que podem atuar como ligantes em complexos, apresentando três átomos de nitrogênio ligados em seqüência conforme o modelo genérico representado na **Figura 1**<sup>1</sup>.



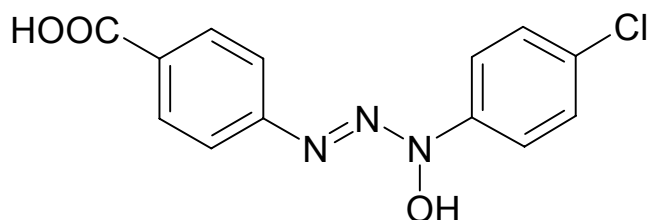
**Figura 1** - Representação genérica de trizenos monocatenados<sup>1</sup>.

A presença dos substituintes orgânicos R' e R'', nos nitrogênios terminais da cadeia trizenídica leva a formação de diversos análogos substituídos, estes substituintes quando aromáticos contribuem para a estabilização da cadeia através de efeitos indutivos e mesoméricos. No entanto, também são descritos na literatura alguns compostos trizenos com substituintes alifáticos<sup>2</sup> e heteroátomos<sup>3</sup> como mostra a **Figura 2**.



**Figura 2** - Compostos trizenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos<sup>2</sup> e heteroátomos<sup>3</sup>, 1,3-bis(fenil)triazeno (a), 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno (b) e *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol (c), respectivamente.

O grupamento –N(H) da cadeia triazenídica destes compostos pode ter o hidrogênio substituído por outros grupamentos como, por exemplo, um grupo hidroxila, originando os triazenos N-hidróxido formalmente chamados de hidroxitriazenos (**Figura 3**), classe de compostos que podem ampliar as possibilidades de investigação de suas propriedades e dos complexos por eles formados.



**Figura 3** - Representação estrutural do 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)triazeno<sup>4</sup>.

No que se refere à síntese dos pró-ligantes triazenos três rotas sintéticas encontram-se descritas na literatura:

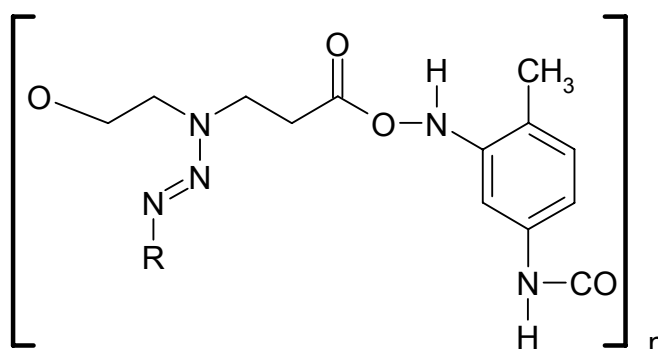
**a) Acoplamento de um sal de diazônio com uma amina aromática livre;** descrito por HARTMAN e colaboradores<sup>5</sup>, a reação ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática primária ou secundária em pH específico e a baixa temperatura. Esta rota de síntese pode gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas, não viabilizando a obtenção de moléculas com substituintes arila por sua vez substituídos na posição *orto*, o que possivelmente ocorre devido a um processo de ciclização na cadeia.

**b) Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico;** utilizado na síntese de triazenos simétricos, desenvolvido por VERNIN e colaboradores<sup>6</sup>, consiste na reação à temperatura ambiente e com quantidades equivalentes da amina e do nitrito isoamílico dissolvidos em um solvente não-polar. Podem ser empregadas aminas aromáticas *orto*, *meta* e *para* substituídas.

**c) Reação de Grignard<sup>7, 8</sup>:** a reação acontece entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, o que permite a obtenção de triazenos biscatenados.

O interesse na pesquisa destes compostos nitrogenados justifica-se por estas espécies apresentarem uma química estrutural bastante rica. Motivo este que tem impulsionado um crescimento considerável nos últimos anos, dos estudos voltados para a aplicação de suas propriedades em áreas como a síntese orgânica, atividade biológica, em determinações analíticas e de química de coordenação.

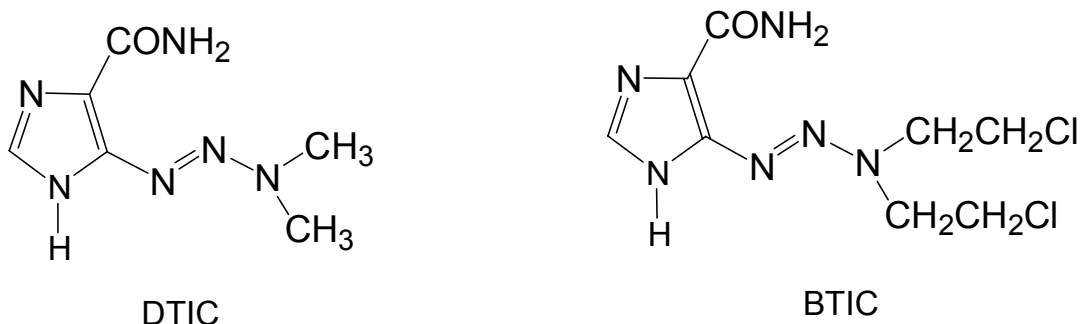
Na síntese orgânica os triazenos são amplamente utilizados em reações de esterificação, em ciclizações, bem como na proteção de aminas primárias e secundárias contra agentes alquilantes, oxidantes e redutores, ou ainda como suporte em reações em fase sólida<sup>9, 10, 11, 12</sup>. Além disso, estas espécies por serem unidades cromóforas fotoquimicamente ativas, têm sido incorporadas a estruturas poliméricas, originando os chamados fotopolímeros (**Figura 4**) que são utilizados na formação de materiais fotorresistentes e de elementos microópticos<sup>13</sup>.



**Figura 4** - Representação esquemática da unidade mínima de um polímero que apresenta triazeno em sua estrutura<sup>13</sup>.

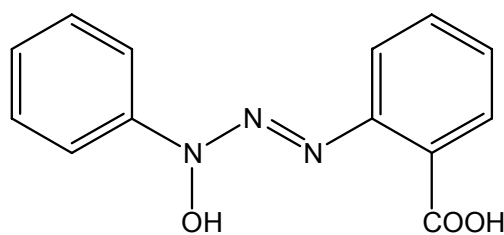
Também é atribuído aos triazenos um relevante papel biológico, por apresentarem propriedades antitumorais<sup>14</sup>, antitripanossômicas<sup>15</sup>, antilinfomas<sup>16</sup>, entre outras. Sendo que o potencial biológico destes compostos está intimamente relacionado com as características estruturais dos substituintes<sup>17</sup>. Dessa forma, quando no nitrogênio terminal da cadeia há um radical alifático, a degradação desta leva a formação do respectivo carbocátion, espécie altamente reativa, responsável pela alquilação do DNA e RNA. Este processo acaba inibindo a síntese do DNA e RNA nos processos antitumorais, promovendo mutações já observadas em microorganismos.

Assim, compostos como o 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida(DTIC) e 5-[3,3-bis(2-cloroetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida (BTIC) (**Figura 5**) acabam sendo clinicamente efetivos no tratamento de vários tumores<sup>14</sup>.



**Figura 5** - Exemplos de triazenos efetivos no tratamento de tumores<sup>14</sup>.

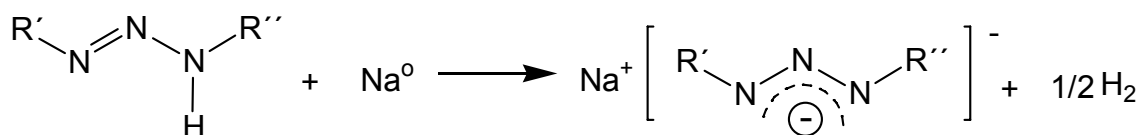
Devido a apresentarem grande afinidade por diversos íons metálicos, os triazenos são também empregados na química analítica como reagentes em determinações espectrofotométricas e gravimétricas, além de indicadores metalocrômicos para a determinação complexométrica de metais de transição<sup>18</sup>. Pesquisas importantes nesta área direcionadas a aplicações ambientais e biológicas têm sido realizadas analisando quantitativamente traços de íons metálicos como Ni(II), Cu(II) e Zn(II), utilizando os hidroxitriazenos (**Figura 6**) considerados moléculas censoras fluorescentes<sup>19</sup>.



**Figura 6**. Representação estrutural do 3-hidroxi-3-fenil-1-o-carboxifeniltriazeno<sup>19</sup>.

Já na química de coordenação, verifica-se que os compostos polinitrogenados do tipo triazenos apresentam destacada importância por atuarem como espécies ligantes coordenadas a centros metálicos, agindo como doadores de pares eletrônicos formando assim um número expressivo de diferentes complexos. Um ponto consideravelmente importante na síntese dos compostos de coordenação envolvendo este grupo de ligantes relaciona-se com a desprotonação da cadeia

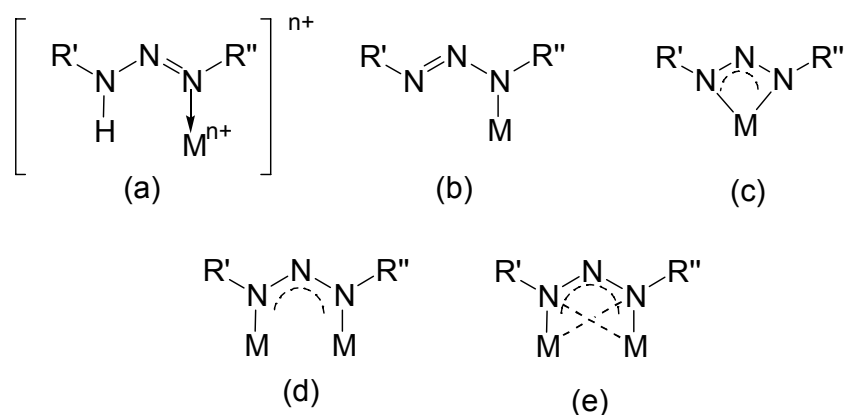
nitrogenada. A retirada do próton acaba proporcionando um aumento da capacidade elétron doadora do ligante. À formação do ânion fornece um forte caráter nucleofílico a espécie. A **Figura 7** apresenta um esquema de reação que mostra a desprotonação de um pró-ligante triazeno utilizando sódio metálico, no entanto outras bases inorgânicas como hidróxido de amônio e de sódio, ou ainda aminas orgânicas como etilendiamina e trietilamina também podem ser usadas.



**Figura 7** - Representação esquemática da desprotonação de um pró-ligante triazenido.

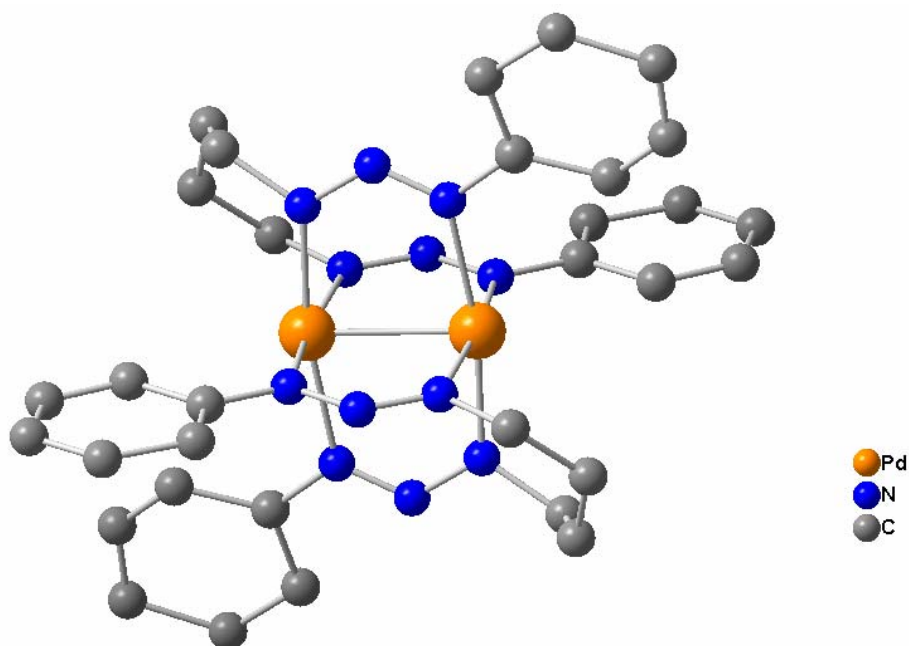
Os trizenos acabam permitindo diversos modos de coordenação por apresentarem uma grande versatilidade em função da geometria molecular e da presença dos sítios doadores de elétrons (basicidade de Lewis)<sup>20</sup>, possibilitando a obtenção de um grande número de complexos com diferentes cátions metálicos.

A **Figura 8** demonstra genericamente os possíveis modos de coordenação aos centros metálicos, **(a)** e **(b)** representando a forma monodentada terminal com o ligante na sua forma neutra ou aniônica, respectivamente. Em **(c)** tem-se a representação da forma bidentada do tipo quelato. E em **(d)** e **(e)** representa-se a coordenação em ponte entre dois centros metálicos, sendo esta última do tipo *syn syn* –  $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ .



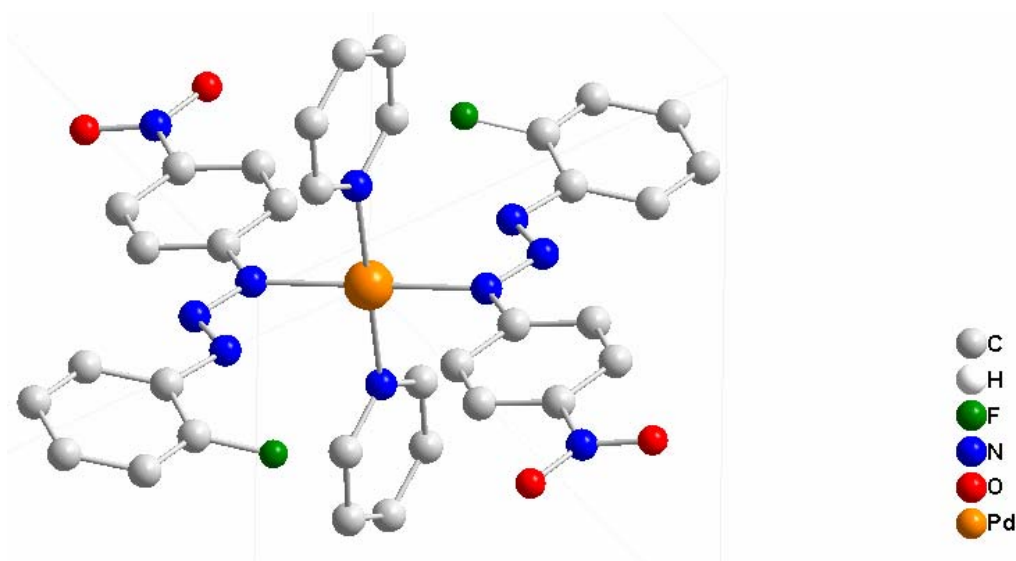
**Figura 8** - Modos de coordenação dos ligantes triazenidos<sup>21</sup> (a) coordenação monodentada terminal neutra (b) coordenação monodentada terminal aniônica (c) quelante bidentado (d) e (e) coordenação em ponte.

Conforme a literatura os ligantes triazenidos atuam mais freqüentemente em ponte entre dois centros metálicos, sendo que este modo de coordenação favorece a formação de complexos com ligação intermetálica estudada em espécies mono e heterometálicas. A **Figura 9** ilustra o complexo de paládio  $[\text{Pd}(\text{phNNNC}_4\text{H}_8\text{NNNph})_2]^{22}$  ainda não publicado, exemplo deste modo de coordenação para um ligante biscatenado, onde para melhor visualização foram omitidos os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e dos fragmentos  $\text{C}_4\text{H}_8$ .



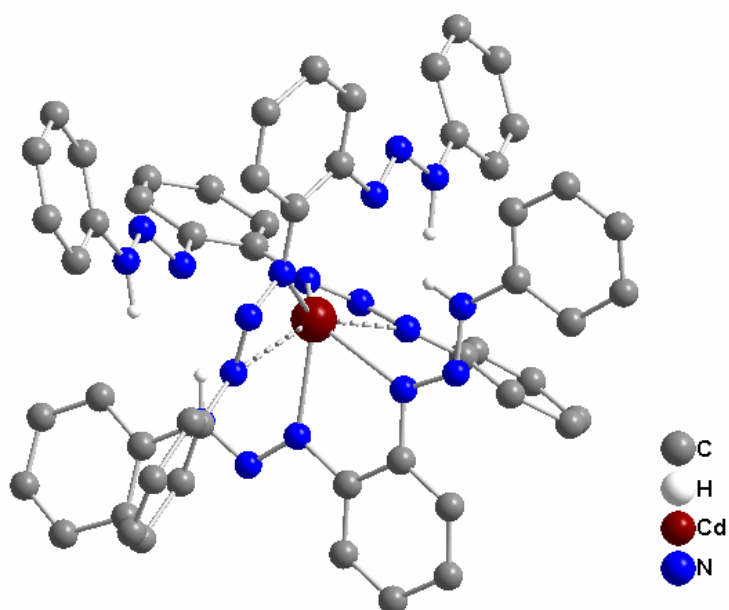
**Figura 9** - Representação estrutural molecular do modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos do ligante triazenido no complexo  $[\text{Pd}(\text{phNNNC}_4\text{H}_8\text{NNNph})_2]^{22}$ .

O ligante triazenido coordenando-se na forma monodentada pode ser observado no complexo de paládio(II), *trans*- $\text{Pd}[3\text{-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{23}$  (**Figura 10**), onde a carga formal negativa da cadeia triazenídica,  $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}-]$ , é contrabalançada pela carga positiva do íon paládio(II), e a eletroneutralidade do complexo atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico.



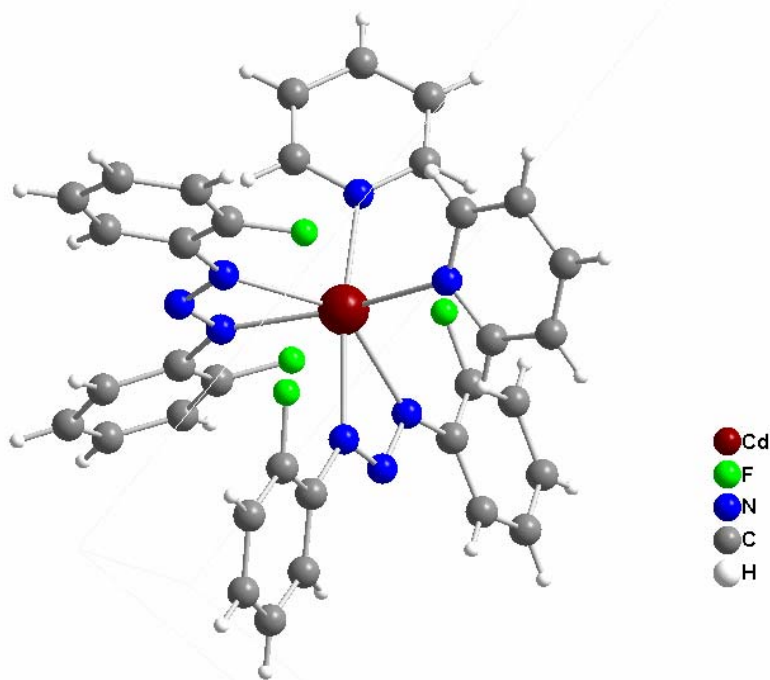
**Figura 10** - Representação estrutural molecular do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo *trans*-Pd[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub><sup>23</sup>.

No complexo de cádmio(II) {Cd[phN<sub>3</sub>(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(H)ph][phN<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(H)ph]<sub>2</sub>}<sup>24</sup> (**Figura 11**), as moléculas do ligante também coordenam-se no modo monodentado, porém de forma neutra, além de estarem formando um quelato com o átomo de cádmio, observando-se que o ligante triazenido é biscatenado e que foram omitidos da projeção os átomos de hidrogênio dos anéis fenila para uma melhor visualização.



**Figura 11** - Representação estrutural molecular do modo de coordenação monodentado terminal neutro do ligante triazenido no complexo {Cd[phN<sub>3</sub>(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(H)ph][phN<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(H)ph]<sub>2</sub>}<sup>24</sup>.

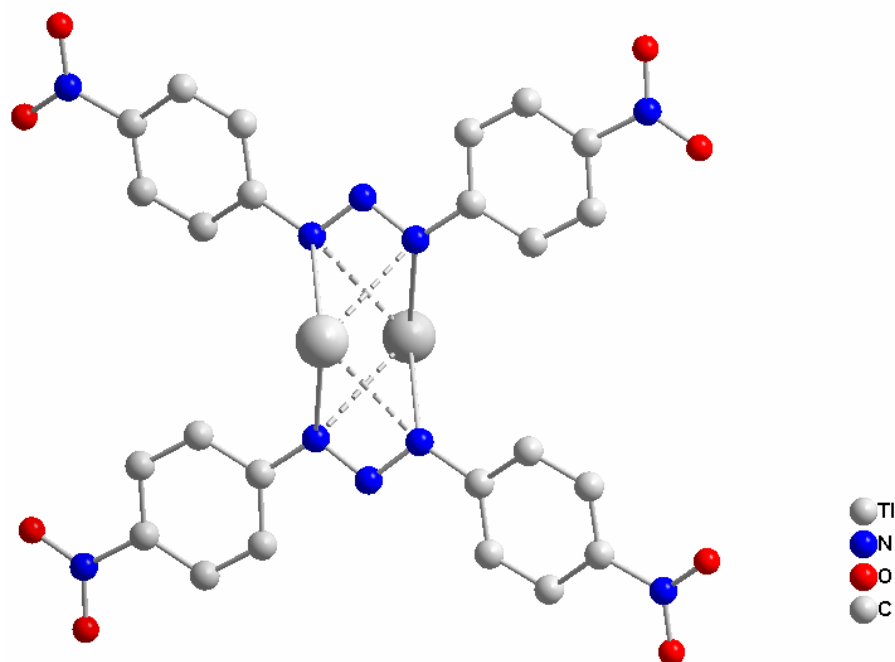
O modo de coordenação bidentado do tipo quelato ocorre com menos frequência, o que pode ser atribuído muitas vezes à formação de anéis de quatro membros tensionados ou ainda a fatores estéricos dos substituintes terminais dos anéis fenila<sup>25</sup>. O complexo de cádmio  $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{Py})_2]^{26}$  representado na **Figura 12** ilustra este modo de coordenação<sup>26</sup>.



**Figura 12** - Representação estrutural molecular do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo  $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{Py})_2]^{26}$ .

Algumas vezes é possível notar modos de coordenação incomuns nos triazenidos complexos, como o exemplo interessante do complexo de Tálcio(I),  $[\text{Tl}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^{20}$  (**Figura 13**), onde a cadeia de nitrogênio comporta-se ao mesmo tempo como ligante em ponte e quelato aos centros metálicos.



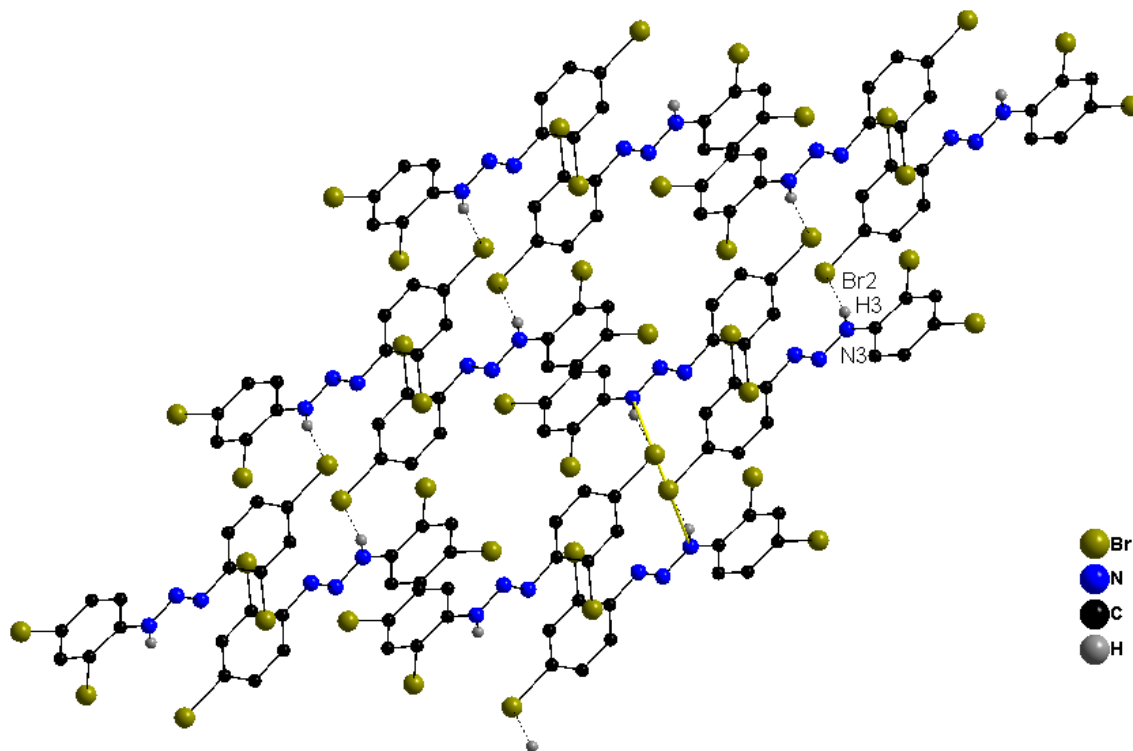


**Figura 13** - Representação estrutural molecular do complexo  $[Ti_2(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2]^{20}$ .

Ainda dentro da química estrutural dos triazenos um aspecto importante envolvendo a formação de ligações de hidrogênio, tem atraído especial atenção dos pesquisadores, sendo que estas podem ser intermoleculares e intramoleculares onde, o hidrogênio da cadeia triazenídica e também os substituintes podem levar a formação de espécies supramoleculares cujo interesse não se apresenta apenas nas áreas de catálise e de materiais, mas também em campos como óptica não linear e química fundamental contribuindo para a elucidação de questões relacionadas, por exemplo, com as propriedades químicas de materiais.

Este caráter supramolecular pode ser descrito como uma mistura, em vários graus de propriedades, de auto-arranjo e reconhecimento molecular. Dessa forma, estruturas expandidas, covalentes ou não, podem ser chamadas de supramoleculares<sup>27</sup>.

HÖRNER, CASAGRANDE e colaboradores<sup>28</sup> publicaram a estrutura do triazeno  $Br_2C_6H_3NNNHC_6H_3Br_2$  representada na **Figura 14**, onde é possível observar a existência de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o átomo de hidrogênio da cadeia triazenídica e os átomos de bromo.



**Figura 14** - Ligações de Hidrogênio do pró-ligante triazeno  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ <sup>28</sup>.

As ligações de hidrogênio, algumas vezes responsáveis por propriedades como altos pontos de ebulição, fusão e entalpias de vaporização e sublimação, podem ser estudadas através de métodos espectroscópicos, modelagem molecular computacional, difração de nêutrons, assim como por difração de raios-X, método que permite determinar uma expansão da estrutura no estado sólido considerando o espaço tridimensional onde se pode determinar a formação de dímeros, trímeros ou até mesmo, polímeros, localizando os centros aceptores e doadores de elétrons na formação da ligação de hidrogênio.

## 2. OBJETIVOS

Tendo em vista a ampla aplicação e importância dos compostos triazenos, a realização deste trabalho foi motivada considerando que poucos triazenidos complexos de mercúrio(II) tiveram as suas estruturas cristalinas e moleculares descritas na literatura. Busca-se neste momento, apresentar e discutir duas estruturas inéditas de complexos envolvendo derivados triazenos e o íon mercúrio(II).

Pode-se dessa forma, destacar como objetivos:

I – síntese de um pró-ligante triazeno contendo substituintes terminais arila do tipo 3-nitrofenil e 3-trifluorometilfenil;

II – contribuir de uma forma direta para estudos voltados a química de coordenação do íon mercúrio(II) com ligantes triazenidos, visto o reduzido número de estruturas semelhantes descritas na literatura;

III – caracterização dos compostos sintetizados utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio;

IV – a caracterização dos complexos formados pelo ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido e o íon mercúrio (II), baseada principalmente no estudo estrutural por difração de raios-X;

V – a avaliação da influência dos ligantes triazenidos, bem como de outras espécies ligantes como a piridina e a trifenilfosfina; na química de coordenação do íon mercúrio(II);

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

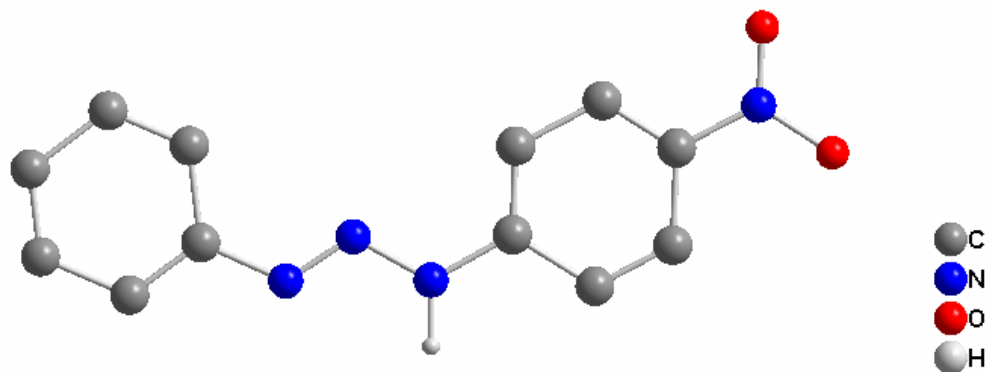
A obtenção de compostos triazenos data de 1859<sup>1</sup>, porém estudos mais aprofundados envolvendo estas espécies tornaram-se possíveis somente a partir da década de 60, devido ao surgimento de equipamentos capazes de elucidar estruturalmente tais moléculas. No entanto, não só as moléculas de triazenos livres, chamadas pró-ligantes, que são descritas desde então, mas também os complexos formados por triazenos e íons metálicos, permitiram um grande avanço no estudo da química de coordenação.

Desta forma, é importante salientar que a intenção principal desta revisão é de selecionar e apresentar cronologicamente os compostos que mais se aproximam dos objetivos e aspectos experimentais deste trabalho. Sendo assim, serão apresentados primeiramente os pró-ligantes triazenos, caracterizados por difração de raios-X, que mostram alguma relação com o 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, e num segundo momento serão descritos alguns triazenidos complexos, que possuem o cátion metálico mercúrio(II), além da participação de co-ligantes como trifenilfosfina e piridina.

#### 3.1. Pró-ligantes triazenos monocatenados

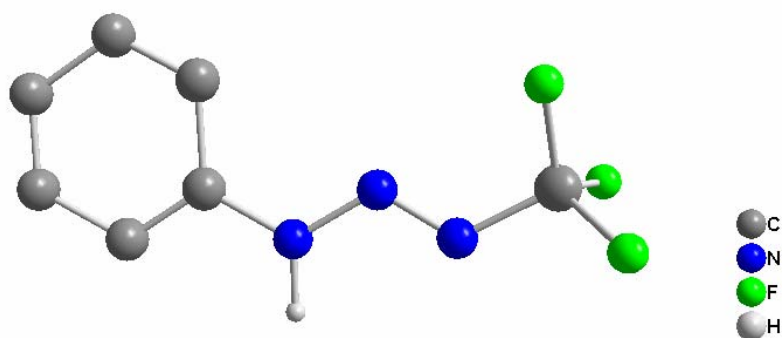
Neste tópico do trabalho tem-se como propósito apresentar estruturas de triazenos monocatenados livres tendo como referencial o substituinte nitro ( $-\text{NO}_2$ ) e o trifluorometil ( $-\text{CF}_3$ ).

Em 1974 KONDRASHEV<sup>29</sup>, determinou a estrutura do composto assimétrico, *p*-nitro-diazoaminobenzeno, representado na **Figura 15**, contendo o grupamento nitro na posição *para* de um dos anéis fenílicos.



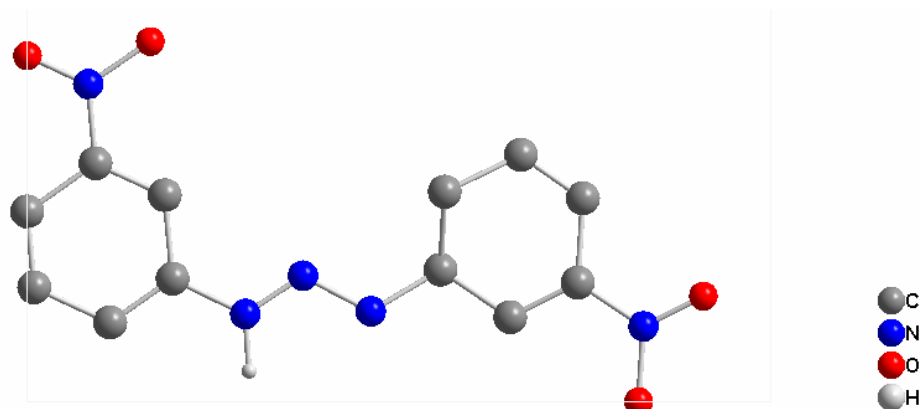
**Figura 15** - Representação estrutural molecular do *p*-nitro-diazoaminobenzeno<sup>29</sup>, sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

BRAUER e colaboradores<sup>30</sup> em 1988, descreveram a caracterização do composto 3-fenil-1-trifluorometil-triazeno, cuja estrutura encontra-se representada na **Figura 16**.



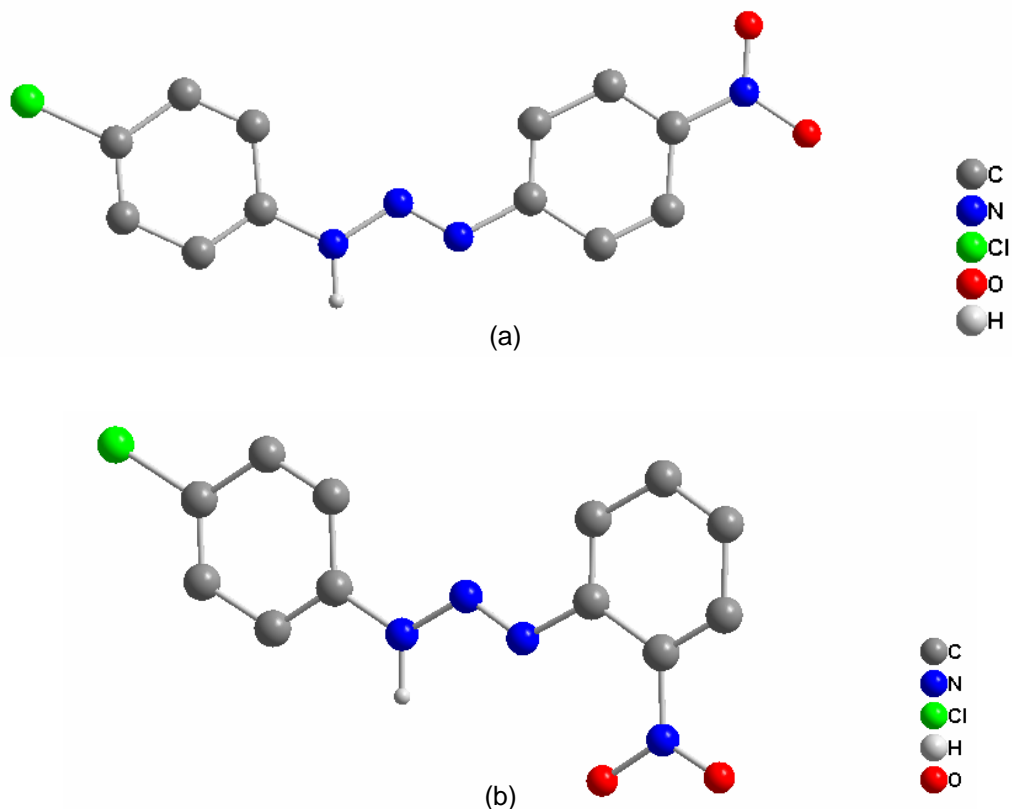
**Figura 16** - Representação estrutural molecular do 3-fenil-1-trifluorometil-triazeno<sup>30</sup>, sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

No ano de 1999, ZHANG e colaboradores<sup>31</sup>, relataram a síntese e caracterização da estrutura molecular do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno, representada na **Figura 17**.



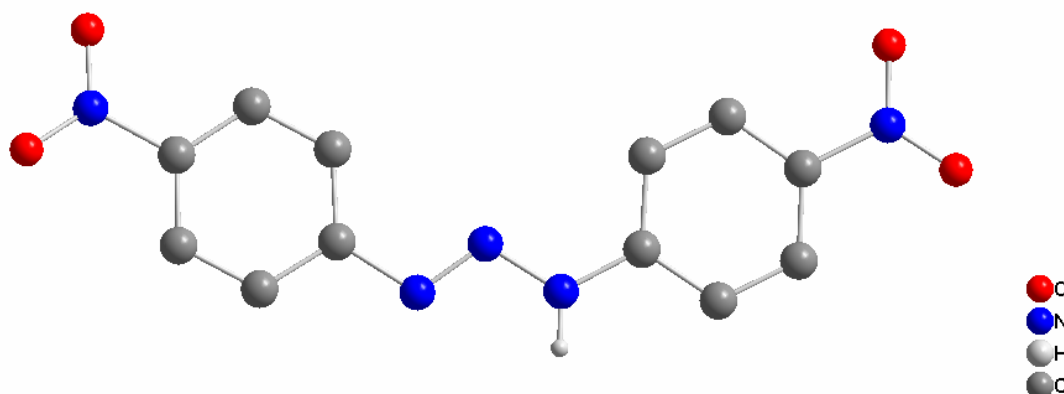
**Figura 17** - Representação estrutural molecular do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno<sup>31</sup>, sem os átomos de hidrogênios dos anéis fenila.

Nos anos de 2000 e 2001 ZHANG e colaboradores<sup>32,33</sup>, publicaram as estruturas dos compostos 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno e 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil) triazeno representados na **Figura 18, (a) e (b)** respectivamente.



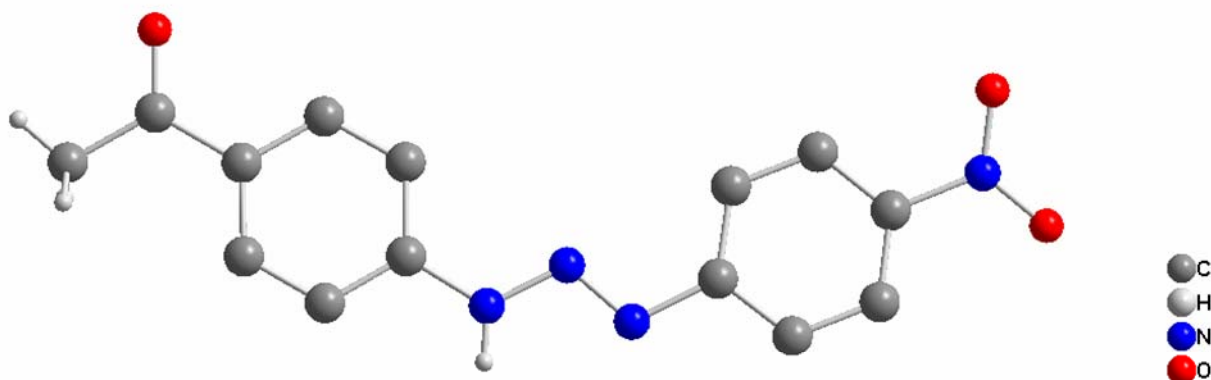
**Figura 18** - Representação estrutural molecular do 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno<sup>32</sup> (a) e 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno<sup>33</sup> (b), sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

Em 2003, HÖRNER e colaboradores<sup>34</sup> publicaram a síntese e a estrutura do triazeno simétrico 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno representada na **Figura 19**.



**Figura 19** - Representação estrutural molecular do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno<sup>34</sup>, sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

A mais recente publicação envolvendo a síntese e caracterização de um composto triazeno monocatenado livre envolvendo o grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ), feita por HÖRNER e colaboradores<sup>35</sup> apresenta o 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno que tem a projeção da sua estrutura na **Figura 20**.

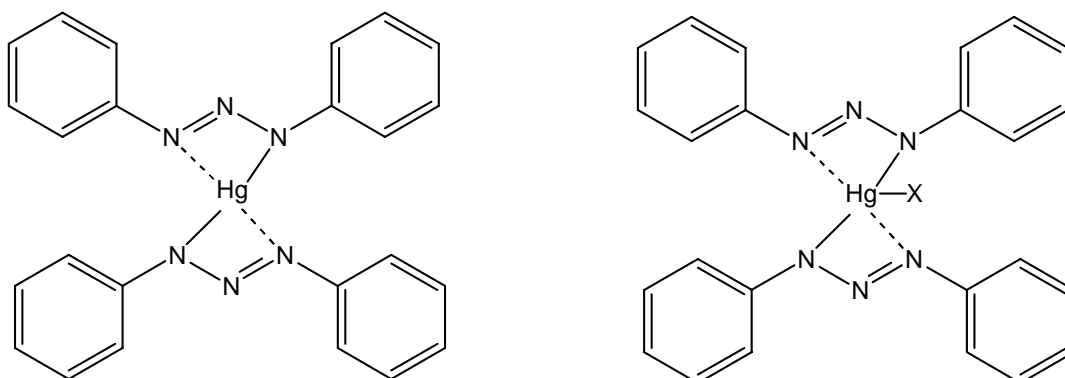


**Figura 20** - Representação estrutural molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno<sup>35</sup>, sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

### 3.2. Complexos Triazenidos de Mercúrio

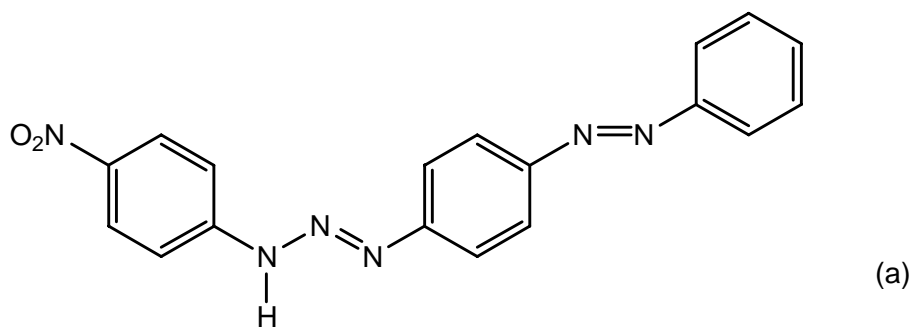
O íon mercúrio(II) possui configuração eletrônica externa  $5d^{10}$  e considerando-se que não existe efeito de estabilização do campo ligante no íon, devido a sua camada externa  $d$  completa, pode-se dizer que a estereoquímica de seus compostos é determinada somente por considerações de tamanho, forças eletrostáticas e forças covalentes de ligação.

Assim, a maioria dos resultados envolvendo o íon  $Hg(II)$  refere-se a complexos que apresentam preferencialmente número de coordenação dois ou três, com as respectivas estruturas genéricas demonstradas na **Figura 21**, onde X corresponde a haletos, piridina, trifenilfosfina entre outros.

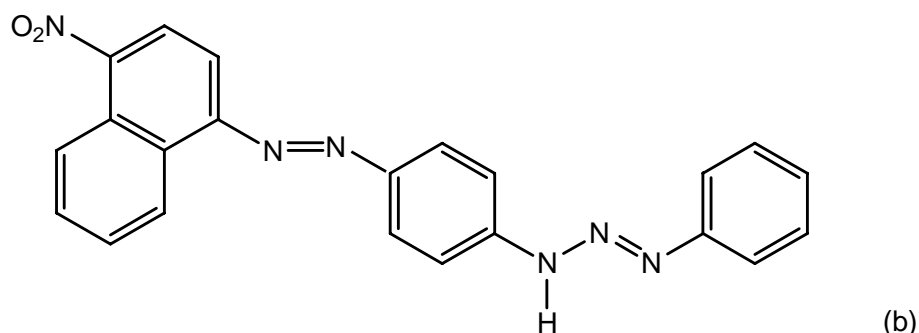


**Figura 21** - Estruturas genéricas de complexos triazenidos contendo o íon mercúrio(II)<sup>7</sup>.

POPA e colaboradores<sup>36</sup> estudaram a determinação deste íon empregando os pró-ligantes CADION A e CADION 2B (**Figura 22**), e puderam verificar que estes compostos podem ser utilizados na análise gravimétrica de  $Hg(II)$  devido aos complexos formados possuírem boa estabilidade térmica.

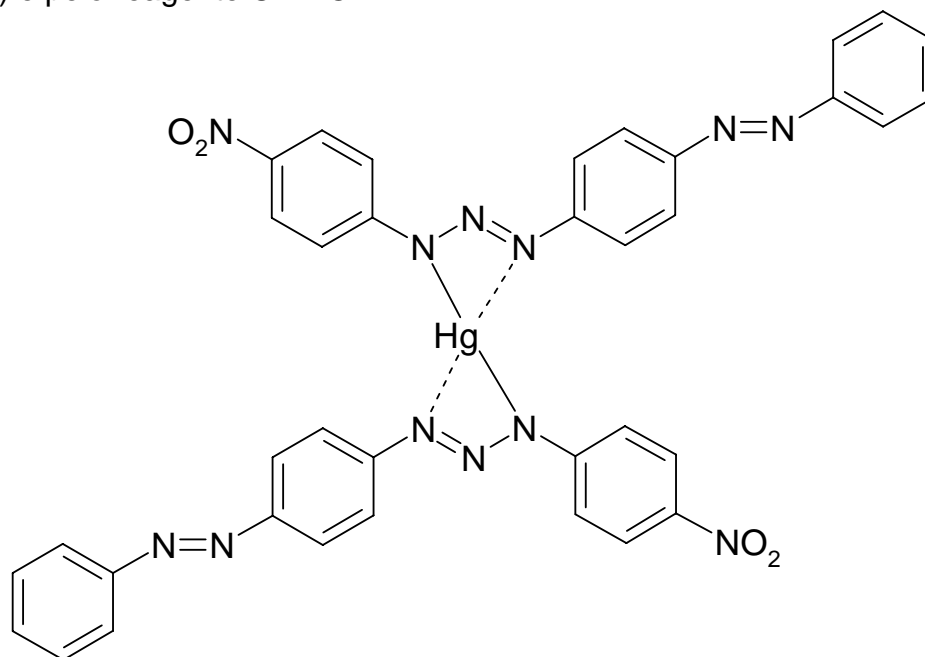






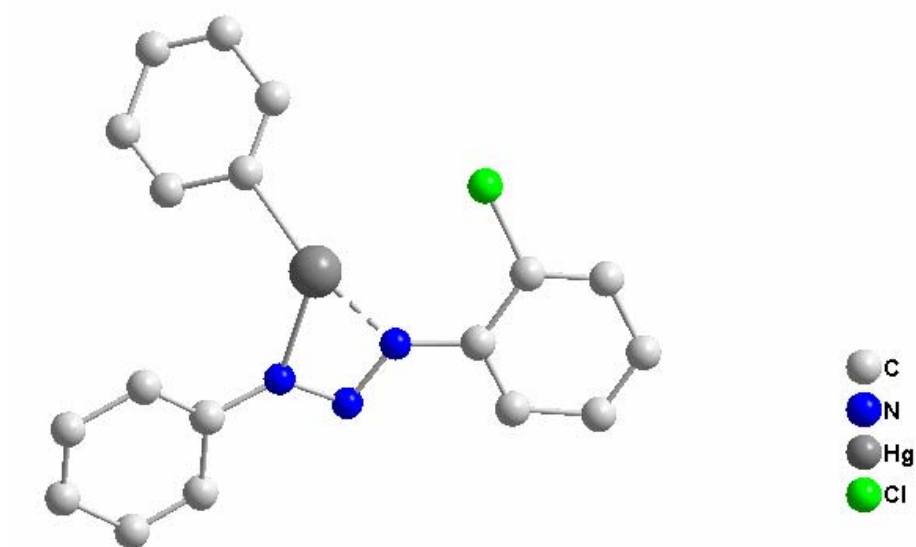
**Figura 22** - Representação das fórmulas estruturais dos pró-ligantes CADION A (a) e CADION 2B (b)<sup>36</sup>.

A **Figura 23**, demonstra a estrutura do complexo formado pelo íon mercúrio(II) e pelo reagente CADION A<sup>37</sup>.



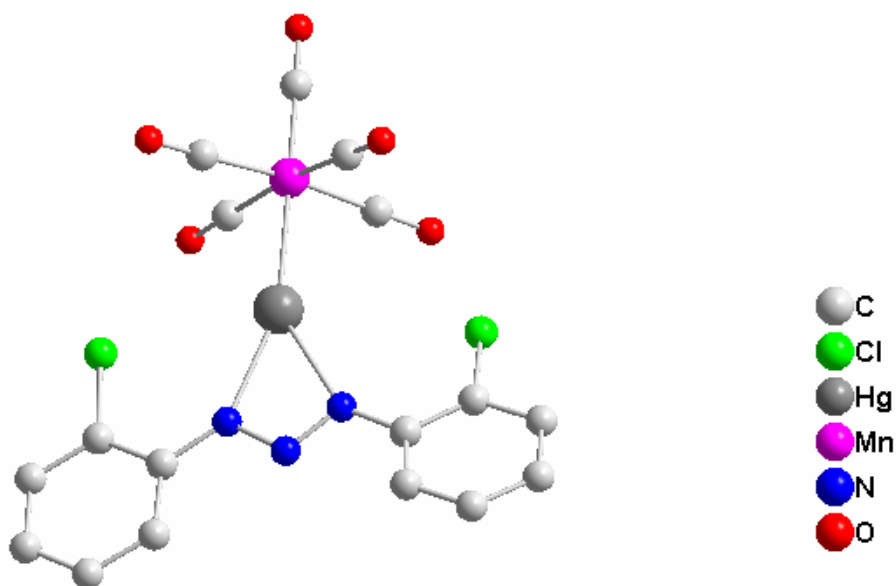
**Figura 23** – Representação da fórmula estrutural do complexo  $\text{Hg}(\text{CADION A})_2$ .

KUZ'MINA e colaboradores<sup>38</sup> no ano de 1979, descreveram a estrutura cristalina/molecular do complexo triazenido de mercúrio(II),  $[\text{HgC}_6\text{H}_5(2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]$ , representado na **Figura 24** onde o íon metálico aparece coordenado pela cadeia triazenídica ocorrendo a formação de um anel tetragonal planar.



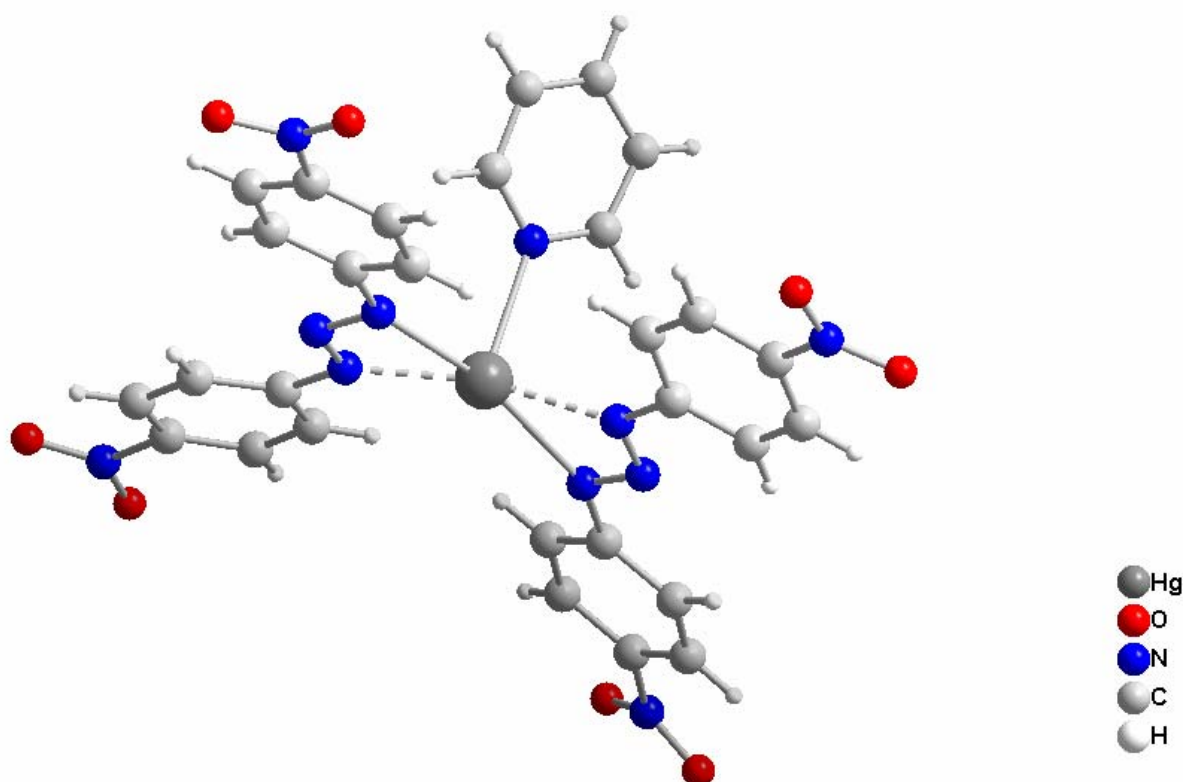
**Figura 24** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hgph}(2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]^{38}$ , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

Posteriormente, JAITNER e colaboradores<sup>39</sup>, determinaram a estrutura cristalina/molecular de um complexo heteronuclear de mercúrio e manganês, que apresenta como fórmula geral  $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-XC}_6\text{H}_4)_2]$  (X = F, Cl, Br ou I). **Figura 25** ilustra a estrutura molecular de  $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2]$ , a qual consiste de unidades monoméricas do complexo e apresenta a ligação quelato do ligante ao átomo de mercúrio(II).



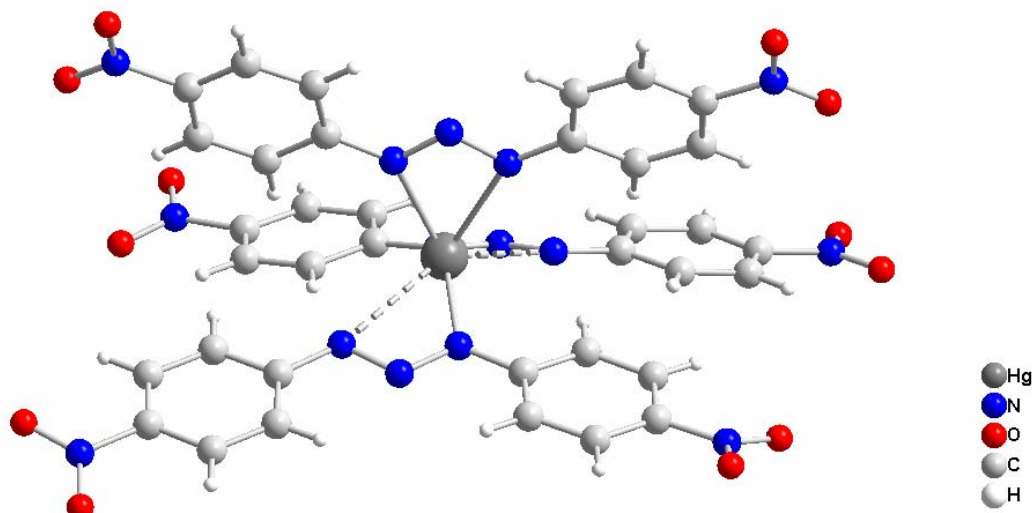
**Figura 25** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{NNN}(2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2]^{39}$ , sem os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

LEDESMA<sup>40</sup> obteve duas novas estruturas de mercúrio(II) utilizando o pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno. No complexo triazenido  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ , cuja estrutura pode ser observada na **Figura 26**. A terceira posição de coordenação do íon  $\text{Hg}(\text{II})$  é ocupada por uma molécula de piridina e uma outra molécula de piridina ainda participa como solvato de cristalização.



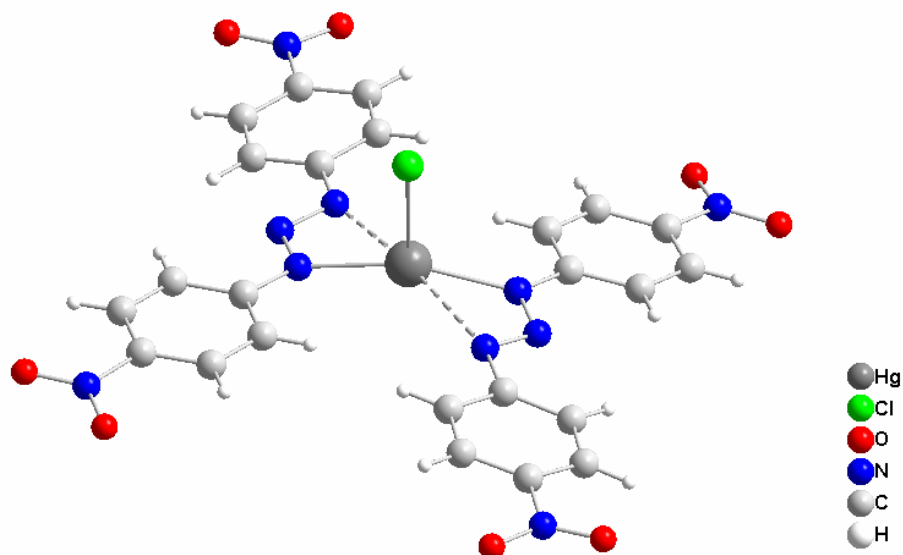
**Figura 26** - Representação estrutural molecular do complexo  $[(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , sem a molécula de piridina que participa como solvato de cristalização<sup>40</sup>.

Já o complexo triazenido  $\{\text{Hg}[(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\}$  (**Figura 27**), também obtido por LEDESMA<sup>40</sup>, corresponde a um ânion complexo contendo três ligantes desprotonados, onde um deles apresenta ligação do tipo quelato e os outros dois apresentam ligação tipo monodentada, sendo que a eletroneutralidade do complexo é satisfeita pela presença do contra-íon trietilamônio.



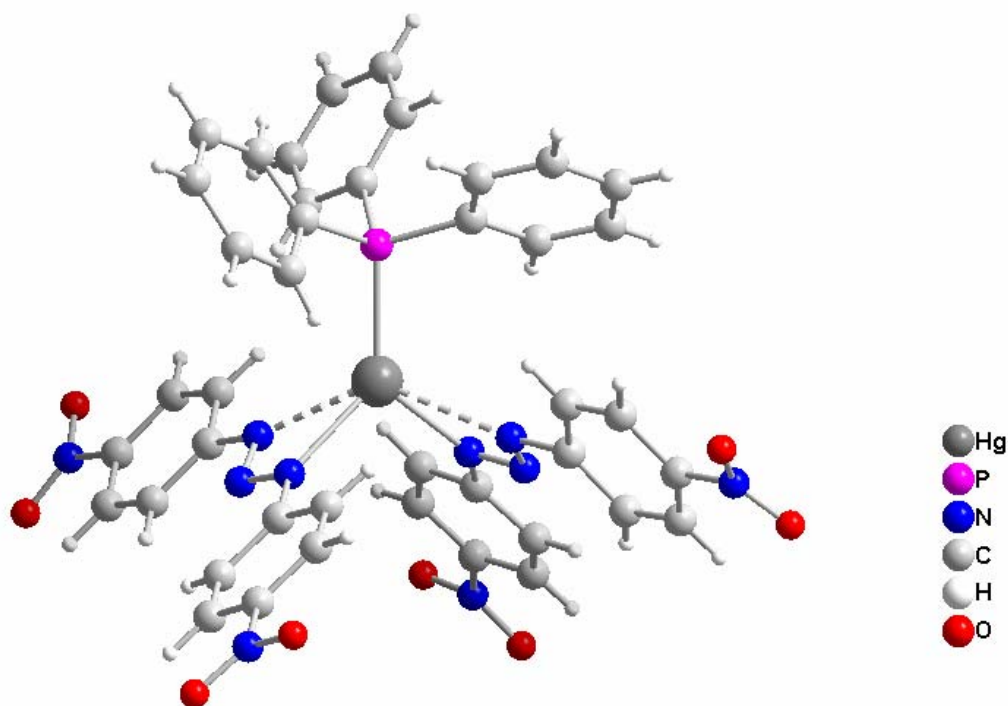
**Figura 27** - Representação estrutural molecular do ânion complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$  sem a presença do contra-íon  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+$  <sup>40</sup>.

Outras duas estruturas de complexos triazenidos utilizando o pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e o íon mercúrio(II) foram obtidas por OLIVEIRA<sup>41</sup>. A primeira consiste em um complexo semelhante ao sintetizado por LEDESMA<sup>40</sup>, porém com o ânion cloro, ocupando a terceira posição de coordenação do mercúrio (II). A eletroneutralidade do ânion complexo  $\{\text{Hg}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cl}][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\}$ , (**Figura 28**), é mantida pela presença do contra-íon trietilamônio.



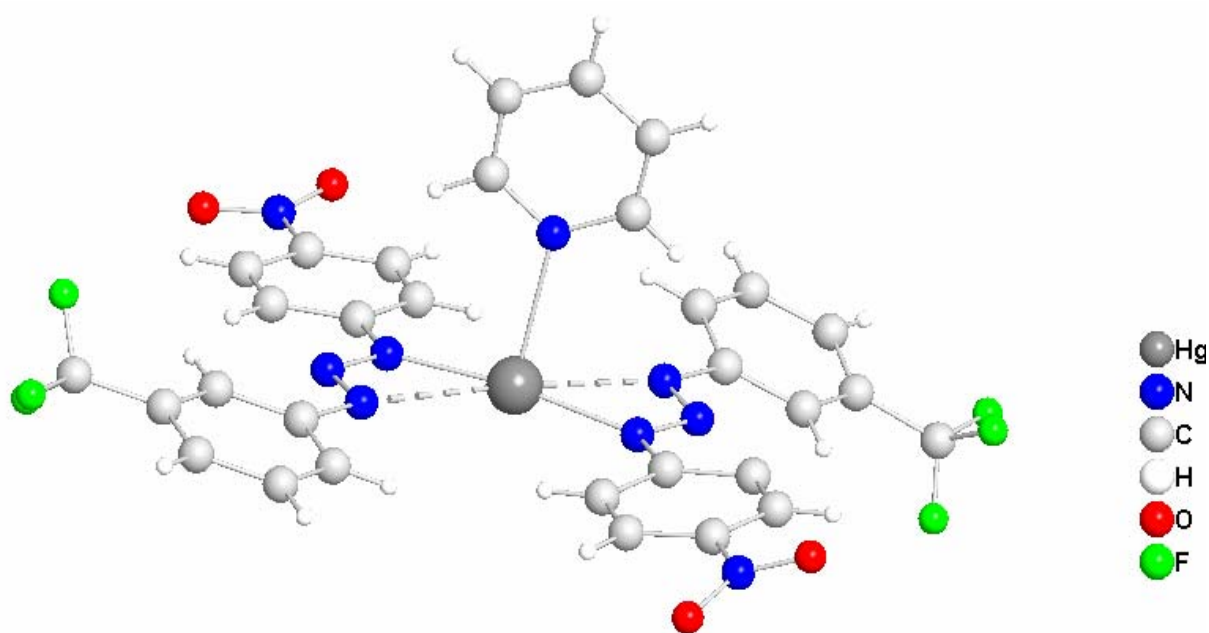
**Figura 28** - Representação estrutural molecular do ânion complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cl}]^-$ , sem a presença do contra-íon  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+$  <sup>41</sup>.

A segunda estrutura obtida por OLIVEIRA<sup>41</sup> consiste em um complexo triazenido que está representado na **Figura 29**, onde o íon mercúrio(II) é coordenado por duas moléculas desprotonadas do ligante e ainda por uma molécula de trifenilfosfina, que acaba provocando uma reorientação espacial dos ligantes, ocasionando um desvio da planaridade. O composto possui ainda uma molécula de piridina como solvato de cristalização.

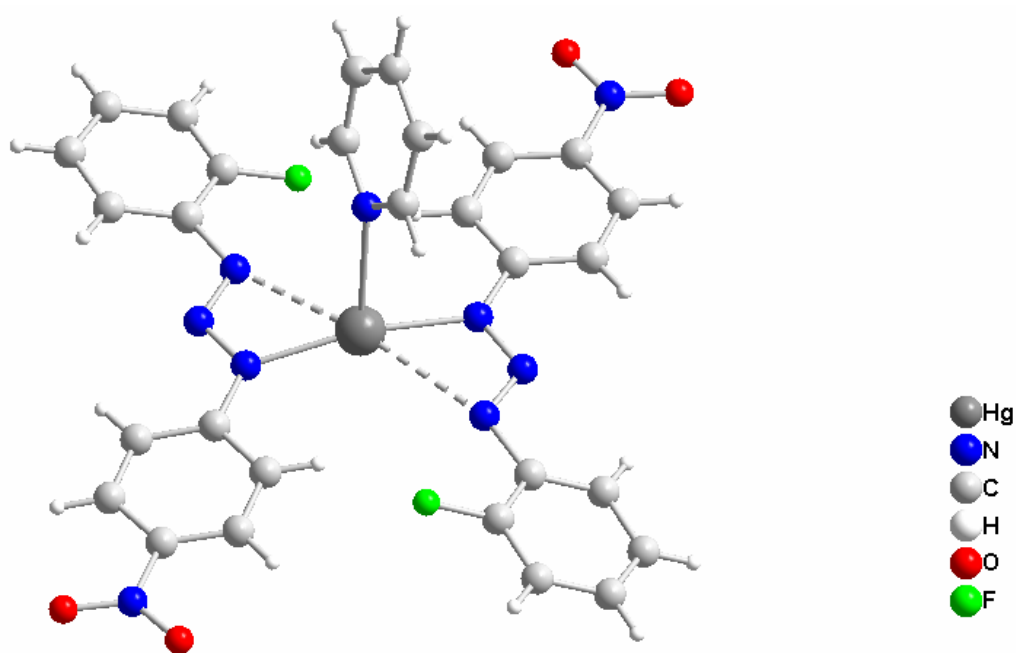


**Figura 29** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ , sem a molécula de piridina que participa como solvato de cristalização<sup>41</sup>.

Dois novos triazenidos complexos de mercúrio(II), foram sintetizados e caracterizados por NAUE<sup>7</sup>. É possível observar que tanto o complexo triazenido  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ , (**Figura 30**) como o  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$  (**Figura 31**), apresentam as suas estruturas moleculares constituídas de duas moléculas aniônicas dos ligantes triazenidos, tendo ainda a esfera de coordenação do íon mercúrio(II) completada, nos dois casos, pela presença de uma molécula de piridina.

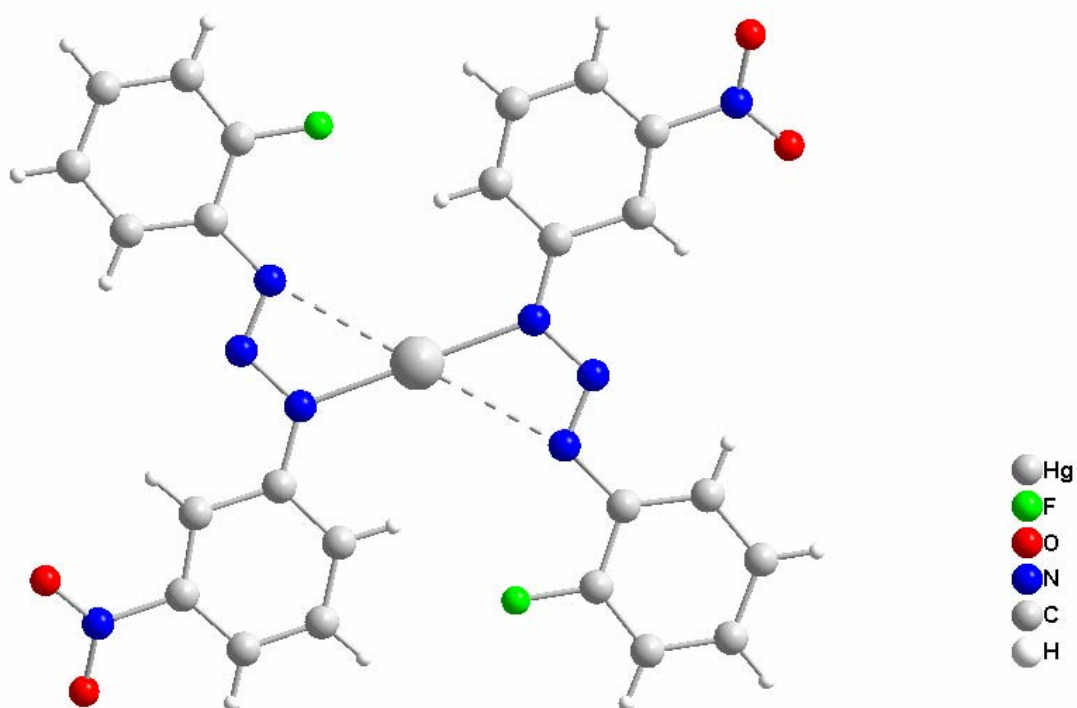


**Figura 30** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$ .



**Figura 31** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$ .

E por fim, ainda é de interesse para este trabalho a estrutura do triazenido complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ , (Figura 32), obtida recentemente por BONINI<sup>42</sup>.



**Figura 32** - Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ <sup>42</sup>.