

4. PARTE EXPERIMENTAL

A obtenção dos monocristais adequados dos complexos triazenidos de mercúrio (II) que constam neste trabalho, visando à determinação das suas estruturas através da difração de raios-X, só foi possível após inúmeras reações terem sido realizadas, em função da dificuldade existente em se conhecer as condições ideais para a possível cristalização. Além disso, os monocristais apresentaram uma certa instabilidade quando em contato com ar ou ainda por perda de algum integrante da esfera de coordenação, levando a decomposição dos mesmos.

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados através de métodos como pontos de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton. Sendo que, além destes métodos foi utilizado também, com a finalidade de elucidar as estruturas moleculares dos complexos triazenidos, o método de difração de raios-X em monocristais.

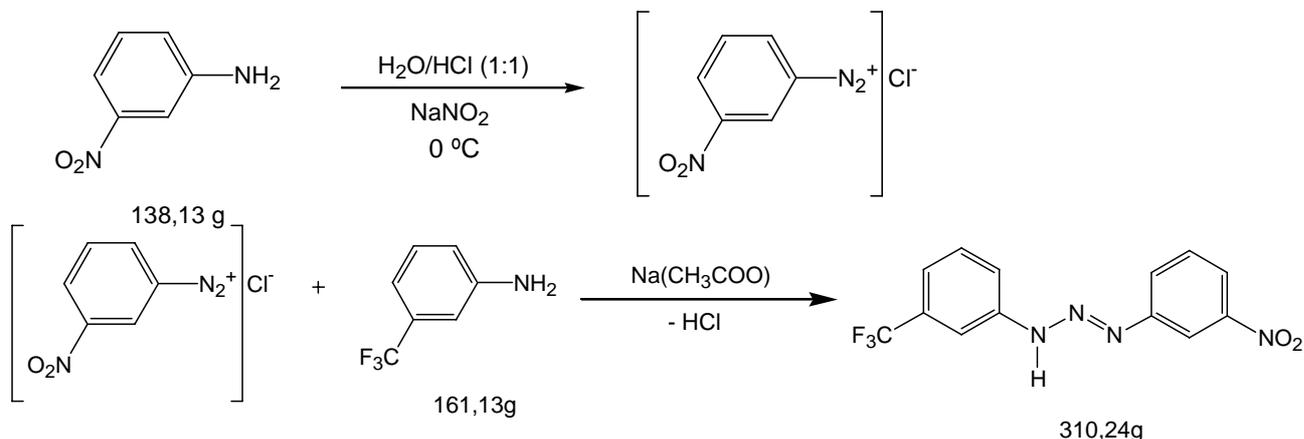
Dessa forma, os valores dos pontos de fusão foram determinados através de um aparelho do tipo MEL – TEMP II e os espectros de RMN H^1 obtidos tanto para o pró-ligante triazeno como para os complexos triazenidos, foram registrados em um espectrômetro de RMN Bruker DPX 400. As coletas de dados dos monocristais dos complexos foram realizadas utilizando-se um difratômetro Bruker Apex II – ccd. Todos pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Nicolet – Magna IR 760, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro(UFRJ).

4.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1. Síntese do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno

Reação



O composto 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno foi sintetizado a partir da diazotação da 3-nitroanilina com nitrito de sódio na proporção 1:1, com posterior reação de acoplamento com a 3-trifluorometilanilina, como descrito a seguir.

Prepara-se uma solução contendo 1,038g (7,46 mmol) de 3-nitroanilina, dissolvidos em água desionizada/ ácido clorídrico na proporção 1:1, sendo resfriada até 0°C. Adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,621g (9 mmol) de nitrito de sódio sob constante agitação. Em seguida, gota a gota, adicionam-se 1,37g (8,49 mmol) de 3-trifluorometilanilina. Após 40min da adição dos reagentes, ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução 20% de acetato de sódio. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lavando o precipitado repetidas vezes com água gelada. Por fim, seca-se o produto sólido de coloração amarelo claro obtendo-se um rendimento de 63%.

Caracterização : Ponto de fusão = 135 °C

Espectroscopia de infravermelho: pág. 45 - Principais bandas observadas nas regiões de 1171 cm⁻¹ (forte), 1414 cm⁻¹ (muito forte), 3288 cm⁻¹ (forte), 1517 cm⁻¹ (muito forte) e 1333 cm⁻¹ (muito forte).

Ressonância Magnética Nuclear H^1 : pág. 54 - um singlete na região de 11,951 ppm e multipletes na região de 7,55 – 8,31 ppm.

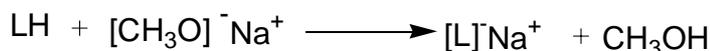
4.2.2. Síntese do triazenido complexo $[Hg(CF_3C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$, (1)

Reação

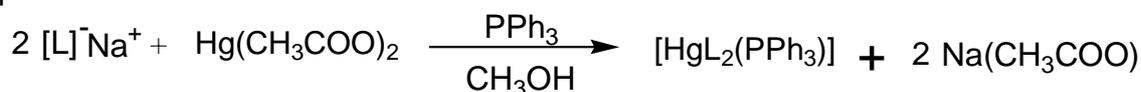
1ª Etapa:



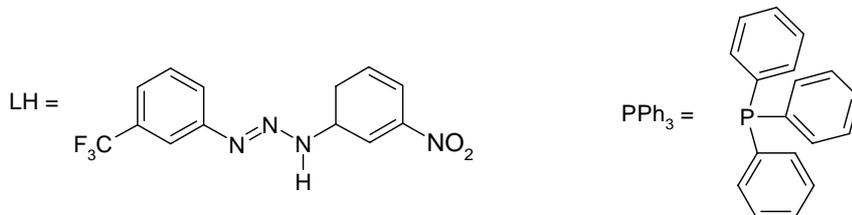
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (1), realizou-se a reação do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno previamente desprotonado com acetato de mercúrio e trifenilfosfina na proporção 2:1:1, em metanol, conforme o procedimento que segue.

Dissolve-se 0,050g (0,161 mmol) do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno em 20mL de metanol, sendo este desprotonado pelo metóxido de sódio formado no meio de reação. Posteriormente dissolve-se 0,026g (0,081 mmol) de $Hg(CH_3COO)_2$ em 15mL de metanol e 0,021g (0,081 mmol) de PPh_3 em 10 mL de metanol. Adiciona-se estas soluções à do pró-ligante, observando mudança da cor do meio de reação de castanho claro para laranja, caracterizando a complexação. O tempo de reação é de aproximadamente 6 horas. Cristais amarelos apropriados para a difração de raios-X são obtidos após 21 dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Caracterização: Ponto de fusão = 202 °C

Espectroscopia de infravermelho: pág. 48 - Principais bandas observadas nas regiões de 1349 cm^{-1} (forte), 1527 cm^{-1} (muito forte) e 1328 cm^{-1} (muito forte). Pág. 36 - Espectro infravermelho distante em 405 cm^{-1} .

Ressonância Magnética Nuclear ^1H : pág. 54 - multipletes na região entre 7,55 – 8,44 ppm.

Difração de raios-X em monocristais: pág. 55

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)

Reação

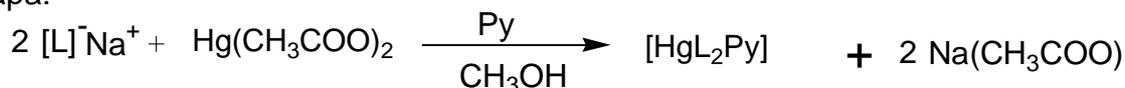
1ª Etapa:



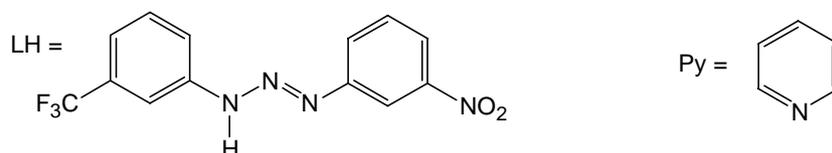
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (2), realizou-se a reação do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno previamente desprotonado com acetato de mercúrio e piridina na proporção 2:1, em metanol, conforme o procedimento que segue.

Dissolve-se 0,05g (0,161 mmol) do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno em 20mL de metanol, sendo este desprotonado pelo metóxido de sódio formado no meio de reação. Posteriormente dissolve-se 0,026g (0,081 mmol) de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em 15mL de metanol, adiciona-se esta solução à do ligante, adicionando-se ainda 3 mL de piridina, observando assim mudança da cor do meio de reação de vermelho-laranjado para laranja, caracterizando a complexação. O

tempo de reação é de aproximadamente 6 horas. Cristais amarelos apropriados para a difração de raios-X são obtidos após 18 dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Caracterização: **Ponto de fusão** = 223 °C

Espectroscopia de infravermelho: pág. 49 - Principais bandas observadas nas regiões de 1342 cm^{-1} (forte), 1527 cm^{-1} (muito forte), em 1321 cm^{-1} (muito forte). Pág. 37 - Espectro infravermelho distante - em 397 cm^{-1} e em 281 cm^{-1} .

Ressonância Magnética Nuclear H^1 : pág. 54 - multipletes na região entre 7,30 – 8,16 ppm.

Difração de raios-X em monocristais: pág. 69

4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões visível e microondas. A região de maior interesse para o estudo de compostos triazenos está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , sendo de grande importância também para este trabalho a região do infravermelho distante que corresponde a valores inferiores a 400 cm^{-1} , caracterizando as ligações como Hg–N_{piridina} e Hg–P nos complexos obtidos neste trabalho.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos, oferecem importantes informações relacionadas às bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada, permitindo a caracterização destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes. Dessa forma, as principais frequências de absorção responsáveis pelas bandas que os compostos sintetizados neste trabalho apresentam são consequência de estiramentos simétricos e assimétricos, além de deformações apresentadas pelos grupos (N=N), (N-N), (NO₂), (C=C), (CF₃), (N-H).

Especial atenção deve ser dispensada para as frequências de absorção das ligações N=N, N-N e N-H características de compostos triazenos. Estas absorções fornecem informações importantes sobre a formação das moléculas pró-ligantes e dos complexos, visto que inúmeros trabalhos descritos na literatura mostram que com a desprotonação acaba causando uma mudança das bandas de absorção destas moléculas. Ocorrendo neste sentido o desaparecimento das bandas referentes às ligações N=N, N-N e N-H seguido do surgimento de uma banda intermediária que se refere a deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica.

4.3.1. Espectro de Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno

O espectro de absorção de infravermelho, representado na **Figura 33**, para o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno na região de 4000 a 400 cm^{-1} foi feita em pastilha de KBr.

Bandas intensas consideradas características dos grupos funcionais que determinam a estrutura deste pró-ligante são observadas, e podem ser comparadas com as descritas na literatura^{43,44,45} para estes mesmos grupos.

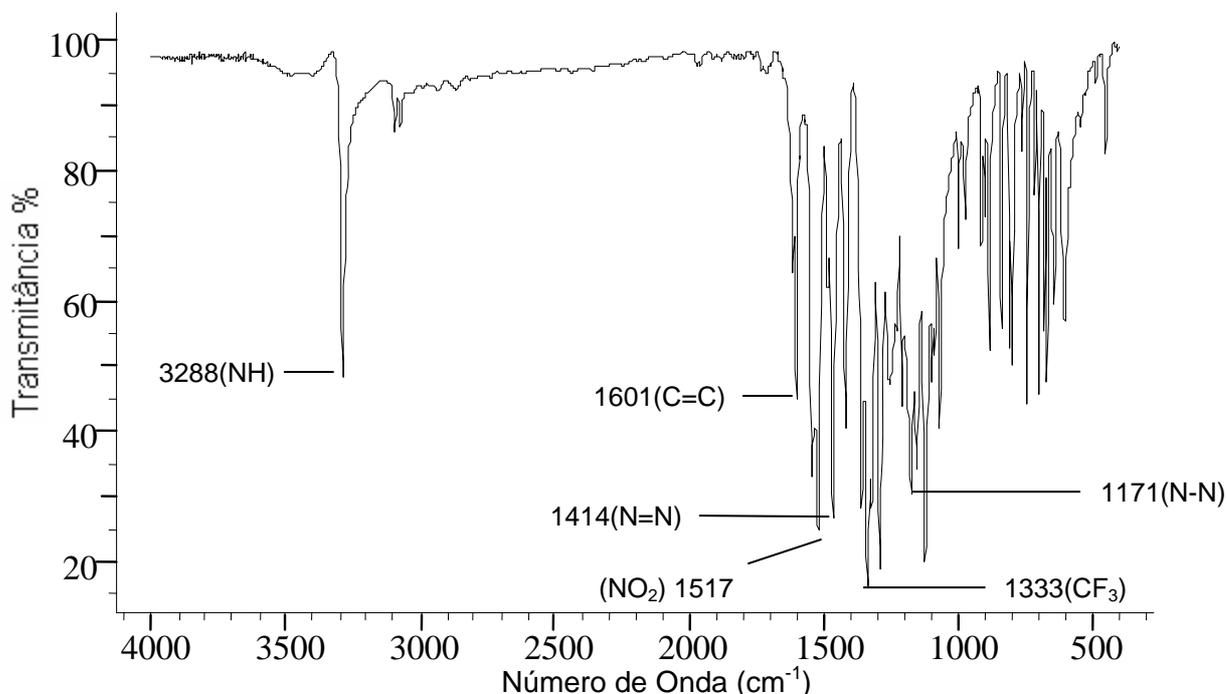


Figura 33 - Espectro de infravermelho do 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno.

Na **Tabela 1** observa-se um comparativo entre as bandas descritas na literatura e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno.

Tabela 1: Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura^{43,44,45} e as obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno.

Atribuição	Literatura ^{43,44,45}		Pró-ligante	
	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade relativa
ν (N-H)	3290	F	3288	F
ν (N-N))	1202	F	1171	F
ν (N=N)	1416	MF	1414	MF
ν (C=C)	1600	F	1601	F
$\nu_{as}(-NO_2)$	1525	MF	1517	MF
$\nu_s(-NO_2)$	1300	MF	1289	MF
$\nu(-CF_3)$	1330	MF	1333	MF

Onde: MF= muito forte, F=forte

As bandas normalmente utilizadas na caracterização dos triazenos pela espectroscopia de infravermelho são as que correspondem aos estiramentos N=N e N-N da cadeia nitrogenada, sendo possível observar que a dupla ligação absorve a uma frequência ligeiramente maior por possuir uma maior ordem de ligação. Para o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, essas bandas ocorrem em 1414 cm⁻¹ ν (N=N) e 1171 cm⁻¹ ν (N-N).

Os estiramentos e deformações angulares da ligação N-H também são de fundamental importância, pois através dos quais é possível certificar-se se houve ou não desprotonação do ligante na coordenação ao centro metálico. O pró-ligante em questão apresenta o estiramento ν N-H a 3288 cm⁻¹.

É importante salientar a ocorrência de efeitos -I e -M sobre os anéis aromáticos, exercidos pelos grupamentos (-NO₂) e (-CF₃) o que acaba promovendo uma remoção parcial da densidade eletrônica da cadeia triazenídica e um aumento da acidez do hidrogênio imínico. Assim, os estiramentos ν N=N e ν N-N sofrem diminuição na frequência de absorção no espectro, isto é claro, quando comparados

a diaril trizenos não substituídos como o 1,3-bisfeniltriazeno, que apresenta, por exemplo, banda de estiramento $\nu_{\text{N-N}}$ em 1202 cm^{-1} .

O pró-ligante em questão apresenta ainda duas bandas intensas em 1517 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} correspondendo aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ e $\nu(-\text{CF}_3)$ respectivamente

4.3.2. Espectros de infravermelho dos complexos de Mercúrio(II)

Neste trabalho são discutidas duas estruturas de complexos de mercúrio(II), com o mesmo ligante triazenido, onde nos dois casos este atua desprotonado coordenando-se na forma monodentada.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos formados, obtidos a partir de uma solução sólida em Csl utilizando-se 2,0 a 3,0 mg de amostra por 100,0 mg de Csl, devem apresentar adicionalmente uma banda de forte intensidade, com frequência intermediária aos estiramentos da cadeia nitrogenada, suprimindo as bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{N=N})$, $\nu(\text{N-N})$ e $\nu(\text{N-H})$, como já foi dito anteriormente, o que ocorre devido aos ligantes na forma aniônica apresentarem a densidade eletrônica deslocalizada ao longo da cadeia triazenídica.

A análise espectroscópica do complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)mercúrio(II), (**1**), evidencia a formação deste pelo surgimento da banda na região de 1349 cm^{-1} intermediárias as bandas referentes a cadeia nitrogenada.

A **Figura 34** e a **Tabela 2** mostram uma comparação entre o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e o complexo (**1**), quanto aos espectros na região do infravermelho e algumas bandas de absorções de maior significado.

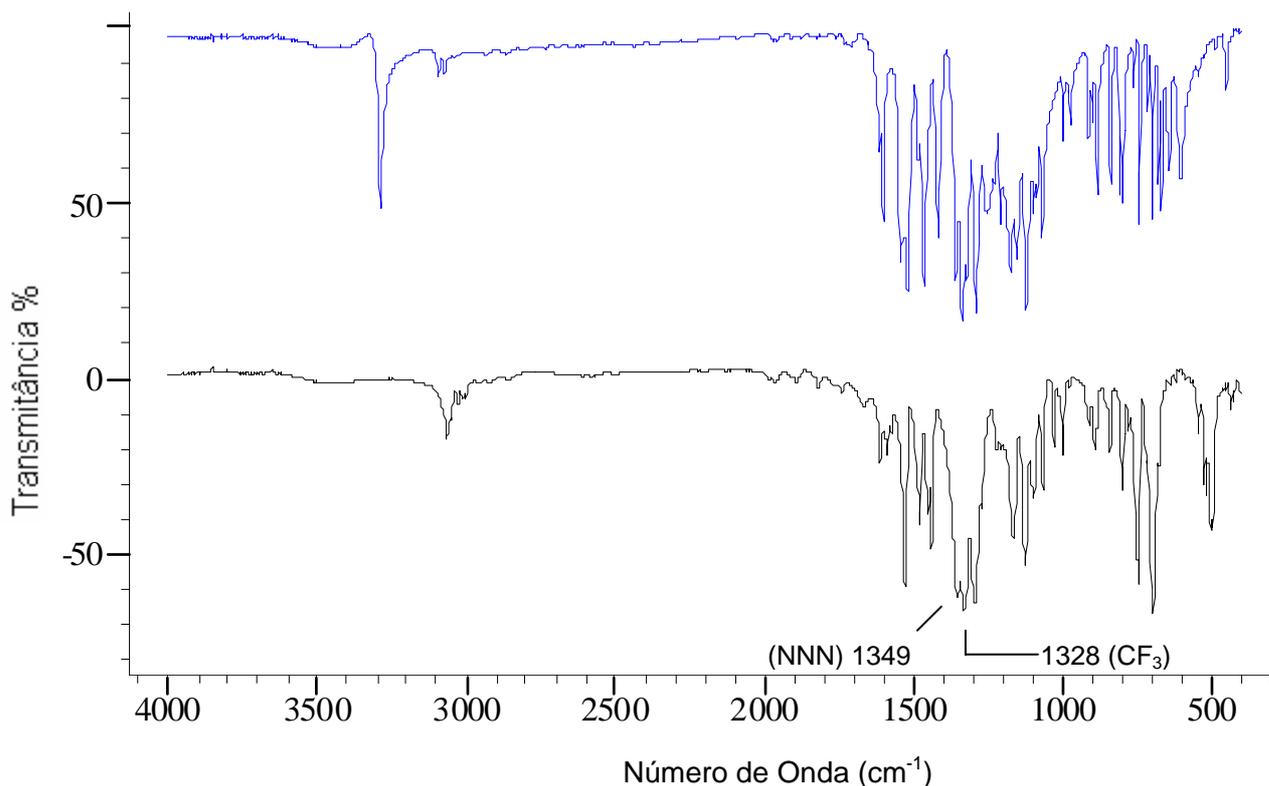


Figura 34 – Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (em azul) e do complexo (1).

Tabela 2: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e do complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)mercúrio(II), (1).

Pró-ligante			Complexo (1)		
Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade Relativa	Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3288	F	ν (N-H)	-	-
ν (N-N))	1171	F	ν (NNN)	1349	F
ν (N=N)	1414	MF	ν (N=N)	-	-
$\nu_{as}(-NO_2)$	1517	MF	$\nu_{as}(-NO_2)$	1527	MF
$\nu_s(-NO_2)$	1289	MF	$\nu_s(-NO_2)$	1292	MF
ν (CF ₃)	1333	MF	ν (CF ₃)	1328	MF

Onde: MF= muito forte, F=forte.

No espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](piridina)mercúrio(II) (**2**) é possível perceber nitidamente o surgimento da banda na região de 1342cm^{-1} intermediária aos estiramentos característicos atribuídos a cadeia triazenídica no ligante livre.

Esta constatação pode ser feita observando-se a **Figura 35** onde é feita a comparação entre os espectros do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e do complexo (**2**).

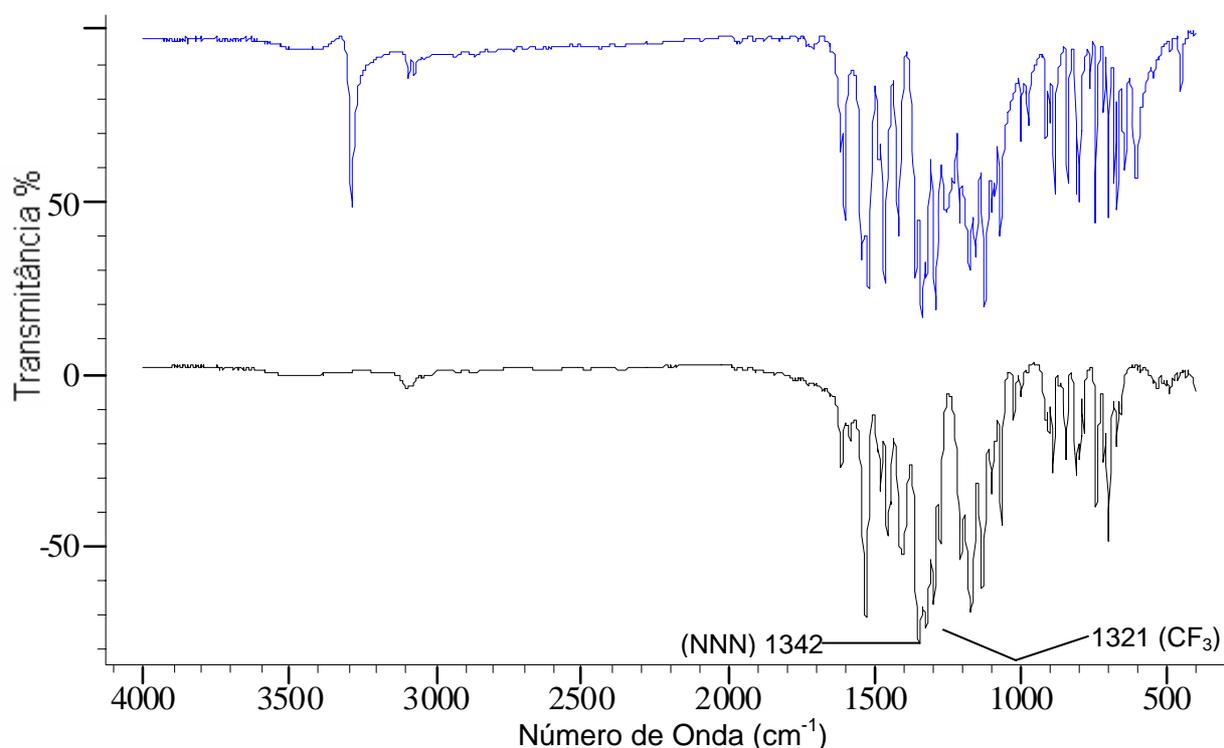


Figura 35 - Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (em azul) e do complexo (**2**).

A **Tabela 3** apresenta dados comparativos das principais bandas do referido pró-ligante e do complexo (**2**).

Tabela 3: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e do complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](piridina)mercúrio(II) (**2**).

Pró-ligante			Complexo (2)		
Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade Relativa	Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3288	F	ν (N-H)	-	-
ν (N-N))	1171	F	ν (NNN)	1342	MF
ν (N=N)	1414	MF	ν (N=N)	-	-
ν_{as} (-NO ₂)	1517	MF	ν_{as} (-NO ₂)	1527	MF
ν_s (-NO ₂)	1289	MF	ν_s (-NO ₂)	1295	MF
ν (CF ₃)	1333	MF	ν (CF ₃)	1321	MF

Onde: MF= muito forte, F=forte.

As bandas de estiramento correspondentes a ligação Hg–N_{triazenido} presente nos complexos triazenidos de mercúrio(II), segundo a literatura⁴⁰ estão situadas na faixa de 500-300 cm⁻¹. Estas bandas podem ser determinadas ao se fazer à análise dos espectros na região do infravermelho distante (*far*), onde ainda é possível caracterizar as bandas de absorção referentes as ligações Hg–P e Hg–N_{piridina} presentes nos complexos (**1**) e (**2**), respectivamente.

A **Figura 36** apresenta o espectro na região do infravermelho distante para o complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)mercúrio(II) (**1**), onde é possível observar a ocorrência da banda de absorção que corresponde a ligação Hg–N_{triazenido} na região de 405 cm⁻¹. Porém, é de difícil visualização a banda referente a ligação Hg–P que de acordo com a literatura^{46,47} deveria aparecer na região de 120 –140 cm⁻¹. No entanto as bandas referentes a ligação P–C_{fenila} são observadas na região de 490-510 cm⁻¹, correspondendo com as indicadas pela literatura^{46,47} (500-600cm⁻¹).

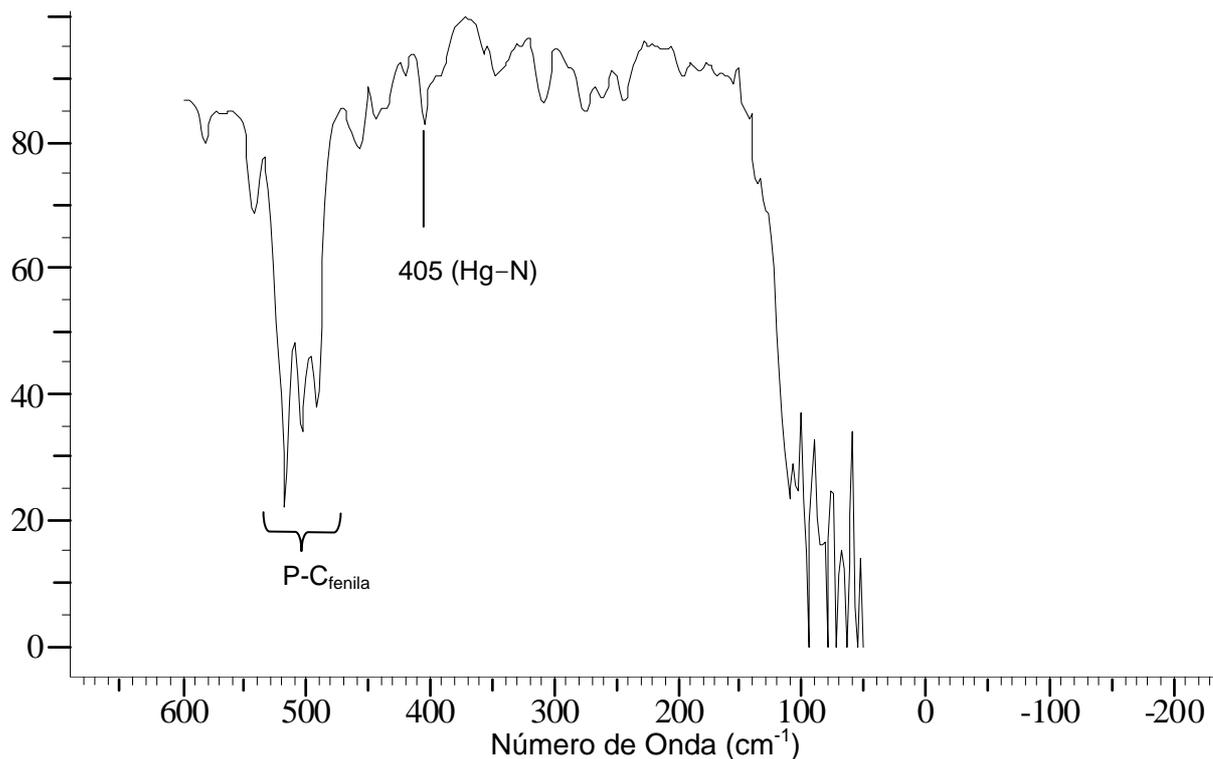


Figura 36 – Espectro na região do infravermelho distante para o complexo (1).

Para o complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3] (piridina)mercúrio(II) (2) o espectro na região do infravermelho distante é apresentado na **Figura 37**, onde é possível determinar a banda de absorção correspondente a ligação Hg-N_{triazenido} na região de 397 cm⁻¹ e a banda de absorção, bastante fraca, referente aos estiramentos ν Hg-N_{piridina} na região de 281 cm⁻¹, aproximando-se do previsto pela literatura⁴⁴ que fica entre 260-297 cm⁻¹, para compostos Pt-N_{piridina}, considerando que a Pt é o elemento mais próximo do Hg na tabela periódica.

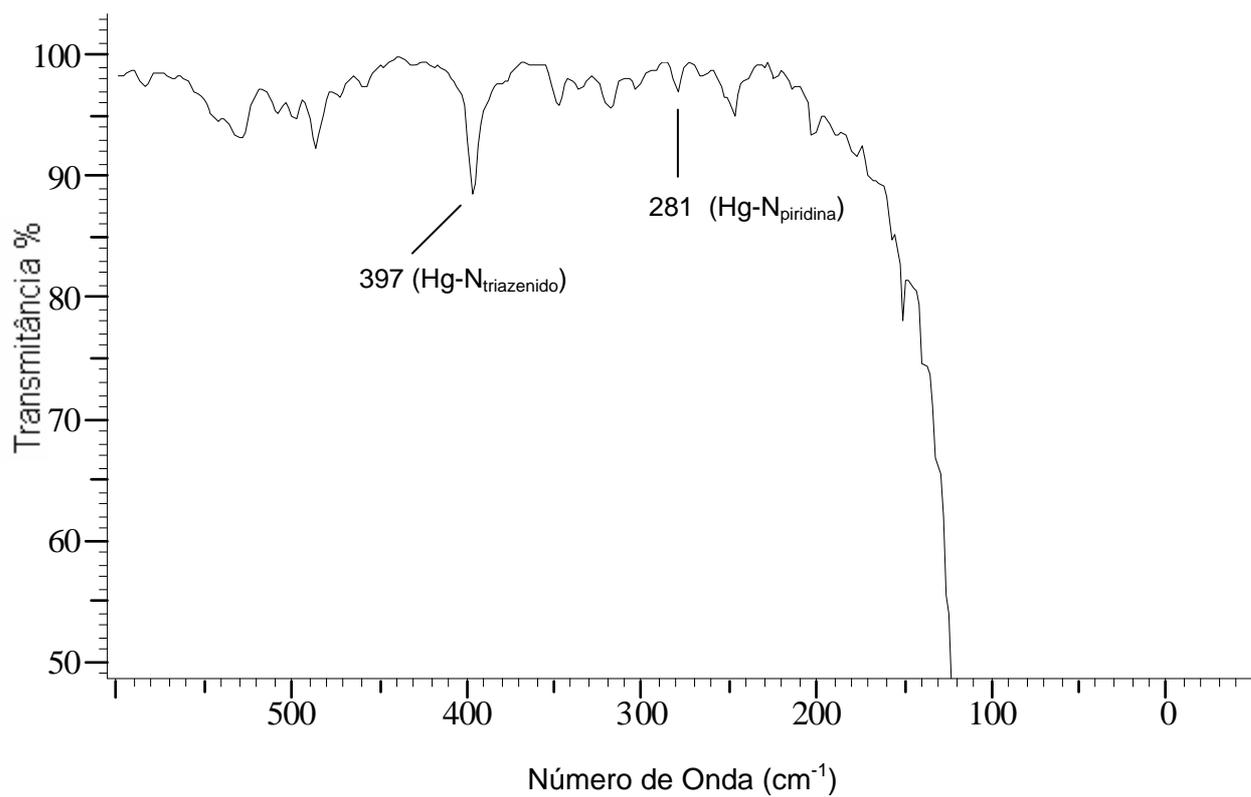


Figura 37 – Espectro na região do infravermelho distante para o complexo (2).

4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN – H¹)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho ou de ultravioleta⁴³. Esta absorção apresenta-se em função de determinados núcleos da molécula. Assim, os espectros de RMN nada mais são, do que um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.

Para a caracterização dos compostos envolvidos neste trabalho utilizou-se a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹), onde tanto a amostra do pró-ligante como as amostras dos dois complexos de mercúrio(II) foram solubilizadas em uma solução aproximadamente 0,1mol/L de acetona deuterada (acetona-d₆), utilizando-se tubos de 5mm.

Nos três espectros de RMN-H¹ (**Figura 38**), é possível verificar a presença de multipletes na região próxima a 8 ppm, indicando a presença dos hidrogênios ligados ao anel aromático conforme é descrito na literatura⁴³, porém o singlete típico do próton ligado ao nitrogênio da cadeia triazenídica na região entre 10 a 12 ppm só é observado no espectro do pró-ligante, confirmando assim a formação dos complexos triazenidos de mercúrio(II).

Na **Tabela 4** pode-se observar os principais deslocamentos (ppm) observados no espectro de RMN-H¹ para o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, bem como as atribuições dos grupos que estabelecem estes deslocamentos.

Tabela 4: Dados de RMN-H¹ do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno

Grupos	Deslocamentos
C _{Ar} -H	7,55 – 8,31
N-H	11,951

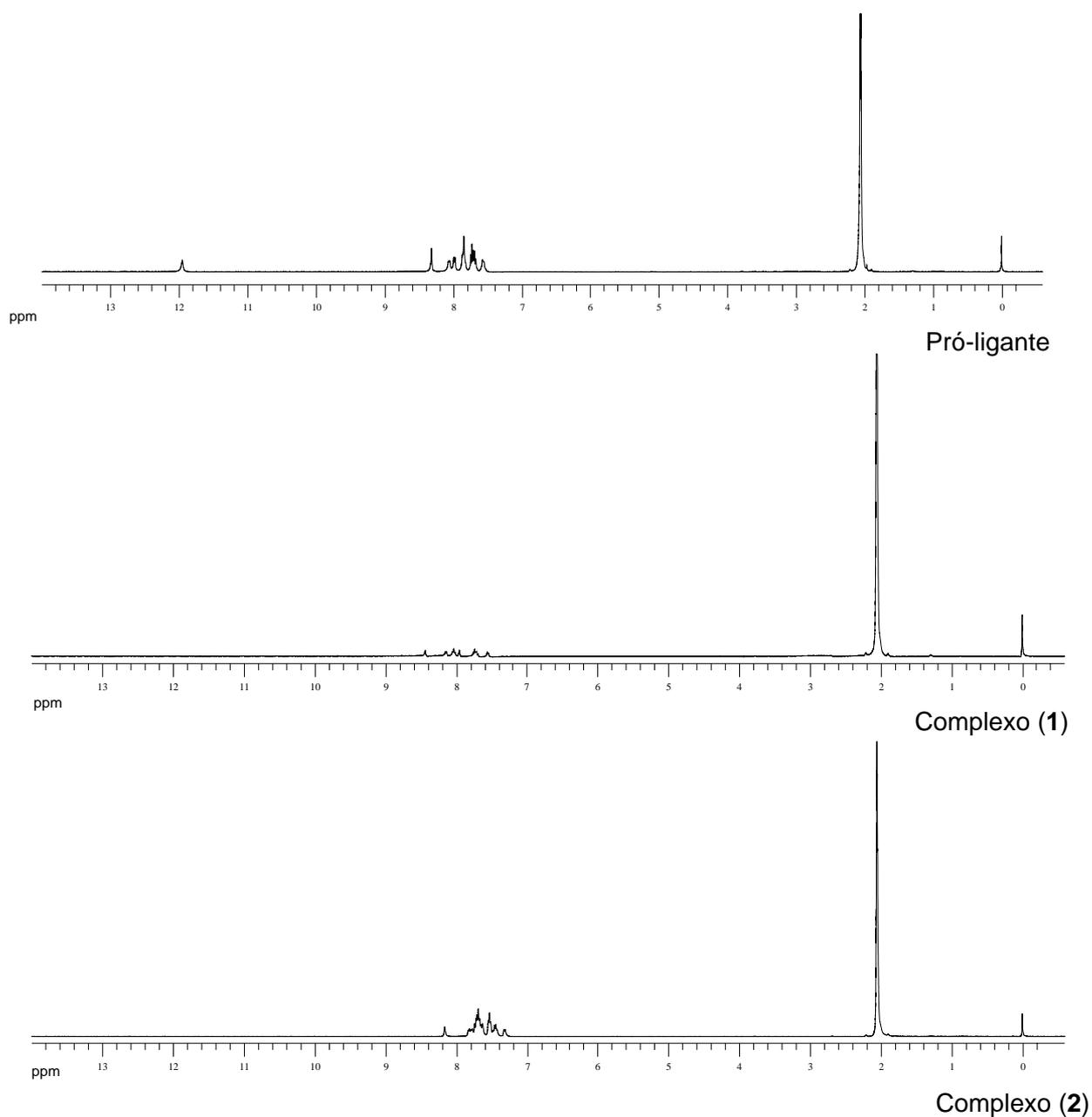


Figura 38 – Espectros de RMN H^1 para o pró-ligante triazeno, o complexo $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$ (1) e o complexo $[\text{Hg}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ (2), feitos em acetona deuterada.

Para os complexos (1) e (2) a presença de multipletes provenientes da existência dos hidrogênios ligados ao anel fenila, está nas regiões entre 7,55 – 8,44 ppm e 7,30– 8,16 ppm respectivamente.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do *trans-Bis*[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)-mercúrio(II), [Hg(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₁₈H₁₅P)] (1)

Obteve-se o complexo (1) na forma de cristais amarelo-vítreos com forma de blocos, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,08 x 0,155 x 0,504 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro Bruker ApexII-ccd⁴⁸.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos a partir de um conjunto de doze imagens contendo reflexões correspondentes a planos de redes com orientações aleatórias, tendo sido refinadas a partir da indexação de 170 reflexões pelo método dos mínimos quadrados (Bruker Smart)⁴⁸. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ / ω .

O total de 52385 intensidades de difração correspondentes a 739 imagens coletadas foi submetido à redução (correções de polarização e de Lorentz) com o programa *Bruker SAINT*⁴⁸ resultando 12540 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,0216$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

A **Tabela 5** a seguir concentra os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).

Tabela 5: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parêntesis.

Nome	<i>trans</i> -Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)-triazenido-κN ³](trifenilfosfina)-mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₄₄ H ₃₁ F ₆ HgN ₈ O ₄ P
Peso molecular	1081,33
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$ (n.º. 2)
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,8334(3)$ Å; $\alpha = 75,9550(10)^\circ$ $b = 13,7747(3)$ Å; $\beta = 70,8900(10)^\circ$ $c = 15,3909(4)$ Å; $\gamma = 65,9750(10)^\circ$
Volume	2147,66(9) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,672 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	3,700 mm ⁻¹
F(000)	1064
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,41° a 30,24°
Região de índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexões coletadas	52835
Reflexões independentes	12540 [<i>R</i> _{int.} = 0,0216]
Reflexões observadas	12540
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Transmissão, máxima, média e mínima	0,699978
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	SHELXS86 (Sheldrick, 1990) ⁴⁹
Refinamento da estrutura	SHELXL97 (Sheldrick, 1998) ⁵⁰
Tabelas	SHELXL97 (Sheldrick, 1997) ⁵⁰
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Solução primária	Métodos Diretos ⁴⁹
Dados / restrições / parâmetros	12540 / 0 / 578
Índices finais de discordância [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0525, <i>wR</i> ₂ = 0,1342

Continuação da Tabela 1

S, Índice de confiança incluindo F^2	1,176
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R_1 / wR_2 0,0748 / 0,1604
Coefficiente de extinção	0,070(2)
Densidade eletrônica residual (max. e min.)	1,803 e -2,488 e.Å ³

5.1.1 - Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1)

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados, com o difratômetro de raios-X para monocristal com detector de área, correspondentes a uma rede cristalina recíproca triclinica foram reduzidos resultando em 52835 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente dependentes, resultando 12540 então definidas como reflexões simetricamente independentes e incluídas nos processos de refinamento dos dados estruturais.

O total de reflexões indexadas foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁵¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial se confirmou como $P \bar{1}$ (n°. 2 - *International Tables for Crystallography*⁵²), pois não foi observada regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices hkl . A inexistência de alguma sistemática na condição de reflexão para a classe integral corresponde a uma rede primitiva, portanto do tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial $P \bar{1}$ é centrossimétrico em função da simetria de Laue $\bar{1}$, apresentando a operação de inversão como único elemento de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar. Os centros de inversão localizam-se nos

vértices, centros de arestas, centros de faces e no centro geométrico da cela elementar.

Solução da estrutura molecular

Aplicando-se a fórmula geral e empírica:

$$N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$$

prevê-se o número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Considerando-se a premissa inicial de que todos os átomos da molécula situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P \bar{1}$ e, o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 2147,66 \text{ \AA}^3/2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 59,65 \sim 57 \text{ átomos.}$$

Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a $C_{44}F_6HgN_8O_4P$. Esta molécula (excluindo os átomos de hidrogênio), considerando-se o íon Hg(II) na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P \bar{1}$ ou seja, admitindo-se uma molécula de complexo completa, reúne dois íons triazenidos, $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e uma molécula de trifenilfosfina coordenados a um íon Hg(II). Esta proposta corresponde a uma fórmula empírica $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$. Ambos ligantes triazenidos são simetricamente independentes em relação ao íon Hg(II), resultando uma molécula acêntrica no grupo espacial $P \bar{1}$. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (1).

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁴⁹, incluindo 12540 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 52835 reflexões coletadas e o grupo espacial $P\bar{1}$.

A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias do íon de Hg(II) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo escolhido como solução apresentou as seguintes coordenadas fracionárias para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0,0678$$

$$y = 0,7360$$

$$z = 0,2726$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Hg(II) e um fator de ocupação 1 no grupo espacial $P\bar{1}$. Para a solução preliminar admitida correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos na sua primeira esfera de coordenação:

$$\text{Hg-N}_{\text{triazenido}} = 2,379 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Hg-N}_{\text{triazenido}} = 2,528 \text{ \AA} \text{ (ligação polarizada Hg...N)}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,0678$ $y = 0,7360$ $z = 0,2726$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁵⁰, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,2327 \text{ para } 9889 \text{ reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

e

$$R = 0,3476 \text{ para o total de } 12540 \text{ reflexões simetricamente independentes}$$

observando-se para o íon Hg(II) os seguintes dados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Hg	0,075153	0,235243	0,271994	11,00000	0,04708

onde:

x, y, z – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado demonstra que 68,42% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Hg(II) nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar, espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica superior a 40%. Portanto o valor de 68,42% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas para o íon Hg(II) confirmando-se a solução da estrutura molecular.

A partir da etapa da solução primária da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula do complexo, incluindo 258 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado $R = 17,83\%$ (9889 reflexões observadas com intensidade [$I > 2\sigma(I)$]) e $R = 20,65\%$ (total de 12540 reflexões simetricamente independentes), respectivamente.

Após o refinamento isotrópico final dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. Esta localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram então refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do

parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação fixa $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

Após a inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular do complexo, reunindo 258 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado $R = 17,73\%$ (9889 reflexões observadas com intensidade [$I > 2\sigma(I)$]) e $R = 20,54\%$ (total de 12540 reflexões simetricamente independentes), respectivamente.

O refinamento final da estrutura molecular do complexo, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método Bruker SADABS⁴⁸ (correção devido ao significativo coeficiente de absorção linear de $3,700 \text{ mm}^{-1}$ observado), inclusão do fator de extinção, reunindo 179 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado $R = 5,25\%$ (9889 reflexões observadas com intensidade [$I > 2\sigma(I)$]) e $R = 7,48\%$ (total de 12540 reflexões simetricamente independentes), respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1044P)^2 + 0,0000P]$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.) foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos correspondem aos assumidos no programa *SHELXL97*⁵⁰.

Outros detalhes sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo encontram-se na **Tabela 5**(pág. 55).

A estrutura molecular de **(1)** caracteriza-se por um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação três. Dois ânions descendentes da molécula 1-(trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, atuam basicamente como ligantes monodentados. Adicionalmente, um ligante monodentado trifenilfosfina impõe uma geometria de coordenação trigonal-distorcida ao centro metálico (**Figura 39**).

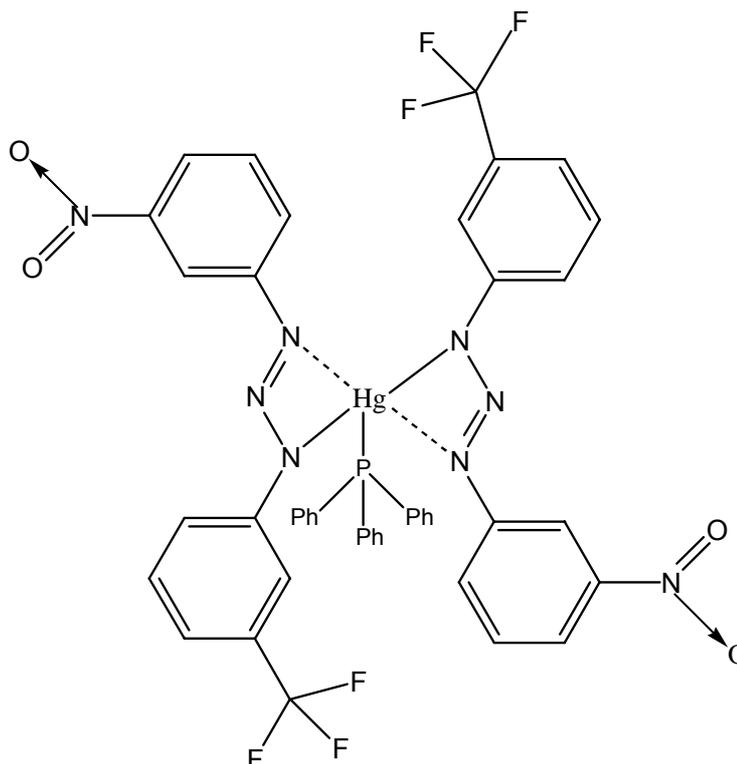


Figura 39 - Representação esquemática da estrutura da molécula acêntrica do complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido κN^3](trifenilfosfina) mercúrio(II), $[Hg(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)]$. As linhas tracejadas representam ligações polarizadas N...Hg.

A estrutura cristalina de **(1)** inclui duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II) tricoordenado na cela elementar (**Figura 40**). O íon Hg(II) situa-se em uma posição cristalográfica geral no grupo espacial $P \bar{1}$, com as coordenadas 0,0754(1) 0,2351(1) 0,2720(1). A molécula do complexo com a simetria cristalográfica local 1 (acêntrica), reúne dois íons ligantes assimétricos e monodentados $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ simetricamente independentes entre si.

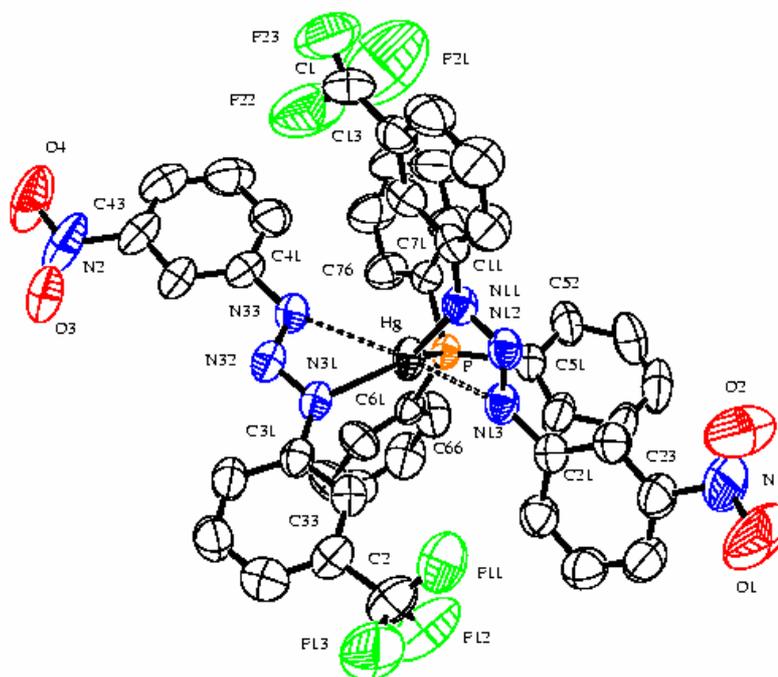


Figura 40 – Projeção⁵³ da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$). Átomos de H excluídos para maior clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

A **Figura 41** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$) sem utilizar os elipsóides térmicos para uma melhor visualização de todos os átomos presentes.

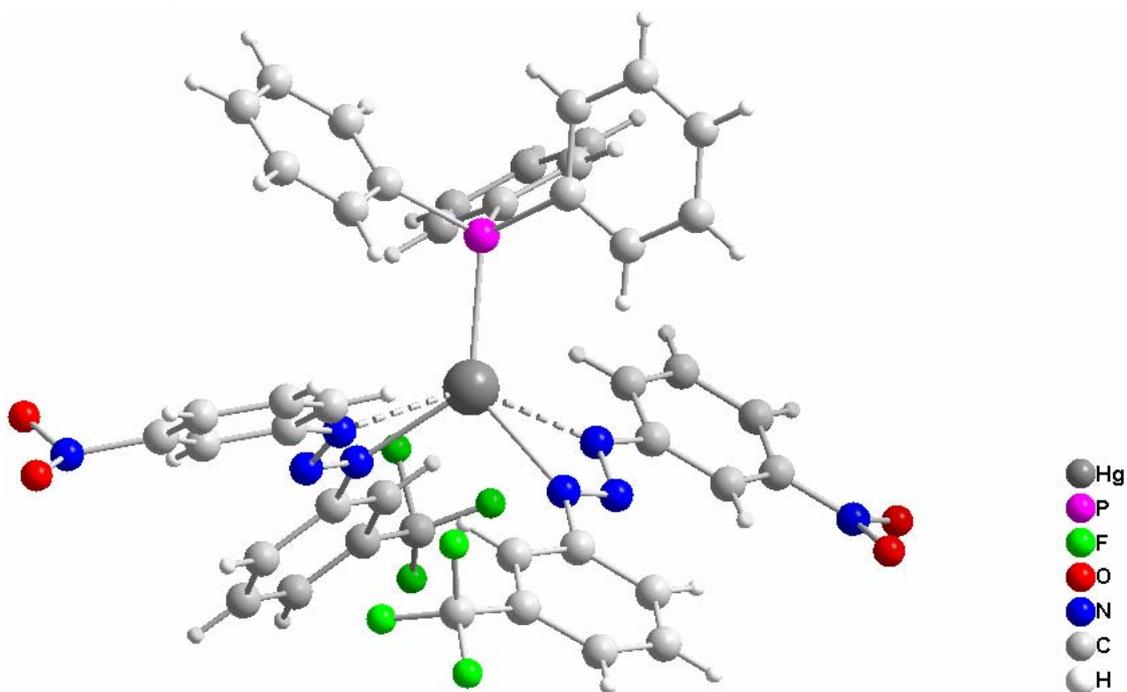


Figura 41 - Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$).

A geometria de coordenação do íon Hg(II) estende-se de linear (em função de ambos ligantes triazenidos monodentados) para trigonal-distorcida em virtude do ligante monodentado trifenílfosfina, sendo uma geometria de coordenação menos comum para este íon metálico que apresenta hibridização sp^2 .

Destacam-se as ligações Hg-N(11) [2,288(4) Å], Hg-N(31) [2,267(4) Å] e Hg-N(13) [2,544(4) Å], Hg-N(33) [2,567(4) Å], estas últimas classificando-se como ligações secundárias, polarizadas e mais fracas em comparação com as duas primeiras. Entretanto, embora fracas são aptas para estabilizar uma interação mercúrio(II)–nitrogênio. Portanto, os ligantes triazenidos encontram-se coordenados de forma assimétrica ao íon metálico. Estes comprimentos de ligação Hg–N são semelhantes aos correspondentes observados no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^{41}$: Hg-N(1) [2,277(8) Å], Hg-N(6) [2,269(8) Å] e Hg-N(2) [2,591(9) Å], Hg-N(8) [2,640(1) Å].

O ligante monodentado trifenílfosfina, caracteriza-se pelo comprimento de ligação Hg–P [2,4261(10) Å] e devido ao seu apreciável efeito estérico imposto sobre os ligantes triazenidos, observa-se um ângulo interplanar de $79,3(1)^\circ$ entre os anéis Hg–N11–N12–N13/ Hg–N31–N32–N33. Estes valores são muito próximos aos correspondentes encontrados no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^{41}$: Hg–P [2,394(2) Å]; ângulo interplanar de $77,0(3)^\circ$ entre os anéis Hg–N1–N2–N3/ Hg–N6–N7–N8.

O efeito estérico imposto pelo ligante trifenílfosfina sobre os ligantes triazenidos reflete-se nos ângulos de ligações N11–Hg–N31 de $101,57(13)^\circ$ e N13–Hg–N33 de $114,19(14)^\circ$, portanto bastante distorcidos frente ao ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear. Estes valores são comparáveis aos fragmentos equivalentes observados no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^{41}$: N1–Hg–N6 de $103,06^\circ$ e N2–Hg–N8 de $136,01^\circ$.

Embora o modo de coordenação do ligante triazenido seja considerado predominantemente monodentado, os comprimentos das ligações N11-N12 [1,303(5) Å] e N12-N13 [1,285(5) Å] pouco se diferenciam, indicando uma eficiente deslocalização eletrônica nas cadeias diazoamínicas desprotonadas. O mesmo se observa em relação aos comprimentos de ligação N31-N32 [1,299(5) Å] e N32-N33 [1,289(6) Å]. Estes valores são comparáveis aos respectivos fragmentos no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^{41}$: N1-N3 [1,295 Å] e N3-N32 [1,299 Å] e N6-N7 [1,320 Å] e N7-N8 [1,265 Å].

O comprimento da ligação N11-N12 é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å)⁵⁴, enquanto que o comprimento da ligação N12 - N13 é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁵⁴. Por outro lado as ligações N11-C11 [1,401(5) Å] e N13-C21 [1,418(6) Å], são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização sp^2)⁵⁵. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, reforçam o argumento da deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes 3-nitrofenila e 3-trifluorometilfenila terminais da cadeia N₃.

Os comprimentos das ligações Hg-N(11) [2,288(4) Å] e Hg-N(31) [2,267(4) Å] são muito próximas à soma dos raios covalentes Hg–N (2,275 Å)⁵⁵, correspondendo assim a ligações covalentes simples. Os ângulos de ligação dos grupos triazenídicos, N11-N12-N13 [110,6(3)°] e N31-N32-N33 [116,3(3)°] são semelhantes aos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, como o *trans*-[Pd(FC₆H₄-N=N-N-C₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂]²³ [111,0(3)°] e [Au(O₂NC₆H₄-N=N-N-C₆H₄NO₂){P(C₆H₅)₃}]⁵⁶ [110,4(5)°], nos quais, o ligante triazenido atua de forma monodentada.

O ligante $[\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(11)\text{N}(12)\text{N}(13)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(1)\text{O}_2]^-$ apresenta os grupos –C₆H₄– terminais formando um ângulo interplanar de 25,4(3)° indicando apreciável desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo do plano do ligante é 0,2293 Å, comprovando o desvio da planaridade

global do mesmo. Neste ligante $[\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(11)\text{N}(12)\text{N}(13)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(1)\text{O}_2]^-$ o grupo nitro desvia-se significativamente da co-planaridade com o respectivo anel fenila [ângulo diedro $\text{O}1, \text{N}1, \text{O}2/\text{C}11\text{-C}16 = 18(2)^\circ$].

Comparativamente, o ligante $[\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(31)\text{N}(32)\text{N}(33)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(2)\text{O}_2]^-$ apresenta os grupos $-\text{C}_6\text{H}_4-$ terminais formando um ângulo interplanar de $6,0(3)^\circ$ indicando um pequeno desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo do plano do ligante é apenas $0,0646 \text{ \AA}$, comprovando o pequeno desvio da planaridade global do mesmo. Embora neste ligante o grupo nitro desvia-se significativamente da co-planaridade com o respectivo anel fenila [ângulo diedro $\text{O}3, \text{N}2, \text{O}4/\text{C}41\text{-C}46 = 16,8(9)^\circ$], este fragmento *m*-nitrofenila não compromete a planaridade global do ligante triazenídico $[\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(31)\text{N}(32)\text{N}(33)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(2)\text{O}_2]^-$.

Dados adicionais da geometria da molécula do complexo (1) podem ser obtidos na **Tabela 6**.

Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação($^\circ$) selecionados no complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$.

Hg-N(11)	2,288(4)
Hg-N(31)	2,267(4)
Hg-N(13)	2,544(4)
Hg-N(33)	2,567(4)
Hg-P	2,4261(10)
N(11)-N(12)	1,303(5)
N(12)-N(13)	1,285(5)
N(31)-N(32)	1,299(5)
N(32)-N(33)	1,289(6)
N(11)-C(11)	1,401(5)
N(13)-C(21)	1,418(6)
N(11)-Hg-N(31)	101,57(13)
N(13)-Hg-N(33)	114,19(14)
N(11)-N(12)-N(13)	110,6(3)
N(31)-N(32)-N(33)	116,3(3)

A estrutura cristalina do complexo (1) se caracteriza pelas moléculas operadas por translação formarem um arranjo supramolecular paralelo à direção [101]. Cadeias de moléculas de (1) orientadas paralelamente à direção cristalográfica [101], através de interações intermoleculares secundárias do tipo C–H...O [C55...O4ⁱ = 3,434(11) Å e C55–H55...O4ⁱ = 156°; código de simetria: (i) 1+x, y +1, -1+z], que por sua vez arranjam-se de forma centrossimétrica umas relativas às outras, formando um arranjo supramolecular bidimensional também paralelo à direção [101], através de interações intermoleculares secundárias C–H...F [C44...F21ⁱⁱ = 3,090(16) Å e C44–H44...F21ⁱⁱ = 122°; código de simetria: (ii) -1-x, 1-y +1, 1-z].

A **Figura 42** apresenta um arranjo de uma seqüência de duas cadeias centrossimétricas de moléculas do complexo (1), paralelas à direção cristalográfica [101], destacando-se as interações intermoleculares secundárias do tipo C–H...O e C–H...F.

5.2. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κ N³](piridina)mercúrio(II), [Hg(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)] (2)

Isolou-se o complexo [Hg(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)] na forma de cristais prismáticos amarelos por evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,143 x 0,168 x 0,504 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro com detector de área Bruker ApexII-ccd⁴⁸.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos a partir de um conjunto de doze imagens contendo 8078 reflexões correspondentes a planos de redes com orientações aleatórias, tendo sido refinadas a partir da indexação de 123 reflexões pelo método dos mínimos quadrados Bruker SMART⁴⁸. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ / ω .

Um total de 52385 intensidades de difração correspondentes a 695 imagens coletadas foi submetido à redução (correções de polarização e de Lorentz) com o programa Bruker SAINT⁴⁸ resultando 10363 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,0448$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

Tabela 7: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis.

Nome	<i>trans</i> -Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κ N ³](trifenilfosfina)-mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₂₀ HgN ₉ O ₄ F ₆
Peso molecular	897,15
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / P2 ₁ /c (n.º. 14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 13,5586(3)$ Å $b = 19,2937(5)$ Å; $\beta = 90,9610(10)^\circ$ $c = 12,9152(3)$ Å

Continuação da Tabela 7

Volume	3378,08(14) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,764 Å ³
Coefficiente de absorção	4,640 mm ⁻¹
F(000)	1740
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,50° a 30,64°
Região de índices	-19 ≤ h ≤ 17, -27 ≤ k ≤ 27, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	47039
Reflexões independentes	10363 [R _{int.} = 0,0448]
Reflexões observadas	6427
Critério de observação	[I > 2σ(I)]
Transmissão, média	0,468635
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	SHELXS86 (Sheldrick, 1990) ⁴⁹
Refinamento da estrutura	SHELXL97 (Sheldrick, 1998) ⁵⁰
Tabelas	SHELXL97 (Sheldrick, 1997) ⁵⁰
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Solução primária	Métodos Diretos ⁴⁹
Dados / restrições / parâmetros	10363 / 0 / 451
Final R índices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0470, wR ₂ = 0,1365
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ / wR ₂ 0,0915/ 0,1694
S, Índice de confiança incluindo F ²	1,030
Coefficiente de extinção	0,005330
Densidade eletrônica residual (max. E min.)	2,189 e -1,124 e.Å ³

5.2.1. Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (2)

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X com detector de área para monocristal foram pertinentes a uma rede cristalina recíproca monoclinica. Após redução dos dados resultou um arquivo contendo 47039 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número de reflexões reduzidas resultaram 10363 reflexões simetricamente independentes (índice de discordância interno, $R_{int} = 0,0448$).

Estas reflexões foram avaliadas em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁵¹) para confirmar o tipo de Bravais e os operadores de simetria, componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificado foi $P2_1/c$ (n°. 14 - *International Tables for Crystallography*⁵²). O tipo de Bravais P corresponde à inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações quanto às condições de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $0l0$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo ao eixo cristalográfico b , por sua vez perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c (componente da translação paralela ao eixo cristalográfico c).

A simetria de Laue $2/m$ (equivalente à operação $\bar{1}$) determina ao grupo espacial $P2_1/c$ ser centrossimétrico. A operação de inversão como um dos elementos de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar normalmente coincide com a origem do sistema cristalográfico (coordenadas cristalográficas 0,0,0).

Solução da estrutura molecular

Como mencionado anteriormente, a fórmula geral e empírica:

$$N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$$

prevê o número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Para o efeito da solução de uma estrutura molecular, considera-se inicialmente que todos os átomos situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial identificado. Neste caso considerando-se o grupo espacial $P2_1/c$ e, um número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo resulta:

$$N_{AM} = 3378.08 \text{ \AA}^3/4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 46,92 \sim 47 \text{ átomos.}$$

Baseado nos componentes da reação de complexação, este número, que permite um erro experimental próximo à $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica muito próxima a $C_{31}HgN_9O_4F_6$, (51 átomos não-hidrogenóides). Considerando-se o centro metálico Hg(II) na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$ e, admitindo-se desta forma uma molécula de complexo completa acêntrica, deduziu-se a presença de dois íons triazenidos, $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$, coordenados a um íon Hg(II) com geometria de coordenação linear. Admitindo-se uma expansão desta geometria de coordenação linear, típica para íons Hg(II) com hibridização sp , para geometria de coordenação T-distorcida, o número de coordenação na primeira esfera de coordenação do metal aumenta para três com a inclusão de um ligante neutro piridina, completando-se uma fórmula empírica $[Hg(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)]$. Este modelo previsto mostrou-se como correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **(2)**.

A solução da estrutura molecular decorreu *via* Métodos Diretos⁴⁹, incluindo 10363 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 47039 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/c$.

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Hg(II) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar foram obtidas a partir da validação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo considerado como solução da estrutura molecular apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0,342$$

$$y = 0,451$$

$$z = 0,479$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Hg(II), com um fator de ocupação 1 no grupo espacial $P2_1/c$. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio triazenídicos e piridínico na sua primeira esfera de coordenação:



Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,342$ $y = 0,451$ $z = 0,479$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,3759 \text{ para o total de } 10363 \text{ reflexões simetricamente independentes}$$

e

$$R = 0,3387 \text{ para } 6427 \text{ reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se os seguintes dados para o íon Hg(II) e os átomos de N na primeira esfera de coordenação:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>U_{eq}</i>
Hg	0,342675	0,455038	0,482667	11.00000	0,08953
N11	0,340379	0,540098	0,379611	11.00000	0,20139
N13	0,470707	0,485298	0,362277	11.00000	0,05193
N21	0,247114	0,439371	0,620086	11.00000	0,08249
N23	0,334600	0,369339	0,606456	11.00000	0,18466
N51	0,270407	0,378332	0,362510	11.00000	0,09955

onde:

x, *y*, *z* – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado indicou que 66,13% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Hg(II) nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica maior que 40%, de forma que o valor de 66,13% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas para o íon metálico e para os átomos de N coordenados são corretas, demonstrando-se assim a solução da estrutura molecular.

Na seqüência da etapa da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O ciclo final do refinamento isotópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides do esqueleto da molécula do complexo, incluindo 205 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado *R* e ponderado *wR* alcançados foram de 10,61% para 6427 reflexões observadas com [*I*>2($\sigma(I)$)] e 15,34%, considerando-se 10363 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. A localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

Com a inclusão dos átomos de H no refinamento e, considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular do complexo, reunindo 205 parâmetros, observaram-se os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 10,61% para 6427 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 15,33% considerando-se 10363 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após este ciclo de refinamento, observou-se que os átomos de flúor nos substituintes trifluorometil, bem como, os átomos de nitrogênio nos grupos nitro apresentavam densidades eletrônicas vizinhas compatíveis com posições equivalentes de desordem de localização. Este efeito será discutido mais tarde.

O ciclo do refinamento da estrutura molecular do complexo, desconsiderando neste momento a desordem de localização dos átomos de flúor e de oxigênio e, incluindo: parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10⁴⁸ (correção feita devido ao grande coeficiente de absorção linear observado: $4,640 \text{ mm}^{-1}$), fator de extinção e 461 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 5,05% para 6427 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 9,39% considerando-se 10363 reflexões simetricamente

independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento considerando o modelo molecular ordenado, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1042P)^2 + 0,0000P]$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*⁵⁰. Outros detalhes sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na **Tabela 7**(pág. 68).

A estrutura molecular de **(2)**, considerando-se inicialmente o modelo com todos os átomos não-hidrogenóides ordenados, corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação três na primeira esfera de coordenação. Dois ânions obtido pela desprotonação do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno atuam como ligantes monodentados.

A geometria de coordenação T-distorcida do íon Hg(II) é completada com um ligante piridina monodentado e neutro. Adicionalmente, dois átomos de nitrogênio pertencentes às cadeias triazenídicas desprotonadas incorrem em fracas ligações polarizadas estendendo a geometria de coordenação do íon Hg(II) para uma pirâmide de base quadrada distorcida (**Figura 43**).

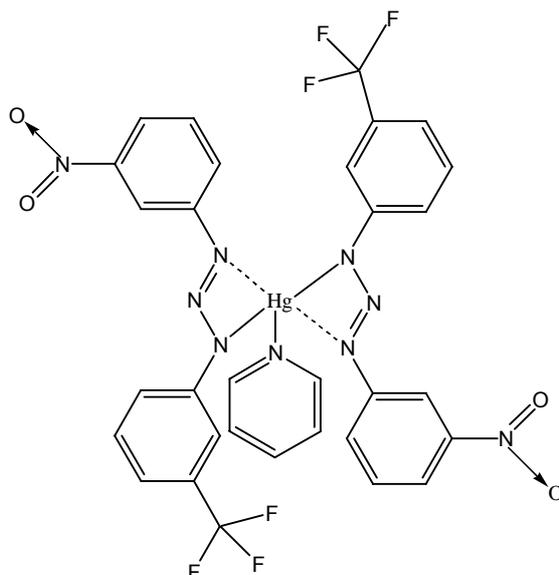


Figura 43 - Representação esquemática da estrutura da molécula acêntrica do complexo *trans*-Bis[1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazeno- κN^3](piridina)mercúrio(II), $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (**2**).

A cela elementar da estrutura cristalina de (2) inclui quatro moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II).

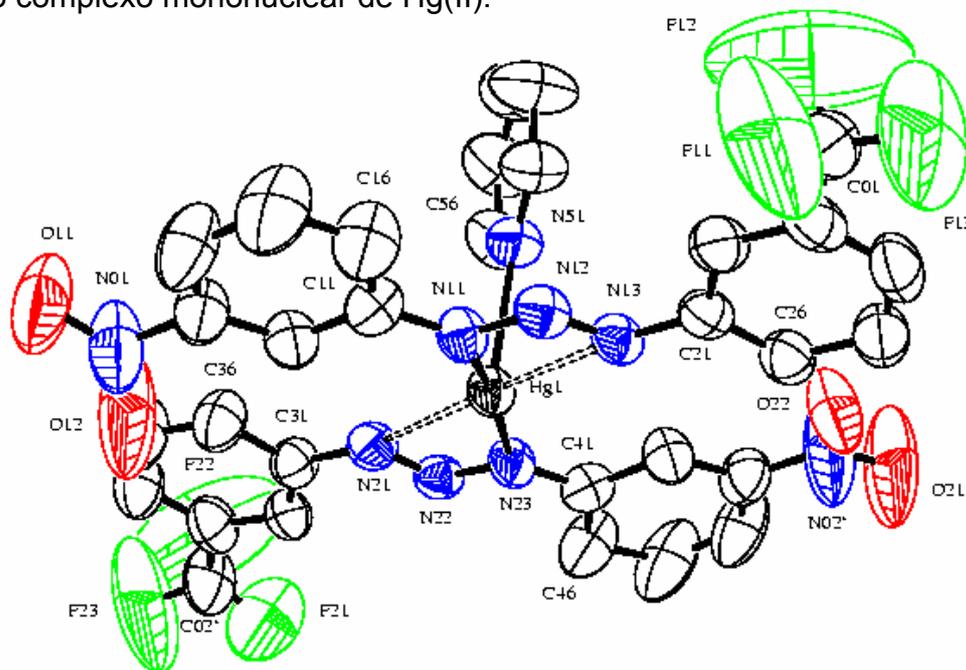


Figura 44: Projeção⁵³ da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (2) – modelo ordenado. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura molecular de (2) (**Figura 44**) confirma a presença do íon Hg(II) em uma posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$, com as coordenadas 3424(1) 4550(1) 4828(1), confirmando-se a simetria cristalográfica local 1 (acêntrica). A molécula reúne dois íons ligantes assimétricos e monodentados $[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ simetricamente independentes entre si.

A **Figura 45** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ sem utilizar os elipsóides térmicos para uma melhor visualização de todos os átomos presentes.

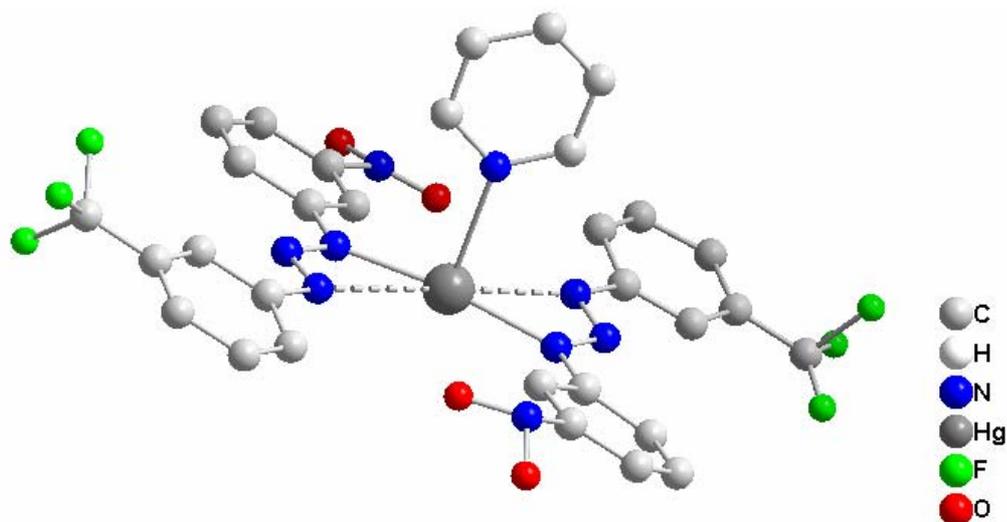


Figura 45 - Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.

A geometria de coordenação T-distorcida estendida em função da piridina coordenada, é pouco freqüente para o íon $\text{Hg}(\text{II})$, neste caso com hibridização sp^2 . Destacam-se as ligações $\text{Hg-N}(11)$ [2,116(5) Å], $\text{Hg-N}(23)$ [2,102(5) Å], que são próximas à soma dos raios covalentes Hg-N ($1,573 + 0,702 = 2,275$ Å)^{58,59}. Adicionalmente são consideradas as ligações $\text{Hg-N}(13)$ [2,729(4) Å] e $\text{Hg-N}(21)$ [2,712(5) Å] como secundárias, polarizadas e mais fracas em comparação com as duas primeiras. Desta forma os ligantes triazenidos coordenam-se de forma assimétrica ao íon $\text{Hg}(\text{II})$.

Relativo ao ligante monodentado piridina, observa-se o comprimento de ligação $\text{Hg-N}_{(\text{piridina})}$ $\text{Hg-N}(51)$ [2,540(5) Å]. Estes comprimentos de ligação Hg-N são semelhantes aos correspondentes observados no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$ que contém duas moléculas independentes na cela elementar: $\text{Hg1-N}(1\text{A})$ [2,101(5) Å], $\text{Hg1-N}(5\text{A})$ [2,106(5) Å], $\text{Hg2-N}(1)$ [2,110(5) Å], $\text{Hg2-N}(5)$ [2,119(5) Å]; as ligações fracas e polarizadas $\text{Hg1-N}(3\text{A})$ [2,953(6) Å], $\text{Hg1-N}(7\text{A})$ [2,889(6) Å], $\text{Hg2-N}(3)$ [2,871(5) Å], $\text{Hg2-N}(7)$ [2,924(5) Å]; e as relacionadas à coordenação $\text{Hg-N}_{\text{piridina}}$ $\text{Hg1-N}(9\text{A})$ [2,439(6) Å], $\text{Hg2-N}(9)$ [2,428(6) Å].

O ligante monodentado piridina ao contrário do ligante monodentado trifenilfosfina no complexo (1), não apresenta um grande efeito estérico sobre os ligantes triazenidos. Conseqüentemente, observa-se um ângulo interplanar de $9,1(4)^\circ$ entre os anéis Hg–N11–N12–N13/ Hg–N21–N22–N23, ou seja, estes anéis encontram-se praticamente no mesmo plano. Este ângulo interplanar é semelhante ao correspondente encontrado no complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$: Hg–N_(piridina)–Hg–N(9) [2,557(4) Å]; ângulo interplanar de $12,1(2)^\circ$ entre os anéis Hg–N1–N2–N3/ Hg–N5–N6–N7.

O efeito estérico imposto pelo ligante piridina sobre os ligantes triazenidos obviamente também se reflete nos ângulos de ligações N11–Hg–N23 de $170,7(2)^\circ$ e N13–Hg–N21 de $176,89(14)^\circ$, pouco desviados frente ao ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear. Estes valores são comparáveis aos fragmentos equivalentes observados nos complexos $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$: N1–Hg–N5 de $167,40(13)^\circ$ e N3–Hg–N7 de $169,58(10)^\circ$; e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$: N(1A)–Hg1–N(5A) = $172,5(2)^\circ$, N(1A)–Hg1–N(5A) = $172,5(2)^\circ$, N(3A)–Hg1–N(7A) = $176,41(14)^\circ$, N(3)–Hg1–N(7) = $176,60(14)^\circ$.

Embora o modo de coordenação do ligante triazenido seja considerado predominantemente monodentado, os comprimentos das ligações N11–N12 [1,321(7) Å], N12–N13 [1,280(7) Å] e, N21–N22 [1,275(7) Å], N22–N23 [1,321(6) Å] pouco se diferenciam, indicando uma eficiente deslocalização eletrônica nas cadeias diazoamínicas desprotonadas. Estes valores são comparáveis aos fragmentos equivalentes observados nas cadeias diazoamínicas desprotonadas nos complexos $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$: N(1A)–N(2A) = $1,410(7)^\circ$, N(2A)–N(3A) = $1,258(7)^\circ$, N(1)–N(2) = $1,398(7)^\circ$, N(2)–N(3) = $1,258(7)^\circ$, N(5)–N(6) = $1,397(7)^\circ$, N(6)–N(7) = $1,262(7)^\circ$ e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^7$: N(1)–N(2) = $1,328(5)^\circ$, N(2)–N(3) = $1,270(5)^\circ$, N(5)–N(6) = $1,319(5)^\circ$, N(6)–N(7) = $1,276(5)^\circ$.

Os comprimentos das ligações N11–N12 [1,316(7) Å] e N22–N23 [1,321(6) Å] são menores que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å)⁵⁴, enquanto que os comprimentos das ligações N12–N13 [1,281(7) Å] e N21–N22

[1,276(7) Å] são maiores que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁵⁴. Por outro lado, as ligações N11-C11 [1,394(8) Å], N13-C21 [1,421(7) Å] e N21-C31 [1,407(8) Å], N23-C41 [1,384(8) Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂ com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²)⁵⁵. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, reforçam o argumento da deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N=N=N desprotonada na direção dos substituintes *m*-nitrofenila e *m*-trifluorometilfenila terminais da cadeia N₃ desprotonada.

Os ângulos de ligação dos grupos triazenídicos, N11-N12-N13 [112,3(5)°] e N21-N22-N23 [111,6(5)°] são semelhantes com os ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, a exemplo do *trans*-[Pd(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂C₅H₅N]₂²³ [111,0(3)°] e [Au(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂){P(C₆H₅)₃}]⁵⁶ [110,4(5)°], nos quais o ligante triazenídico atua monodentado, assim como nos complexos [Hg(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄CF₃)₂C₅H₅N]⁷: N(1A)–N(2A)–N(3A) = 112,4(5)°, N(5A)–N(6A)–N(7A) = 112,2(5)°, N(1)–N(2)–N(3) = 110,9(5)°, N(5)–N(6)–N(7) = 111,2(5)°; e [Hg(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂C₅H₅N]⁷: N(1)–N(2)–N(3) = 111,5(3)°, N(5)–N(6)–N(7) = 111,0(3)°.

O ligante [F₃C(01)C₆H₄N(11)N(12)N(13)C₆H₄N(01)O₂]⁻ apresenta os grupos -C₆H₄- terminais formando um ângulo interplanar de 8,7(5)° indicando um pequeno desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo do plano do ligante é apenas 0,0832 Å, comprovando seu baixo desvio da planaridade global. Neste ligante o grupo nitro desvia-se significativamente da co-planaridade com o respectivo anel fenila [ângulo diedro O11,N01,O12/C11-C16 = 18(2)°], sendo que este apreciável desvio da co-planaridade do grupo *m*-nitro para com o anel fenila C11–C16 não compromete a planaridade global do ligante.

Em comparação, o segundo ligante [F₃C(02)C₆H₄N(11)N(12)N(13)C₆H₄N(02')O₂]⁻ os grupos -C₆H₄- terminais apresentam um ângulo interplanar de 14,6(5)° indicando um significativo desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os

átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo do plano do ligante é 0,1404 Å, comprovando seu apreciável desvio da planaridade global. Embora neste ligante o grupo nitro desvia-se significativamente da co-planaridade com o respectivo anel fenila [ângulo diedro O21,N02',O22/C41-C46 = 9,6(9)°], este fragmento *m*-nitrofenila não é determinante no comprometimento da planaridade global do ligante triazenido.

Curiosamente ao contrário de complexos correlatos, a estrutura cristalina do complexo (2) não apresenta interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno π incluindo o íon mercúrio(II) e átomos de carbono dos anéis fenila terminais dos ligantes triazenidos^{49,60}.

Em virtude da desordem de posição dos átomos de flúor e de oxigênio (discussão a seguir), fica prejudicada uma discussão de interações intermoleculares secundárias através de ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C–H...O e/ou interações intermoleculares secundárias do tipo C–H...F.

A estrutura cristalina e molecular do complexo (2) caracteriza-se por uma apreciável desordem das posições cristalográficas dos átomos de oxigênio dos grupos *m*-nitro e, dos átomos de flúor dos grupos *m*-trifluorometil em ambos ligantes triazenidos coordenados ao íon Hg(II). Estas observações decorrem dos elipsóides térmicos com grande volume destes átomos, observados na **Figura 44** (Pág.76).

O ciclo do refinamento da estrutura molecular do complexo considerando a desordem de localização dos átomos de flúor e de oxigênio e incluindo: parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico SADABS - *Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction*⁴³ - V2.10, fator de extinção e 452 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado *R* e ponderado *wR* de 5,11% (ordenada = 5,05%) para 6427 reflexões observadas com [$I > 2(\sigma(I))$] e

9,47% (ordenada = 9,39%) considerando-se 10363 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento considerando o modelo molecular ordenado, foi observada a equação de ponderação $w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0,1036P)^2 + 0,0000P]$, onde $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$, e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d.*), foi 0,001.

Embora os índices de discordância observados, entre os modelos das estruturas moleculares ordenada e desordenada apresentam-se muito próximos, a modelagem de desordem se fez necessária dada as indubitáveis densidades eletrônicas residuais detectadas próximas aos átomos de F e de O desordenados nos mapas dos tratamentos das equações de Fourier diferenciais. Estas densidades eletrônicas foram próximas a 3 elétrons/Å³ e compatíveis com os respectivos átomos F e O. A modelagem dos grupos nitro e trifluorometil desordenados foi realizada com a restrição cristalográfica EADP (Equal U_{ij} constraint)⁴⁶, a qual impõe parâmetros térmicos anisotrópicos equivalentes aos átomos desordenados, permitindo-se apenas o refinamento das posições cristalográficas fracionárias e as respectivas multiplicidades ocupacionais dos mesmos.

A **Tabela 8** mostra que as multiplicidades ocupacionais dos átomos desordenados convergiram para uma proporcionalidade idêntica aos pares. Assim, o átomo F11 apresenta um índice estatístico de 55,2% ($SOF = 0,55198$) da posição cristalográfica com as coordenadas fracionárias 0,68910, 0,59396, 0,04230, enquanto que o seu par desordenado na forma do átomo F11' apresenta um índice estatístico complementar de 44,8% ($SOF = 0,44802$) da posição cristalográfica com as coordenadas fracionárias 0,62782 0,57749 0,01331. A soma das multiplicidades ocupacionais complementares em todos os pares desordenados necessariamente resulta em 1,0.

Tabela 8: Coordenadas cristalográficas fracionárias e multiplicidades ocupacionais (SOF) dos átomos desordenados no complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.

Átomo	x	y	z	SOF
F11	0,68910	0,59396	0,04230	0,55198
F11'	0,62782	0,57749	0,01331	0,44802
F12	0,59152	0,53522	-0,02471	0,55198
F12'	0,63725	0,49357	-0,04575	0,44802
F13	0,76461	0,51973	-0,00480	0,55198
F13'	0,71527	0,49199	-0,05042	0,44802
O21	0,66440	0,18700	0,51937	0,55198
O21'	0,69149	0,22178	0,54356	0,44802
O11	0,00418	0,70517	0,43146	0,55198
O11'	0,00014	0,70675	0,46376	0,44802
O12	0,10102	0,66547	0,57842	0,55198
O12'	0,05821	0,63971	0,54019	0,44802
F22	-0,10282	0,38293	0,95332	0,55198
F22'	-0,05608	0,32550	0,90123	0,44802
F23	-0,03441	0,42930	1,01525	0,55198
F23'	-0,08160	0,43551	0,97380	0,44802

A **Figura 46** apresenta a projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (**2**), modelo com desordem dos átomos F e O.

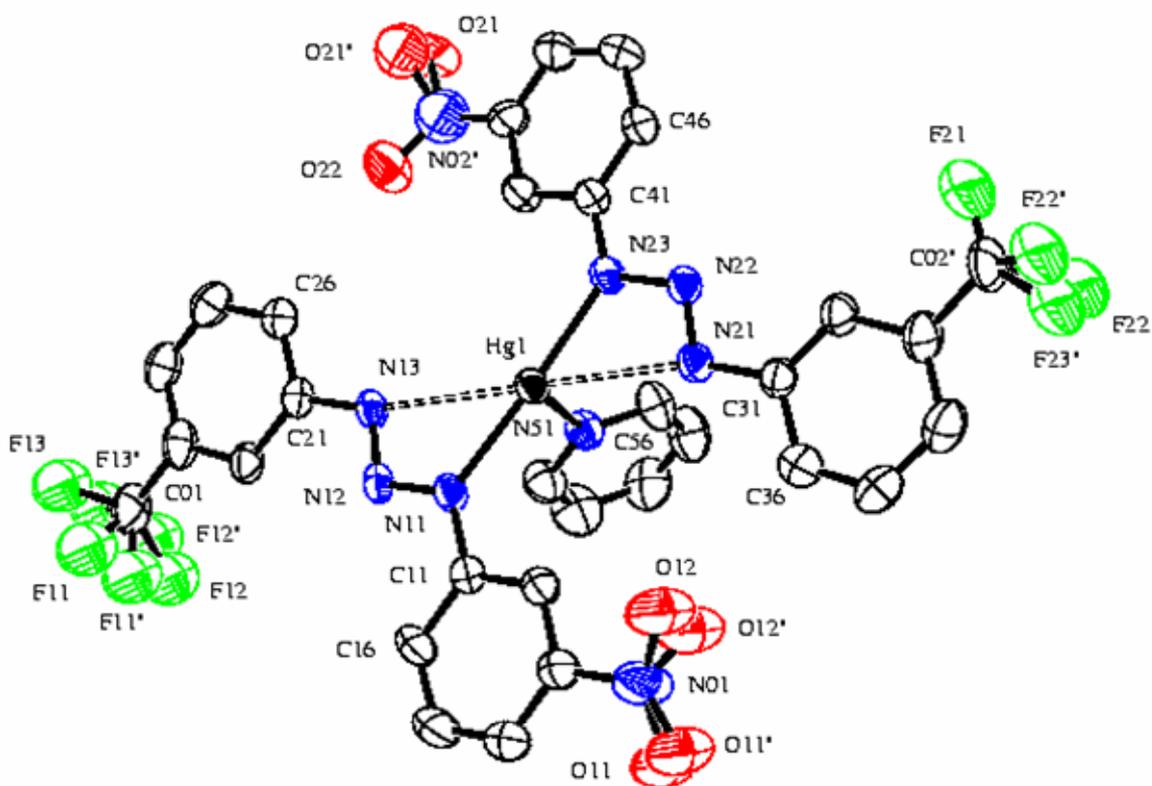


Figura 46 – Projeção⁵³ da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)] (**2**) – modelo com desordem dos átomos F e O. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Dados adicionais da geometria da molécula do complexo (**2**) podem ser obtidos na **Tabela 9**.

Tabela 9: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.

C(11)-N(11)	1,399(8)
C(21)-N(13)	1,421(7)
C(31)-N(21)	1,407(8)
C(41)-N(23)	1,384(8)
N(11)-N(12)	1,316(7)
N(12)-N(13)	1,281(7)
N(21)-N(22)	1,276(7)
N(22)-N(23)	1,322(6)
N(11)-Hg(1)	2,115(5)
N(13)-Hg(1)	2,729(4)
N(21)-Hg(1)	2,712(5)
N(23)-Hg(1)	2,101(5)
N(51)-Hg(1)	2,542(5)
N(11)-Hg-N(23)	170,2(2)
N(13)-Hg-N(21)	176,89(14)
N(13)-N(12)-N(11)	112,2(5)
N(21)-N(22)-N(23)	111,5(5)
N(22)-N(23)-Hg(1)	113,0(4)
N(23)-Hg(1)-N(11)	170,6(2)
N(23)-Hg(1)-N(51)	93,7(2)
N(11)-Hg(1)-N(51)	95,64(19)

6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos inicialmente propostos neste trabalho envolvendo a síntese de um novo pró-ligante triazeno monocatenado e seus complexos derivados de mercúrio(II), pode-se concluir:

I) a molécula assimétrica do pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno foi caracterizada por IV e RMN- H^1 . Bom rendimento foi obtido na síntese deste composto, o qual pode vir a ser utilizado como ligante na síntese de novos complexos triazenidos;

II) as estruturas dos complexos triazenidos de mercúrio(II) *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)-mercúrio(II) e *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](piridina)-mercúrio(II) foram caracterizadas por difração de raios-X, IV e RMN- H^1 ;

III) os dois complexos envolvendo triazenos e íons mercúrio(II) aqui relatados apresentaram-se coordenados por duas moléculas do ligante triazenido na forma monodentada, sendo a esfera de coordenação com geometria T-distorcida, completada por moléculas de trifenilfosfina ou piridina;

IV) na estrutura do complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](trifenilfosfina)mercúrio(II), pode-se constatar a ocorrência de interações intermoleculares secundárias do tipo C-H...O e C-H...F, contribuindo para um arranjo supramolecular bidimensional (2D) deste composto no estado sólido. Os grupos funcionais, substituintes terminais dos anéis fenila nos compostos triazenos, podem contribuir significativamente para a ocorrência destas interações intermoleculares;

V) a estrutura cristalina e molecular do complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3](piridina)mercúrio(II), avaliada a temperatura ambiente, caracteriza-se por uma desordem das posições cristalográficas dos átomos de

oxigênio e de flúor dos grupos substituintes terminais dos anéis fenila, o que acaba prejudicando uma possível discussão das interações intermoleculares ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C–H···O e/ou interações intermoleculares do tipo C–H···F. Observa-se ainda em relação a este composto que ao contrário de outros complexos semelhantes, a sua estrutura cristalina não apresenta interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno π incluindo o íon mercúrio(II) eátomos de carbono dos anéis fenila terminais dos ligantes triazenidos;

VI) a estrutura do complexo *trans-Bis*[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazenido- κN^3](piridina)-mercúrio(II) deverá, em um trabalho futuro, ser analisada a baixa temperatura para se avaliar possíveis interações intermoleculares secundárias;

VII) o efeito estérico imposto pelo ligante monodentado trifenilfosfina sobre os ligantes triazenidos, reflete-se no ângulo de ligação N–Hg–N, apresentando-se bastante distorcido frente ao ângulo ideal de 180° para uma geometria linear. Este efeito não é observado para o complexo de mercúrio(II) contendo o ligante monodentado piridina, devido a menor demanda estérica desta molécula;

É importante ainda salientar após análise e estudo dos compostos obtidos neste trabalho, o potencial de aplicação da cristalografia dentro da química, atuando como um dos métodos mais importantes na elucidação estrutural de novos compostos de coordenação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30, 1-68, **1986**.
- 2 - LEMAN, J.T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A.J.; BARRON, A.R.; *Inorg. Chem.*; 32(20), 4324, **1993**.
- 3 - ZHAO, S.; XIA, X.; KONG, X.; LIU, T.; *Talanta*; 45, 13-17, **1997**.
- 4 - BISSHINOI, I.R.; PUROHIT, D.N.; BHATNAGAR, R.; *Acta Ciencia Indica*; 16, 17, **1990**.
- 5 - FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM, **1989**.
- 6 - VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.
- 7 - NAUE, J.A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.
- 8 - SOLOMONS, T.W.G.; *Orgânica Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1996**.
- 9 - BUTTLER, R.N.; SHELLY, D.P.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*; 1101-1105, **1986**.
- 10 - BRÄSE, S.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; LAZNY, R.; WANG, M.; *Tetrahedron Lett.*; 40, 2105-2108, **1999**.
- 11 - LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRÄSE, S.; *Tetrahedron*; 57, 5825-5832, **2001**.
- 12 - ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBERLING, E.; GILLNER, A.; KÖBERLING, J.; *Tetrahedron Lett.*; 45, 2839-2841, **2004**.
- 13 - BURUIAN, E.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASUHARA, H.; *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*; 171, 265-271, **2005**.
- 14 - JULLIARD, M.; VERNIN, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; 20 (2), 287-296, **1981**.
- 15 - FARREL, N.; VARGAS, M.D.; MASCAREÑAS, Y.A.; GAMBARDELLA, M.T.D.; *Inorg. Chem.*; 26 (9), 1426-1429, **1987**.
- 16 - CONNORS, T.A.; *Topics Curr. Chem.*; 52, 160, **1974**.
- 17 - RAJSKI, S.R.; WILLIAMS, R.M.; *Chem. Rev.*; 98 (8), 2723-2795, **1998**.
- 18 - GORJI, D.K.; CHAUHAN, R.S.; GOSWAMI, A.K.; PUROHIT, D.N.; *Asian J. Chem.*; 7, 207, **1995**.
- 19 - RESSALAN, S.; IYER, C.S.P.; *J. of Luminescence*; 111, 121-129, **2005**.
- 20 - BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2003**.
- 21 - PEREGUDOV, A.S.; KRAVTSOV, D.N.; DROGUNOVA, G.I.; SATARIKOVA, Z.A.; YANOVSKY A.I.; *J. Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.

- 22 - HÖRNER, M.; BECK, J.; BORTOLUZZI, A.; *Ainda não publicado*.
- 23 - HÖRNER, M., VISENTIN, L. C., DAHMER, M., BORDINHÃO, J.; *Acta Cryst. C* 58, m286 - m287, **2002**.
- 24 - HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622, 1177-1181, **1996**.
- 25 - GUZEI, I.A.; LIABLE-SANDS, L.M.; RHEIGOLD, A.L.; WINTER, C.H.; *Polyedron*; 16 (23), 4017-1022, **1997**.
- 26 - HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C.M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 628, 1, **2002**.
- 27 - CARRATU, V. S.; *Tese de Doutorado*; DQ-UFSM, **2004**.
- 28 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I.C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSNER, C.M.; *Acta Crystallogr., Sect. C*; C58, 193, **2002**.
- 29 - KONDRASHEV, Y.D.; *Zh. Strukt. Khimii*; 15 (3), 517-522, **1974**.
- 30 - BRAUER, D.J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C.J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*; 44, 525, **1988**.
- 31 - ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Acta Crystallogr., Sect. C*; 55, 102, **1999**.
- 32 - ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Hauxuae)*; **2000**.
- 33 - FEI, Z.; ZHANG, D.; *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Hauxuae)*, **2001**.
- 34 - HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; BORDINHÃO, J.; HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*; C 59, o426-o427, **2003**.
- 35 - HÖRNER, M.; BRANCHER, A.L.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSNER, M.C.; *Acta Crystallogr. Sect. C*; C60, o303-o304, **2004**.
- 36 - POPA, G.; DANET, A.F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546, **1978**.
- 37 - DANET, A.F.; DAVID, V.; *Talanta*; 39 (10), 1299 – 1306, **1992**.
- 38 - KUZ'MINA, L.G.; STRUCHKLOV, Y.T.; KAVTSOV; *Zh. Strukt. Khim.*; 20(3), 552, **1979**.
- 39 - JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86, **1981**.
- 40 - LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2000**.
- 41 - OLIVEIRA, A.B.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2000**.
- 42 - BONINI, J.S.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
- 43 - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Ident. Espect. de Comp. Orgân.*; 5ª edição, Editora LTC, São Paulo-SP, **1991**.

- 44 - NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. and coord. Comp.*, 4 th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1986**.
- 45 - COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; *Introd. To Infrared and Spectros.*; Third Edition; Academic Press, Inc.; USA, **1990**.
- 46 - HADJIKATKOU, S.K.; KUBICKI, M.; *Polyedron*, 19, 2231-2236, **2000**.
- 47 - KUBICKI, M.; HADJIKATKOU, S.K.; XANTHOPOULOU, M.N.; *Polyedron*; 20, 2179-2185, **2001**.
- 48 - Nonius (1997-2000). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- 49 - SHELDRIK, G. M. *SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- 50 - SHELDRIK, G. M. *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 51 - FARRUGIA, L.J.; *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, **1999**.
- 52 - HAHN, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2^d. Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- 53 - FARRUGIA, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **30**, 565, **1997**.
- 54 - *International Tables for X-ray Crystallography*, 1985, Vol. III, 270.
- 55 - ORPEN, G.; BRAMMER, L.; ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G. & TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, p. S1-83, **1989**.
- 56 - HÖRNER, M., CASAGRANDE, I. C., FENNER, H., DANIELS, J., BECK, J. ; *Acta Cryst.* C59, m424 – m426, **2003**.
- 57 - BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*. Version 1.1A. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1996**.
- 58 - ALLEN, F.H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G. & TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-19; **1987**.
- 59 - TEATUM, E., GSCHEIDNER, K. & WABER, J.; Report LA-2345; Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, USA, **1960**.
- 60 - HÖRNER, M., BORTOLUZZI, A.J.; BECK, J.; SERAFIN, M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 628, 1104-1107; **2002**.