

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
3-(2-FLUOROFENIL)-1-(4-ACETILFENIL)TRIAZENIDO
E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIAZENOS LIVRES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vinícius Feltrin Giglio

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
3-(2-FLUOROFENIL)-1-(4-ACETILFENIL)TRIAZENIDO
E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIAZENOS LIVRES**

por

Vinícius Feltrin Giglio

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
3-(2-FLUOROFENIL)-1-(4-ACETILFENIL)TRIAZENIDO
E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIAZENOS LIVRES**

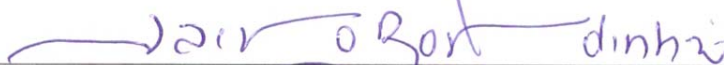
elaborada por
Vinícius Feltrin Giglio

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

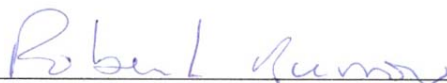
COMISSÃO ORGANIZADORA:



Prof. Dr. Manfred Hörner
(Orientador - Presidente)



Prof. Dr. Jairo Bordinhão
(UFRJ)



Prof. Dr. Robert Alan Burrow
(UFSM)

Santa Maria, 26 de Julho de 2006.

**Dedico este trabalho aos meus pais Clóvis e Dinelci
pelo apoio, compreensão e base moral.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional:

- a Deus e Jesus Cristo que sempre me socorreram em minhas aflições;
- a minha pré-noiva Mariana, que sempre esteve ao meu lado, na saúde e na doença, na alegria e na tristeza, na riqueza e na pobreza, na inteligência e na “burrice”... Te amo muito!
- a toda família da Mariana, por me acolher tão carinhosamente em sua família, principalmente a dona Édena, seu Amauri e a Oma;
- aos meus familiares que sempre entenderam minha falta nos domingos devido aos estudos, prometo tentar ser um primo, sobrinho e padrinho mais presente e atuante;
- ao Prof. Manfredo Hörner pela orientação e pelo sempre bom exemplo de caráter e profissionalismo;
- a Prof.^a Rosmari Hörner pela amizade, atenção e co-orientação durante o mestrado;
- a Prof.^a. Fátima Squizani pela amizade e por todas as contribuições durante os meus estudos, principalmente pelas valorosas sugestões em meu exame de qualificação ;
- ao Prof. Herton Fenner pela competência, companheirismo, amizade e pela sua incansável luta em tentar transformar os estudantes que por ele passa em pessoas melhores (sem falar dos seus valorosos olhos que parecem ser dotados do mais eficiente aparelho de raios-X para encontrar nossos erros gramaticais em resumos, dissertações, teses e etc.!);
- ao Prof. Bob pela brilhante participação no exame de qualificação e defesa de mestrado;
- ao Prof. Jairo pela participação na defesa de mestrado;
- a todos meus colegas de laboratório (NITriCo), pela amizade, apoio e chimarrão em todos os momentos! Em especial à Fernanda Broch, cuja participação foi essencial;
- aos colegas do curso de farmácia Tiago, Gustavo, Luiz Gustavo, Vanessa e Cláudia por realizarem os experimentos de atividade biológica e pela amizade;
- a todos aqueles que procuraram seus nomes nesta lista de agradecimentos e não encontraram! Tenho tantos amigos que eu precisaria de pelo menos mais mil folhas para citar todos! Saiba que se teu nome não está aqui não é por ter esquecido, foi por falta de espaço mesmo! Saibam que sou grato a todos vocês que conheci, pois sempre aprendi muito com vocês;
- aos órgãos de fomento CAPES e CNPq por incentivar e financiar nossos sonhos de tornar nosso mundo um lugar melhor para todos através da química.

“Nada de valor vem com facilidade. Os fracassos resultam ao se presumir que algo será fácil. Pensar que um empreendimento pode ser conseguido facilmente é sinal de negligência, arrogância e irresponsabilidade. Como é lamentável a complacência daqueles que pensam: ‘Com tantas pessoas, certamente alguém fará algo’. Como é deplorável a presunção e a covardia daqueles que evitam tratar os problemas que precisam ser resolvidos com o argumento de que ‘tudo se resolve no final’.”

Daisaku Ikeda [BS nº 1.396, 1º/01/1997, p. 3].

RESUMO

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

SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE 3-(2-FLUOROFENIL)-1-(4-ACETILFENIL)TRIAZENIDO E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIAZENOS LIVRES

AUTOR: Vinícius Feltrin Giglio
ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Sintetizou-se o ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (**1**) e a partir deste os complexos $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OF})_2] - (\mathbf{5})$ e $\text{cis-Ni}^{\text{II}}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OF})_2(\text{py})_2 - (\mathbf{6})$, com o propósito de observar a geometria de coordenação, interações intermoleculares e o arranjo cristalino destes compostos. Sintetizou-se também os ligantes 1-(fenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (**2**), *bis*-1,3(4-acetilfenil)triazeno (**3**) e *bis*-1,3(4-acetiloxima)triazeno (**4**) a fim de se investigar o potencial bacteriostático e de clivagem do DNA plasmidial pUC18.

Os compostos **1**, **2**, **3** e **4** foram sintetizados a partir de uma reação de diazotação *via* nitrito de sódio de uma amina com posterior acoplamento da mesma ou de outra amina diferente gerando compostos triazenos simétricos e assimétricos, respectivamente. O composto **5** foi sintetizado a partir da reação entre o composto **1** desprotonado e acetato de mercúrio(II) em solução de tetraidrofurano na proporção de 2:1. O composto **6** foi sintetizado a partir da reação entre o composto **1** desprotonado e cloreto de níquel(II) hexahidratado em solução metanólica na proporção 2:1.

Os compostos foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e infravermelho. Somente os compostos **1**, **5**, e **6** foram caracterizados por difração de raios-X em monocristal.

O composto **1** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P(-1)$. O refinamento da estrutura inclui os parâmetros principais: 2684 reflexões totais; 1885 reflexões independentes; $a = 8,033(4) \text{ \AA}$, $b = 8,039(5) \text{ \AA}$, $c = 10,022(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 93,77(2)^\circ$, $\beta = 96,86(2)^\circ$, $\gamma = 97,98(2)^\circ$; $Z=2$; refinamento com matriz completa para F^2 e parâmetros térmicos anisotrópicos para átomos não hidrogenóides, obtendo-se índices finais $R_1 = 0,0741$, $wR_2 = 0,2547$. As moléculas do composto **1** associam-se através de ligações de hidrogênio clássicas entre $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$, formando um arranjo supramolecular unidimensional na direção cristalográfica $[100]$.

O composto **5** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$. O refinamento da estrutura inclui os parâmetros principais: 11325 reflexões totais; 2311

reflexões independentes; $a = 21,455(5) \text{ \AA}$, $b = 5,538(10) \text{ \AA}$, $c = 23,228(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116,301(10)^\circ$; $Z=4$; refinamento com matriz completa para F^2 e parâmetros térmicos anisotrópicos para átomos não hidrogenóides, obtendo-se índices finais $R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0799$. As moléculas do composto **5** associam-se através de interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos, formando um arranjo supramolecular unidimensional na direção cristalográfica [010]. As redes unidimensionais do $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] podem ser estendidas à bidimensionais (2D) através de ligações de hidrogênio não-clássicas entre C – H \cdots O ao longo da direção cristalográfica [100].

O composto **6** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbcn*. O refinamento da estrutura inclui os parâmetros principais: 16030 reflexões totais; 3214 reflexões independentes; $a = 16,3394(11) \text{ \AA}$, $b = 11,9953(8) \text{ \AA}$, $c = 17,6042(12) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z=4$; refinamento com matriz completa para F^2 e parâmetros térmicos anisotrópicos para átomos não hidrogenóides, obtendo-se índices finais $R_1 = 0,0466$, $wR_2 = 0,0948$. A geometria de coordenação do composto **6** é octaédrica com distorção rômbrica ao centro metálico. As moléculas do composto **6** apresenta também ligações de hidrogênio não-clássica entre C – H \cdots O, formando um arranjo supramolecular unidimensional na direção cristalográfica [010].

Os resultados da atividade biológica mostram que o composto **3** apresenta para as bactérias *Micrococcus spp*, *Rhodococcus spp* e *Staphylococcus saprophyticus* ação bacteriostática para a concentração de 128 $\mu\text{g/mL}$. O composto **4** apresentou atividade bacteriostática somente para a cepa ATCC *Staphylococcus aureus* na concentração de 128 $\mu\text{g/mL}$. Os compostos **2** e **4** não mostraram eficácia para clivagem do DNA plasmidial.

Palavras-chave: Triazenos; complexos triazenidos; Arraço supramolecular de tectons moleculares de Hg; Interações Hg- η^2, η^2 -areno π .

ABSTRACT

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

SYNTHESIS AND CRYSTALCHEMISTRY OF Hg(II) AND Ni(II) COMPLEXES WITH 3-(2-FLUOROPHENIL)-1-(4-ACETILPHENIL)TRIAZENIDE LIGAND AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF FREE TRIAZENES

AUTHOR: Vinícius Feltrin Giglio
ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

In this dissertation were synthesized six compounds, of the which four are free triazene ligands and two are triazenido complex of Hg(II) and Ni(II). The compounds were characterized by melting point, infrared an UV/VIS spectroscopy, ray-X diffraction in single crystals. They were also made analyses of biological activity of the free ligands, where the potential bacteriostatic and bactericidal and of DNA cleavage plasmidial was tested.

The compound **1** crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P(-1)$, with cell parameters $a = 8,033(4) \text{ \AA}$, $b = 8,039(5) \text{ \AA}$, $c = 10,022(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 93,77(2)^\circ$, $\beta = 96,86(2)^\circ$, $\gamma = 97,98(2)^\circ$; $Z=2$; The final crystal structure refinement converged to the indices of disagreement $R_1 = 0,0741$, $wR_2 = 0,2547$. In the solid state compound **1** reveals one-dimensional infinite chains with the base vector $[100]$ as result of intermolecular N-H \cdots O classic hydrogen bonds.

The compound **5** crystallizes in the monoclinic crystal system, space group $C2/c$, with cell parameters $a = 21,455(5) \text{ \AA}$, $b = 5,538(10) \text{ \AA}$, $c = 23,228(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116,301(10)^\circ$; $Z=4$; The final crystal structure refinement converged to the indices of disagreement $R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0799$. The crystal structure of **5** reveals one-dimensional infinite chains along the $[010]$ direction through Hg- η^2 , η^2 -arene π -interactions. These one-dimensional chains can be extended to the bi-dimensional (2D) through no-classic hydrogen interactions C - H \cdots O along the crystallographic vector $[100]$.

The compound **6** crystallizes in the ortorrombic crystal system, space group $Pbcn$. with cell parameters $a = 16,3394(11) \text{ \AA}$, $b = 11,9953(8) \text{ \AA}$, $c = 17,6042(12) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z=4$; The final crystal structure refinement converged to the indices of disagreement $R_1 = 0,0466$, $wR_2 = 0,0948$. The mononuclear complex with Ni(II) showing a rhombic distorted coordination geometry. In the solid state complex **6** reveals one-dimensional infinite chains with the base vector $[010]$ as result of intermolecular C-H \cdots O no classic hydrogen bonds.

The biological activity results show that for compound **3** a bacteriostatic action for the *Micrococcus spp*, *Rhodococcus spp* e *Staphylococcus saprophyticus* in the concentration 128 $\mu\text{g/mL}$. The compound **4** show bacteriostatic action only for the cell lines ATCC *Staphylococcus aureus* in the concentration 128 $\mu\text{g/mL}$. The compounds **2** e **4** didn't show effectiveness for cleavage of the plasmid of DNA.

Keywords: Triazenes; Triazenide-complexes; Supramolecular assembly of Hg complex-tectons; Hg- η^2 , η^2 -arene π -interactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação genérica de triazenos monocatenados. Os substituintes N terminais R e R' podem ser alquil e ou aril e X pode ser H, O ou alquil.	22
Figura 2: Fórmula estrutural do 1,3-bis(fenil)triazeno.	22
Figura 3: Estrutura mínima de muitos triazenos sintetizados com potencial antineoplásico. ...	24
Figura 4: Fórmula estrutural da Dacarbazina.	25
Figura 5: Fórmula estrutural do BTIC e MTIC.	26
Figura 6: Fórmula estrutural da Temozolomida [®] (TEM).	26
Figura 7: Fórmula estrutural do Berenil.	26
Figura 8: Fórmula estrutural do <i>N</i> -(3-hidroxiopropil)-berenil.	27
Figura 9: Fórmulas estruturais dos pró-ligantes CADION A ^{33,34,35} (a) e CADION 2B ³⁵ (b)...	28
Figura 10: Fórmulas estruturais dos compostos <i>o</i> -NPTT (a), <i>m</i> -NPAAT (b) e <i>p</i> -CIPTT (c)...	28
Figura 11: Fórmula estrutural do HT e sua representação da reversibilidade do próton da hidroxila do N3.	29
Figura 12: Dois processos em estudo. Em (a) o deslocamento do próton é unimolecular. Em (b) o processo é bimolecular.	30
Figura 13: Tipos, ordem e distâncias de ligação entre os nitrogênios da cadeia triazenídica. .	31
Figura 14: Principais modos de coordenação de complexos triazenídeos.	31
Figura 15: Outros modos de coordenação dos triazenos.	31
Figura 16: Representação de cadeias unidimensionais (a), bidimensionais (b) e tridimensionais (c) formadas por translação de padrões de reconhecimento dentro das três direções do espaço.	33
Figura 17: Representação das geometrias linear (a), escada (b), zig-zag (c) e helicoidal (d) para redes de coordenação 1-D, onde as setas indicam os téctons e os círculos o metal. Redes 2-D planares (e) e pregueadas (f) e redes 3-D com geometria cúbica (g), diamondóide (h) e giróide (i).	33
Figura 18: Representação de redes moleculares unidimensionais baseadas em um único técton complementar (a) e baseadas em dois téctons complementares (b).	34

Figura 19: Representação de uma ligação de hidrogênio entre um doador e um acceptor nos modos monohapto e dihapto (a).....	35
Figura 20: Estruturas genéricas de triazenidos complexos contendo o íon mercúrio(II).	38
Figura 21: Em (a) a estrutura do técton $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}$. Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}_n$ ao longo do eixo <i>b</i>	46
Figura 22: Em (a) a estrutura do técton $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}$ (R=NO ₂ , F). Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}_n$ (R=NO ₂ , F) ao longo do eixo <i>a</i>	47
Figura 23: Em (a) a estrutura do técton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ (R =NO ₂ , R' =F). Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]\}_2$ (R =NO ₂ , R' =F) ao longo do eixo <i>a</i>	47
Figura 24: Em (a) a estrutura do técton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [R =CH ₃ C(O)]. Em (b) a seção do arranjo bidimensional $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]\}_n$ [R =CH ₃ C(O)] com interações Hg-η ² , η ² -areno π ao longo do eixo <i>a</i> e ligações de hidrogênio não-clássicas C – H ... O ao longo do eixo <i>c</i>	48
Figura 25: Seção da estrutura bidimensional mostrando as ligações de hidrogênio não-clássicas entre N13-H3...O1 e interações π-π entre N1...O11 dos nitrogrupos.	49
Figura 26: Seção da estrutura bidimensional formada por interações N11-H...O12 e C25-H25...O11.	50
Figura 27: Estruturas dos pró-ligantes trizenos sintetizados com seus respectivos nomes e pontos de fusão.	53
Figura 28: Espectro no I.V. do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (1).	60
Figura 29: Espectro no IV do complexo bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}mercúrio(II) – (5).	61
Figura 30: Espectro no infravermelho distante do composto 5.	61
Figura 31: Comparação entre os espectros do composto 1 e do composto 5.	62
Figura 32: Espectro na região do infravermelho do complexo <i>cis-Bis</i> {[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}(piridina)}níquel(II) – (6).	63
Figura 33: Comparação entre os espectros do composto 1 e do composto 6.	64
Figura 34: Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos 1, 2, 3 e 4. Os espectros foram corridos em metanol.	66
Figura 35: Espectros na região do ultravioleta e visível para o composto 5. O espectro foi corrido em metanol.	66
Figura 36: Projeção da estrutura molecular do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (1). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.	69

Figura 37: Projeção da cela elementar do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (1). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.....	69
Figura 38: Projeção da cela elementar na direção [010], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno ao longo da direção cristalográfica [100].	71
Figura 39: Projeção mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituintes acetila e flúor.	72
Figura 40: Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo 5. As linhas tracejadas representam ligações polarizadas F...H e N...Hg.....	75
Figura 41: Projeção da estrutura molecular do complexo 5. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. As linhas tracejadas representam interações secundárias. Átomos equivalentes são gerados por simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+1$	76
Figura 42: Projeção do íon triazenido ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ separado do íon Hg(II) em 5, indicando um pequeno desvio da planaridade global.	78
Figura 43: Projeção do empilhamento das unidades monoméricas do complexo 5 na direção cristalográfica [010] mostrando as interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos e as interações secundárias intramoleculares entre C – H ... F.	79
Figura 45: Fórmula estrutural do composto 6.	84
Figura 46: Projeção da estrutura molecular do composto 6. Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Código de simetria para os átomos equivalentes: $-x, y, \frac{1}{2}-z$	85
Figura 47: Projeção do estereopar da estrutura do composto 6.	85
Figura 48: Projeção da estrutura molecular do composto 6 com a respectiva numeração dos átomos constituintes. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Código de simetria para (i) $-x, y, \frac{1}{2}-z$	86
Figura 49: Representação da base quadrada distorcida entre os átomos N1, N1 ⁱ , N31 e N31 ⁱ da esfera de coordenação do Ni(II). Foram omitidos todos os átomos não componentes da esfera de coordenação. Código de simetria para os átomos equivalentes: $-x, y, \frac{1}{2}-z$	87
Figura 50: Projeção do composto 6 evidenciando as ligações de hidrogênio intramolecular entre C – H...F.....	89

Figura 51: Projeção inclinada em relação à direção cristalográfica [100] da cadeia unidimensional formada por interações intermoleculares C – H...O, os quais estão representadas por linhas pontilhadas. Código de simetria: x, y, z; (ii) x, -1+y, z.....	89
Figura 52: Projeção da estrutura molecular do ligante triazenido isolado do restante da molécula para verificação visual do desvio da planaridade da molécula.	90
Figura 53: Projeção dos compostos 1, 5 e 6.	90
Figura 54: Padrão de clivagem do composto 2 utilizando DNA plasmidial pUC18 – 24 h; 37°C (a) e 50°C (b); Tris HCl. Da esquerda para direita têm-se de 1 a 6, respectivamente, padrão, 3,75; 1,875; 1,25; 0,75 e 0,375 mM.....	93
Figura 55: Padrão de clivagem do composto 4 utilizando DNA plasmidial pUC18 – 24 h; 37°C (a) e 50°C (b); Tris HCl. Em (c) foram 24 h de incubação a 50 °C com Tampão Tris HCl Da esquerda para direita têm-se de 1 a 6, respectivamente, padrão, 3,75; 1,875; 1,25; 0,75 e 0,375 mM.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias e energias de ligação para moléculas diatômicas de nitrogênio.	20
Tabela 2: Dados referentes a revisão da literatura dos pró-ligantes triazenos.....	37
Tabela 3: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de mercúrio..	39
Tabela 4: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de níquel(II).	43
Tabela 5: Pró-ligantes sintetizados com seus substituintes e tipos de caracterização realizados.	53
Tabela 6: Quantidades de cada amina e nitrito de sódio utilizadas para a síntese dos pró- ligantes triazeno.	53
Tabela 7: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos 1, 5 e 6.	58
Tabela 8: Principais bandas do espectro no IV do pró-ligante 3-(2-fluorofenil)-1-(4- acetilfenil)triazeno (1).....	59
Tabela 9: Principais bandas do espectro no IV do composto 5.	60
Tabela 10: Comparação entre as principais bandas de absorção do composto 1 e do composto 5.	62
Tabela 11: Principais bandas do espectro do composto 6.	63
Tabela 12: Comparação entre as principais bandas de absorção do composto 1 e do composto 6.	63
Tabela 13: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto 1. Entre parênteses está o desvio padrão.....	70
Tabela 14: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para os compostos descritos na revisão bibliográfica.....	70
Tabela 15: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto 1.	72
Tabela 16: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo 5. Entre parênteses está o desvio padrão.	77
Tabela 17: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto 5	79
Tabela 18: Coordenadas do íon Ni(II) e comprimentos de ligação selecionados para a etapa preliminar da resolução da estrutura do composto 6.	82

Tabela 19: Valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o	87
Tabela 20: Comparativo entre o composto 6 e o composto $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	88
Tabela 21: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto 6	90
Tabela 22: Comparativo entre os comprimentos de ligação entre os compostos 1, 5 e 6.....	91
Tabela 23: R.m.s. e ângulos interplanares entre os principais fragmentos dos compostos 1, 5 e 6.....	92
Tabela 24: Determinação do CIM para os compostos 3 e 4 frente à diversas bactérias.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R_w</i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph, Ø	Grupo Fenila
Py	Piridina
THF	Tetraidrofurano
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstrom (=10 ⁻¹⁰ m)
°	Graus
<i>v</i>	Estiramento
<i>v_s</i>	Estiramento simétrico
<i>v_{as}</i>	Estiramento assimétrico
ppm	Parte por milhão
IV	Infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
batt	1,3-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolil)triazenido]
COD	1,4 ciclooctadieno
EpTT	Etil-p-toluil-triazeno
DNA	Ácido desoxirribonucléico
bp	Pares de bases de nucleotídeos
CIM	Concentração mínima inibitória
ESBL	Betalavtamases de amplo espectro
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Química do Nitrogênio	20
1.2 Compostos nitrogenados	21
1.3 Síntese de triazenos monocatenados	21
1.3.1 Mecanismo para a diazotação e acoplamento de aminas para síntese do triazeno	23
1.4 Algumas aplicações dos compostos triazenos	24
1.4.1 Aplicações medicinais	24
1.4.2 Aplicações em química analítica	27
1.5 Química estrutural dos triazenos	29
1.5.1 Triazenos em solução	29
1.5.2 Triazenos no estado sólido	30
1.6 Téctons	32
2. OBJETIVOS	36
3. REVISÃO DA LITERATURA	37
3.1 Pró-ligantes triazenos	37
3.2 Complexos triazenidos de mercúrio	38
3.3 Complexos triazenidos de Níquel	42
3.4 Téctons	46
4. PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1 Materiais e métodos	51
4.1.1 Solventes	51
4.1.2 Ponto de Fusão	51
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho	51
4.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível	51
4.1.5 Difração de Raios-x	51
4.1.6 Atividade biológica	52
4.2 Procedimentos experimentais	52
4.2.1 Síntese dos pró-ligantes triazeno	52

4.2.2 Síntese do complexo bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazenído]}mercúrio(II) – [Hg(C ₁₄ H ₁₁ N ₃ OF) ₂] – (5)	54
4.2.3 Síntese do complexo <i>cis</i> -Bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazenído]}(piridina)}níquel(II) – <i>cis</i> -Ni(C ₁₉ H ₁₆ N ₄ OF) ₂ – (6)	54
4.2.4 Extração do DNA plasmidial.....	55
4.2.5 Difração de raios-X em monocristal.....	56
4.2.5.1 Solução e refinamento das estruturas.....	57
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
5.1. Espectroscopia na região do infravermelho	59
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho do 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (1)	59
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho do complexo bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}mercúrio(II) – (5)	60
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho do complexo <i>cis</i> -Bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}(piridina)}níquel(II) – (6)	63
5.2 Espectroscopia eletrônica na região do Uv-Vis	65
5.3 Determinação da estrutura do composto 1	67
5.3.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto 1	68
5.4 Determinação da estrutura do composto 5	72
5.4.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto 5	75
5.5 Determinação da estrutura do composto <i>cis</i>-Bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}(piridina)}níquel(II) – 6	82
5.5.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto 6	84
5.6 Comparações entre as estruturas dos compostos 1, 5 e 6	90
5.7 ATIVIDADE BIOLÓGICA	92
5.7.1 Estudo de clivagem do DNA Plasmidial	93
5.7.2 Atividade bacteriostática e bactericida	94
6. CONCLUSÕES	97
6.1 Perspectivas futuras	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais características do homem é a curiosidade, a necessidade de descobrir os segredos da natureza. Para alcançar esse objetivo nem sempre a simples observação é suficiente. Por isso, há séculos o homem vem criando experimentos que simulam os fenômenos naturais. A interpretação lógica e criativa dos resultados desses experimentos têm sido um dos pilares do conhecimento científico.

A busca por uma melhor qualidade de vida é almejada por profissionais de diversas áreas, neste contexto, a química se faz presente. Mais especificamente, a combinação da química com a física, biologia, farmácia e medicina (multidisciplinaridade) trouxe avanços significativos para a sociedade nas últimas décadas. Tratando-se, mais especificamente, os conhecimentos da química inorgânica juntamente com os da bioquímica, têm-se uma nova área de conhecimento chamada de bioinorgânica, a qual vem crescendo muito nos últimos 20 anos, tendo pesquisadores de vários países dedicando-se quase que ou exclusivamente à esta área. A bioinorgânica pode ser definida como o ramo da ciência que estuda o papel das substâncias inorgânicas (e dos complexos metálicos principalmente) em sistemas biológicos. Os elementos inorgânicos desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de elétrons, fornecendo íons que mantêm o equilíbrio osmótico e os mecanismos de ativação da membrana celular. Sua importância se estende ainda à estabilidade conformacional de biomoléculas, além de fornecerem centros de reatividade extremamente versáteis em enzimas. Formam, assim, as substâncias que sustentam a vida¹.

De maneira geral, o estudo de compostos triazenos vem crescendo muito nos últimos anos devido à suas importantes aplicações farmacêuticas, agroquímicas, analíticas, entre outras. Quando utiliza-se os compostos triazenos associados a um íon metálico, obtêm-se complexos metálicos interessantes para estudo estrutural destas moléculas por espectroscopia e difração de raios-X. É neste intuito que o Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos (NITriCo) vem, nos últimos anos, sintetizando vários exemplos de compostos triazeno e seus complexos com diversos íons metálicos, avaliando principalmente suas propriedades espectroscópicas, atividade biológica e estrutura por difração de raios – X em monocristal.

1.1 Química do Nitrogênio

O nome nitrogênio origina-se do grego *nitron* (nitro, salitre) e *genes* (gerador) e foi descoberto em 1772 por Daniel Rutherford. Na mesma época e independentemente, Scheele, Cavendish e Priestley obtiveram o mesmo elemento, por eles chamado *ar desflogisticado*, nome que significava *ar sem oxigênio*. Em 1777, Lavoisier provou que o ar era uma mistura de 21% em volume de oxigênio e 79% em volume de *azoto*, um gás impróprio à vida (*a* = sem; *zoo* = vida). Mais de cem anos depois, Ramsay e Rayleigh provaram que os 79% em volume do azoto de Lavoisier consistiam de 78% em volume do gás gerador do nitro (nitrogênio) e 1% em volume de hidrogênio e gases nobres, com predominância quase que absoluta de argônio².

Na natureza é encontrado livre no ar (78% em volume). Combinado, aparece principalmente na forma de salitre ou nitro (NaNO_3 e KNO_3). Embora o nitrogênio constitua 78% da atmosfera terrestre, ele não é abundante na crosta terrestre, estando na ordem de 19 ppm (0,03% em peso)². Em ambientes biológicos o nitrogênio é constituinte essencial de proteínas e aminoácidos, participando em média com 17% em peso.

As aplicações deste gás são diversas, tendo na produção da amônia (NH_3) o principal uso do gás N_2 . A produção mundial de N_2 ultrapassa os sessenta milhões de toneladas por ano e cresce de acordo com a demanda das indústrias químicas. As principais aplicações estão na fabricação de fertilizantes para a agricultura, preparação de explosivos, produção de corantes e fabricação de amoníaco.

A molécula de N_2 é bastante estável termodinamicamente devido à sua curta ligação tripla e, conseqüentemente, sua energia de dissociação é muito alta. As energias e distâncias de ligação entre espécies diatômicas de nitrogênio estão reunidas na **Tabela 1**.

Tabela 1: Distâncias e energias de ligação para moléculas diatômicas de nitrogênio².

Tipo de ligação	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (kJ/mol)
N – N	1,44	160
N = N	1,24	418
N ≡ N	1,09	945

Além destas moléculas diatômicas existem ainda os íons poliatômicos, compreendendo ao ânion azida N_3^- e o cátion N_5^+ , onde observa-se um aumento na instabilidade da cadeia de nitrogênios, tornando-os explosivos a temperatura ambiente³.

1.2 Compostos nitrogenados

São vários os grupos funcionais que contém nitrogênio e várias as classes de compostos que variam das cadeias alifáticas aos heterocíclonitrogenados. Um dado interessante é que 85% dos fármacos disponíveis na terapia moderna são de origem sintética. Destes, 62% são heterocíclonitrogenados, sendo que 91% contém nitrogênio, 24% enxofre e 16,5% oxigênio no seu núcleo base⁴. Isto evidencia a importância do elemento nitrogênio.

Na química de coordenação os compostos orgânicos nitrogenados são de especial interesse, já que estes atuam como bases de Lewis frente à íons metálicos. Os compostos nitrogenados com potencial à se coordenar aos íons metálicos são chamados de pró-ligantes. Podemos mencionar alguns exemplos de pró-ligantes heterocíclonitrogenados como piridina, pirimidina, bupiridina entre outros. Pode-se citar alguns pró-ligantes com sistemas conjugados como as porfirinas e ftalocianinas e sistemas não conjugados como as bases de Schiff, nitrilas, oximas, etc.. Além dos heterocíclonitrogenados podemos evidenciar alguns exemplos de pró-ligantes alifáticos como etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, α -di-iminas substituídas. Há ainda uma classe de compostos possuidora de cadeias de nitrogênio, onde pode-se citar as azidas, diazenos, triazenos, tetrazenos, pentazenos, etc. Estas cadeias nitrogenadas podem chegar até dez átomos de nitrogênio. É de especial interesse os triazenos, já que estes são o objeto de estudo desta dissertação.

1.3 Síntese de triazenos monocatenados

De acordo com a definição de Moore e Robinson², os compostos triazenos configuram-se como sistemas contendo cadeias alifáticas com três átomos de nitrogênio. Sua estrutura genérica pode ser observada na **Figura 1**.

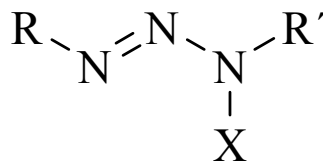


Figura 1: Representação genérica de triazenos monocatenados. Os substituintes N terminais R e R' podem ser alquil e ou aril e X pode ser H, O ou alquil.

Foi relatado em 1859 por Peter Griess, a primeira síntese de um composto triazeno, onde ele demonstra a síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno⁵. Este composto está representado na **Figura 2**.

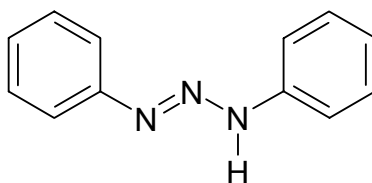
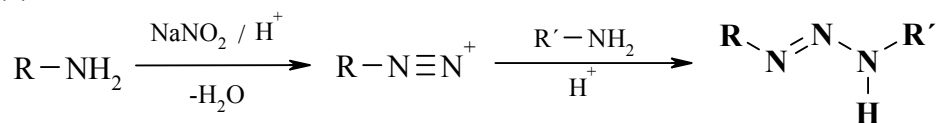


Figura 2: Fórmula estrutural do 1,3-bis(fenil)triazeno.

A química orgânica fornece duas diferentes rotas de síntese distintas de pró-ligantes triazeno monocatenados, como mostrado a seguir no **Esquema 1**. Genericamente, o primeiro passo para uma rota sintética de compostos triazenos monocatenados é a diazotação, que é a transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. Este passo deve ocorrer com controle de temperatura e pH. A temperatura deve estar entre 0 – 5 °C para não ocorrer a hidrólise do sal de diazônio com a formação de fenol e dióxido de nitrogênio. Após, realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, podendo a amina ser idêntica a primeira ou diferente, gerando moléculas simétricas ou moléculas assimétricas, respectivamente. O agente de nitroação, que é o reagente utilizado para preparar o sal de diazônio, pode ser o nitrito de sódio⁶ ou nitrito isoamílico⁷. A reação genérica para estas duas rotas sintéticas está ilustrada no **Esquema 1**.

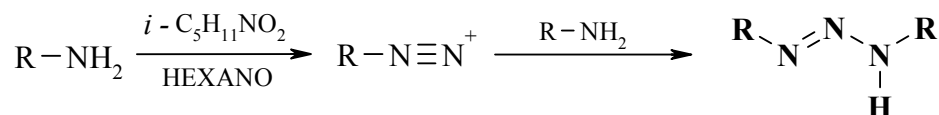
Segundo Vernin *et al.*⁷, a reação via nitrito isoamílico favorece a obtenção dos compostos triazenos com melhor rendimento e maior pureza em relação à reação com nitrito de sódio. Esta rota sintética é realizada a temperatura ambiente, utilizando quantidades equivalentes de nitrito isoamílico e amina dissolvidos num solvente apolar, como o n-hexano. A desvantagem no uso do nitrito isoamílico está em não poder ser feito nenhum triazeno assimétrico.

(a)



Onde: $\text{R} = \text{R}'$ - Triazeno Simétrico
 $\text{R} \neq \text{R}'$ - Triazeno Assimétrico

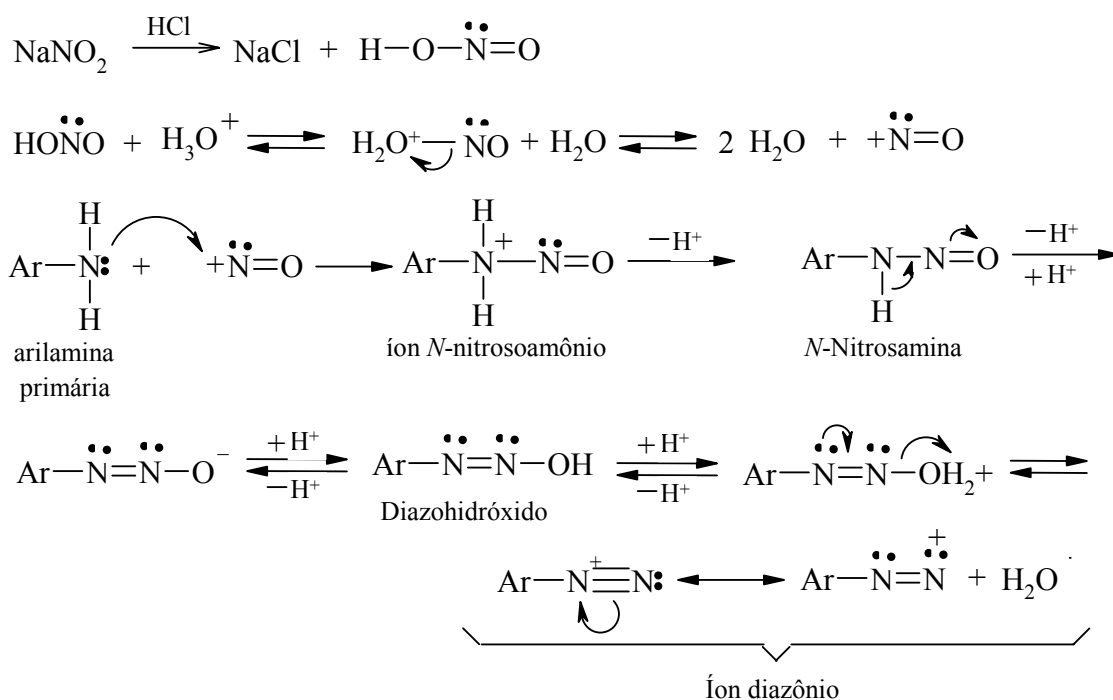
(b)



Esquema 1: Reações que envolvem a obtenção dos pró-ligantes trizenos monocatenados. Em (a) mostra a síntese com o reagente de nitração nitrito de sódio e em (b) com nitrito isoamilico.

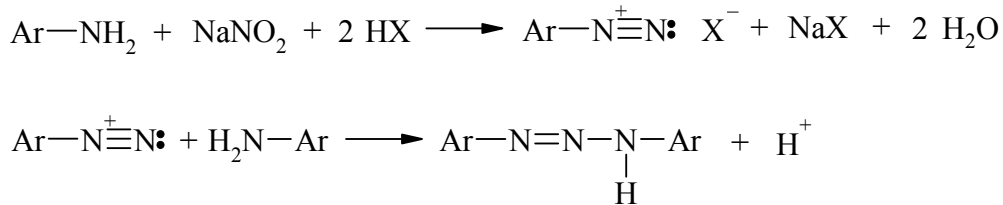
1.3.1 Mecanismo para a diazotação e acoplamento de aminas para síntese do triazeno

A diazotação mostrada no **Esquema 1(a)** ocorre através de seqüência de etapas. Na presença de ácido forte, o ácido nitroso se dissocia e produz íons ^+NO . Estes íons então reagem com o nitrogênio da amina para formar íons *N*-nitrosoamônio instáveis, como intermediários. Este intermediário perde um próton e forma uma *N*-nitrosamina que, por sua vez, tautomeriza-se num diazoidróxido, numa reação semelhante à da tautomerização cetônica. Então, na presença de ácido, o diazoidróxido perde água para formar sal de diazônio. Detalhes deste mecanismo são mostrados no **Esquema 2**.



Esquema 2: Mecanismo da diazotação.

Após a geração do íon diazônio *in situ*, adiciona-se a amina que deseja-se acoplar ao íon diazônio obtendo-se assim o composto triazeno. A equação geral da formação de trizenos pela diazotação com nitrito de sódio é mostrada no **Esquema 3**.



Esquema 3: Reação geral de formação de um triazeno a partir de uma reação de diazotação.

1.4 Algumas aplicações dos compostos trizenos

Trizenos são um grupo de compostos orgânicos com uma longa história⁸. Alguns trizenos mostram atividade biológica e encontram usos na terapia do câncer⁹. Nos últimos anos os compostos trizenos têm sido utilizados como importantes ferramentas em síntese orgânica como grupos protetores^{10,11,12}, agentes alquilantes¹³, ligantes para catálise organometálica^{14,15}, síntese orgânica em fase sólida¹⁶, sistemas poliméricos¹⁷, química analítica^{18, 19, 20}, entre outras.

1.4.1 Aplicações medicinais

A principal aplicação medicinal dos trizenos está na sua ação antineoplásica, e devido a isso muitos derivados (**Figura 3**) foram sintetizados no últimos 40 anos.

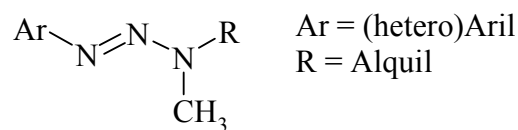


Figura 3: Estrutura mínima de muitos trizenos sintetizados com potencial antineoplásico.

O principal representante triazeno utilizado na terapia do câncer é um análogo estrutural do 5-amino-imidazol-4-carboxiamida (precursor na biossíntese da purina)²¹, o composto 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxiamida (**Figura 4**), vendido comercialmente com o nome Dacarbazina[®] (DTIC). A atividade anti-carcinogênica deste composto foi primeiramente estudada por Druckrey e colaboradores²².

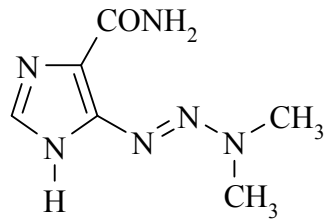
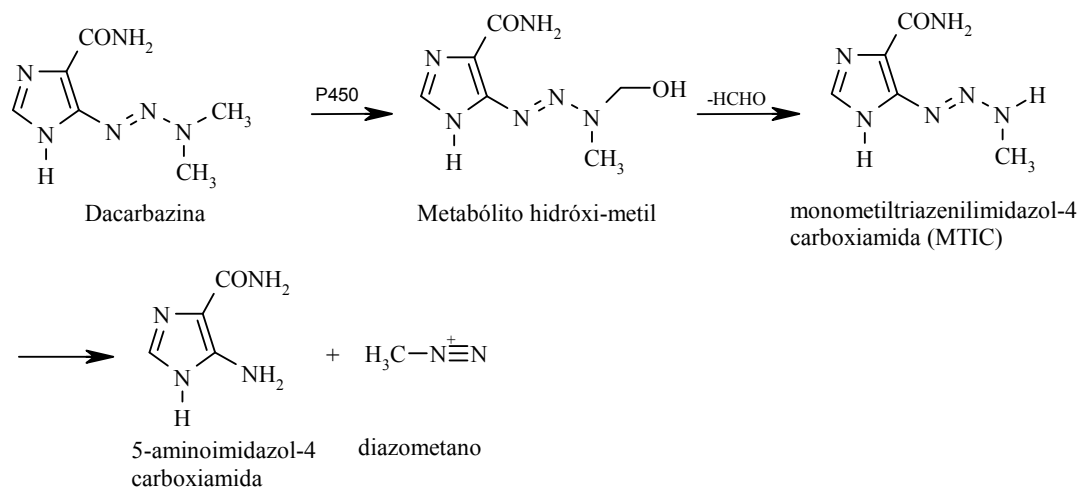


Figura 4: Fórmula estrutural da Dacarbazina.

Este medicamento atua através da alquilação do DNA e é indicado para o tratamento de melanoma maligno metastático, adenocarcinoma renal, sarcomas de tecidos moles, fibrossarcomas, rabdomiossarcoma, carcinoma medular da tireóide, neuroblastoma, tumores sólidos, linfoma maligno e doença de Hodgkin²¹. Os agentes alquilantes são os antineoplásicos mais estudados^{23, 24} e considerados os agentes antitumorais mais usados na atualidade. Eles são capazes de formar ligações interfilamentares com o DNA e necessitam ser metabolizados pelas fosfamidazes (enzimas microssomais hepáticas), para que seus metabólitos possam exercer o efeito alquilante celular. O principal sítio de alquilação no DNA é a posição N7 da guanina, porém outras bases podem ser menos extensivamente alquiladas, como a adenina nas posições N1 e N3, a citosina no N3 e a guanina no O6, assim como grupos fosfatos e proteínas associadas ao DNA.

A Dacarbazina exige ativação inicial pelo citocromo P-450, através de uma reação de N-desmetilação. Na célula alvo, a clivagem espontânea do metabólito libera um componente alquilante, o diazometano. No **Esquema 4** é demonstrada a representação genérica da ativação dos metabólitos da Dacarbazina^{25, 26}.



Esquema 4: Ativação dos metabólitos da Dacarbazina.

Muitos derivados da Dacarbazina já foram sintetizados com ação alquilante comprovada, entre eles está o 5-[3,3-bis(2-cloroetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida (BTIC)^{6, 27, 28} e 5-(3-metiltriazen-1-il)-imidazo-4-carboxamida (MTIC) ilustrados na **Figura 5**.

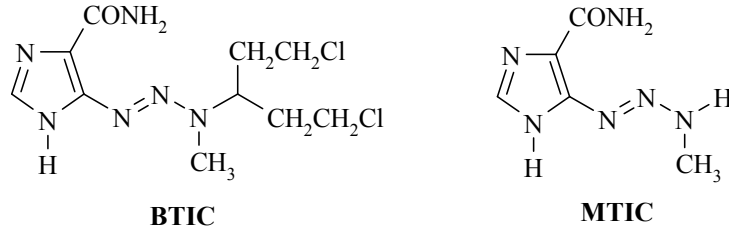


Figura 5: Fórmula estrutural do BTIC e MTIC.

Outro triazeno utilizado na terapia do câncer é o triazeno cíclico 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazo[5,1-*d*][1,2,3,5]tetrazina-8-carboxiamida, conhecido como Temozolomida[®] (TEM), que possui ação contra tumores cerebrais como glioblastoma multiforme e astrocitoma anaplásico. A vantagem deste medicamento é não precisar de ativação metabólica para gerar as espécies ativas²⁵ alquilantes. A sua fórmula estrutural está na **Figura 6**.

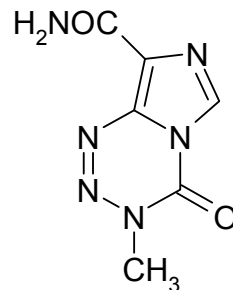


Figura 6: Fórmula estrutural da Temozolomida[®] (TEM).

Além do uso na terapia do câncer existem triazenos utilizados no tratamento de outras doenças, como exemplo temos o [bis(4-amidinofenil)-1,3-triazeno, conhecido comercialmente como Berenil[®] e possui ação anti-tripanosômica²⁹. A fórmula estrutural do Berenil está na **Figura 7**.

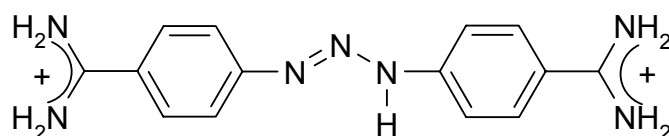


Figura 7: Fórmula estrutural do Berenil.

Além da atividade anti-tripanosômica, estudos recentes mostram que análogos do Berenil podem atuar como agente fotossensível, ligando-se ao sulco menor do DNA rico em sítios contendo adenina e timina, através de radiação de comprimento de onda 360 nm. Seguindo esta linha de pesquisa, Burr e colaboradores sintetizaram um análogo do Berenil chamado *N*-(3-hidroxipropil)-berenil³⁰, mostrado na **Figura 8**.

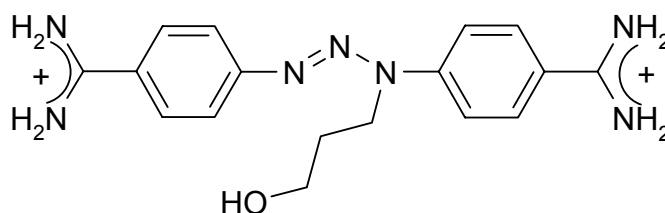


Figura 8: Fórmula estrutural do *N*-(3-hidroxipropil)-berenil.

Um ponto importante a ser destacado sobre a relação entre a estrutura e atividade mutagênica dos compostos triazenos está no trabalho de Shusterman e colaboradores³¹, publicado recentemente no artigo de revisão de Benigni³², onde é feito um estudo com modelos de QSAR com uma série de 21 triazenos. Os resultados mostram que a mutagenicidade destes compostos é atribuído à hidrofobicidade e propriedades eletrônicas destas moléculas. Os cálculos de QSAR mostram que a atividade mutagênica aumenta com o aumento da lipofilicidade e que o aumento da atividade mutagênica está relacionada com o aumento da doação eletrônica dos anéis para a cadeia de nitrogênios, ocorrendo assim, um aumento na oxidação do triazeno. Ainda, os modelos de QSAR sugerem que a atividade mutagênica dos triazenos é determinada pela taxa de ativação de triazeno inicial e não pela taxa de alquilação do DNA pela espécie ativa do triazeno.

1.4.2 Aplicações em química analítica

Embora sejam poucos os exemplos de compostos triazenos utilizados em química analítica para determinação de metais, a pesquisa se mostra promissora para esta área. Os triazenos são utilizados principalmente como reagente complexante. Reagentes como CADION A^{33, 34, 35} e CADION 2B³⁵ ilustrados na **Figura 9**, usados para determinação de Cd(II) e Hg(II).

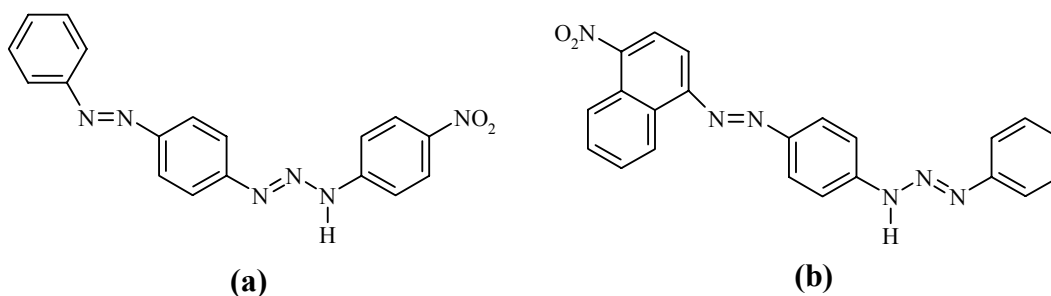


Figura 9: Fórmulas estruturais dos pró-ligantes CADION A^{33,34,35} (a) e CADION 2B³⁵ (b).

Há também estudos demonstrando bons resultados utilizando-se a técnica de espalhamento de luz Rayleigh para determinação de traços Ag(I), Cd(II) e Au(III), onde os triazenos utilizados mostram boa sensibilidade e seletividade. Para a determinação de traços de Ag(I), Zhao e colaboradores³⁶ utilizaram o composto triazeno *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol (*m*-NPAAT)³⁶, mostrados na **Figura 10(b)**. Para determinação de traços de Pd(II) e Au(III), Cao e colaboradores^{37, 38} utilizaram os compostos triazenos 1-(*o*-nitrofenil)-3-(2-tiazolil)triazeno (*o*-NPTT)³⁷ [**Figura 10(a)**] e 1-(*p*-clorofenil)-3-(2-tiazolil)triazeno (*p*-CIPTT)³⁸ [**Figura 10(c)**].

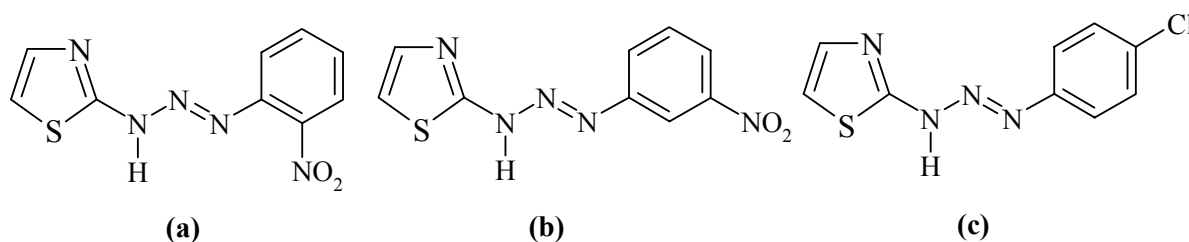


Figura 10: Fórmulas estruturais dos compostos *o*-NPTT (a), *m*-NPAAT (b) e *p*-CIPTT (c).

Em um recente estudo, Ressalan e Iyer³⁹ mostram resultados para a obtenção de um novo sensor fluorescente, utilizando técnicas de espectroscopia de Absorção e Fluorescência para avaliar as propriedades do triazeno 3-hidroxi-3-fenil-1-ocarboxifeniltriazeno (HT) para determinação de traços de Cu(II), Ni(II) e Zn(II). A análise quantitativa de traços de íons metálicos pode vir a ser de extrema importância para aplicações ambientais e biológicas. A molécula de HT é de especial interesse neste trabalho devido à protonação e complexação ser facilmente revertida por simples neutralização ou descomplexação. A molécula de HT e sua reversibilidade é mostrada na **Figura 11**.

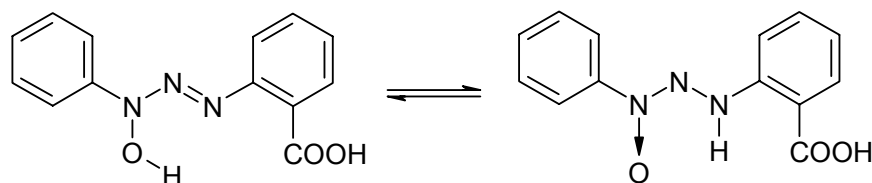


Figura 11: Fórmula estrutural do HT e sua representação da reversibilidade do próton da hidroxila do N3.

1.5 Química estrutural dos triazenos

Tratando-se da química estrutural de compostos triazenos, temos que analisar de duas maneiras. A primeira é analisando o comportamento em solução e a segunda no estado sólido.

1.5.1 Triazenos em solução

Inúmeros estudos experimentais e teóricos sobre a estabilidade, equilíbrio e decomposição de triazenos substituídos tem sido publicados. Uma conclusão geral parece ser que a transferência de prótons entre triazenos e solvente é a chave para o processo inicial da sua decomposição e isomerização. Uma forte influência do solvente foi observada, em que a participação de uma molécula de água, e do resto do solvente, influenciam na estrutura do triazeno. Essas afirmações foram feitas por Galván e colaboradores⁴⁰ em sua publicação, onde eles realizaram um estudo utilizando métodos teóricos para analisar o deslocamento do hidrogênio entre os átomos N1 e N3 da cadeia triazenídica.

Triazenos mono e di-substituídos podem existir como duas formas tautoméricas ($\text{RN}=\text{N} - \text{NHR}' \longleftrightarrow \text{RHN} - \text{N}=\text{NR}'$), e o processo de tautomerismo pode causar a isomerização *cis-trans*. O estudo computacional foi feito tanto considerando-se o triazeno no vácuo quanto em solução, e esta isomeria pode ser razoavelmente favorecida pelo solvente. Dois mecanismos foram considerados, representados na **Figura 12**. O primeiro, em **(a)**, temos um processo unimolecular, onde um dos prótons se move do N3 para N1. O segundo, em **(b)**, é um processo bimolecular: depois da formação do complexo triazeno – água, o próton alterna entre eles. Observa-se que, em ambos os casos, os mecanismos são simétricos.

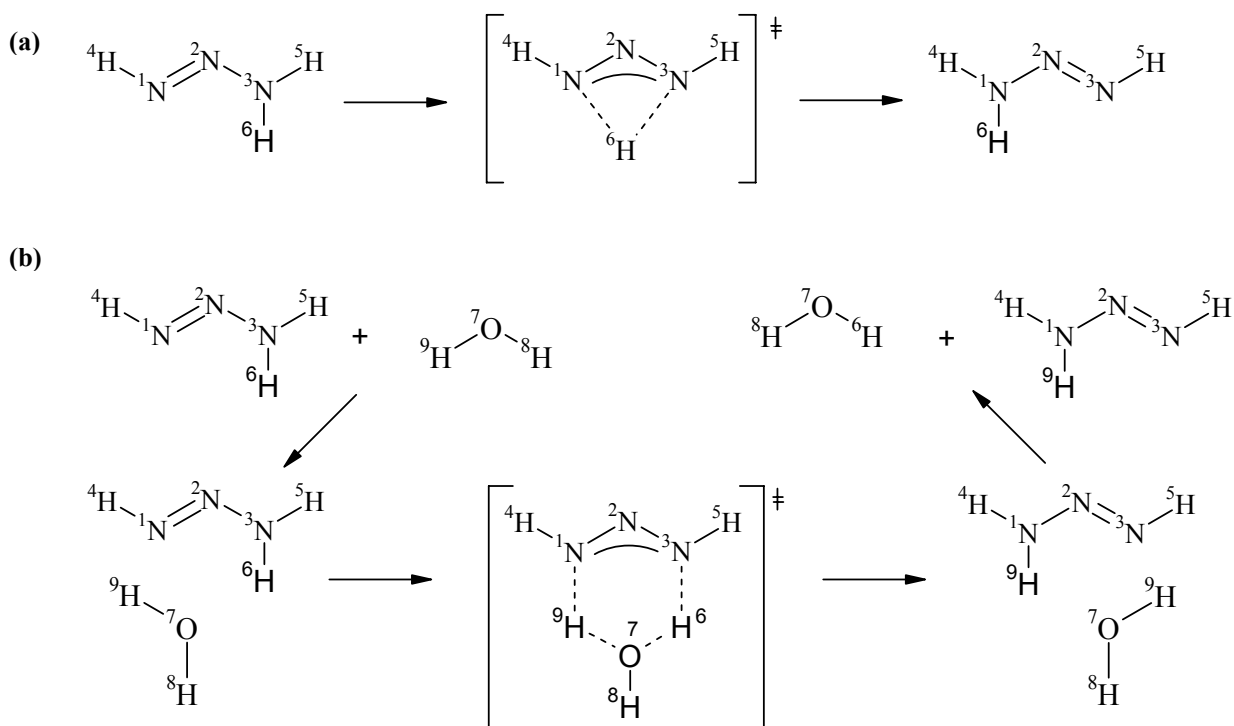


Figura 12: Dois processos em estudo. Em (a) o deslocamento do próton é unimolecular. Em (b) o processo é bimolecular.

O efeito da solvatação sobre a geometria e a distribuição dos elétrons no triazeno são importantes: ligações N – N tendem a ser similares e a molécula adquire uma estrutura planar. Para a estrutura do estado de transição, um grau substancial da natureza iônica foi encontrado.

1.5.2 Triazenos no estado sólido

Estudos estruturais por raios-X mostram que a cadeia de nitrogênios apresenta-se em configuração *trans* nestas moléculas², conforme mostra a **Figura 13**. A distância da ligação mais curta, entre N₁ e N₂, pouco varia entre o valor de 1,27 a 1,28 Å e a ligação mais longa pouco varia entre o valor de 1,32 a 1,33 Å. Estes valores encontrados experimentalmente apresentam-se diferenciados dos valores padrões para uma ligação simples N–N (1,44 Å) e dupla N=N (1,24 Å) devido a deslocalização de elétrons π na molécula, denotando um caráter *sp*² para as ligações N₁ = N₂ = N₃.

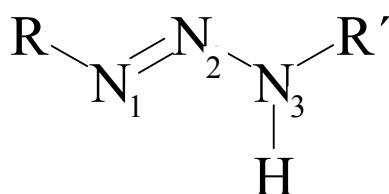


Figura 13: Tipos, ordem e distâncias de ligação entre os nitrogênios da cadeia triazenídica.

Compostos trizenos possuem baixa estabilidade, e esta pode ser atribuída à alta densidade eletrônica da cadeia de nitrogênios. Pode-se aumentar a estabilidade desses compostos inserindo-se, nos nitrogênios terminais, substituintes orgânicos que, preferencialmente, possuam efeito indutivo negativo e/ou mesomérico negativo para retirar a carga eletrônica da cadeia e, assim, estabilizá-la. Da mesma forma, quando tem-se os trizenos coordenados a íons metálicos, estes direcionam a densidade eletrônica para o íon metálico, estabilizando também a cadeia de nitrogênios. Quando desprotona-se um composto trizeno, tem-se o ânion trizenídico, que é formalmente análogo ao ânion nitrito, $O=N-O^-$, e assim espera-se uma variedade de modos de coordenação similar ao íon nitrito. Os modos de coordenação mais comuns são monodentada aniônica⁴¹, quelato⁴² e em ponte⁴³, como mostra a **Figura 14**.

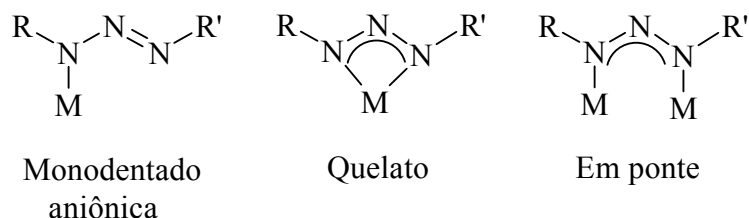


Figura 14: Principais modos de coordenação de complexos trizenídicos.

Além dos principais modos de coordenação mostrados na **Figura 14**, têm-se os modos de coordenação menos comuns mostrados na **Figura 15**, o monodentado neutro⁴⁴, em ponte do tipo *syn-syn* - $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ ^{45,46}, coordenado pelo nitrogênio central⁴⁷.

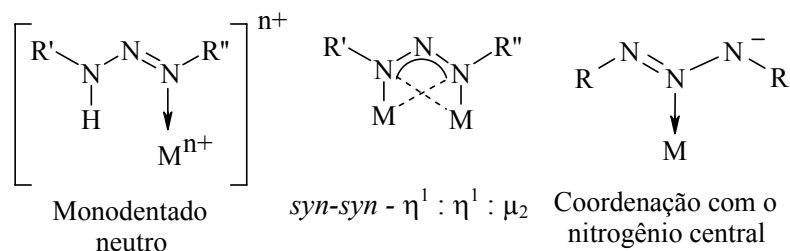


Figura 15: Outros modos de coordenação dos trizenos.

Devido às interações intermoleculares entre os compostos triazenos, estes podem formar estruturas poliméricas uni, bi ou tridimensionais e dependendo dos substituintes dos anéis fenila dos nitrogênios terminais, as interações podem aumentar significativamente. Recentemente tem-se observado em alguns complexos triazenidos interações do tipo metal-areno π . Estas interações podem levar à estruturas supramoleculares conhecidas como *Téctons*.

1.6 Téctons

Cristais moleculares são entidades compactas e periódicas. Sua estrutura é definida pela natureza de seus componentes e suas interações no estado sólido. Considerando que a química molecular trata da capacidade de projetar e sintetizar unidades individuais que compõem o cristal, o arranjo destes é governado por conceitos desenvolvidos na área da química supramolecular⁴⁸. A química supramolecular é a química da ligação intermolecular, referente à estrutura e função das entidades formadas pela associação de duas ou mais espécies químicas⁴⁹.

Um único cristal pode ser descrito por translação da cela unitária em todas as direções do espaço. No entanto, considerando cristais como entidades supramoleculares, podemos descrevê-los em termos de sua cadeia, analisando as interações intermoleculares e características geométricas. Cada análise está baseada num padrão de reconhecimento específico na rede cristalina. Este modo de analisar cristais moleculares em termos do arranjo de suas cadeias é chamado de téctons moleculares⁵⁰.

Téctons podem ser definidos como unidades estruturais moleculares ativas, que contêm em sua estrutura informações energéticas e geométricas relativas às cadeias projetadas. Estas cadeias moleculares são geradas por processos de auto-arranjo que acontecem entre téctons complementares. Os téctons moleculares fazem parte da química supramolecular que lida com processos que conduzem à formação de cadeias finitas ou infinitas.

A dimensionalidade do arranjo molecular é definida pelo número de translações operadas sobre os padrões de reconhecimento formados entre téctons complementares. Assim,

cadeias uni, bi e tridimensionais resultam de 1, 2 e 3 translações⁵¹, respectivamente, conforme representação na **Figura 16**.

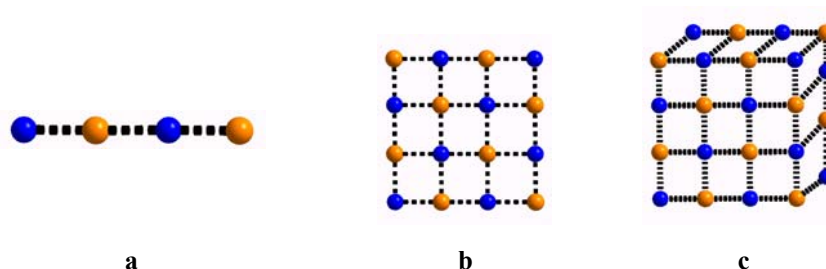


Figura 16: Representação de cadeias unidimensionais (a), bidimensionais (b) e tridimensionais (c) formadas por translação de padrões de reconhecimento dentro das três direções do espaço.

Para cada categoria de dimensão, o arranjo molecular pode ser descrito pela sua geometria. Para redes 1-D pode-se definir diferentes geometrias, tal como linear, escada, zig-zag e helicoidal, mostrados na **Figura 17**. Redes 2-D podem ser planares ou pregueadas e, finalmente, redes 3-D podem ser cúbicas, diamondóides ou giróides⁵².

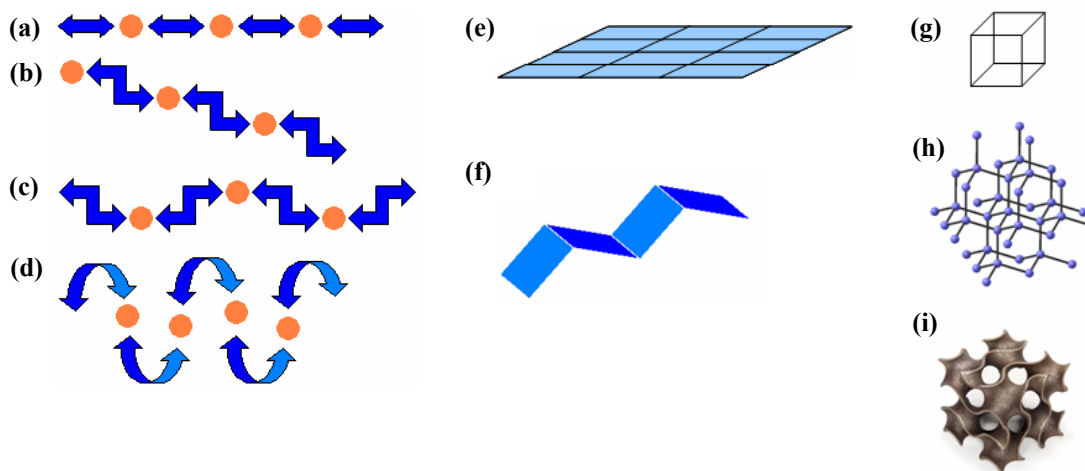


Figura 17: Representação das geometrias linear (a), escada (b), zig-zag (c) e helicoidal (d) para redes de coordenação 1-D, onde as setas indicam os téctons e os círculos o metal. Redes 2-D planares (e) e pregueadas (f) e redes 3-D com geometria cúbica (g), diamondóide (h) e giróide (i).

Quaisquer tipos de interações intermoleculares reversíveis podem ser considerados. Em particular, redes moleculares baseadas principalmente em interações de van der Waals, ligações de hidrogênio (ou uma combinação entre ligação de hidrogênio e interações eletrostáticas) e, finalmente, redes de coordenação entre téctons orgânicos e íons metálicos. Este último tem recebido especial atenção devido às suas variedades estruturais e geométricas e seus potenciais como materiais *host-guest*, sensores e catalisadores⁵³.

Para o planejamento de estruturas tectônicas deve-se considerar os tipos de interações que pode haver entre tectons complementares. A princípio, deve-se planejar uma molécula que possua em sua estrutura núcleos doadores e receptores, para que estes possam orientar as interações nos sítios e, num processo de auto-organização, formar padrões de reconhecimento, resultando num auto-arranjo de nodos que podem ser reproduzidos por translação ao longo do arranjo molecular. Uma representação esquemática deste processo está demonstrada na **Figura 18**⁵¹.

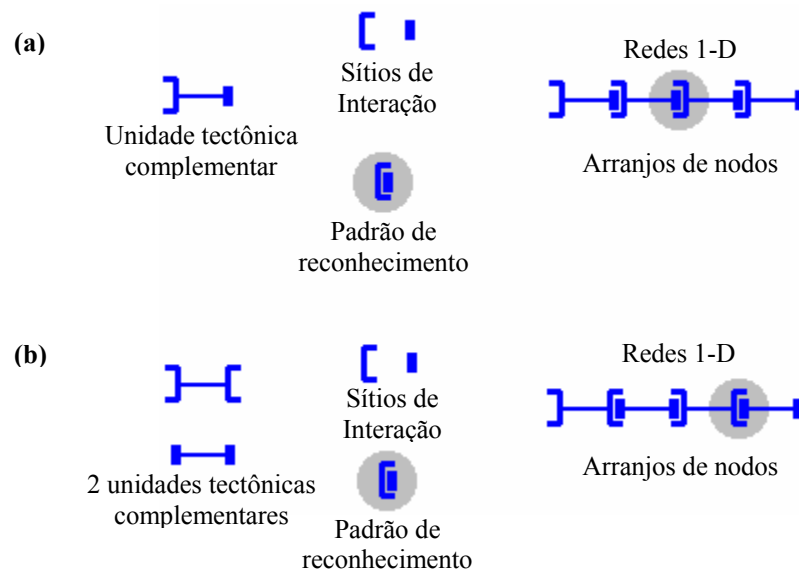


Figura 18: Representação de redes moleculares unidimensionais baseadas em um único tecton complementar (a) e baseadas em dois tectons complementares (b).

Lidando-se com ligações de hidrogênio nos nodos, podem-se analisar alguns tipos de interação. Utilizando-se o modo de interação monohapto ($DH\cdots A$), têm-se grandes dificuldades, em muitos casos, em se controlar o arranjo molecular e, assim prever principalmente a sua topologia. Isto é devido, especialmente, à larga distribuição angular ($D-H-A$). Entretanto, restringindo-se o número de possíveis arranjos geométricos através do uso de modos dihapto ou trihapto de ligações de hidrogênio, controla-se, até certo ponto, o processo de auto-arranjo, e assim pode-se prever o padrão de conectividade entre tectons complementares em um arranjo molecular. Os modos de interação monohapto e dihapto estão demonstrados na **Figura 19**⁵¹.

Este planejamento é amplamente usado na natureza. O modo de interação dihapto e trihapto ocorrem naturalmente entre aminoácidos e ácidos nucléicos.

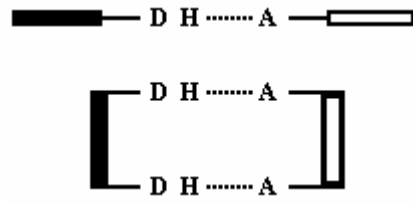


Figura 19: Representação de uma ligação de hidrogênio entre um doador e um aceitor nos modos monohapto e dihapto (a).

2. OBJETIVOS

Como visto no capítulo 1.4, o estudo de compostos triazenos se justificam pelas suas aplicações em diversas áreas como química medicinal, analítica, sintética, teórica e estrutural. Estabeleceram-se metas a serem cumpridas para esta dissertação, tais como preparação de novos pró-ligantes triazenos monocatenados e novos complexos de mercúrio(II) e níquel(II), bem como a caracterização por métodos espectroscópicos (I.V., UV-Vis), difração de raios-X em monocristal e um estudo da atividade biológica de alguns pró-ligantes triazenos. Assim, pretende-se introduzir um estudo sistemático, priorizando os seguintes objetivos:

- I. Sintetizar pró-ligantes triazenos e seus complexos, destacando-se a síntese de complexos de mercúrio(II) e níquel(II);
- II. Caracterizar os compostos sintetizados por I.V., UV-Vis e difração de raios-X em monocristal;
- III. Avaliar, no estado sólido, a existência de ligações intermoleculares que possam levar à formação de compostos supramoleculares;
- IV. Avaliar a atividade bacteriostática e bactericida e o poder de clivagem do DNA plasmidial dupla-fita dos pró-ligantes triazenos.

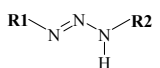
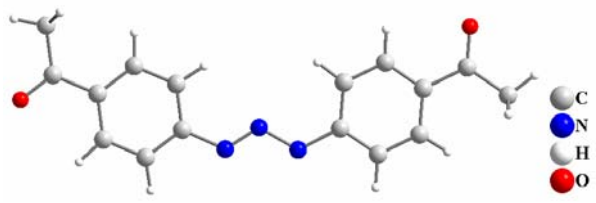
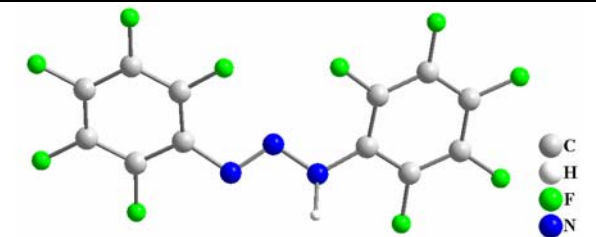
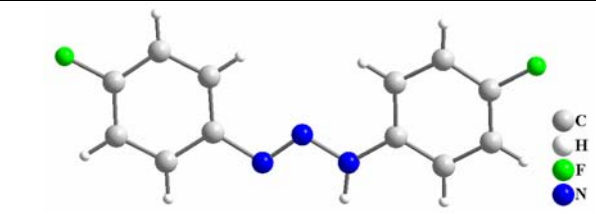
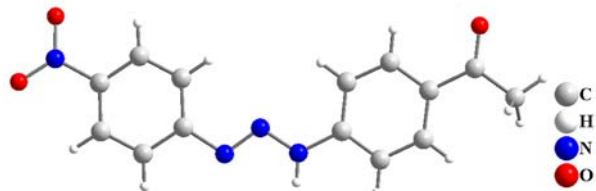
3. REVISÃO DA LITERATURA

Um dos focos principais desta dissertação está na discussão estrutural de triazenos e seus complexos com os íons metálicos Hg(II) e Ni(II), sendo assim, este capítulo irá expor apenas alguns dos vários exemplos encontrados na literatura e que são pertinentes à este trabalho.

3.1 Pró-ligantes triazenos

Serão apresentados aqui os pró-ligantes que possuem alguma semelhança com o pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (pró-ligante analisado por difração de raios-X em monocristal nesta dissertação), como os substituintes flúor e acetil. Os dados estão dispostos na **Tabela 2**.

Tabela 2: Dados referentes a revisão da literatura dos pró-ligantes triazenos.

Ano	Ref.	Substituintes 	Representação Estrutural
1991	54	R1=R2= 4-acetilfenil	
1993	55	R1=R2= pentafluorfenil	
1997	56	R1=R2= 4-fluorfenil	
2004	57	R1= 4-nitrofenil R2= 4-acetilfenil	

3.2 Complexos triazenidos de mercúrio

A proposta de apresentação dos complexos de mercúrio nesta seção está focada dentro da química de coordenação.

O íon metálico mercúrio(II) apresenta na camada de valência dez elétrons ($5d^{10}$) e considerando que não existe efeito de estabilização no campo ligante deste íon, devido a sua camada externa d estar completa, pode-se dizer que a estereoquímica de seus compostos é determinada levando em consideração o seu tamanho, forças eletrostáticas e forças covalentes de ligação⁵⁸.

A maioria dos complexos envolvendo o íon mercúrio(II), apresentam preferencialmente número de coordenação dois ou três, conforme estruturas genéricas ilustradas na **Figura 20**, onde X corresponde a co-ligantes que podem ser alquilas, haletos, ou moléculas como piridina, trifenilfosfina, entre outros. Quando o ligante triazenido não está ligado de forma quelato ao íon Hg(II), este se liga de forma monodentada, apresentando uma ligação polarizada entre o nitrogênio sp^2 e o íon Hg(II), conforme mostra a ligação pontilhada na **Figura 20**.

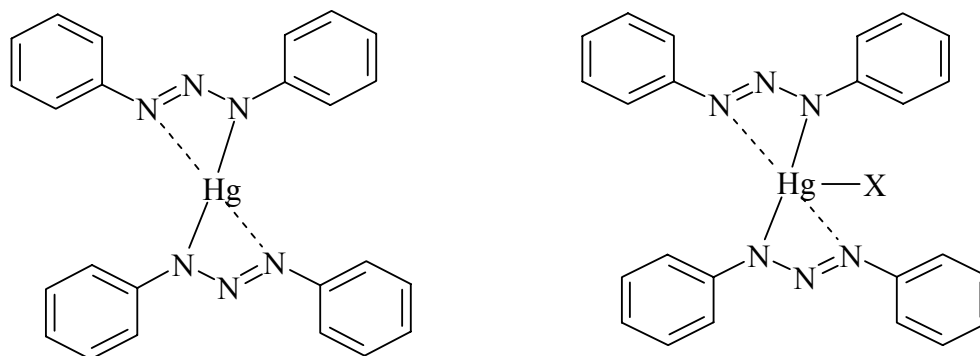
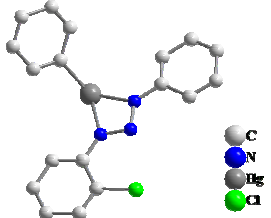
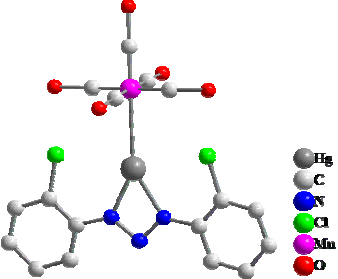
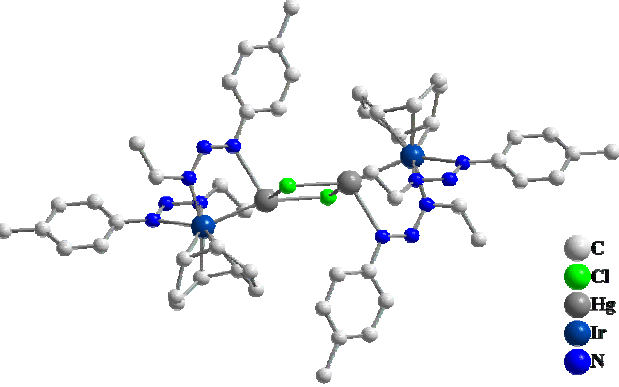
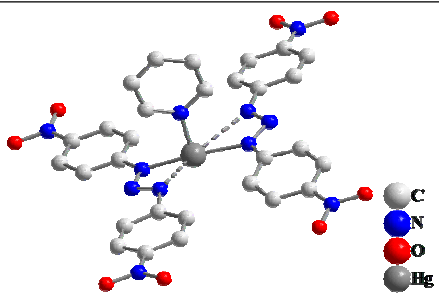
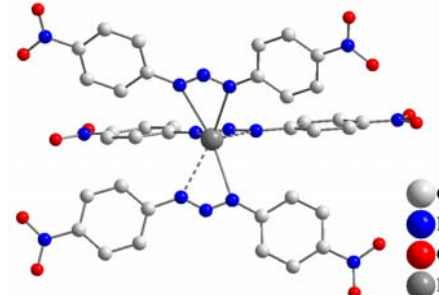
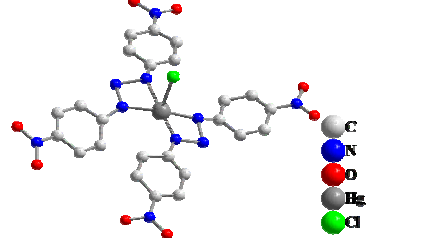
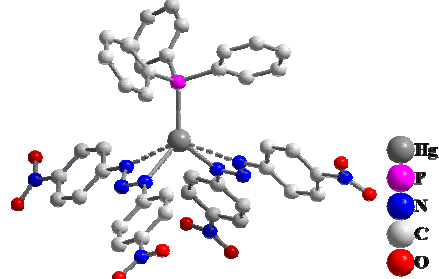


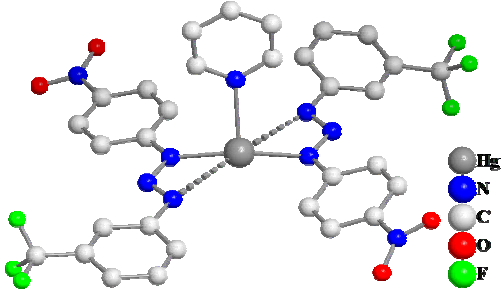
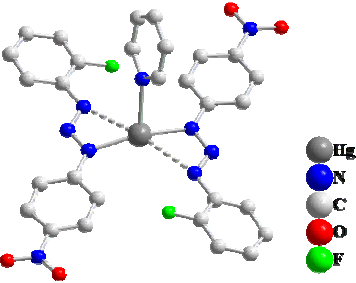
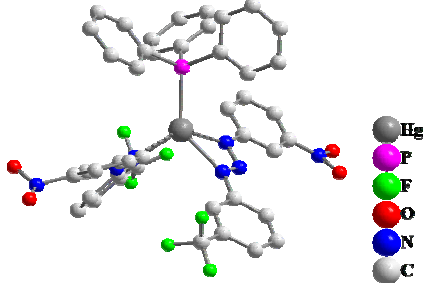
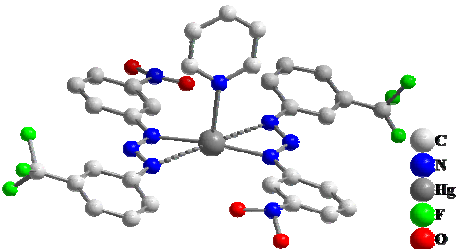
Figura 20: Estruturas genéricas de triazenidos complexos contendo o íon mercúrio(II).

Na **Tabela 3** estão dispostos os exemplos de complexos triazenidos de mercúrio encontrados na literatura e alguns exemplos de compostos defendidos em dissertações e teses ainda não publicados. Exemplos de complexos triazenidos de Hg(II) que apresentam propriedades de auto-arranjo não estarão na **Tabela 3**, mas na seção **2.4**.

Tabela 3: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de mercúrio.

Ano	Substituintes $\begin{array}{c} R1 \\ \diagdown \\ N=N \\ / \\ N-R2 \\ \\ H \end{array}$	Número de oxidação do íon Hg	Modo de coordenação do ligante Triazenido	Número de coordenação do íon Hg	Geometria de coordenação	Ref.	Representação Estrutural
1979	<ul style="list-style-type: none"> Fenil R1=2-clorofenil R2=fenil 	I	quelato	3	trigonal plano	59	
1980	<ul style="list-style-type: none"> pentacarbonil manganês R1=R2=2-clorofenil 	I	quelato	3	trigonal plano	60	
1980	<ul style="list-style-type: none"> Írídio Cloro (ponte) R1= toluil R2= etil 	II	Quelato (formando ponte entre Ir e Hg)	4	piramidal	61	

2000	<ul style="list-style-type: none"> • Piridina • R1=R2= nitrofenil 	II	monodentado	3	forma de T	62	
2000	<ul style="list-style-type: none"> • R1=R2= nitrofenil 	II	2 ligantes de forma monodentada e 1 quelato	3	tetraédrica distorcida	62	
2000	<ul style="list-style-type: none"> • R1=R2= nitrofenil 	II	monodentado	3	forma de T	63	
2000	<ul style="list-style-type: none"> • trifenilfosfina • R1=R2= 4-nitrofenil 	II	monodentado	3	trigonal distorcido	63	

2001	<ul style="list-style-type: none"> • Piridina • R1=4-nitrofenil • R2=4-trifluormetil-fenil 	II	Monodentado	3	forma de T	64	
2001	<ul style="list-style-type: none"> • Piridina • 2-fluorfenil • 4-nitrofenil 	II	Monodentado	3	forma de T	77	
2005	<ul style="list-style-type: none"> • trifenilfosfina • R1=3-trifluormetil • R2=3-nitrofenil 	II	monodentado	3	tetraédrico distorcido	65	
2005	<ul style="list-style-type: none"> • Piridina • R1=3-trifluormetil • R2=3-nitrofenil 	II	monodentado	3	forma de T	66	

3.3 Complexos triazenidos de Níquel

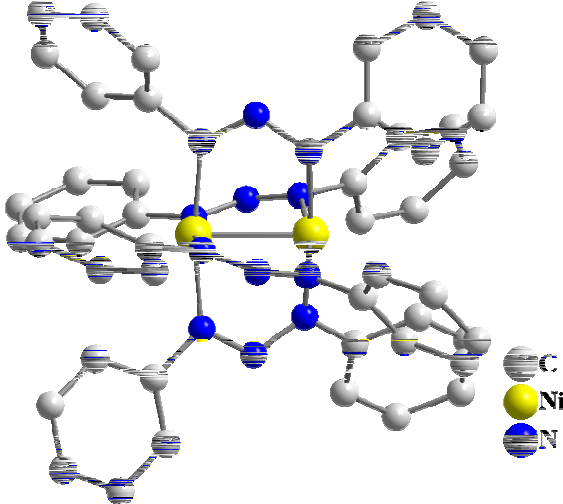
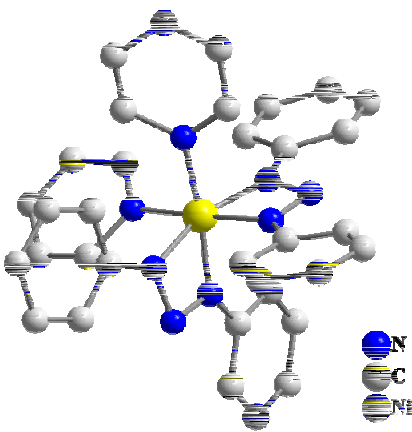
O elemento Ni pode ser encontrado, menos comumente, nos estados de oxidação de (-I) a (+IV), mas sua química é dominada pelo Ni(II), que forma complexos com geometria quadrada plana e octaédrica, na maioria dos casos. Como exemplo de composto com estado de oxidação (-I) temos o $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$. Com estado de oxidação zero temos o $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. E estado de oxidação (II) podemos ter NiO, NiF₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, entre outros. Com os estados de oxidação (III) e (IV) temos Ni₂O₃, NiO₂, respectivamente⁵⁸.

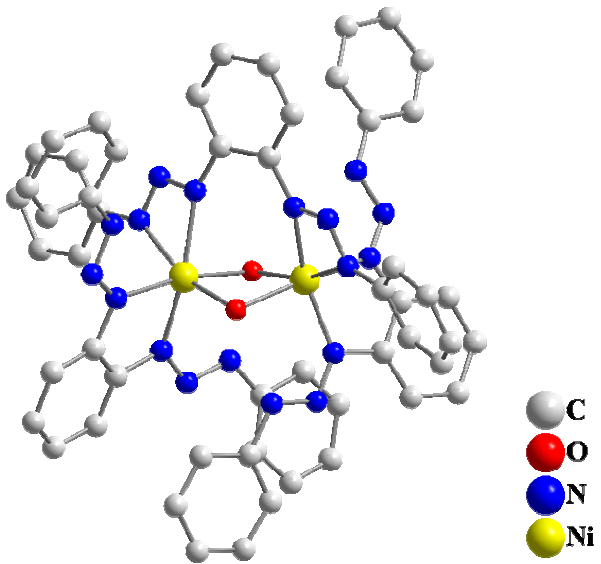
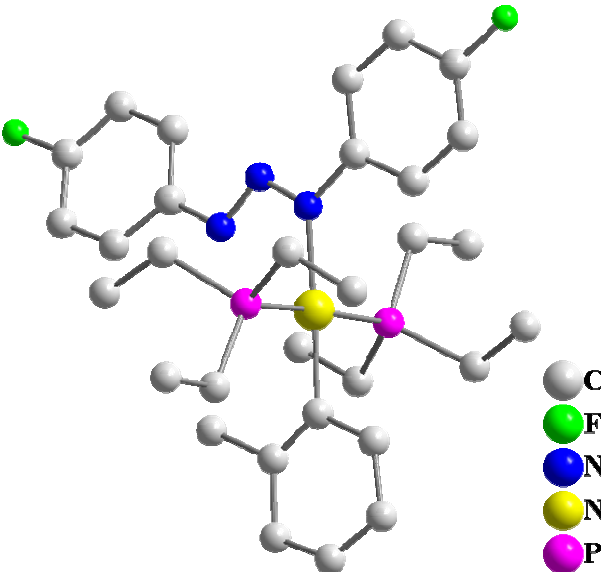
Uma grande variedade de compostos de Ni²⁺ é conhecida. Nesta classe podem ser incluídos todos os haletos, óxidos, sulfetos, selenetos e teluretos; os sais de todos os ácidos comuns e mesmo de alguns menos estáveis como o NiCO₃, e sais de íons oxidantes, como o Ni(ClO₄)₂. O íon hidratado $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dá origem a cor verde característica de muitos íons hidratados de níquel. Muitos sais anidros são amarelos⁵⁸.

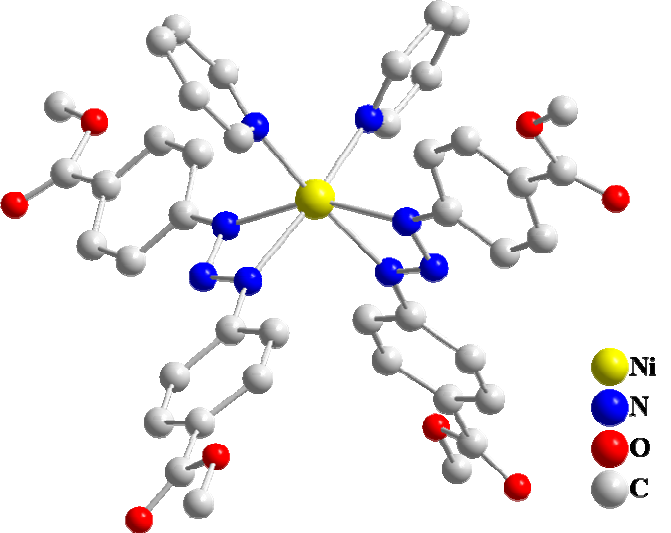
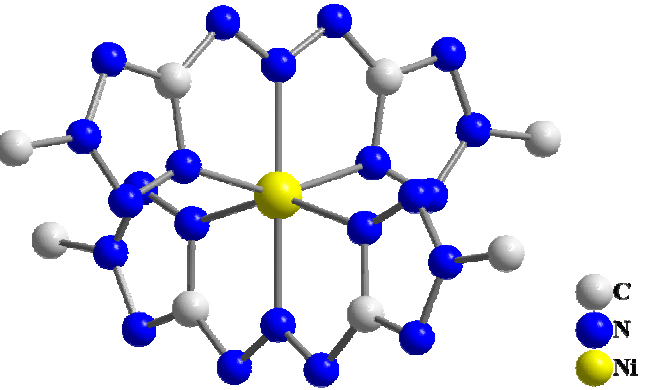
O Ni²⁺ possui a configuração eletrônica d^8 e tem, portanto, dois elétrons desemparelhados. Os complexos com ligantes de campo fraco geralmente são octaédricos, apresentam coloração azul e são paramagnéticos, já que os íons d^8 apresentam dois elétrons desemparelhados. Em complexos com ligante de campo forte, como íon CN⁻, os elétrons são forçados a se emparelharem, gerando complexos quadrático-plano diamagnéticos, como $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e apresentam, geralmente, cor avermelha, marrom ou amarela. Complexos tetraédricos de Ni(II) são amplamente conhecidos. Geralmente eles contêm haletos como ligantes, bem como fosfina, fosfinóxido ou arsina. Esses complexos têm uma coloração azul característica e podem ser facilmente distinguidos dos complexos quadrático-plano pela cor e também pelo fato de serem paramagnéticos⁵⁸.

Na **Tabela 4** encontram-se exemplos de complexos triazenidos de níquel descrito na literatura e outros não publicados que foram produzidos pelo nosso grupo de pesquisa, o Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos – NITriCo.

Tabela 4: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de níquel(II).

Ano	Substituintes $\begin{array}{c} R1 \\ \diagdown \\ N=N \\ / \\ N-R2 \\ \\ H \end{array}$	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número de coordenação do íon Ni	Geometria de coordenação	Ref.	Representação estrutural
1975	<ul style="list-style-type: none"> R1=R2= fenil 	ponte	4	quadrado plano	67	
1985	<ul style="list-style-type: none"> R1=R2= fenil 	quelato	6	octaédrica	68	

1988	<ul style="list-style-type: none"> Ligante biscatenado 1,2-bis(feniltriazenido) benzeno 	quelato	6	octaédrico	69	
2000	<ul style="list-style-type: none"> R1=R2=4-fluorfenil 	monodentado	4	Quadrado plano	70	

2003	<ul style="list-style-type: none"> R1=R2=4-metoxicarbonilfenil 	Quelato	6	octaédrico	71	
2004	<ul style="list-style-type: none"> R1=R2=2-metiltetrazol 	monodentado pelo nitrogênio central	6	octaédrico	72	

3.4 Téctons

Existem muitos exemplos de estruturas tectônicas envolvendo o auto-arranjo de moléculas orgânicas⁷³ e/ou complexos metálicos^{50,52,53,74}, envolvendo nestas estruturas os diversos tipos de interações intermoleculares na sua rede cristalina. Neste capítulo serão demonstrados apenas os exemplos de téctons de mercúrio(II) semelhantes ao técton descrito nesta dissertação, envolvendo no seu auto-arranjo interações do tipo Hg-areno π . Os exemplos mostrados a seguir foram produzidos desde 2003 pelo nosso grupo de pesquisa – NITriCo.

Hörner, Behm e colaboradores⁷⁵ descrevem a estrutura do técton $\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2$ e seu arranjo através de interações $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ -areno π . Na **Figura 21(a)** é mostrada a unidade tectônica e na **Figura 21(b)** está representado o arranjo das unidades tectônicas ao longo do eixo cristalográfico *b*.

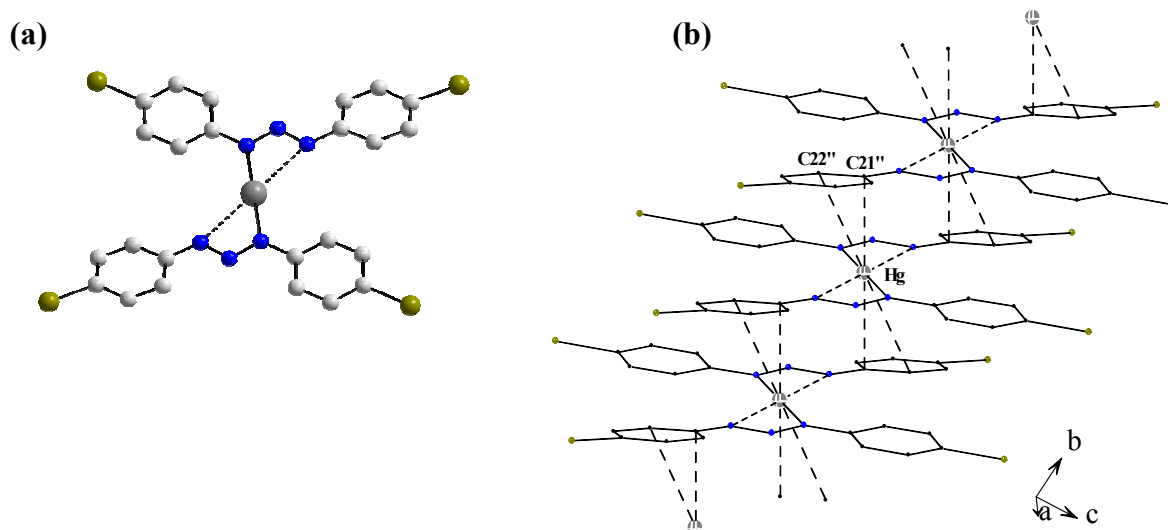


Figura 21: Em (a) a estrutura do técton $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}$. Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}_n$ ao longo do eixo *b*.

Hörner, Bonini e colaboradores⁷⁶ descrevem a estrutura do técton $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}$ ($\text{R}=\text{NO}_2, \text{F}$) e o arranjo unidimensional das unidades tectônicas ao longo do eixo *a*. Na **Figura 22(a)** está demonstrado o técton e em **(b)** o arranjo das unidades tectônicas.

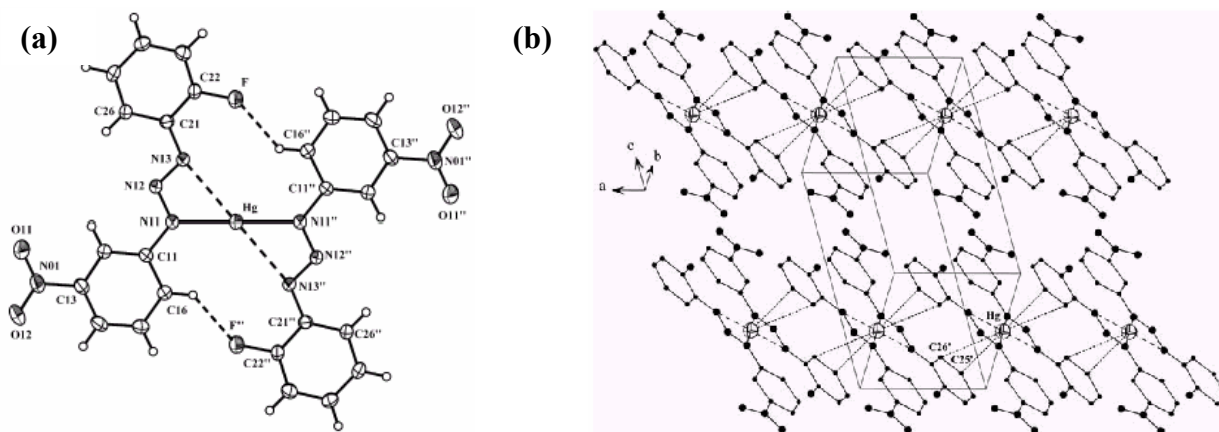


Figura 22: Em (a) a estrutura do tecton $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, F). Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}_n$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, F) ao longo do eixo a .

Hörner, Naue e colaboradores⁷⁷ descrevem a estrutura do tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, $\text{R}'=\text{F}$) e o arranjo unidimensional das unidades tectônicas ao longo do eixo a . A **Figura 23(a)** mostra a estrutura do tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, $\text{R}'=\text{F}$) e em **(b)** o arranjo unidimensional ao longo de a .

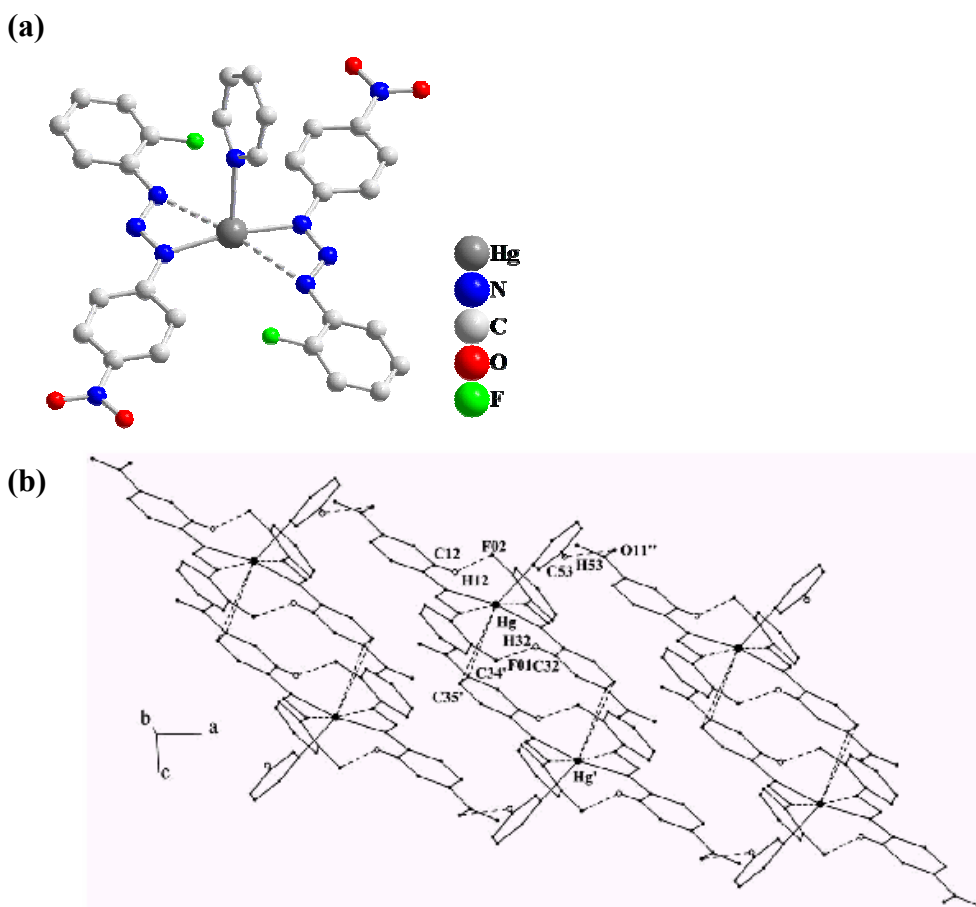


Figura 23: Em (a) a estrutura do tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, $\text{R}'=\text{F}$). Em (b) a secção do arranjo unidimensional $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]\}_2$ ($\text{R}=\text{NO}_2$, $\text{R}'=\text{F}$) ao longo do eixo a .

Hörner, Koehler e colaboradores⁷⁸ descrevem a estrutura do tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR})_2\text{Py}]$ $[\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})]$. O arranjo desta unidade tectônica é bidimensional, mostrando interações Hg-areno π ao longo do eixo b e ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ ao longo do eixo c . A **Figura 24(a)** mostra a unidade tectônica e em **(b)** o arranjo bidimensional.

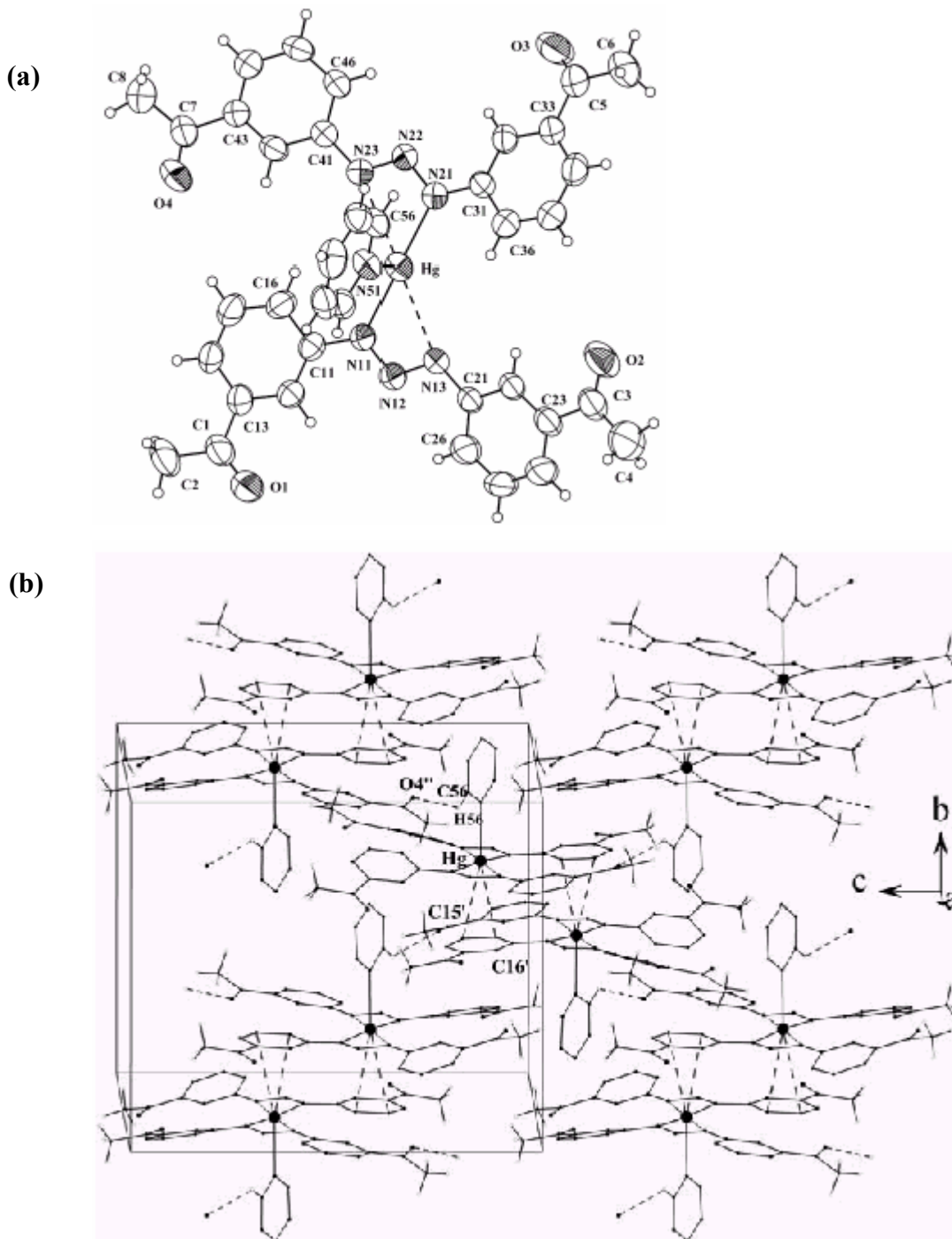


Figura 24: Em (a) a estrutura do tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ $[\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})]$. Em (b) a seção do arranjo bidimensional $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]\}_n$ $[\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})]$ com interações Hg- η^2 , η^2 -areno π ao longo do eixo a e ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ ao longo do eixo c .

Hörner, Brancher e colaboradores⁷⁹ publicaram em 2004 a estrutura do composto 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno enfatizando sua estrutura bidimensional onde moléculas do pró-ligante atuam como unidades estruturais, originando cadeias através de ligações de hidrogênio clássicas N-H \cdots O envolvendo a cadeia diazoamínica e o grupo 4-nitrofenil de um dos substituintes terminais do triazeno assimétrico. Estas cadeias originam um arranjo supramolecular bidimensional, *via* ligações secundárias do tipo N \cdots O π - π entre nitrogrupos de moléculas vizinhas (**Figura 25**).

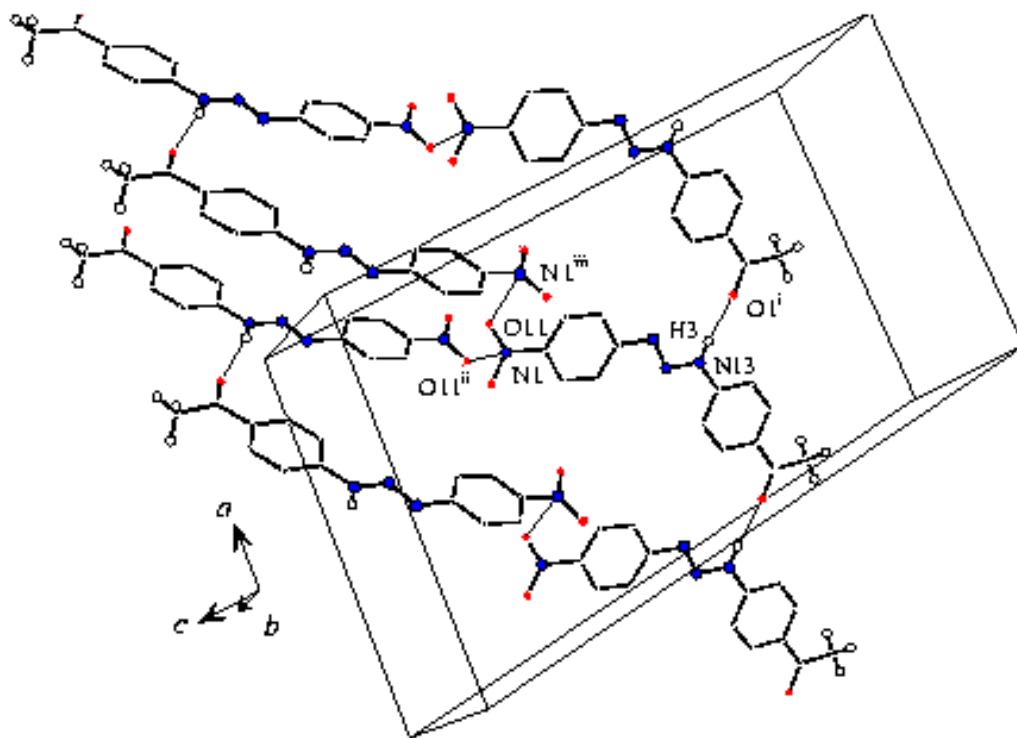


Figura 25: Seção da estrutura bidimensional mostrando as ligações de hidrogênio não-clássicas entre N13-H3 \cdots O1 e interações π - π entre N1 \cdots O11 dos nitrogrupos.

Em 2003 Hörner, Bresolin e colaboradores⁸⁰ publicaram a estrutura do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, dando destaque à estrutura supramolecular gerada através de interações intermoleculares entre N-H...O. Adicionalmente há também interações entre C-H...O gerando camadas *via* interações π - π N...C e O...O (**Figura 26**).

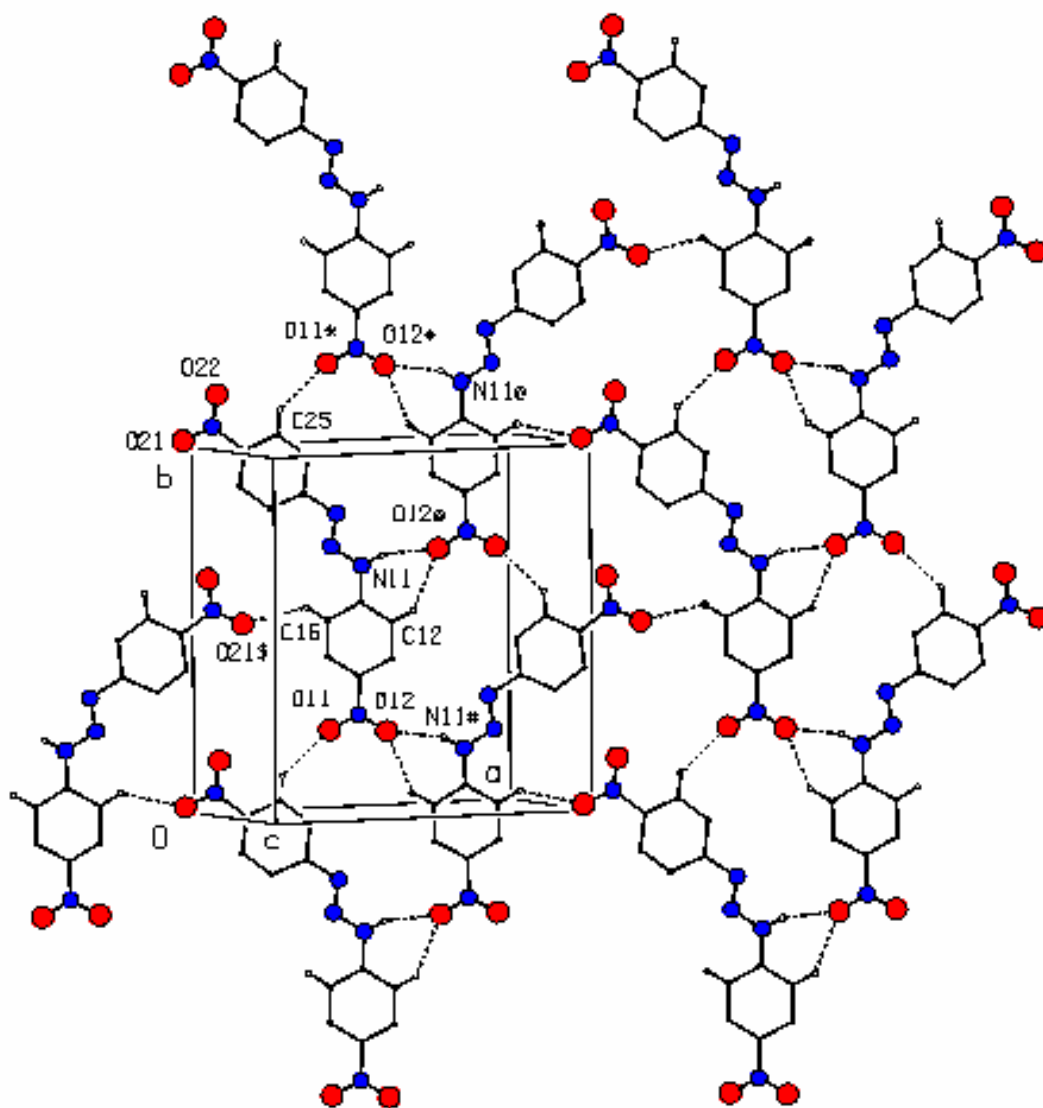


Figura 26: Seção da estrutura bidimensional formada por interações N11-H...O12 e C25-H25...O11.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Solventes

Todos os solventes utilizados (menos a água) apresentavam padrão P.A., sem tratamento prévio.

4.1.2 Ponto de Fusão

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, utilizando-se um aparelho Mel-Temp II.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de solução sólida em KBr, utilizando-se de 3 a 5 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Nicolet – magna IR 760, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível

Os espectros de UV/Visível foram obtidos em espectrofotômetro – 1650 PC Shimadzu pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1.5 Difração de raios-X em monocristal

Para elucidação das estruturas moleculares dos pró-ligantes trizenos e complexos triazenidos foi utilizado o método de difração de raios-X em monocristais, onde os dados de difração dos complexos foram coletados à temperatura ambiente, através do Difratômetro Bruker X8 Kappa Apex II, pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

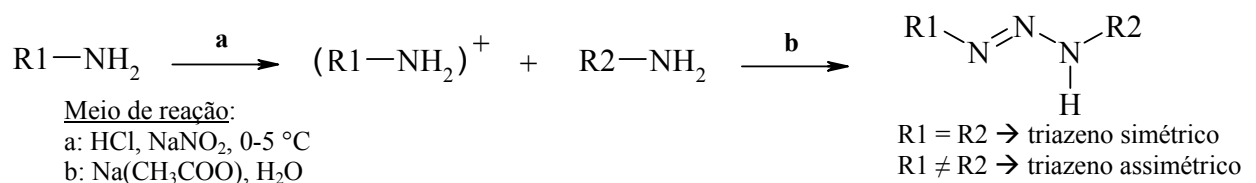
4.1.6 Atividade biológica

Para análise da atividade biológica foram utilizados os seguintes materiais: estufa de esterilização e incubação FANEN, autoclave, centrífugas FANEN e HSIANGTAI CCB-200, cuba de eletroforese AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH, transiluminador HOEFER MACROVUE UV-20, fonte AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH – EPS 301 e micropipetadores. As análises de atividade biológica e equipamentos foram feitos em colaboração com o setor de Bacteriologia Clínica do Departamento de Análises Clínicas da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Síntese dos pró-ligantes triazenos

Os pró-ligantes triazenos foram sintetizados a partir da reação de diazotação em meio ácido de uma amina com nitrito de sódio (proporção 1:1 para triazenos assimétricos e 2:1 para simétricos) em temperatura entre 0-5 °C, conforme **Figura 27** apresentado acima.



Esquema 5: Reação de obtenção dos pró-ligantes triazeno.

Dissolve-se a amina em 30 mL de uma solução contendo ácido clorídrico em água (20% v/v) e resfria-se esta solução até entre 0-5 °C. Em seguida adiciona-se o nitrito de sódio sob constante agitação para promover a diazotação da amina no meio reacional. Para triazenos simétricos o acoplamento da amina ao sal de diazônio se dá *in situ* e para triazenos assimétricos adiciona-se a amina que deseja-se acoplar após 45 minutos da adição do nitrito de sódio. Deixa-se um tempo de 50 minutos para ocorrer o acoplamento e, após, neutraliza-se o meio reacional com solução saturada de acetato de sódio em água, para promover a precipitação do triazeno em meio próximo de pH=7.

Na **Tabela 5** estão os pró-ligantes triazenos sintetizados e na **Tabela 6** estão as massas (em mmol) utilizadas para cada síntese. Na **Figura 28** estão demonstradas as estruturas dos pró-ligantes triazenos com seus respectivos nomes e pontos de fusão.

Tabela 5: Pró-ligantes sintetizados com seus substituintes e tipos de caracterização realizados.

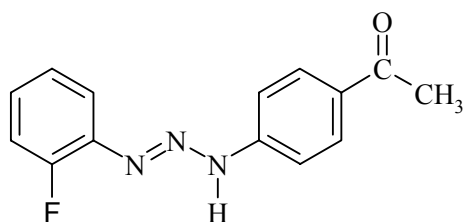
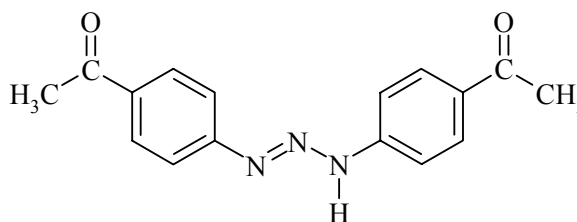
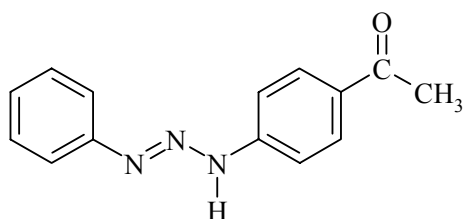
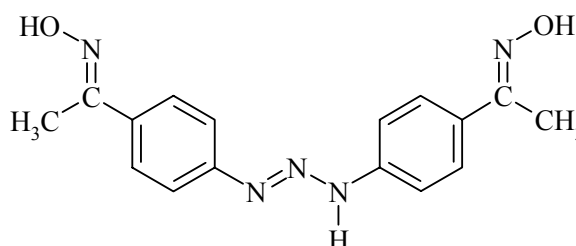
Composto	Substituinte "R"	Caracterização
1	R1=2-fluorfenil R2=4-acetilfenil	P.F.; I.V.; UV-Vis.; raios-X*
2	R1=fenil R2=4-acetilfenil	P.F.; UV-Vis.; atividade biológica**
3	R1=R2=4-acetilfenil	P.F.; UV-Vis.; atividade biológica**
4	R1=R2=4-aminofenil etanona oxima	P.F.; UV-Vis.; atividade biológica**

* Método de difração de raios-X em monocristal.

** Atividade bactericida, bacteriostática e clivagem de DNA plasmidial.

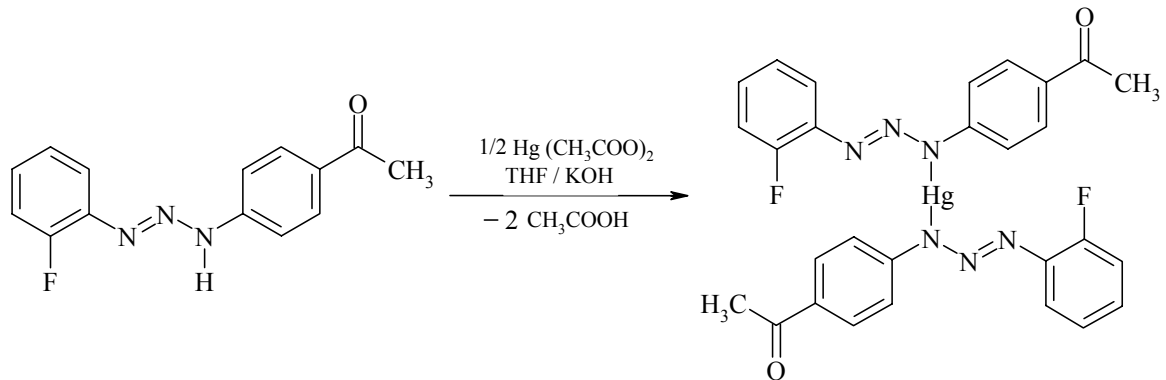
Tabela 6: Quantidades de cada amina e nitrito de sódio utilizadas para a síntese dos pró-ligantes triazeno.

Composto	Amina	NaNO ₂
1	4-aminoacetofenona (7,3980 mmol) 2-fluoranilina (7,3980 mmol)	7,3980 mmol
2	anilina (10,9 mmol) 4-aminoacetofenona (10,9 mmol)	10,9 mmol
3	4-aminoacetofenona (7,398 mmol)	3,699 mmol
4	1-(4-aminofenil)-etanona oxima (3,3 mmol)	1,65 mmol

1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (1)
Ponto de fusão: 135-138 °C*bis*-1,3(4-acetilfenil)triazeno (3)
Ponto de fusão: 189 °C1-(fenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (2)
Ponto de fusão: 151-153 °C*bis*-1,3(4-acetiloxima)triazeno (4)
Ponto de fusão: 205 °C**Figura 27:** Estruturas dos pró-ligantes triazenos sintetizados com seus respectivos nomes e pontos de fusão.

4.2.2 Síntese do complexo bis{[3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazenído]}mercúrio(II) – [Hg(C₁₄H₁₁N₃OF)₂] – (5)

Para a síntese do complexo **5**, realizou-se a reação do pró-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno desprotonado com algumas gotas de uma solução a 20% de KOH em metanol, com acetato de mercúrio na proporção 2:1, conforme **Esquema 6**.



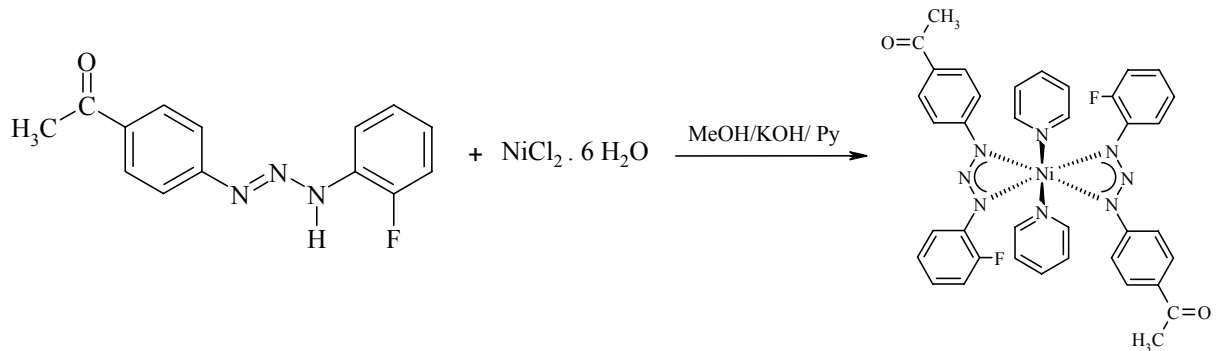
Esquema 6: Esquema da reação de obtenção do complexo 5.

Dissolveu-se o pró-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (**1**) (0,1555 mmol; 0,0400 g) em 15 mL de THF. A esta solução, adicionou-se de 2-3 gotas da solução de KOH em metanol, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para castanho-escuro, devido à desprotonação do pró-ligante. Paralelamente dissolveu-se o acetato de mercúrio (0,0777 mmol; 0,025 g) em 5 mL de THF e adiciona-se esta solução gota-a-gota à solução do triazeno desprotonado. A solução passa de castanho-escuro para amarelo-claro, continuando límpida. Deixou-se sob agitação e temperatura ambiente por cerca de 24 horas.

Após as 24 horas a solução continua límpida e cor amarelo-claro. Filtra-se a solução (\pm 15 ml) para a retirada de possíveis partículas do meio e deixou-se evaporar o solvente lentamente em béquer de 25 mL. Cristais amarelos apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal são obtidos após evaporação lenta desta solução. Rendimento: 93%.

4.2.3 Síntese do complexo *cis*-bis{[3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazenído]}níquel(II) – *cis*-Ni(C₁₉H₁₆N₄OF)₂ – (6)

Para a síntese do complexo **6** reagiu-se o pró-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno desprotonado com algumas gotas de uma solução a 20% de KOH em metanol, com cloreto de níquel hexahidratado na proporção 2:1, conforme **Esquema 7**.



Esquema 7: Esquema da reação de obtenção do complexo 6.

Em banho de areia (± 60 °C) dissolveu-se o pró-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (0,3108 mmol; 0,080 g) em 10 mL de metanol destilado. A esta solução adicionaram-se de 2-3 gotas da solução de KOH em metanol, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para castanho-escuro, devido à desprotonação do pró-ligante. Paralelamente, no banho de areia, dissolveu-se o cloreto de níquel hexahidratado (0,1554 mmol; 0,03688 g) em 5 mL de tetrahidrofurano e adicionou-se esta solução lentamente à do pró-ligante desprotonado. Após alguns minutos ocorre a formação de um precipitado castanho-claro. Deixa-se sob agitação por 15 minutos e adiciona-se em torno de 3 mL de piridina ou suficiente para solubilizar completamente o precipitado, ficando a solução com coloração avermelhada. Filtra-se esta solução para eliminar quaisquer resíduos e deixa-se evaporar lentamente para formação de monocristais apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal.

4.2.4 Extração do DNA plasmidial

Foi utilizada cepas de *Escherichia Coli XLBlue* para extração do DNA plasmidial. Para o processo de extração do DNA plasmidial realizou-se três etapas anteriores que são:

- Preparo das bactérias competentes: etapa em que torna-se suas membranas permeáveis para que se possa introduzir o plasmídeo que se deseja trabalhar no interior da bactéria. Este procedimento pode ser feito pelo método da eletroporação ou do cloreto de cálcio gelado; para os experimentos descritos nesta dissertação utilizou-se o método do cloreto de cálcio.
- Transformação da bactéria com o plasmídeo de interesse: o plasmídeo é inserido no interior da bactéria através de choque térmico e após semeadas em placa de petri com agar LB e ampicilina (100 $\mu\text{g/mL}$). As bactérias que não contém o plasmídeo morrem pela ação da

ampicilina (utilizado aqui como marcador) e as que contêm o plasmídeo são resistentes, crescendo no meio de cultura.

– Extração do DNA plasmidial: o plasmídeo é extraído das bactérias cultivadas no item anterior e utilizou-se a técnica da lise alcalina.

A pureza do plasmídeo extraído foi determinada por espectroscopia de UV-Vis, onde ácidos nucleicos puros absorvem em 260 nm.

4.2.5 Difração de raios-x em monocristal

Para o experimento de difração de raios-X em monocristais utilizou-se o aparelho X8 Kappa APEX II⁸¹ dotado de detector de área. A fonte de radiação utilizada no experimento foi do tipo Mo-K_α (0,71073 Å). Primeiramente selecionou-se um monocristal de boa qualidade (vítreo e não geminado), colou-se em um fio de vidro ou capilar e após coloca-se no goniômetro do aparelho para alinhar o cristal (alinha-se nos ângulos de 90°, 180°, e para esquerda e direita). Em seguida inserem-se no programa do aparelho os dados da molécula esperada, como fórmula mínima, por exemplo. Feito isso, programa-se uma rotina para procurar 3 grupos de 12 imagens para encontrar os parâmetros da cela unitária e o volume. Tendo esta rotina concluída o programa sugere um ou mais sistemas cristalinos para o cristal que está sendo analisado. Com base nos parâmetros da cela seleciona-se o sistema cristalino adequado para a medida posterior. Com o volume da cela pode-se fazer um cálculo preliminar para verificar se os dados condizem com a molécula esperada utilizando-se a fórmula empírica $[N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18]$ onde calcula-se o número de átomos não-hidrogenóides que compõem a estrutura molecular, podendo-se admitir um erro de até 10%. O próximo passo está em programar uma rotina de estratégia de medida para coletar as intensidades das reflexões. Concluída a coleta de intensidades faz-se a integração das imagens coletadas para gerar um arquivo que contém os dados da coleta (.hkl). Com este arquivo pode-se gerar um novo arquivo de instrução (.ins) a partir do qual resolve-se a estrutura com programas próprios de solução e refinamento de estruturas.

4.2.5.1 Solução e refinamento das estruturas

Utilizando-se o programa SAINT⁸¹ faz-se a redução dos dados coletados a partir do experimento com o monocristal dos compostos **1**, **5** e **6**, que correspondem às redes cristalinas recíproca. Gera-se assim, para cada composto um arquivo contendo as reflexões indexadas, que são corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e polarização com o programa SADABS⁸¹. Separa-se do total de reflexões indexadas as reflexões simetricamente dependentes, obtendo-se assim as reflexões simetricamente independentes, com seus respectivos índices de discordância interno (R_{int}). Os dados mencionados acima e detalhes adicionais do refinamento da estrutura cristalina e molecular para os compostos **1**, **5** e **6** estão reunidos na **Tabela 12**.

Tabela 7: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos **1**, **5** e **6**.

Parâmetros cristalográficos	1	5	6
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₂ FN ₃ O	C ₂₈ H ₂₂ F ₂ HgN ₆ O ₂	C ₃₈ H ₃₂ F ₂ NiN ₈ O ₂
Peso molecular	257,27 g/mol	713,11 g/mol	729,42 g/mol
Temperatura	293(2) K	293(2) K	293(2)
Dimensões do cristal (mm)	0,47 x 0,13 x 0,10	0,29 x 0,08 x 0,03	0,12 x 0,11 x 0,03
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (n.º. 2)*	C2/c (n.º. 15)*	Pbcn (n.º. 60)*
Parâmetros da cela unitária	$a = 8,033(4) \text{ \AA}$ $b = 8,039(5) \text{ \AA}$ $c = 10,022(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 93,77(2)^\circ$ $\beta = 96,86(2)^\circ$ $\gamma = 97,98(2)^\circ$	$a = 21,455(5) \text{ \AA}$ $b = 5,538(10) \text{ \AA}$ $c = 23,228(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116,301(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 16,3394(11) \text{ \AA}$ $b = 11,9953(8) \text{ \AA}$ $c = 17,6042(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	634,1(6) Å ³	2474,04(9) Å ³	3450,4(4) Å ³
Número de fórmulas elementares	Z=2	Z=4	Z=4
Densidade (calculada)	1,347 mg/m ³	1,914 mg/m ³	1,404 mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,098 mm ⁻¹	6,276 mm ⁻¹	0,620 mm ⁻¹
F(000)	268	1384	1512
Região de varredura angular 2 Θ	2,05° à 24,634°	1,96° à 25,50°	2,40 à 25,50°
Região de índices de varredura	-6 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 8 -11 ≤ l ≤ 10	25 ≤ h ≤ 25 -6 ≤ k ≤ 6 -28 ≤ l ≤ 28	-14 ≤ h ≤ 19 -13 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 21
Reflexões coletadas	2684	11325	16030
Reflexões independentes	1885	2311	3214
	[R _{int.} = 0,0226]	[R _{int.} = 0,0205]	[R _{int.} = 0,0898]
Reflexões observadas	1183	1967	4902
Critério de observação	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
Transmissão, máxima e mínima	0,9902 e 0,9553	0,8341 e 0,2633	0,9816 e 0,9293
Decaimento de intensidade	< 1 %	< 1 %	< 1 %
Solução da estrutura	SHELXS97 ⁸²	SIR2004 ⁸³	SHELXS86 ⁸⁴
Refinamento da estrutura	SHELXL97 ⁸⁵	SHELXL97 ⁸⁵	SHELXL97 ⁸⁵
Tabelas	SHELXL97 ⁸⁵	SHELXL97 ⁸⁵	SHELXL97 ⁸⁵
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Solução primária	Métodos Diretos ⁸⁴	Métodos Diretos ⁸⁴	Método de Patterson ⁸⁶
Dados / restrições / parâmetros	1885 / 0 / 177	2311 / 0 / 178	3214 / 0 / 231
Índices finais de discordância [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0741 wR ₂ = 0,2547	R ₁ = 0,0220 wR ₂ = 0,0799	R ₁ = 0,0466 wR ₂ = 0,0948
S, Índice de confiança incluindo F ²	1,089	1,355	1,003
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ / wR ₂ 0,1162 / 0,2842	R ₁ / wR ₂ 0,0333 / 0,1148	R ₁ / wR ₂ 0,1082 / 0,1159
Densidade eletrônica residual (max. e min.)	0,362 e -0,320 e.Å ⁻³	0,894 e -1,301 e.Å ⁻³	0,409 e -0,263 e.Å ⁻³

* *International Tables for Crystallography*, Volume A.⁸⁷

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Compostos triazenos e seus complexos possuem bandas características na região do infravermelho relativas à cadeia diazoamínica. As principais bandas características de pró-ligantes triazenos são do estiramento N – H, N=N e N – N que aparecem no espectro em torno de 3300, 1400 e 1200 cm^{-1} , respectivamente. Quando compostos triazenos interagem com centros metálicos espera-se que ocorram perturbações nestas bandas seja pelo deslocamento, surgimento e/ou desaparecimento de algumas bandas.

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho do 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (**1**)

Bandas características para os grupos acetil e flúor e aos anéis aromáticos são obviamente esperadas o espectro. As bandas de maior interesse são as da ligação N – H, sendo esta banda particularmente importante porque, conforme demonstrado anteriormente, um grande número de sistemas de reação envolve a desprotonação do ligante. A abstração deste hidrogênio ácido e a coordenação com o centro metálico envolvem, necessariamente, o desaparecimento desta banda.

A seguir, **Tabela 8**, está as atribuições dos valores das principais bandas do composto **1** e o espectro no IV está na **Figura 29**.

Tabela 8: Principais bandas do espectro no IV do pró-ligante 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (**1**).

Nº	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade Relativa*
1	ν (N – H)	3198	MF
2	ν (C = O)	1588	MF
3	ν (C – O)	1430	F
4	ν (N = N)	1367	m
5	ν (C_{Ar} – F)	1256	MF
6	ν_s (N – N)	1174	F

* MF = muito forte; F = forte; m = média.

Outras bandas de interesse que caracterizam o composto **1** correspondem aos comprimentos de onda em 1666 cm^{-1} [mf, ν (C = C)] e em 1525 cm^{-1} [F, δ (N – H)].

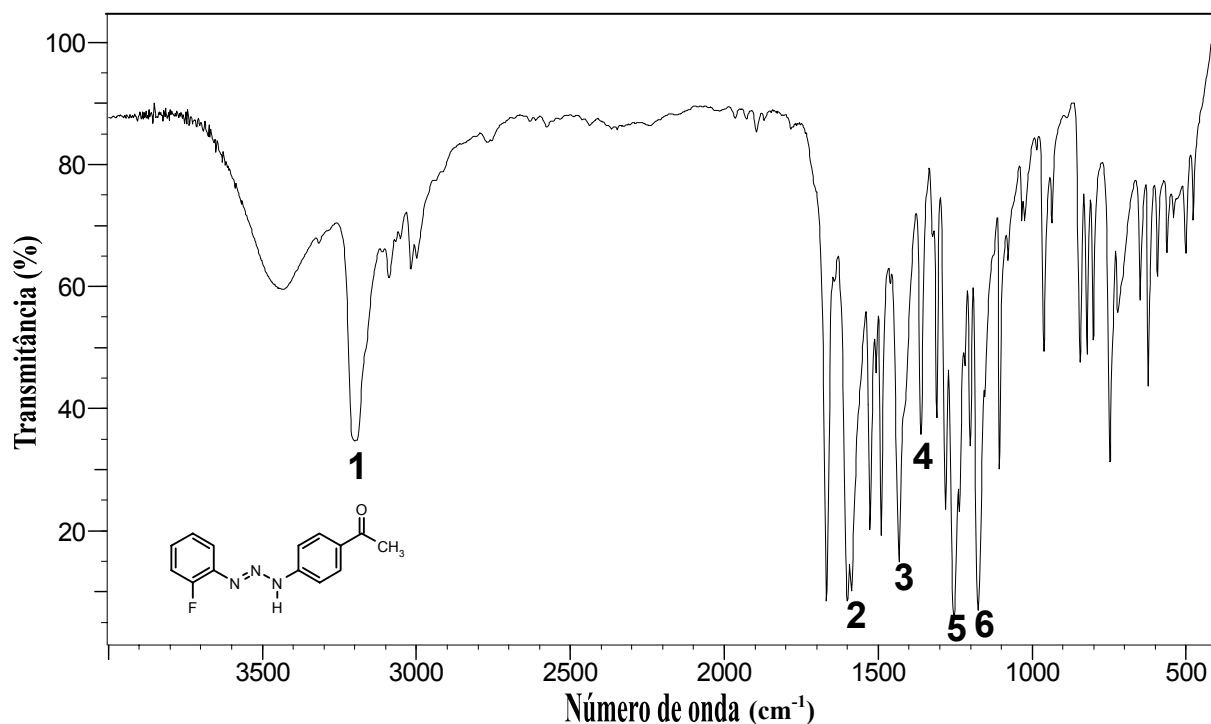


Figura 28: Espectro no I.V. do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (1).

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho do complexo bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}mercúrio(II) – (5)

O composto **5** possui comportamento espectroscópico característico para complexos triazenídicos. Este fato deriva da deslocalização eletrônica na cadeia de nitrogênios. A seguir, na **Tabela 9** estão as atribuições dos valores das principais bandas do composto **5** e na **Figura 30** o espectro no I.V.. Além do espectro de infravermelho próximo fez-se também o infravermelho distante do composto **5**, onde pode-se observar a banda de absorção (ainda na região do infravermelho próximo) referente à ligação **Hg – N** (**Figura 31**).

Tabela 9: Principais bandas do espectro no IV do composto **5**.

Nº	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa*
1	ν (C = O)	1592	MF
2	ν (C – O)	1430	F
3	ν (C _{Ar} – F)	1253	F
4	ν_s (N – N – N)	1272	F

* MF = muito forte; F = forte; m = média.

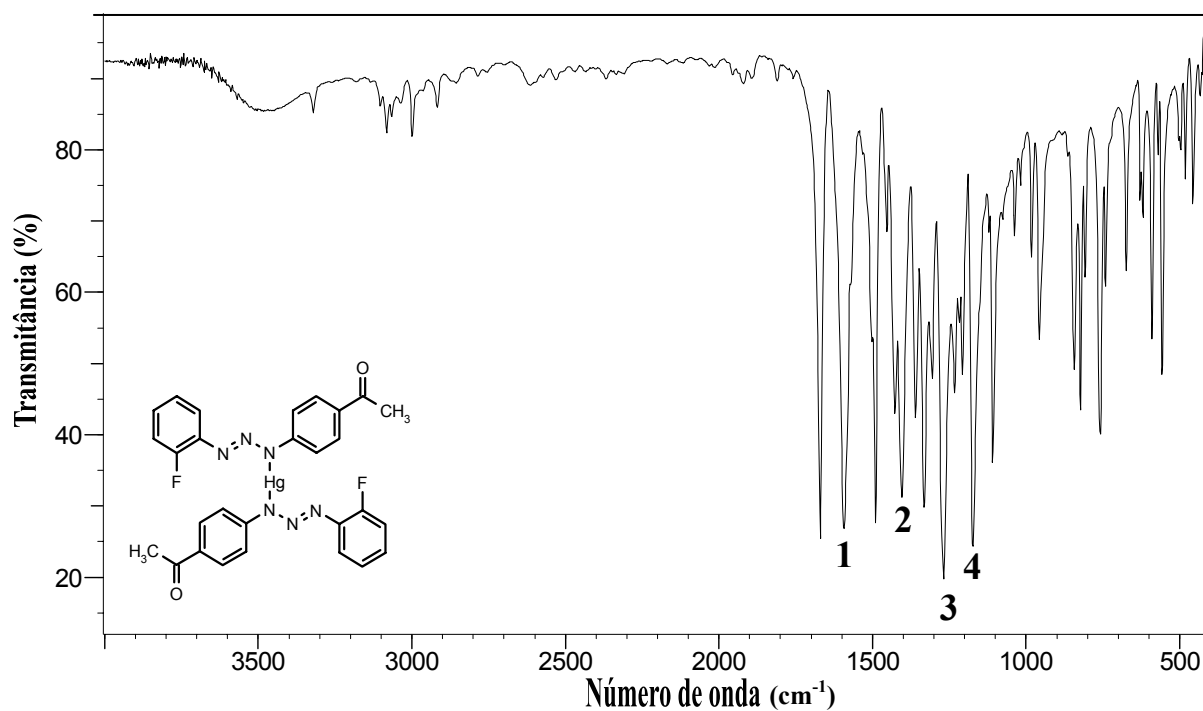


Figura 29: Espectro no IV do complexo bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno]}mercúrio(II) – (5).

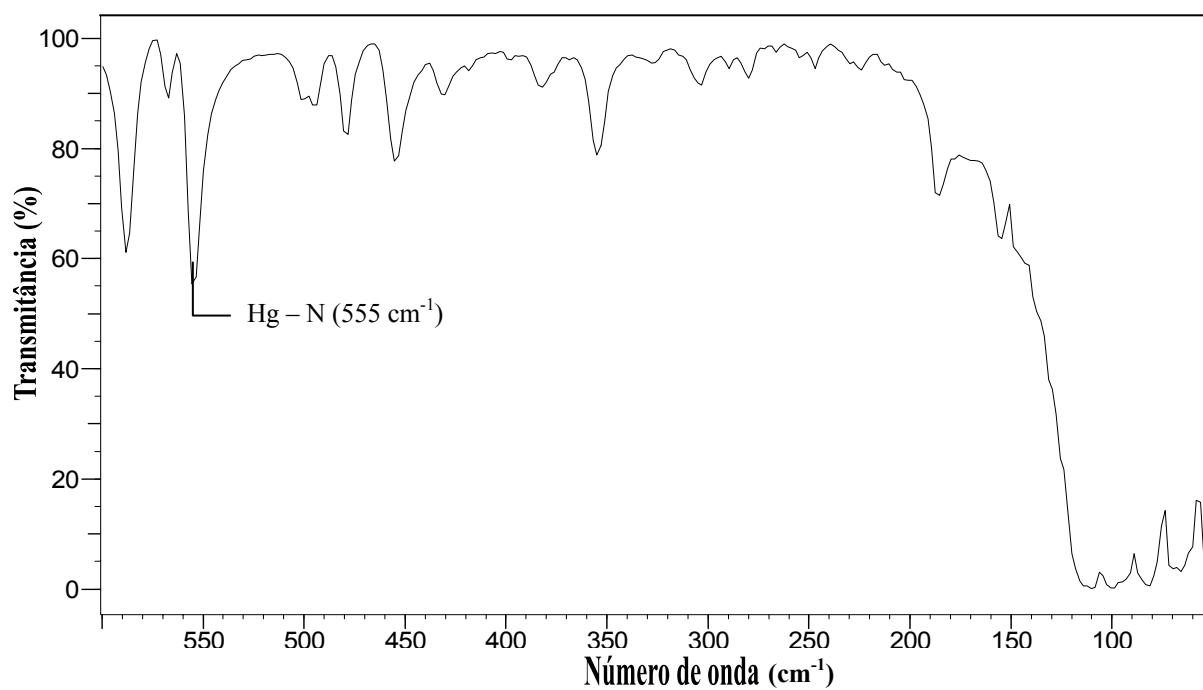


Figura 30: Espectro no infravermelho distante do composto 5.

Observando-se o espectro do pró-ligante e de seu respectivo complexo de mercúrio(II) nota-se claramente no espectro do complexo o desaparecimento da banda referente ao estiramento **N – H** em 3198 cm^{-1} , comprovando a desprotonação do pró-ligante e posterior coordenação ao centro metálico. Ainda no espectro do complexo observa-se o aparecimento de uma banda de maior intensidade cuja localização corresponde a 1272 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico **N::N::N**, caracterizado pela compensação da ordem de ligação de caráter múltiplo entre os átomos de nitrogênio pertencentes a cadeia. Fundamenta-se esta atribuição na observação do espectro do pró-ligante livre que mostra os estiramentos de valência $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$ em 1367 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{N})$ 1174 cm^{-1} , respectivamente, conforme mostra a **Figura 38**. Consequentemente espera-se, no espectro do complexo (**Figura 39**), o desaparecimento destas bandas que, no composto triazeno neutro, caracterizam as distintas ordens de ligações 2,0 e 1,0 nas cadeias de nitrogênio. A **Tabela 10** e a **Figura 32** mostram uma comparação entre os dados espectroscópicos do pró-ligante e do complexo.

Tabela 10: Comparação entre as principais bandas de absorção do composto **1** e do composto **5**.

LIGANTE				COMPLEXO			
Nº	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade Relativa*	Nº	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade Relativa*
1	$\nu(\text{N}-\text{H})$	3198	MF	1	$\nu(\text{N}-\text{H})$	---	---
2	$\nu(\text{N}=\text{N})$	1367	m	2	$\nu(\text{N}=\text{N})$	---	---
3	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{N})$	1174	F	3	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{N}-\text{N})$	1272	F

*Onde: MF= muito forte, F=forte e m=média.

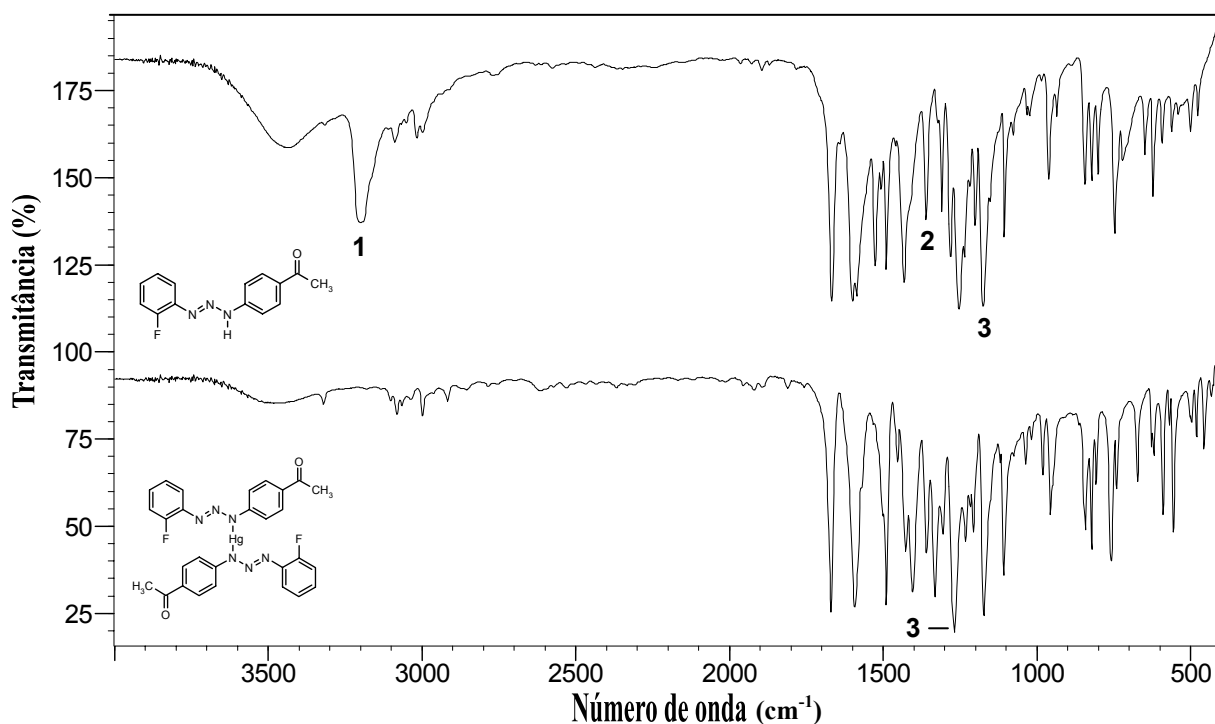


Figura 31: Comparação entre os espectros do composto **1** e do composto **5**.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho do complexo *cis-Bis*{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno](piridina)} níquel(II) – (6)

Novamente observa-se comportamento espectroscópico característico para complexos triazenidos. na **Tabela 11** e a **Figura 32** estão evidenciados as principais bandas para o composto **6**.

Tabela 11: Principais bandas do espectro do composto **6**.

Nº	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa*
1	v (C = O)	1592	MF
2	v (C – O)	1430	F
3	v _s (N – N – N)	1288	m

* MF = muito forte; F = forte; m = média.

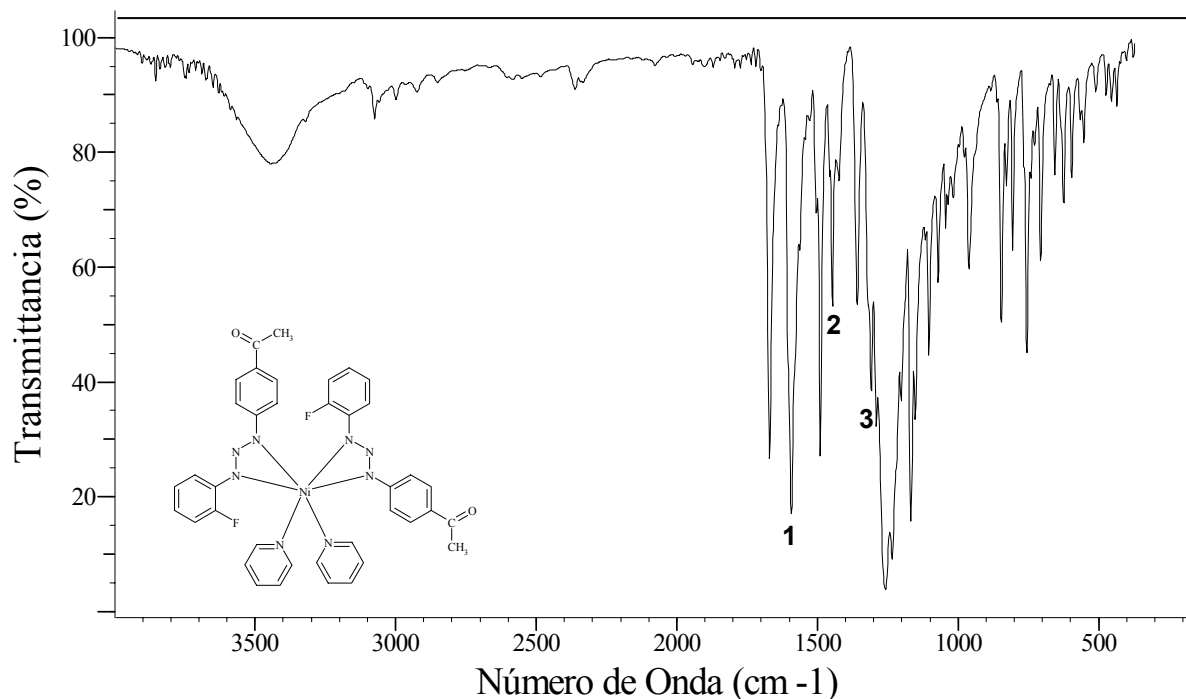


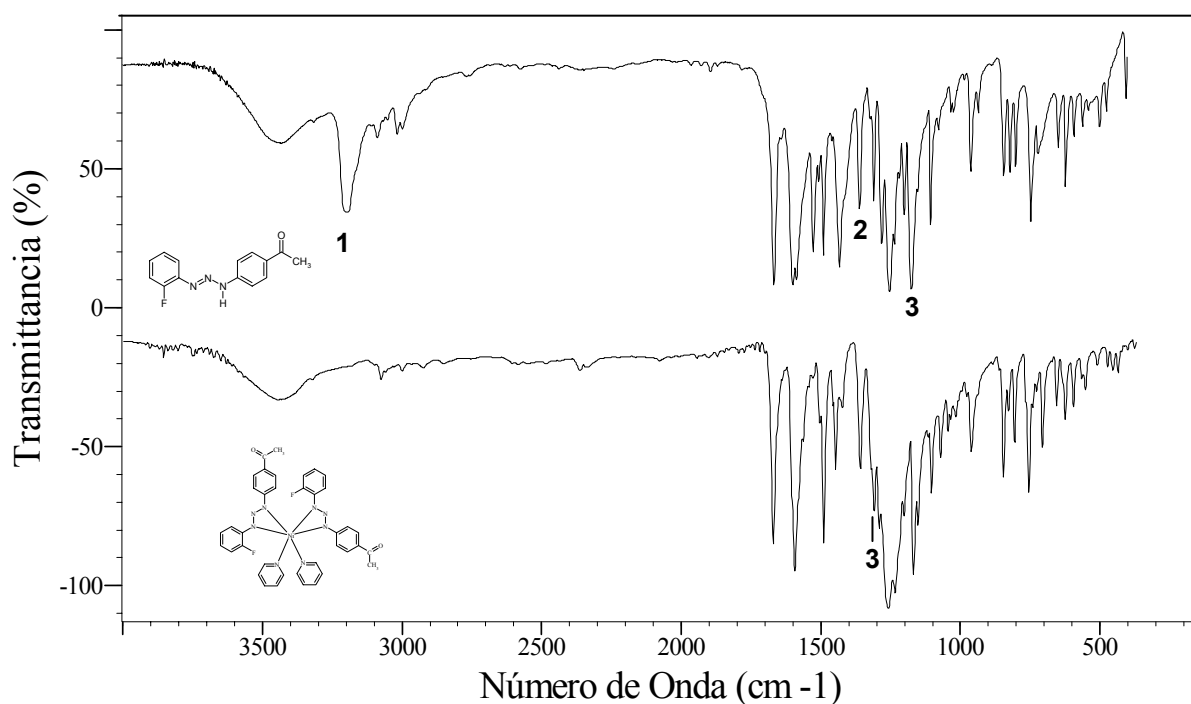
Figura 32: Espectro na região do infravermelho do complexo *cis-Bis*{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno](piridina)} níquel(II) – (6)

A **Tabela 12** e a **Figura 33** mostram uma comparação entre os dados espectroscópicos do pró-ligante e do complexo.

Tabela 12: Comparação entre as principais bandas de absorção do composto **1** e do composto **6**.

LIGANTE				COMPLEXO			
Nº	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa*	Nº	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa*
1	v (N – H)	3198	MF	1	v (N – H)	---	---
2	v (N = N)	1367	m	2	v (N = N)	---	---
3	v _s (N – N)	1174	F	3	v _s (N-N-N)	1288	m

*Onde: MF= muito forte, F=forte e m=média.

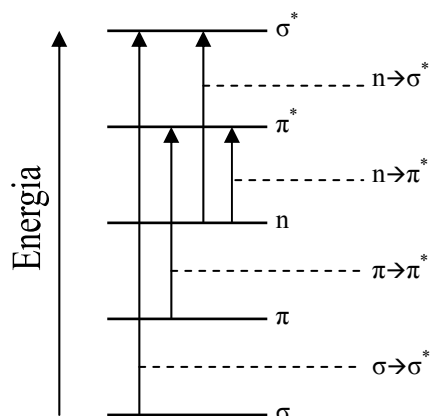
**Figura 33:** Comparação entre os espectros do composto **1** e do composto **6**.

As principais bandas do composto **6** são características para complexos triazenidos, sendo a banda referente ao estiramento N – N – N a mais importante, pois mostra a deslocalização dos elétrons na cadeia de nitrogênios.

5.2 Espectroscopia eletrônica na região do Uv-Vis

Determinações espectrofotométricas foram realizadas a fim de se determinar qual a região de absorção no Uv-vis da molécula do pró-ligante, fornecendo assim, informações preliminares que poderão ser estudadas para o desenvolvimento de um possível método rápido e prático para identificação de triazenos⁸⁸, sendo que estes apresentam um máximo de absorção entre 330 – 400 nm⁸⁹, fazendo destes compostos excelentes cromogênicos.

De acordo com a Teoria da Ligação pela Valência (T.L.V.) e Teoria dos Orbitais Moleculares (T.O.M.), as ligações podem ser do tipo “ σ ” ou “ π ”. Para cada ligação prevista pela T.L.V. será proposta a formação de um orbital molecular ligante e preenchido com elétrons. Em contra partida, teremos um orbital molecular antiligante não preenchido por elétrons, menos estável, de maior energia (σ e π). Devido a restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas (simetria), somente quatro transições são observadas e permitidas. Serão elas as dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) e as de elétrons não ligados (orbitais atômicos) para orbitais moleculares antiligantes ($n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$). O **Esquema 7** resume essas informações⁹⁰.



Esquema 8: Esquema das transições eletrônicas permitidas para os ligantes.

Os triazenos apresentam absorções típicas relativas às transições $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas a grupo diazoamino ($N=N$), transições $n \rightarrow \sigma^*$ atribuídas à cadeia diazoamínica ($N-N=N$) e transições características aos anéis aromáticos do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁸⁹. A **Figura 35** mostra os dados referentes à espectroscopia de uv-vis dos pró-ligantes triazeno sintetizados.

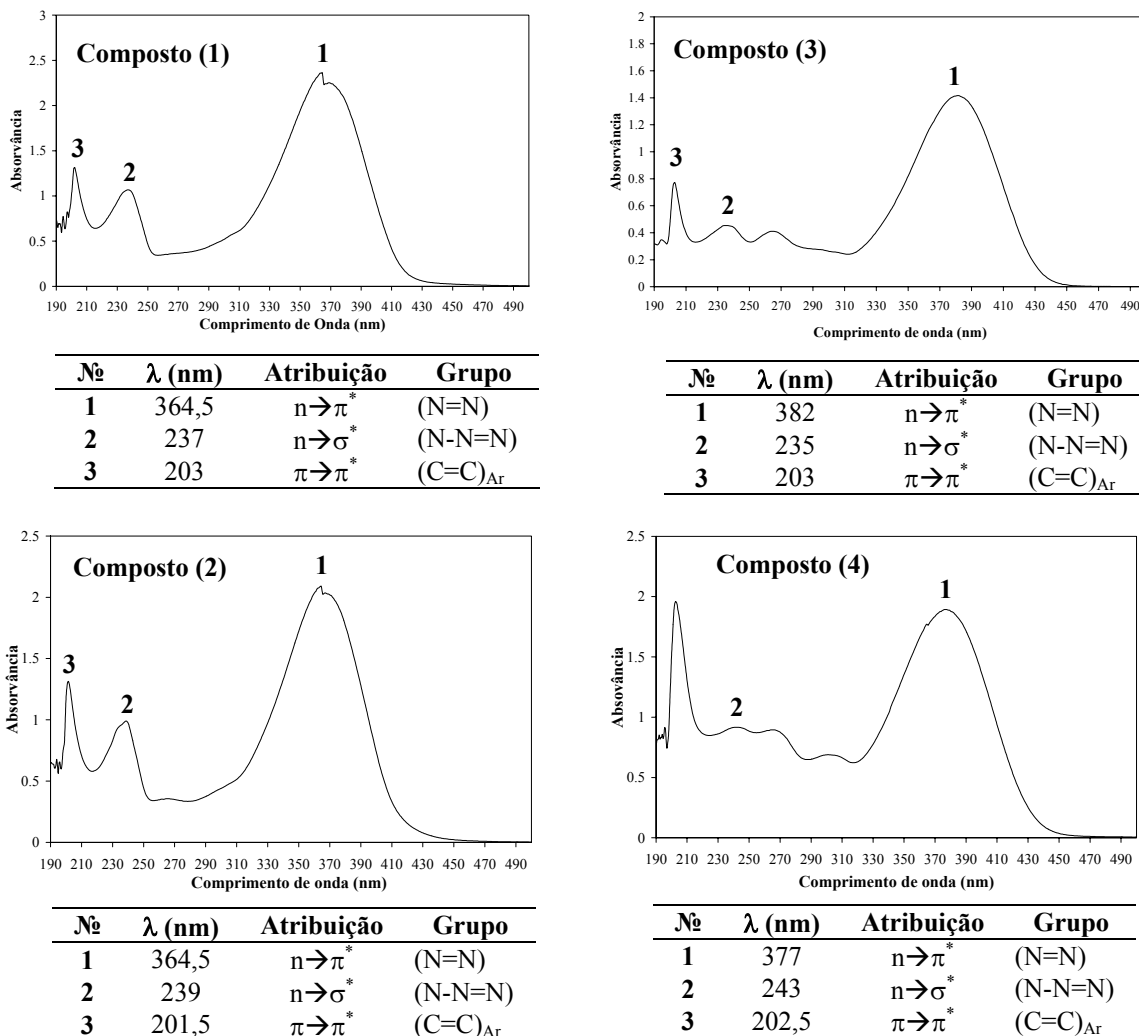


Figura 34: Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos 1, 2, 3 e 4. Os espectros foram corridos em metanol.

O íon Hg(II) possui dez elétrons distribuídos em seus orbitais *d*, sendo assim, estão totalmente preenchidos e devido à isso não irá aparecer nenhuma transição *d-d* no espectro eletrônico. Desta forma espera-se um espectro semelhante ao do triazeno livre. O espectro e os dados espectroscópicos do composto 5 estão apresentados na **Figura 36**.

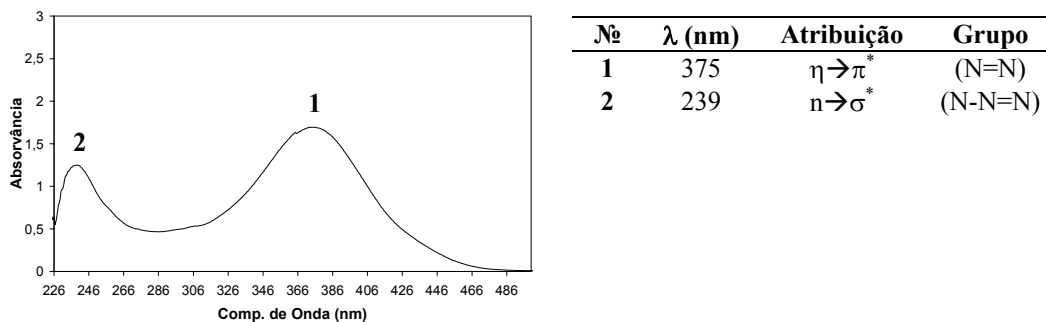


Figura 35: Espectros na região do ultravioleta e visível para o composto 5. O espectro foi corrido em metanol.

Não foi feito estudo do espectro eletrônico do composto **6** devido a este não ser solúvel em nenhum solvente.

5.3 Determinação da estrutura do composto 1

As reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no pacote de programas *WinGX*⁹¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial se confirmou como $P(-1)$ (n.º. 2 - *International Tables for Crystallography*⁸⁷), pois não foi observada regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices hkl .

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos⁸⁴, incluindo 1885 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 2684 reflexões coletadas e o grupo espacial $P(-1)$. A solução e refinamento foram obtidos através dos programas SHELXS97⁸² e SHELXL97⁸⁵ respectivamente, inclusos no pacote de programas do *WinGX*⁹¹.

A partir da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do pró-ligante foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula incluindo 77 parâmetros, teve os índices de discordância não-ponderado R e ponderado R de 17,79% para 1183 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 22,83% considerando-se 1885 reflexões simetricamente independentes.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do pró-ligante, foram inseridos geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos e grupo metila. A 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 e grupo metila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 e 1,5 vezes, respectivamente, o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono)

associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$, $C(sp^3) - H = 0,96 \text{ \AA}$.

O hidrogênio imínico H1 [N(13)-H(1)] foi encontrado experimentalmente através de sínteses de Fourier diferenciais no mapa de densidade eletrônica, tendo valor de 0.95(6) quando fez-se o refinamento dos átomos com parâmetros térmicos anisotrópicos.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, reunindo 77 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado R de 15,62% para 1183 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 20,53% considerando-se 1885 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o ciclo final de refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, refinou-se anisotropicamente todos os átomos não-hidrogenóides da estrutura do pró-ligante, reunindo 177 parâmetros, conduzindo aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado R de 7,45% para 1183 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 11,67% considerando-se 1885 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento observou-se a equação de ponderação $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,1890P)^2 + 0,00P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) ficou em 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*⁸⁵.

5.3.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto 1

A parte assimétrica do composto **1** é constituído por uma fórmula elementar de **1**. A **Figura 37** mostra a projeção do composto **1** com a numeração dos principais átomos.

O conteúdo da cela unitária envolve duas fórmulas elementares $C_{14}H_{12}FN_3O$. Os centros de inversão localizam-se nos vértices, centros de arestas, centros de faces e no centro geométrico da cela elementar. A projeção da cela unitária mostrada na **Figura 38** denota a reprodução sistemática da molécula a partir destes elementos de simetria.

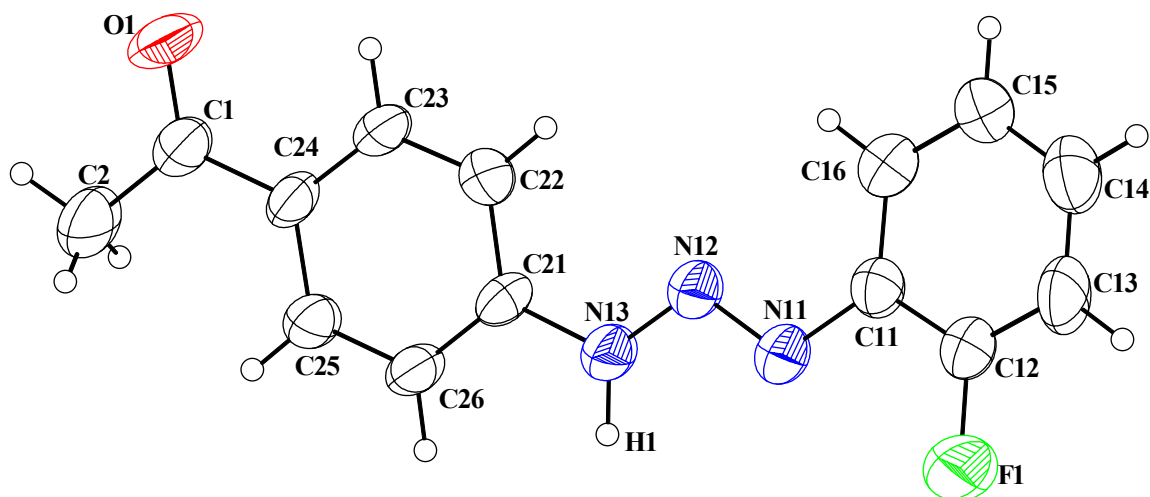


Figura 36: Projeção⁹² da estrutura molecular do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (**1**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

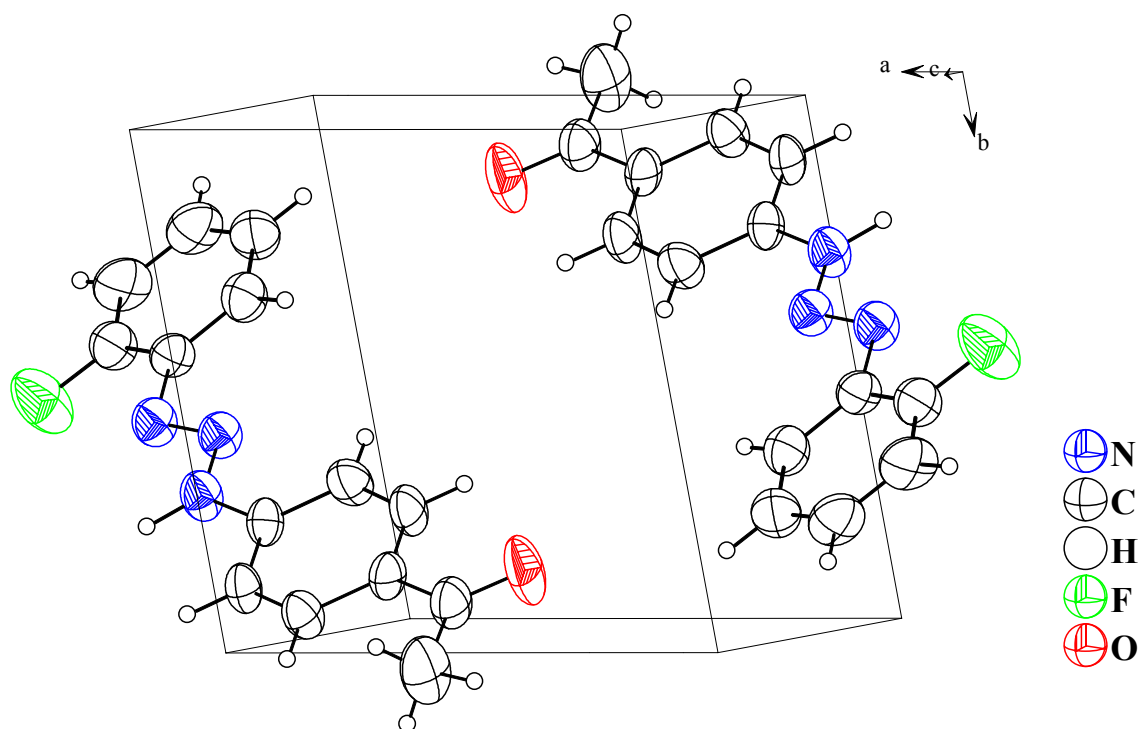


Figura 37: Projeção⁹² da cela elementar do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (**1**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

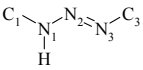
Na **Tabela 13** estão mostrados os comprimentos e ângulos de ligação para a molécula do pró-ligante 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno (**1**).

Tabela 13: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **1**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
N(11)-N(12)	1,272(4)	N(11)-N(12)-N(13)	111,7(3)
N(12)-N(13)	1,326(5)	N(12)-N(11)-C(11)	112,4(3)
N(13)-H(1)	0,95(6)	N(12)-N(13)-C(21)	121,1(3)
C(11)-N(11)	1,422(5)	N(12)-N(13)-H(1)	127(4)
C(21)-N(13)	1,391(5)	C(21)-N(13)-H(1)	112(4)
C(1)-C(24)	1,470(6)	C(23)-C(24)-C(1)	121,1(3)
C(1)-O(1)	1,217(5)	O(1)-C(1)-C(24)	121,2(4)
C(1)-C(2)	1,496(6)	O(1)-C(1)-C(2)	118,5(4)
C(12)-F(1)	1,362(5)	C(24)-C(1)-C(2)	120,4(4)
		F(1)-C(12)-C(13)	118,4(4)
		F(1)-C(12)-C(11)	117,7(4)

Os valores encontrados na **Tabela 13** estão de acordo com os valores encontrados para outros compostos triazenos, como os apresentados na revisão bibliográfica. Na **Tabela 14** encontram-se os valores de distâncias e ângulos de ligação selecionados para os compostos triazenos apresentados na revisão bibliográfica.

Tabela 14: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionadas para os compostos descritos na revisão bibliográfica.

	Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)		
	N1 – N2	N2 – N3	C1 – N1 – N2	N1 – N2 – N3	N3 – N3 – C3
Autor/Ref.					
Walton (54)	1,329	1,266	121,17	111,24	113,42
Leman (55)	1,316	1,285	117,70	112,78	113,79
Anulewicz (56)	1,335	1,271	119,03	112,93	111,87
Hörner (57)	1,322	1,267	121,12	111,75	112,07

Levando-se em conta também o átomo H(1) da cadeia do triazeno, pôde-se verificar, segundo os critérios utilizados pelo programa *Platon*⁹³, a existência de interações intermoleculares N – H ... O, sendo que as moléculas do triazeno encontram-se relacionadas através destas ligações. O átomo doador refere-se ao átomo de nitrogênio protonado da cadeia N=N – N(H), enquanto que o receptor, refere-se ao de oxigênio do grupo acetila.

As moléculas do triazeno formam uma cadeia infinita e unidimensional ao longo da direção cristalográfica [100], ou seja, ao longo do eixo cristalográfico *a* através de ligações de

hidrogênio clássicas N–H...O [$N13...O1' = 2,895(5) \text{ \AA}$ e $N13-H1...O1' = 162(5)^\circ$; código de simetria; (') $1+x, y, z$]. A **Figura 39** mostra a projeção da cela elementar mostrando as interações intermoleculares.

Essas cadeias, por sua vez, também se relacionam através de fracas interações $\pi \cdots \pi$ do tipo $C \cdots C$ [$C26 - C16 = 3,395 \text{ \AA}$] entre os anéis fenila terminais do grupo N=N – N(H). Além das interações $C \cdots C$ destacam-se as interações entre $C_{ar} - H \cdots F$ [$C13 \cdots F1 = 2,655 \text{ \AA}$ e $C13 - H13 \cdots F1 = 150,82^\circ$].

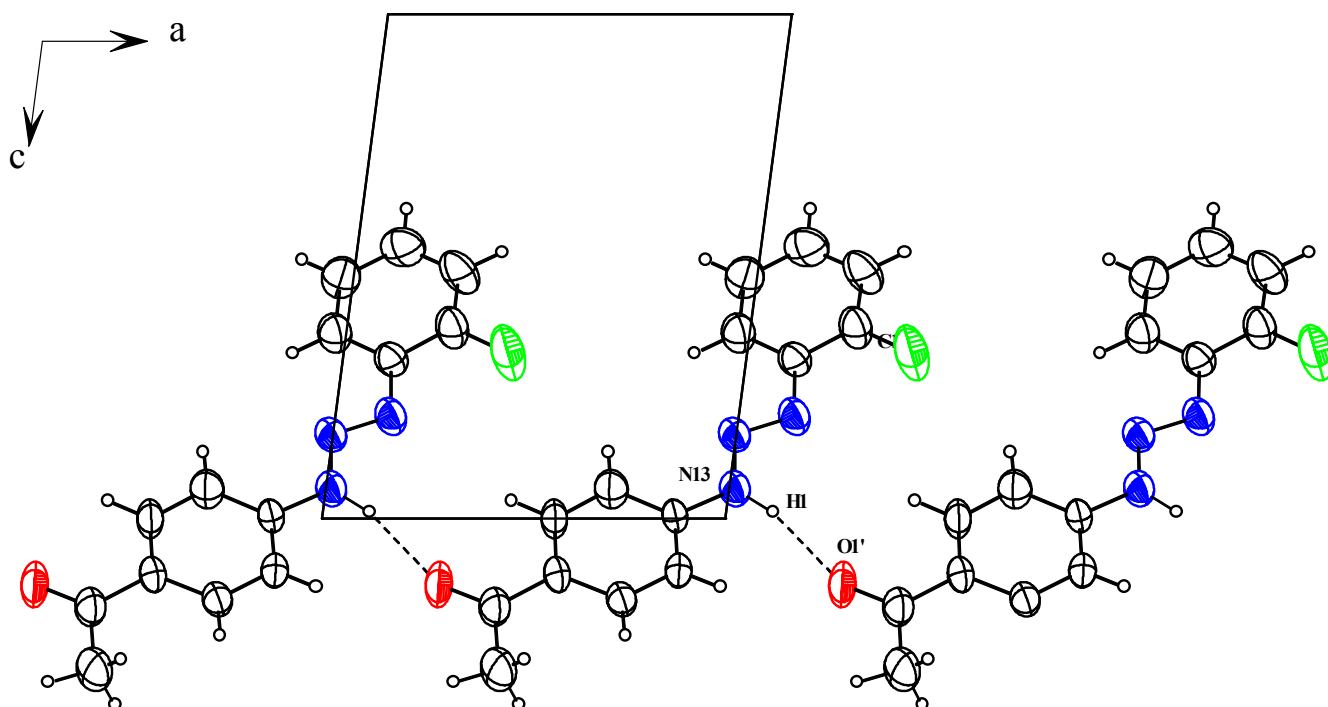


Figura 38: Projeção⁹² da cela elementar na direção [010], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 3-(2-fluorfenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno ao longo da direção cristalográfica [100].

As duas interações citadas anteriormente interferem na planaridade dos anéis fenílicos do pró-ligante. As interações $\pi \cdots \pi$ entre os carbonos C26 – C16 promovem a co-planaridade do anel fenílico C21 – C26. Já a interação $C_{ar} - H \cdots F$ entre C13 \cdots F1 impedem a co-planaridade do anel fenílico C11 – C16 definido pelo grupo N13=N12 – N11 [ângulo interplanar = $11,9(6)^\circ$].

No que diz respeito à planaridade do composto **1** pode-se dizer que a molécula é praticamente plana, onde confirma-se este dado analisando-se os ângulos interplanares dos principais fragmentos da estrutura molecular de **1** indicados na **Tabela 15**.

Tabela 15: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto **1**.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11 – C16/N11, N12, N13, H13A	0,0034/0,0058	13,1(3)
C21 – C26/N11, N12, N13, H13A	0,0044/0,0058	3(3)
C11 – C16/C21 – C26	0,0034/0,0044	11,7(2)
C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0044	3,5(6)

A **Figura 40** mostra os desvios da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais à cadeia de triazeno.

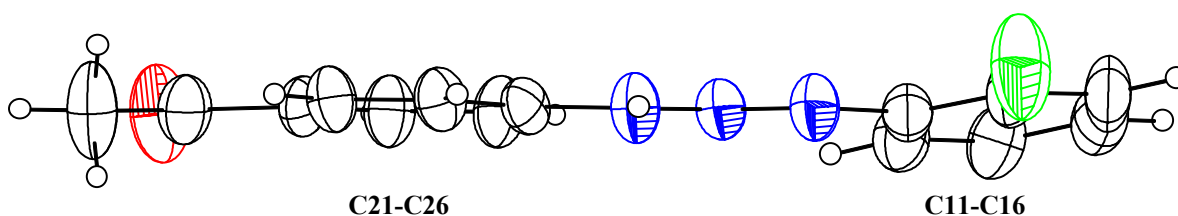


Figura 39: Projeção⁹² mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituintes acetila e flúor.

5.4 Determinação da estrutura do composto **5**

Os dados coletados de um difratômetro de raios-X para monocristal e condizentes com uma rede cristalina recíproca monoclinica, após o tratamento de redução, conduziram a um arquivo contendo 11325 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização com o programa *WinGX*⁹¹. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente dependentes, resultando 2311 reflexões simetricamente independentes.

As reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁹¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial revelou-se como *C2/c* (n°. 15 - *International Tables for Crystallography*⁸⁷).

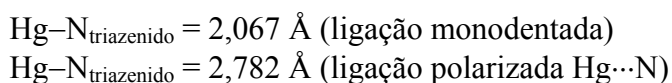
Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *C2/c* e assim, um número de fórmulas elementares (*Z*) igual a quatro (máximo neste grupo), a

previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo pela fórmula $[N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18]$ é de 34,361 (~ 34 átomos). Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão de um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a $C_{14}N_3OFHg$. Considerando-se o íon $Hg(II)$ na posição cristalográfica coincidente com um centro de inversão no grupo espacial $C2/c$ ou seja, admitindo-se uma molécula de complexo completa reunindo dois íons triazenidos, $[H_3CCOC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$ coordenados a um íon $Hg(II)$, resulta uma fórmula empírica $[Hg(H_3CCOC_6H_4NNNC_6H_4F)_2]$. Ambos ligantes triazenidos relacionam-se através de um centro de inversão coincidente com o íon $Hg(II)$, resultando uma molécula centrossimétrica no grupo espacial $C2/c$. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de complexo.

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos⁸⁴, incluindo 2311 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 11325 reflexões coletadas e o grupo espacial $C2/c$.

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 dos conjuntos de ângulos de fase coletados. O modelo escolhido como solução, apresentou as coordenadas fracionárias $x = 0,5$; $y = -0,5$ e $z = 0$ para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar.

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica espacial do íon $Hg(II)$ sobre um centro de inversão no grupo espacial $C2/c$. 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:



Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,5$; $y = -0,5$; $z = 0$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-

ponderado $R = 0,1068$ para o total de 2311 reflexões simetricamente independentes e $R = 0,0922$ para 1967 reflexões observadas com intensidade $[I > 2\sigma(I)]$.

Este resultado demonstra que 90,78% 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%. Portanto o valor de 90,78% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas para o íon Hg(II) demonstrando-se a solução da estrutura molecular.

A partir 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 último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula do complexo, incluindo 78 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 9,22% para 1967 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 10,68% considerando-se 2311 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o ciclo final de refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, refinou-se anisotropicamente os átomos não-hidrogenóides da estrutura do complexo, reunindo 178 parâmetros, conduzindo aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado R de 2,76% para 1967 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 3,90% considerando-se 2311 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o ciclo final de refinamento anisotrópico, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos e substituinte metila. A 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 anisotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos e grupo metila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes para carbonos aromáticos e 1,5 vezes para carbonos do grupo

metila, o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$ e $C(sp^3)-H = 0,96 \text{ \AA}$, respectivamente.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos de H e anisotrópicos para átomos não-hidrogênóides da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, reunindo 178 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado R de 2,20% para 1967 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 3,32% considerando-se 2311 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento observou-se a equação de ponderação $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,0612P)^2 + 2,44 P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) ficou em 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*⁸⁵. Detalhes adicionais sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na **Tabela 12** (pag. 68).

5.4.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto 5

A estrutura molecular de **5** corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions descendentes da molécula 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno, atuam fundamentalmente como ligantes monodentados, determinando uma geometria de coordenação linear ao centro metálico, conforme a **Figura 41**.

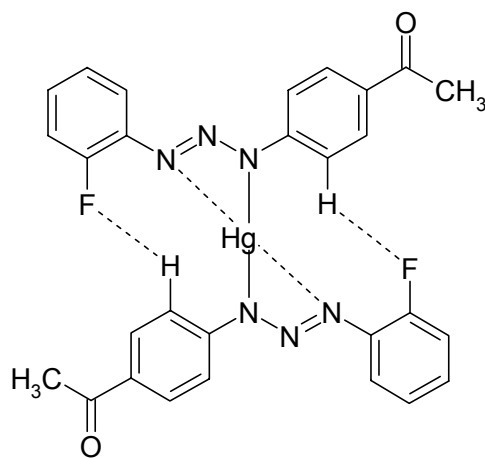


Figura 40: Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo **5**. As linhas tracejadas representam ligações polarizadas $F \cdots H$ e $N \cdots Hg$.

A estrutura cristalina de **5** inclui duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II) dicoordenado na cela elementar, de acordo com a **Figura 42**.

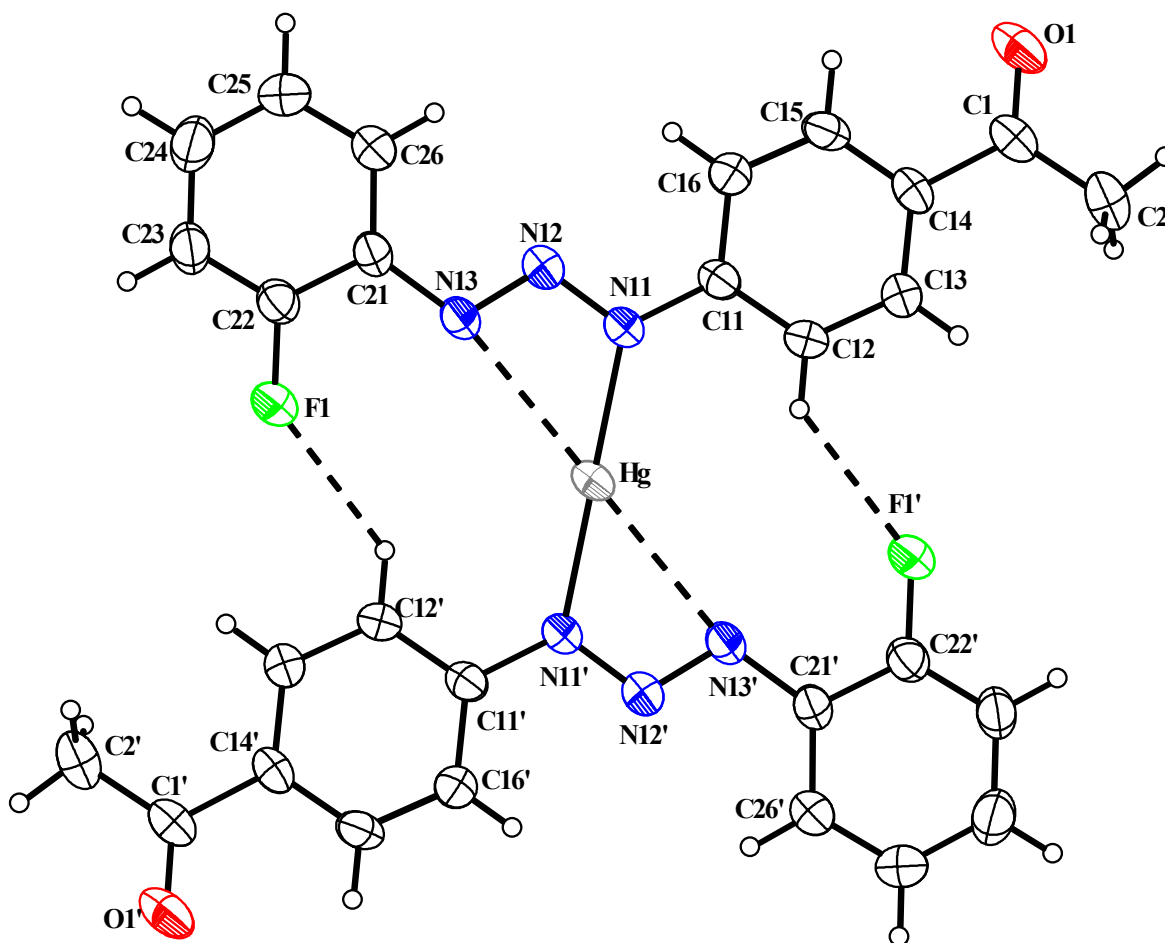


Figura 41: Projeção⁹² da estrutura molecular do complexo **5**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. As linhas tracejadas representam interações secundárias. Átomos equivalentes são gerados por simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+1$.

No complexo, dois ligantes 1,3-diaril substituídos desprotonados estão coordenados numa via oposta para um íon Hg(II) por meio de duas ligações primárias Hg – N e duas interações secundárias Hg – N, demonstradas como linhas tracejadas na **Figura 42**. A unidade assimétrica é formalmente relacionada com a outra metade da molécula através de um centro de inversão, localizado sobre o íon Hg²⁺.

As distâncias e os ângulos de ligação estão selecionados na **Tabela 16**.

Tabela 16: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo **5**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo de Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
C(1) – O(1)	1,200(8)	C(25) – C(26)···O(1)''	94,4(4)
C(1) – C(14)	1,496(6)	C(21) – C(26)···O(1)''	145,1(4)
C(11) – N(11)	1,403(6)	N(12) – N(11) – C(11)	117,0(4)
C(12)···F(1)'	3,196(6)	N(12) – N(11) – Hg	115,0(3)
C(12) – H(12)	0,9300	C(11) – N(11) – Hg	128,0(3)
C(21) – N(13)	1,423(7)	N(13) – N(12) – N(11)	112,0(4)
C(22) – F(1)	1,350(6)	N(12) – N(13) – C(21)	112,3(4)
C(26)···O(1)''	3,297(8)	N(11) – Hg – N(11)'	180,0(2)
C(26) – H(26)	0,9300	N(11)' – Hg···N(13)'	50,70(14)
N(11) – Hg	2,060(5)	N(11) – Hg···N(13)'	129,31(13)
N(11) – N(12)	1,326(6)	N(11)' – Hg···C(26)'''	88,51(14)
N(12) – N(13)	1,277(5)	N(11) – Hg···C(26)'''	91,50(15)
Hg···N(13)'	2,763(4)	N(13)' – Hg···C(26)'''	106,26(12)
Hg···C(26)'''	3,524(6)	N(11)' – Hg···C(21)'''	67,12(14)
Hg···C(21)'''	3,748(6)	N(11) – Hg···C(21)'''	112,88(14)
		N(13)' – Hg···C(21)'''	88,71(12)
		C(26)'''···Hg···C(21)'''	21,78(12)

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

O complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ é essencialmente planar. No íon $\text{Hg}(\text{II})$, todos os seis átomos de N da cadeia triazenídica e os átomos ligados por interações mútuas C(12) – H(12)···F1' e C(12)' – H(12)···F1 possuem desvio máximo de coplanaridade de 0,0833 Å. A coordenação linear do íon Hg^{2+} formada por dois ânions triazenídeos através N(11,11') [$\text{Hg} - \text{N}(11) = 2,059(4)$ Å] e uma fraca interação $\text{Hg} \cdots \text{N}(13,13')$ com uma distância de 2,763(4) Å. Estas distâncias entre $\text{Hg} - \text{N}$ e $\text{Hg} \cdots \text{N}$ são similares às distâncias de ligação correspondentes no complexo triazenídeo sintetizado por Bonini, $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NNN}(\text{PhR}')_2)_2]_n$ (R = NO₂, F), $\text{Hg} - \text{N}(11) = 2,077(4)$ e $\text{Hg} \cdots \text{N}(13) = 2,768(3)$ Å.

A geometria de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$ é linear, típica para este íon com hibridização *sp*, destacando-se as ligações $\text{Hg}-\text{N}(11)$ [2,060(5) Å] e $\text{Hg}-\text{N}(13)$ [2,763(4) Å]. Esta última classifica-se como uma ligação secundária, polarizada e fraca, porém suficiente para estabilizar uma interação metal-nitrogênio. Portanto, o ligante triazenídeo encontra-se ligado de forma assimétrica ao centro metálico.

O ângulo de ligação N11–Hg–N11' com $180,0(2)^\circ$; ($'$) $-x+1, -y+1, -z+1$, admitindo-se a ordem de grandeza do erro experimental, pode ser considerado equivalente ao ideal para uma geometria de coordenação linear.

Como consequência do modo de coordenação monodentado do ligante triazenido, os comprimentos das ligações N(11)-N(12) [1,326(6) Å] e N(12)-N(13) [1,277(5) Å] são diferenciados. O comprimento da ligação N(11)-N(12) é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N(12)-N13 é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å). Por outro lado as ligações N(11)-C(11) [1,400 (6) Å] e N(13)-C(21) [1,420(7) 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). Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciam uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes 4-acetil e 2-flúorofenila terminais.

O comprimento de ligação Hg–N(11) [2,060(5) Å] é significativamente mais curto que a soma dos raios covalentes (2,275 Å) e, corresponde a uma ligação covalente simples.

A **Figura 43** mostra a projeção do ligante $[\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$ isolado do ambiente de coordenação do íon Hg(II). O ligante representado na **Figura 43** apresenta os grupos $-\text{C}_6\text{H}_4-$ terminais formando um ângulo interplanar de $8,1(4)^\circ$ 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 de apenas r.m.s. = 0,0738 Å, comprovando o pequeno desvio da planaridade global do mesmo.

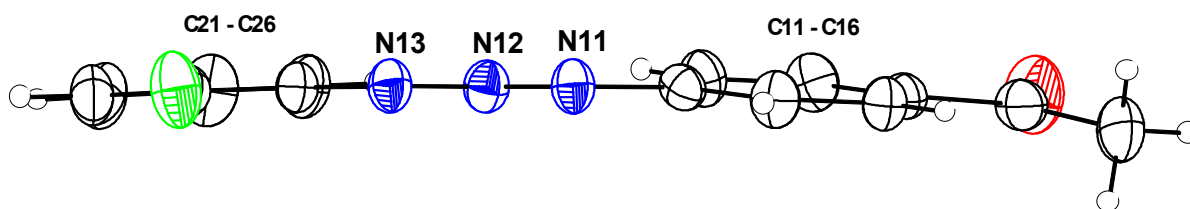


Figura 42: Projeção⁹² do íon triazenido ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ separado do íon Hg(II) em **5**, indicando um pequeno desvio da planaridade global.

Outros valores de ângulos e r.m.s para a projeção mostrada acima está na **Tabela 17**.

Tabela 17: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto **5**.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11 – C16/N11, N12, N13, Hg	0,0033/0,0010	6,6(3)
C21 – C26/N11, N12, N13, Hg	0,0047/0,0010	2,6(4)
C11 – C16/C21 – C26	0,0033/0,0047	8,1(4)
C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0033	5,3(8)

A estrutura do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [R = CH₃C(O), R' = F] possui interações intramoleculares. A translação operada pelo complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ gera unidades empilhadas unidimensionalmente ao longo do eixo cristalográfico *b* através de interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos. O complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ possui, além disso, ligações secundárias intramoleculares entre C – H...F [C(12)...F(1)' = 3,196(6) Å e C(12) – H(12)...F(1)' = 136,44°; código de simetria (') 1-x, 1-y, 1-z] e interações Hg...N (ver **Tabela 16** e **Figura 44**), também responsável pela planaridade do complexo.

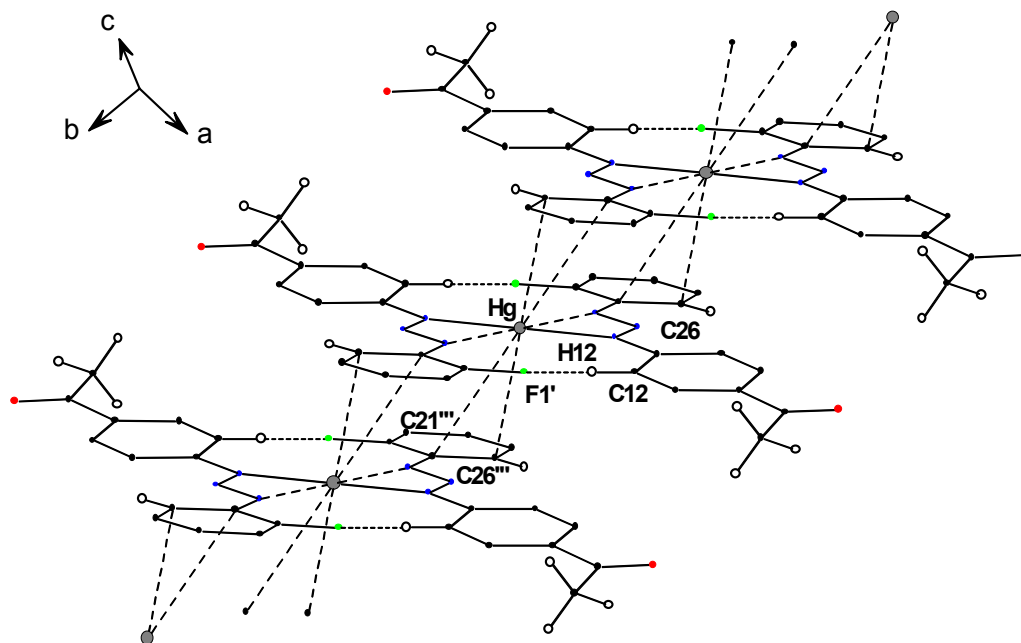


Figura 43: Projeção⁹² do empilhamento das unidades monoméricas do complexo **5** na direção cristalográfica [010] mostrando as interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos e as interações secundárias intramoleculares entre C – H...F.

As redes unidimensionais do $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] podem ser estendidas à bidimensionais (2D) através de ligações de hidrogênio não-clássicas entre $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ [$\text{C}(26) \cdots \text{O}(1)'' = 3,297(8) \text{ \AA}$ e $\text{C}(26) - \text{H}(26) \cdots \text{O}(1)'' = 144,90^\circ$, código de simetria ($''$) $3/2-x, -1/2y, 1-z$] ao longo da direção cristalográfica $[100]$, e também são operadas por translação neste eixo. A **Figura 45** mostra este arranjo bidimensional.

Os dois anéis fenila da interação Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ estão localizadas paralelamente ao plano molecular principal do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ e coordenado ao íon Hg(II) numa ligação do tipo π . Em cada molécula os dois anéis fluorofenil da cadeia triazenídica estão ligadas diretamente ao centro metálico, acima e abaixo do plano, reforçando o encadeamento da rede. Deste modo, cada complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ está ligado com outros dois através de quatro interações secundárias do tipo metal- η^2 . Dois átomos de carbono C21 – C26 do anel possuem distâncias curtas notáveis para o íon Hg(II): estas pequenas distâncias intermoleculares a partir do centro Hg(II) em direção aos anéis fenil são $3,524(6) \text{ \AA}$ [$\text{Hg} \cdots \text{C}(26)'''$] e $3,748(6) \text{ \AA}$ [$\text{Hg} \cdots \text{C}(21)'''$], código de simetria ($'''$) $x, 1+y, z$]. A distância do íon metálico para o ponto central da ligação $\text{C}(21)''' - \text{C}(26)'''$ é $3,46 \text{ \AA}$.

Por fim, a assimetria dos contatos π em $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] permitem excluir a possibilidade da ocorrência de interações intermoleculares do tipo areno Hg --- η^6 .

O arranjo cristalino deste tecton foi publicado na Revista *Inorgânica Chimica Acta* e está em anexo no final desta dissertação.

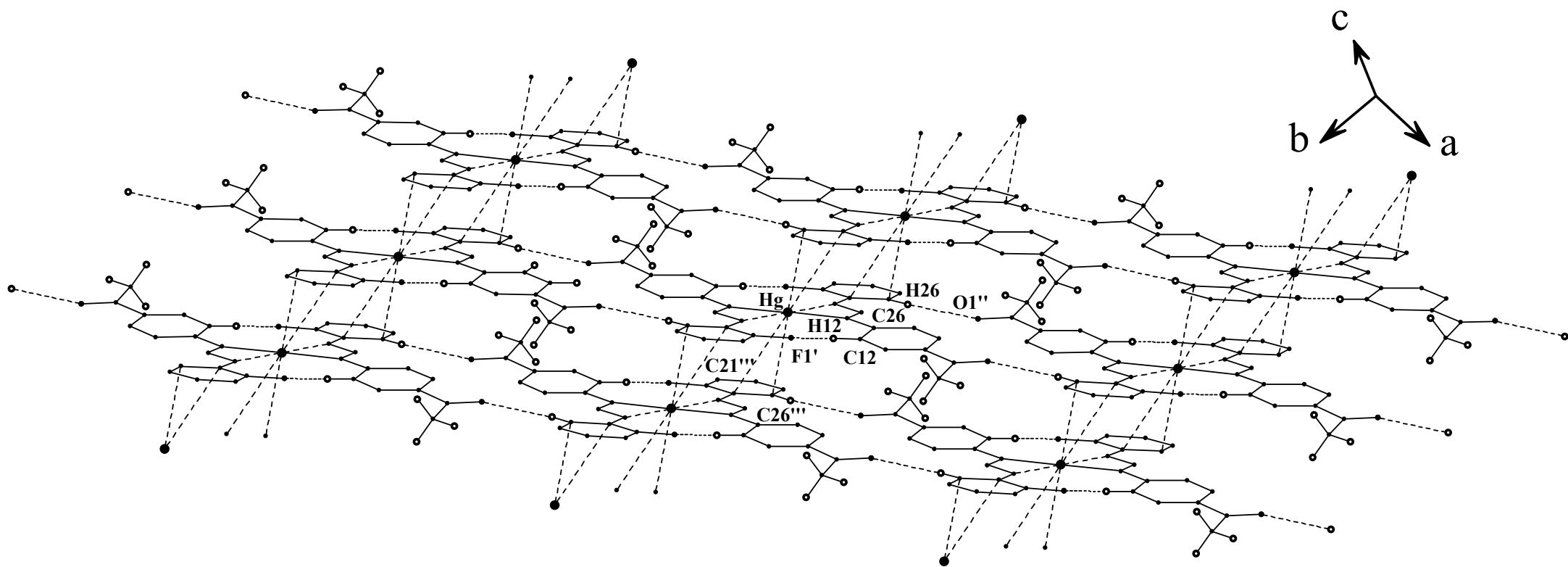


Figura 44: Projeção⁹² da seção bidimensional do arranjo bidimensional do complexo **5**. Interações intermoleculares centrossimétricas Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ (ao longo do eixo *b*) e ligações de hidrogênio não-clássicas entre C – H \cdots O (ao longo do eixo *a*) mostradas como linhas tracejadas.

5.5 Determinação da estrutura do composto *cis*-Bis{[3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno](piridina)}níquel(II) – (6)

Obteve-se, para o composto **6**, os dados de intensidades referentes a uma rede cristalina recíproca ortorrômbica que, após redução de dados, obteve-se um arquivo composto por 16030 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização com o programa *WinGX*⁹¹. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 3214 reflexões simetricamente independentes.

Em seguida, utilizando-se um aplicativo do programa *WinGX*⁹¹ faz-se uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção para as reflexões simetricamente independentes para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial revelou-se como *Pbcn* (n°. 60 - *International Tables for Crystallography*⁸⁷).

A previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes na estrutura molecular do complexo **6** pode ser calculado pela fórmula [$N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$], onde temos *Z* igual a 4 e o volume da cela igual a 3450 tendo-se como resultado 47 átomos não-hidrogenóides. Este resultado está de acordo com o erro experimental de $\pm 10\%$.

Obteve-se a solução primária da estrutura utilizando-se o aplicativo *SHELXS-86*⁸⁴ via Método de Patterson, incluindo 3214 reflexões simetricamente independentes das 16030 reflexões coletadas e o grupo espacial *Pbcn*.

O melhor modelo para a estrutura do complexo na solução preliminar foi obtido a partir das coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Ni(II) no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar, encontrando-se 88% da densidade eletrônica. As coordenadas do íon Ni(II) e distâncias de ligação selecionados para esta etapa preliminar estão descritas na **Tabela 18**:

Tabela 18: Coordenadas do íon Ni(II) e comprimentos de ligação selecionados para a etapa preliminar da resolução da estrutura do composto **6**.

Coordenadas do Ni(II)	Distâncias de ligação (Å)
$x = 0$	Ni–N1 _{triazenido} = 2,053
$y = 0,0627$	Ni–N3 _{triazenido} = 2,237
$z = 0,2500$	Ni–N31 _{piridina} = 2,071

Depois de encontradas as coordenadas do íon Ni(II) com o programa *SHELXS86* via Método de Patterson⁸⁶, refinou-se, a estrutura utilizando-se o aplicativo *SHELXL97*.

Primeiramente, aplicou-se 10 ciclos de refinamento com 103 parâmetros térmicos isotrópicos de todos os átomos não-hidrogenóides, fazendo com que a estrutura tende-se para o índice não-ponderado $R=0,1078$ para o total de 1861 reflexões observadas com intensidade $[I>2\sigma(I)]$ e índice ponderado $wR=0,2033$ para 4275 reflexões simetricamente independentes. Este resultado demonstra que 89,22% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Ni(II) nesta etapa.

Em seguida aplicou-se 10 ciclos para realizar o refinamento anisotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, reunindo 231 parâmetros, conduzindo ao índice não-ponderado $R=0,0746$ para o total de 1861 reflexões observadas com intensidade $[I>2\sigma(I)]$ e índice ponderado $wR=0,1691$ para 4275 reflexões simetricamente independentes.

Após o refinamento anisotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do composto **6**, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos e grupo metila. A 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 e grupo metila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 e 1,5 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$, $C(sp^3) - H = 0,96 \text{ \AA}$.

Finalmente, a inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para átomos não-hidrogenóides da parte assimétrica da estrutura do composto **6**, reunindo 231 parâmetros, levou ao índice não-ponderado $R=0,0466$ para o total de 1767 reflexões observadas com intensidade $[I>2\sigma(I)]$ e índice ponderado $wR=0,1082$ para 3214 reflexões simetricamente independentes. Nesta etapa final do refinamento observou-se a equação de ponderação

$w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,0304P)^2 + 1,79 P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) ficou em 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*⁸⁵. Detalhes adicionais sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na **Tabela 7** (pág. 58).

5.5.1 Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto **6**

A estrutura molecular do composto **6** revela-se como um complexo mononuclear de Ni(II) com número de coordenação seis. A sua esfera de coordenação está constituída de duas moléculas de piridina (py) atuando de forma neutra em posição *cis* e duas moléculas de ligante desprotonadas, que atuam de forma quelante quando ligadas ao íon níquel(II). Desta forma, para o composto **6**, a geometria de coordenação é octaédrica com distorção rômbrica ao centro metálico. Na **Figura 46** está a fórmula estrutural do composto **6**. A distorção rômbrica se caracteriza basicamente quando todas as distâncias das ligações dos três semi-eixos do octaedro são diferentes, causando assim valores de distâncias e ângulos de ligação diferentes.

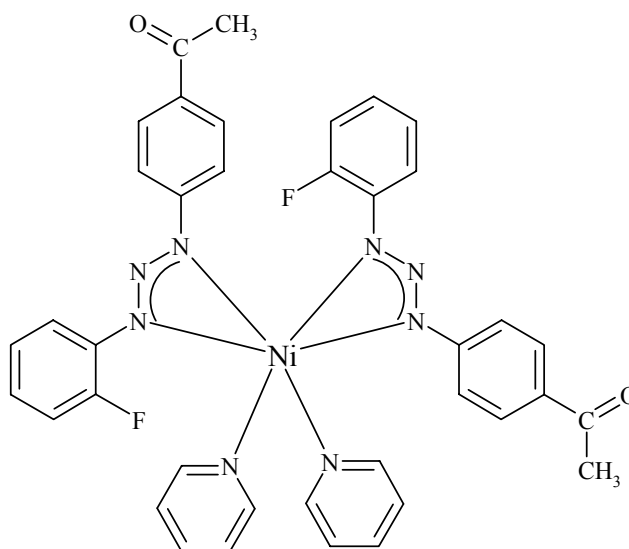


Figura 45: Fórmula estrutural do composto **6**.

A parte assimétrica é constituída por um ligante triazenído desprotonado [$FC_6H_4NNNC_6H_4F^-$] e uma molécula de piridina.

Observa-se que íon Ni(II) está localizado sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2. A operação de rotação por 180° transforma as coordenadas dos átomos componentes dos ligantes na parte assimétrica para os átomos equivalentes por simetria, completando a geometria de coordenação do íon Ni(II). Observa-se assim que as moléculas de piridina estão coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra. A **Figura 47** mostra a projeção da molécula inteira do composto **6**, onde nesta figura é possível identificar o eixo de ordem 2 da molécula. Na **Figura 48** tem-se um estereopar para melhor visualização da estrutura como um todo.

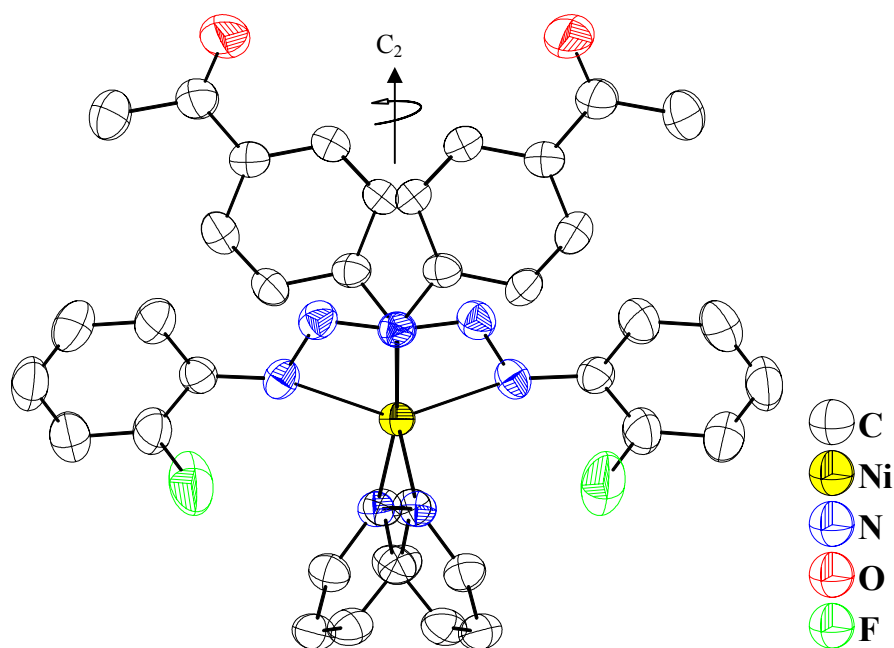


Figura 46: Projeção⁹² da estrutura molecular do composto **6**. Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Código de simetria para os átomos equivalentes: $-x, y, \frac{1}{2}-z$.

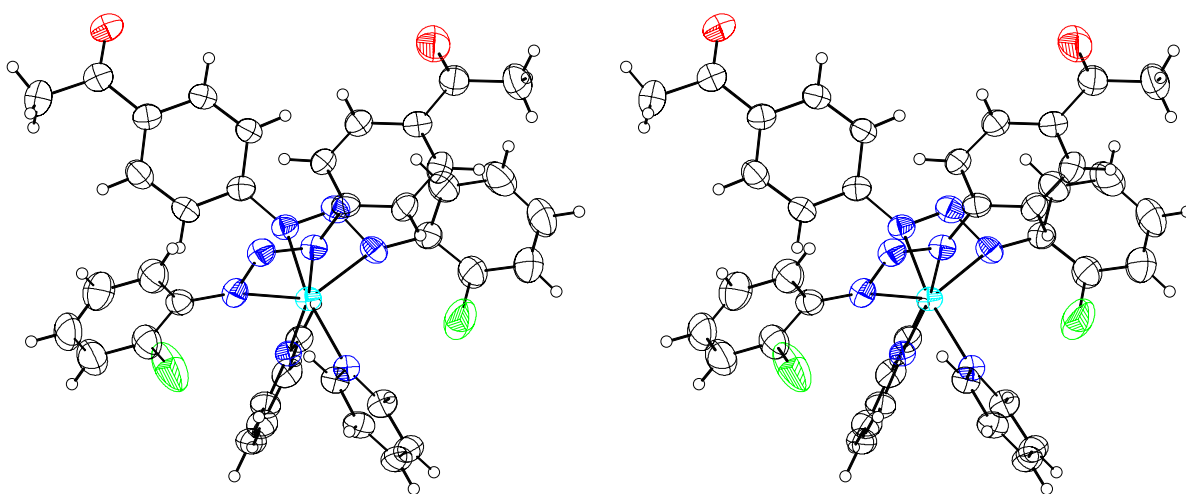


Figura 47: Projeção⁹² do estereopar da estrutura do composto **6**.

Na **Figura 49** destaca-se a estrutura de forma que ser possível verificar a numeração dos átomos, principalmente da parte assimétrica.

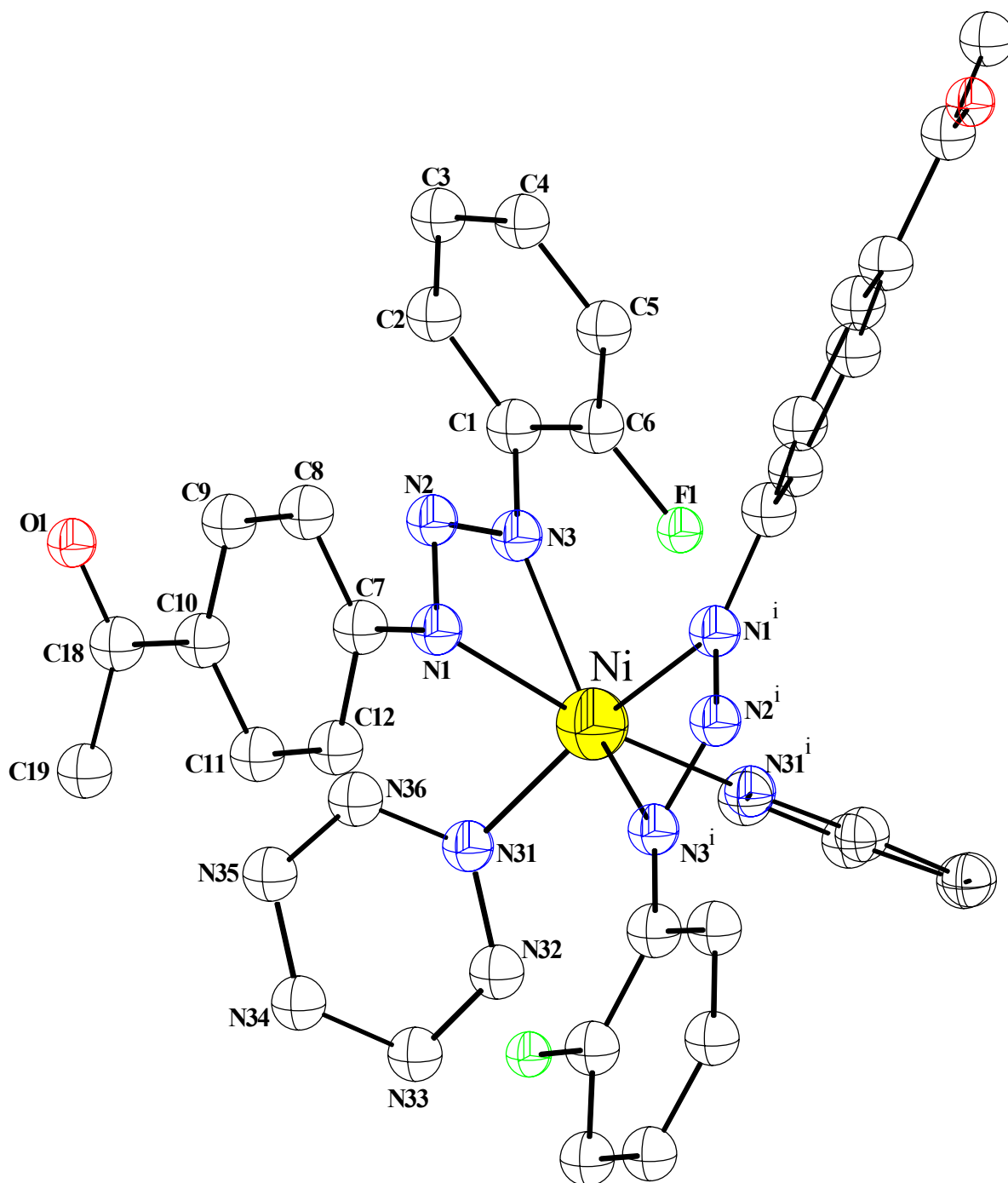


Figura 48: Projeção⁹² da estrutura molecular do composto **6** com a respectiva numeração dos átomos constituintes. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Código de simetria para (i) $-x, y, \frac{1}{2}-z$.

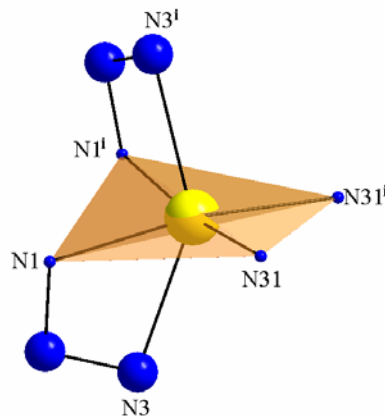
A seguir na **Tabela 19**, estão os valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**.

Tabela 19: Valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**.

Comprimentos de ligação (Å)	
Ni – N1 = 2,064(3)	N2 – N3 = 1,346(4)
Ni – N3 = 2,221(3)	N1 – C11 = 1,3869(4)
Ni – N31 _{piridina} = 2,086(3)	N3 – C21 = 1,389(4)
N1 – N2 = 1,320(4)	C22 – F1 = 1,356(4)
Ângulos de ligação (°)	
N31 – Ni – N31 ⁱ = 88,18(15)	N31 – Ni – N3 = 95,49(10)
N1 – Ni – N3 = 60,25(12)	N1 ⁱ – Ni – N3 = 93,45(11)
N31 ⁱ – Ni – N1 = 169,89(11)	N1 – Ni – N3 = 60,25(12)
N1 ⁱ – Ni – N1 = 87,10(14)	N3 ⁱ – Ni – N3 = 144,9(16)
N31 – Ni – N3 ⁱ = 109,66(11)	N1 – N2 – N3 = 107,8(3)

Código de simetria (i): -x, y, ½-z. Entre parênteses o desvio padrão.

O composto **6** tem o íon Ni(II) posicionado em uma base quadrada distorcida, composta pelos átomos N1, N1ⁱ, N31 e N31ⁱ [r.m.s. = 0,1826 Å; código de simetria: (i) -x, y, ½-z]. O operador C₂ forma uma bissetriz entre os ângulos N1 – Ni – N1ⁱ [87,10(14)°], N31 – Ni – N31ⁱ [88,18(15)°] e, o ângulo axial N3 – Ni – N3ⁱ [145,09(0)°]. E o valor dos ângulos entre N1 – Ni – N31 e N1ⁱ – Ni – N31ⁱ [93,25(10)]. A **Figura 50** mostra a base quadrada distorcida, que está salientada em cor alaranjada.

**Figura 49:** Representação⁹² da base quadrada distorcida entre os átomos N1, N1ⁱ, N31 e N31ⁱ da esfera de coordenação do Ni(II). Foram omitidos todos os átomos não componentes da esfera de coordenação. Código de simetria para os átomos equivalentes: -x, y, ½-z.

O valor médio das distâncias de ligação entre N1 – N2 e N2 – N3 é igual a 1,333(4). Este valor médio é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁹⁴. Observando-se ainda os valores de distância de ligação entre N1 – C11 e N3 – C21 têm-se 1,3869(4) e 1,389(4), respectivamente. Estes valores, juntamente com os valores N – N observados caracterizam ligações com caráter parcial de duplas, evidenciando uma

deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos substituintes 2-fluorofenila terminais.

O íon Ni(II) está coordenado ao fragmento triazenídico pelos átomos de nitrogênio N1 e N3, apresentando valores de distâncias de ligação entre N1 – Ni [2,064(3) Å] e N3 – Ni [2,221(3) Å] respectivamente, formando um anel de 4 membros tencionado devido ao ângulo agudo entre N1 – Ni – N3 [60,25(12)°]. O ângulo da cadeia triazenídica N1 – N2 – N3 [107,8(3)] é característico, diferenciando-se pouco de outros complexos, tanto para monodentados quanto bidentado⁹⁴.

Estes valores estão de acordo com uma estrutura semelhante envolvendo íon Cd(II), o composto [Cd(C₁₂H₈F₂N₃)₂(C₅H₅N)₂]⁹⁴. Um comparativo entre as duas estruturas está na **Tabela 20**.

Tabela 20: Comparativo entre o composto **6** e o composto [Cd(C₁₂H₈F₂N₃)₂(C₅H₅N)₂].

Composto 6	[Cd(C ₁₂ H ₈ F ₂ N ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] ⁹⁴
Distância de ligação (Å)	
N1 – N2 = 1,320(4)	N12 – N13 = 1,303(3)
N2 – N3 = 1,346(4)	N11 – N12 = 1,311(2)
N1 – C11 = 1,3869(4)	N11 – C11 = 1,398(3)
N3 – C21 = 1,389(4)	N13 – C21 = 1,405(3)
Ângulo de ligação (°)	
N1 – Ni – N1 ⁱ = 87,10(14)	N1 – Ni – N1 ⁱ = 89,09(9)
N31 – Ni – N31 ⁱ = 88,18(15)	N31 – Ni – N31 ⁱ = 91,40(10)
r.m.s (base quadrada distorcida)	
N1, N1 ⁱ , N31 e N31 ⁱ = 0,1826 Å	N13, N13 ⁱ , N31 e N31 ⁱ = 0,286 Å

Código de simetria para os átomos equivalentes de 6: -x, y, ½-z.

A estrutura do composto **6** apresenta interações intramoleculares entre C – H...F [C32...F1 = 2,824(5) Å e C32 – H...F1 = 102,74°], conforme mostra a **Figura 51**.

Além das ligações de hidrogênio intramoleculares, a estrutura cristalina do composto **6** apresenta também ligações intermoleculares C – H...O [C34...O1ⁱⁱ = 3,169(6) Å e C34 – H...O1ⁱⁱ = 131,49°]; código de simetria: (ii) x, -1+y, z], que formam cadeias moleculares unidimensionais orientadas na direção cristalográfica [010], como mostra a **Figura 52**.

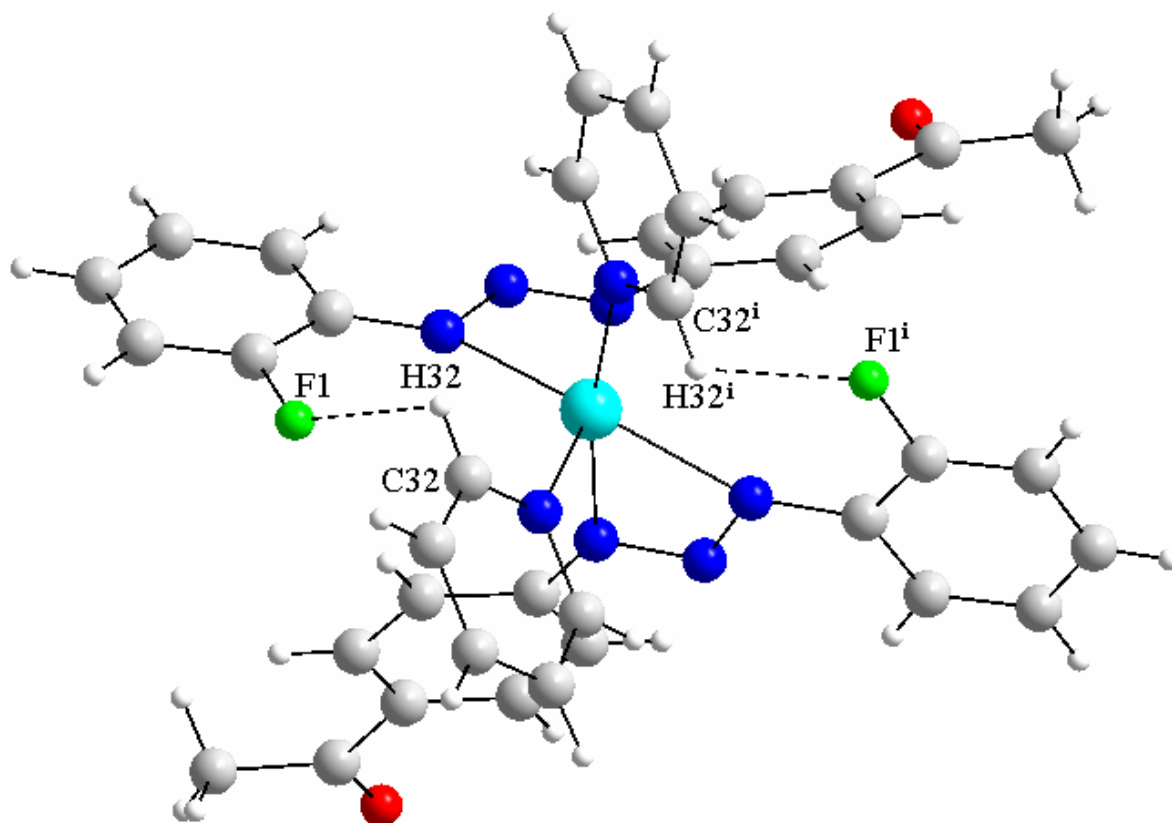


Figura 50: Projeção⁹² do composto **6** evidenciando as ligações de hidrogênio intramolecular entre C – H...F.

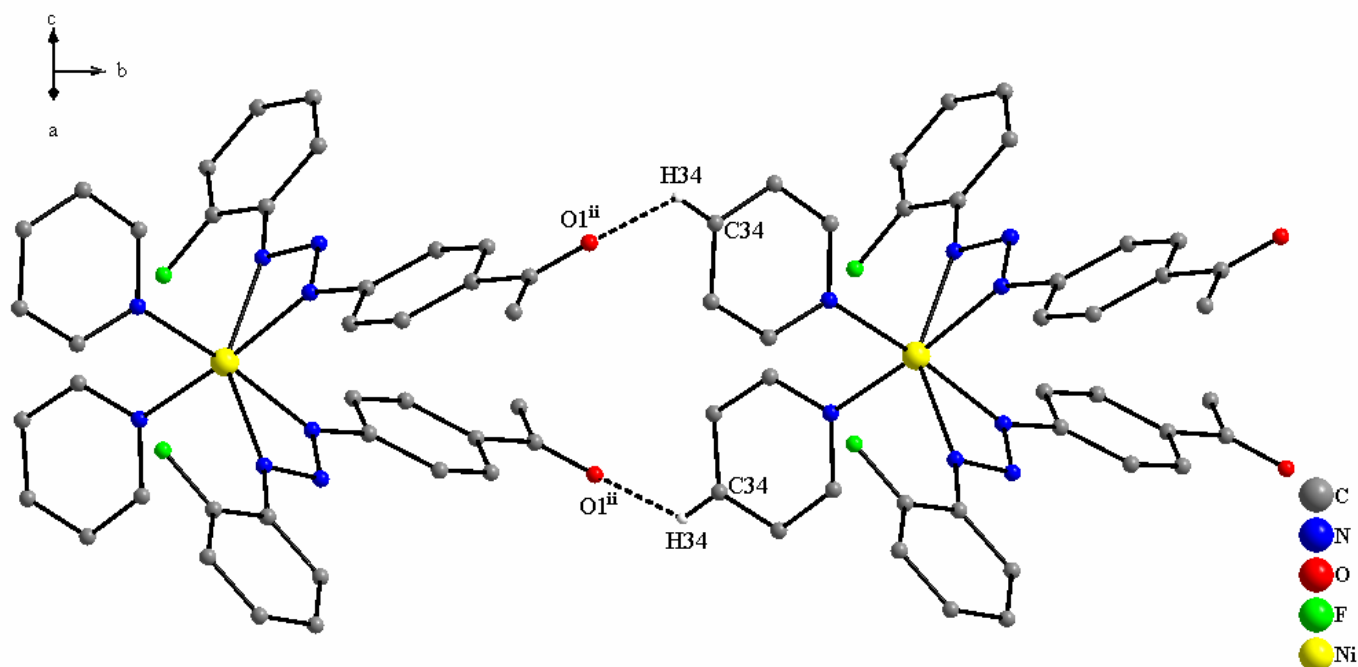


Figura 51: Projeção⁹² inclinada em relação à direção cristalográfica [100] da cadeia unidimensional formada por interações intermoleculares C – H...O, os quais estão representadas por linhas pontilhadas.
Código de simetria: x, y, z; (ii) x, -1+y, z.

Devido a estas interações intermoleculares, a planaridade do ligante triazenido é afetada, havendo uma torção no anel substituinte 4-acetilfenil para acomodar a ligação de hidrogênio entre no resíduo C34 – H...O1. A **Figura 53** mostra o ligante triazenido isolado com a cadeia triazenídica na horizontal possibilitando a verificação da torção dos anéis terminais 2-fluorfenil e 4-acetilfenil.

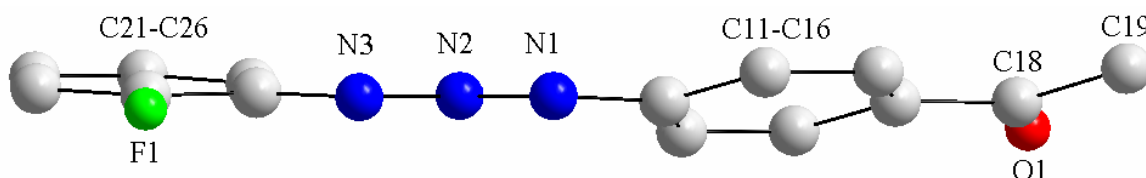


Figura 52: Projeção⁹² da estrutura molecular do ligante triazenido isolado do restante da molécula para verificação visual do desvio da planaridade da molécula.

A quebra da planaridade da molécula ocorre, principalmente, devido à considerável torção do anel C11 – C16 em relação à cadeia triazenídica. Na **Tabela 21** encontram-se os ângulos interplanares entre os principais fragmentos do ligante triazenido isolado.

Tabela 21: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto 6.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11 – C16/N1, N2, N3, Ni	0,0039/0,0402	22,9(1)
C21 – C26/N1, N2, N3, Ni	0,0060/0,0402	3,2(2)
C11 – C16/C21 – C26	0,0039/0,0060	21,1(2)
C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0039	1,1(6)

5.6 Comparações entre as estruturas dos compostos 1, 5 e 6

Esta seção tem o intuito de analisar o efeito da coordenação metálica e das ligações intra e intermoleculares sobre o ligante triazenido. Na **Figura 54** estão as projeções dos três compostos analisados e na **Tabela 22** tem-se um comparativo entre os comprimentos de ligação entre os três compostos.

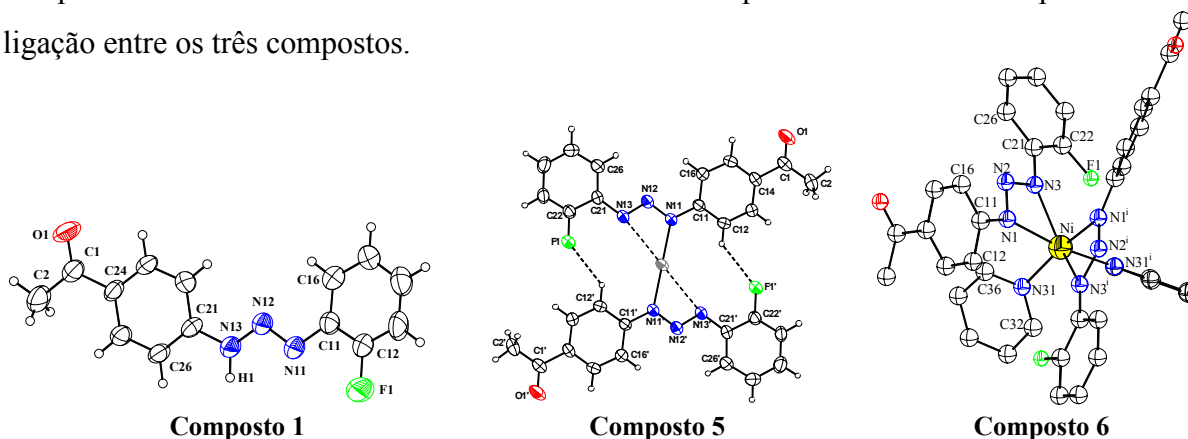


Figura 53: Projeção dos compostos 1, 5 e 6.

Tabela 22: Comparativo entre os comprimentos de ligação entre os compostos **1**, **5** e **6**.

Comprimento de Ligação (Å)		
Composto 1	Composto 5	Composto 6
N(11) – N(12) = 1,272(4)	N(12) – N(13) = 1,277(5)	N1 – N2 = 1,320(4)
N(12) – N(13) = 1,326(5)	N(11) – N(12) = 1,326(6)	N2 – N3 = 1,346(4)
C(11) – N(11) = 1,422(5)	C(11) – N(11) = 1,403(6)	N1 – C11 = 1,3869(4)
C(21) – N(13) = 1,391(5)	C(21) – N(13) = 1,423(7)	N3 – C21 = 1,389(4)
	N(11) – Hg = 2,060(5)	N1 – Ni = 2,064 (3)
	N(13) – Hg = 2,763(4)	N3 – Ni = 2,221(3)

Observando-se os comprimentos de ligação entre os nitrogênios imínicos que, tem-se entre o composto **1** [N(11)-N(12) = 1,272(4) Å] e o composto **5** [N(12)-N(13) = 1,277(5) Å], o comprimento entre nitrogênios sp^2 (N=N) do composto **5** é ligeiramente maior do que a do composto **1**, considerando o valor do desvio padrão. Este comportamento é característico para o modo de coordenação monodentado em complexos triazenídeos.

Comparando-se agora os comprimentos de ligação entre os nitrogênios da dupla ligação (N=N) do composto **1** [N(11)-N(12) = 1,272(4) Å] e **6** [N1-N2 = 1,320(4) Å] observa-se para o composto **6** comprimento muito maior, considerando o valor do desvio padrão. Comparando-se o comprimento entre nitrogênios da ligação simples (N–N) do composto **1** [N(12)-N(13)=1,326(5) Å] e o composto **6** [N2 – N3 =1,346(4) Å] tem-se também para o composto **6** comprimento muito maior, considerando o valor do desvio padrão. Este comportamento é característico para o modo de coordenação bidentado em complexos triazenídeos onde há forte deslocalização de elétrons π na cadeia triazenídica ($-N::N::N-$).

Analisando-se os desvios da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares entre fragmentos das moléculas entre os compostos **1**, **5** e **6** observa-se que as interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio influenciam na planaridade do sistema. Na **Tabela 23** encontram-se os valores de r.m.s. e ângulo interplanar para os três compostos.

Tabela 23: R.m.s. e ângulos interplanares entre os principais fragmentos dos compostos **1**, **5** e **6**.

Composto	Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
1	C11 – C16/N11, N12, N13, H13A	0,0034/0,0058	13,1(3)
	C21 – C26/N11, N12, N13, H13A	0,0044/0,0058	3(3)
	C11 – C16/C21 – C26	0,0034/0,0044	11,7(2)
	C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0044	3,5(6)
5	C11 – C16/N11, N12, N13, Hg	0,0033/0,0010	6,6(3)
	C21 – C26/N11, N12, N13, Hg	0,0047/0,0010	2,6(4)
	C11 – C16/C21 – C26	0,0033/0,0047	8,1(4)
	C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0033	5,3(8)
6	C11 – C16/N1, N2, N3, Ni	0,0039/0,0402	22,9(1)
	C21 – C26/N11, N12, N13, Ni	0,0060/0,0402	3,2(2)
	C11 – C16/C21 – C26	0,0039/0,0060	21,1(2)
	C1, C2, O1/C21 – C26	0,0000/0,0039	1,1(6)

Observa-se que o ângulo entre o fragmento C11-C16/N11, N12, N13, Hg do composto **5** é igual a 6,6(3)°, muito menor que os 13,1(3)° do composto **1**. este aumento na planaridade do ligante triazenido é consequência de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre C12–H12...F1' [C12...F1'=3,196(6) Å, código de simetria (') 1-x, 1-y, 1-z]. O fragmento C21 – C26/N11, N12, N13, Hg do composto **5** é plano dentro da precisão experimental devido a interação Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ entre o íon Hg(II) e o fragmento C21 – C26 de cadeias adjacentes eixo cristalográfico *b*.

Comparando-se agora o ângulo entre o fragmento C11 – C16/N1, N2, N3, Ni [22,9(1)°] do composto **6** e o fragmento C11 – C16/N11, N12, N13, H13A [13,1(3)°] do composto **1** observa-se que o ângulo no composto **6** é muito maior, devido a interações de hidrogênio entre C34-H34...C1 [C34...O1ⁱⁱ = 3,169(6) Å, Código de simetria: (ii) x, -1+y, z] ao longo do eixo cristalográfico *b*.

5.7 ATIVIDADE BIOLÓGICA

Os experimentos de atividade biológica dos compostos **2**, **3** e **4** foram realizados com a colaboração do setor de Bacteriologia Clínica do Departamento de Análises Clínicas da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) sob orientação da Prof. Dr. Rosmari Hörner. Os materiais utilizados foram descritos no capítulo 4 seção 4.1.5. Realizaram-se estudos de atividade de clivagem do DNA plasmidial, atividade bacteriostática e bactericida.

5.7.1 Estudo de clivagem do DNA Plasmidial

Para a extração do DNA plasmidial utilizou-se a bactéria *Escherichia Coli* (bacilo gram negativo). Esta é a bactéria mais estudada pela biologia molecular e contém uma ou mais moléculas de plasmídios no seu citoplasma. Plasmídeos são moléculas de DNA circular, fita dupla, extracromossômico, que ocorre naturalmente em bactérias e em alguns organismos eucaróticos unicelulares, como leveduras e alguns fungos.

Para os experimentos de clivagem do DNA plasmidial fita dupla utilizaram-se os compostos **2** e **4** nas concentrações 3,75; 1,875; 1,25; 0,75 e 0,375 mM. Os plasmídeos utilizados foram o pUC18 (2690 pb) e pBSKII (2960 pb) que foram extraídos da cepa *Escherichia Coli XLBlue*. Depois de preparadas as soluções dos compostos **2** e **4**, as diferentes concentrações foram incubadas com o DNA, paralelamente, nos pH's de 6,5 e 8,0 nas temperaturas de 50° e 37°C. Após 24 horas de incubação as amostras (já coradas) foram aplicadas no gel de agarose com corante brometo de etídio (intercalante e fluorescente) para o procedimento da técnica de eletroforese em gel para a separação das frações de DNA plasmidial, onde permite a visualização da atividade de clivagem sobre as diferentes conformações do DNA: Forma I = superenovelada, Forma II = circular aberta, Forma III = linear.⁹⁵

O composto **2** não foi capaz de clivar o DNA plasmidial pUC18, conforme mostra a **Figura 55**.

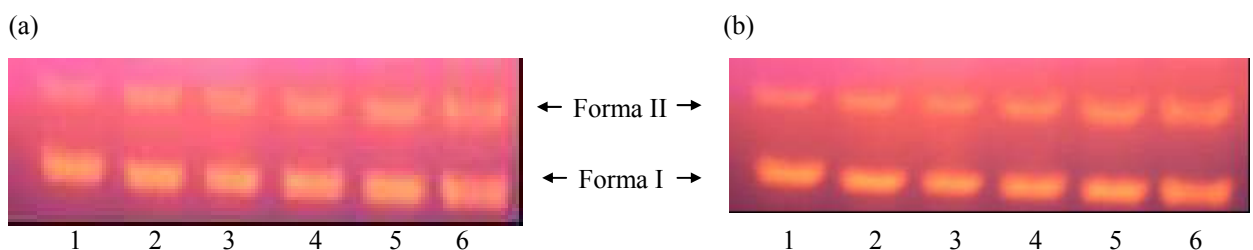


Figura 54: Padrão de clivagem do composto **2** utilizando DNA plasmidial pUC18 – 24 h; 37°C (a) e 50°C (b); Tris HCl. Da esquerda para direita têm-se de 1 a 6, respectivamente, padrão, 3,75; 1,875; 1,25; 0,75 e 0,375 mM.

Para o composto **4** fez-se o experimento em 3 diferentes condições e também não foi capaz de clivar o DNA plasmidial pUC18, conforme mostra a **Figura 56**.

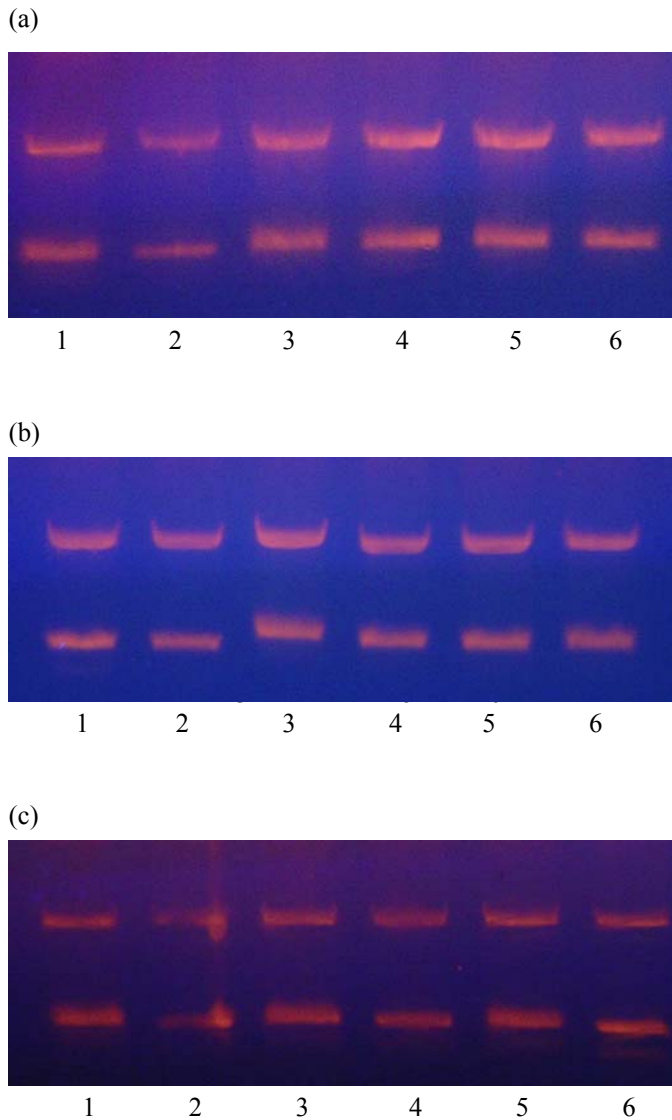


Figura 55: Padrão de clivagem do composto **4** utilizando DNA plasmidial pUC18 – 24 h; 37°C (a) e 50°C (b); Tris HCl. Em (c) foram 24 h de incubação a 50 °C com Tampão Tris HCl Da esquerda para direita têm-se de 1 a 6, respectivamente, padrão, 3,75; 1,875; 1,25; 0,75 e 0,375 mM.

5.7.2 Atividade bacteriostática e bactericida

Utilizaram-se cepas oriundas do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM) e cepas *American Type Culture Collections* (ATCC). Para o experimento partiu-se de uma solução etanólica a 65%, contendo 12800 µg/mL do composto triazeno para realizar as

diluições seriadas em etanol para o emprego da técnica de diluição em caldo Müller Hinton de acordo com o *Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI)*⁹⁶.

Além de cepas ATCC, utilizaram-se também cepas de bactérias produtoras de betalactamase de espectro ampliado (ESBL). Estas cepas são bem mais resistentes à ação de antibióticos quando comparadas com as cepas ATCC. Devido a isso, estas cepas representam um grande problema nos hospitais brasileiros⁹⁷, sendo causa de muitas mortes, devido aos medicamentos atuais não terem efeitos sobre estas cepas resistentes. As betalactamases formam um grande grupo de enzimas que são capazes de hidrolizar o anel betalactâmico⁹⁸ de penicilinas, cefalosporinas e monobactâmicos (antibióticos betalactâmicos). Dentre as betalactamases, destacam-se as betalactamases de espectro ampliado (“Extended-Spectrum Betalactamase” – ESBL). A produção de ESBL é mediada por plasmídeos que conferem ampla resistência aos antimicrobianos que contém o anel betalactâmico em sua estrutura e agem neste anel betalactâmico rompendo-o e inativando assim, o antibiótico. *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae* são as espécies bacterianas mais comumente encontradas produzindo ESBL, a detecção destas enzimas já foi observada em diversas outras espécies de *Enterobacteriaceae* e *Pseudomonadaceae*. Pacientes com infecções por enterobactérias produtoras de ESBL não devem ser medicados com antibióticos betalactâmicos, o que acarretaria em falha terapêutica e agravamento do quadro infeccioso.

Para os compostos **3** e **4** observou-se apenas o CIM (concentração inibitória mínima). A CBM (concentração bactericida mínima) não foi observada. A concentração mais alta para os dois compostos analisados foi de 128 µg/mL, já que concentrações maiores poderiam mascarar os resultados devido a toxicidade dessas concentrações aos organismos hospedeiros, e não apenas aos organismos parasitas em questão.

As bactérias utilizadas para o CIM e os resultados estão listados na **Tabela 24**.

Tabela 24: Determinação do CIM para os compostos 3 e 4 frente à diversas bactérias.

Tipo de Bactéria**	COMPOSTO	3	4
	BACTÉRIA		
BGN	<i>Acinetobacter baumannii</i>	Não testada	Não testada
BGN	<i>Acinetobacter lwoffii</i>	CIM > 128	Não testada
BGP	<i>Bacillus cereus</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Bordetella bronchiseptica</i>	Não testada	CIM > 128
BGN	<i>Enterobacter cloacae</i>	CIM > 128	CIM > 128
CGP	<i>Enterococcus spp</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Escherichia coli ATCC 25922</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	CIM > 128	CIM > 128
CGP	<i>Micrococcus spp</i>	CIM = 128	CIM > 128
BGN	<i>Morganella morganii</i>	Não testada	CIM > 128
BGP	<i>Oerskovia spp</i>	CIM > 128	Não testada
BGN	<i>Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Raulstonia pickettii</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGP	<i>Rhodococcus spp</i>	CIM = 128	CIM > 128
BGN	<i>Salmonella spp</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Serratia marcescens</i>	CIM > 128	CIM > 128
BGN	<i>Shigella flexneri</i>	CIM > 128	Não testada
BGN	<i>Shigella sonnei</i>	CIM > 128	Não testada
BGN	<i>Shigella spp</i>	Não testada	CIM > 128
CGP	<i>Staphylococcus aureus ATCC 25923</i>	CIM > 128	CIM = 128
CGP	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	CIM > 128	Não testada
CGP	<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	CIM = 128	CIM > 128
CGP	<i>Streptococcus agalactiae</i>	CIM > 128	CIM > 128
CGP	<i>Streptococcus pyogenes</i>	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella oxytoca</i> 14*	CIM > 128	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 23*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 24*	CIM > 128	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 25*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Escherichia coli</i> 26*	CIM > 128	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 27*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 31*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Escherichia coli</i> 32*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 37*	Não testada	CIM > 128
BGN	ESBL <i>Escherichia coli</i> 38*	Não testada	CIM > 128

* Cepas produtoras de betalactamase de espectro ampliado (ESBL) com teste *screening* e confirmatório realizados conforme CLSI.

** BGN = bacilo gram negativo; BGP = bacilo gram positivo e CGP = coco gram positivo

Como resultados temos que o composto 3 apresenta atividade bacteriostática para as bactérias *Micrococcus spp*, *Rhodococcus spp* e *Staphylococcus saprophyticus*. Já o composto 4 apresenta atividade bacteriostática somente para a cepa ATCC *Staphylococcus aureus*.

6. CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos iniciais propostos para esta dissertação e, considerando-se os resultados obtidos, conclui-se que:

- I. Sintetizou-se quatro compostos triazenos (**1**, **2**, **3** e **4**) com bons rendimentos, que foram devidamente caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e infravermelho;
- II. O composto **1** foi caracterizado também por difração de raios-x em monocristal, onde evidenciou-se as moléculas apresentam ligações de hidrogênio clássicas intermoleculares do tipo N-H...O, resultando em cadeias unidimensionais orientadas na direção cristalográfica [100] na cela elementar da rede cristalina tridimensional;
- III. O composto **5** possui dois íons triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3]^-$ coordenado de forma monodentada ao íon Hg(II), ocorrendo em sua estrutura molecular a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo C-H...F. Na sua estrutura cristalina observou-se a formação de um auto-arranjo (técton) bidimensional formado por interações intermoleculares centrossimétricas Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$ ao longo do eixo cristalográfico [010] e ligações de hidrogênio não-clássicas entre C-H...O ao longo do eixo cristalográfico [100]. Este composto apresenta especial interesse por ser o terceiro exemplo de complexo triazenido de Hg(II) que apresenta interações metal-areno π ;
- IV. O composto **6** apresenta os ligantes triazenidos coordenados de forma bidentada ao íon Ni(II), apresentando geometria de coordenação octaédrica com distorção rômbrica ao centro metálico. A sua esfera de coordenação é constituída por dois íons triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3]^-$ e duas moléculas neutras de piridina coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra. A sua estrutura molecular apresenta interações intramoleculares do tipo C-H...F. A sua estrutura cristalina apresenta interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio não-clássicas entre C-H...O, formando uma cadeia unidimensional infinita ao longo do eixo cristalográfico [010].
- V. A análise da atividade de clivagem do DNA plasmidial fita dupla para os compostos **2** e **4** não mostraram eficácia e os resultados da análise da atividade bacteriostática mostram que o composto **3** apresenta para as bactérias *Micrococcus spp*, *Rhodococcus spp* e *Staphylococcus saprophyticus* ação bacteriostática para a concentração de 128 $\mu\text{g/mL}$. O composto **4** apresentou atividade bacteriostática somente para a cepa ATCC *Staphylococcus aureus* na concentração de 128 $\mu\text{g/mL}$. Apesar destes resultados não

serem bons, é importante fazer as análises para direcionar a síntese de moléculas mais eficientes.

6.1 Perspectivas futuras

Como sequência dos estudos para o doutorado, pretende-se continuar a síntese de pró-ligantes triazenos monocatenados, inserindo-se o grupo funcional oxima ($C=N - OH$) como substituinte nos anéis fenila. Não há na literatura nenhum exemplo estrutural de um composto triazeno com este substituinte, tão pouco, com este complexado a metais. O objetivo principal é a obtenção de monocristais aptos para difração de raios-X e posterior análise estrutural. O substituinte oxima pode proporcionar sítios de interações para a formação de téctons.

Além dos pró-ligantes monocatenados, pretende-se sintetizar pró-ligantes biscatenados, devido à complexidade de síntese, purificação e obtenção de monocristais deste tipo de composto. Há poucos exemplos de pró-ligantes biscatenados e seus complexos metálicos na literatura, tendo-se assim muitas opções de investigação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIOINORGANIC CHEMISTRY, ©Copyright by The General Secretariat of the Organization of American States Washington, D.C., **1984**.
2. MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1-68, 1986.
3. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, USA, **1980**.
4. BARREIRO, E. J. & FRAGA, C. A. F.; *Química Medicinal: As bases moleculares de ação dos fármacos*; E. Artmed, Porto Alegre, **2001**.
5. GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9, 594, **1859**.
6. HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll. 2, 163, **1943**.
7. VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.
8. VAUGHAN, K.; STEVENS, M. F. G.; *Chem. Soc. Rev.*; 7, 277-397, **1978**.
9. SCHID, F. A.; HUTCHINSON, D. J.; *Cancer Res.*; 7, 1671-1677, **1974**.
10. GROSS, M. L.; BLANCK, D. H.; W. M. J.; *Org. Chem.*; 58, 2104-2109, **1993**.
11. LAZNY, R.; POPLAWSKI, J.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; BRÄSE, S.; *Sinlett*; 1304-1306, **1999**.
12. LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRÄSE, S.; *Tetrahedron*; 57, 5825-5832, **2001**.
13. RADEMANN, J.; SMERDKA, J.; JUNG, G.; GROSCHE, P.; SCHIMID, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 40, 381-384, **2001**.
14. BRASË, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1845-1848, **2002**.
15. BRASË, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1849-1851, **2002**.
16. LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron*; 60, 121-130, **2004**.
17. BURUIANA E. C.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERTT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASHUHARA, H.; *journal of Photochemistry end Photobiology A: Chemistry*; 171, 261-267, **2005**.
18. ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytica Chimica Acta*; 388, 45-50, **1999**.

-
19. CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Spectrochimica Acta Part A*; 56, 1319-1327, **2000**.
20. CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Letters*; 34 (5), 773-784, **2001**.
21. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). [on-line] Banco de Dados de Medicamentos. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/base>> Acessado em Janeiro de 2006.
22. DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMANN, R.; *Naturwissenschaften*, 54, 171, **1967**.
23. HOPKINS, P. B.; MILLARD, J. T.; WOO, J.; WEIDNER, M. F.; KIRCHNER, J. J.; SIGURDSSON, S. T.; RAUCHER, S.; *Tetrahedron*; 47, 2475, **1991**.
24. GNIAZDOWSKI, M.; CERA, C.; *Chem. Rev.*; 96, 619, **1996**.
25. RACHID, Z.; KATSOULAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 13, 2297-3300, **2003**.
26. CARVALHO, E.; FRANCISCO, A. P.; ILEY, J.; ROSA, E.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 8, 1719-1725, **2000**.
27. BAIRD, G. M.; WILLOUGHBY, M. L. N.; *Lancet*; 681, **1978**.
28. LOW, J. W.; SINGH, R.; *Biochem. Pharm.*; 31 (7), 1257-1266, **1982**.
29. FARREL, N.; VARGAS, M. D.; MASCAREÑAS, Y. A.; GAMBARDELLA, M. T. D.; *Inorg. Chem.*; 26 (9), 1426-1429, **1987**.
30. BURR, S. J.; MSELATI, A.; THOMAS, E. W.; *Tetrahedron Letters*; 44, 7307-7309, **2003**.
31. SHUSTERMAN, A. J.; DEBNATH, A. K.; HANSCH, C.; HORN, G. W.; FRONCZEC, F. R.; GREENE, C.; WATKINS, S. F.; *Mol. Pharmacol*; 12, 939, **1989**.
32. BENIGNI, R.; *Chemical Reviews*; Vol. 105, n.º 5, 1767-1800, **2005**.
33. POPA, GR.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, **1978**.
34. CHUNG-GIN, H.; CHAO-SHENG, H.; JI-HONG, J.; *Talanta*; 27, 676-678, **1980**.
35. DANET, A. F.; DAVID, V.; *Talanta*; 39 (10), 1299 – 1306, **1992**.
36. ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytica Chimica Acta*; 388, 45-50, **1999**.
37. CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1319-1327, **2000**.

-
38. CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Letters*; 34(5), 773-784, **2001**.
- 39 RESSALAN, S.; IYER, C. S. P.; *Journal of Luminescence*; 111, 121-129, **2005**.
40. GALVÁN, F.; AGUILAR, M. A.; RUIZ-LÓPEZ M. F.; *J. Phys. Chem. B*; 109, 23024-23030, **2005**.
41. HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J. BECK, J.; *Acta Cryst. Section C* ; C59, m424-m426, **2003**.
42. HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 628, 1, **2002**.
43. RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*; 18, 3051, **1999**.
44. HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622, 1177-1181, **1996**.
45. BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2003**.
46. BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch*; 41b, 1381, **1986**.
47. HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A. et al, *Inorg. Chim. Acta* ; 256, 327-329, **1997**.
48. HOSSEINI, M. W.; *American Chemical Society*; 20-22, **2004**.
49. LEHN, J.-M.; *Science*; 227, 849, **1985**.
50. GROSSHANS P.; JOUAITI A.; BULACH V.; PLANEIX J.; HOSSEINI M. W.; NICOUD J.; *C. R. Chimie*; 7, 189-196, **2004**.
51. HOSSEINI, M. W.; *Coordination Chemistry Reviews*; 240, 157-166, **2003**.
52. KLEIN, C.; GRAF, E.; HOSSEINI, M. W.; KYRITSAKAS-GRUBER, N.; *ACA Transactions*; 39, 103-109, **2004**.
53. JUDE H. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; 127, 12131-12139, **2005**.
54. WALTON, A. R.; JENKINS T. C.; NEIDLE S.; *Acta Cryst.*; B47, 771-775, **1991**.
55. LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A. J.; BARRON, A. R.; *Inorg. Chem.*; 32, 4324, **1993**.
56. ANULEWICZ, R.; *Acta Cryst., Section C*; C53, 345, **1997**.
57. HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MOSSMER, C. M.; *Acta Cryst. Section C*; C60, o303, **2004**.

-
58. LEE, J. D.; *Concise Inorganic Chemistry*, Ed. Chapman & Hall, **1991**.
59. KUZ'MINA, L. G. STRUCHLOV, Y. T.; KAVTSOV, Z.; *Struky. Khim.*; 20(3), 552, **1979**.
60. JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86, **1981**.
61. VLIET, P. I.; KOKKES, M.; KOTEN, G.; VRIEZE, K.; *J. Organomet. Chem.*; 187, 413, **1980**.
62. LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
63. OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
64. NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.
65. BONINI, J. S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**.
66. CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**.
67. CORBERT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY, B. P.; *Aust. J. Chem.*; 28, 2377, **1975**.
68. XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*; 32, 1, **1985**.
69. HÖRNER, M.; FENNER, H.; BECK, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*; 43, 1174, **1988**.
70. PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.
71. VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2003**.
72. LYAKHOV, A. S.; GAPONIK, P. N.; PYTLEVA, D. S.; VOITEKHOVICH, S. V.; IVASHKEVICH, L. S.; *Acta Cryst., Section C: Cryst. Struct. Commun.*; 60, m421, **2004**.
73. CBANG, Y.; WEST, M.; FOWLER, F. W.; LAUHER, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5991-6000, **1993**.
74. DECHAMBENOIT, P.; FERLAY, S.; HOSSEINI, M. W.; CRYSTAL GROWTH & DESIGN; 5, (6), 2310-2312, **2005**.
75. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 632, 615-618, **2006**.
76. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER H.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 655 – 658, **2006**.

-
77. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J. A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1051-1054, **2006**.
78. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; VISENTIN, L. C.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1311-1314, **2006**.
79. HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Cryst.* C60, o303, **2004**.
80. HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; BORDINHÃO, J.; HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Acta Cryst.*, C59, o426-o427, **2003**.
81. BRUKER AXS INC. MADISON, WISCONSIN 53711-5373, *SAINTE* V7.06A, SADABS – **Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction** – V2.10, **2005**.
82. SHELDRIK, G. M. *SHELXS97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany; **1993**.
83. BURLA, M. C. et al. **SIR2004 – An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement**, *J. Appl. Cryst.*, 38, 381-388, **2005**.
84. SHELDRIK, G. M. *SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
85. SHELDRIK, G. M. *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
86. EGERT, E. & SHELDRIK, G. M.; *Acta Cryst.*, A41, 262-268, **1985**.
87. 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**.
88. BRANCHER, A. L.; Tese de Doutorado; UFSM, **2002**.
89. MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, M., A.; GHANI, M., A.; *Spectrochimica Acta Part A*; (in press), **2005**.
90. ROBSON FERNANDES DE FARIAS (ORGANIZADOR); *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*, Ed. Átomo, Brasil, **2005**.
91. FARRUGIA, L., J.; *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838, 1999; **WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data**, Vers. 1.70.01.
92. BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*, Version 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany; **2001**.

-
93. SPEK, A. L. PLATON, **A Multipurpose Crystallographic Tool**, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
94. HÖRNER, M.; CARRATU, V. S.; BORDINHÃO, J.; SILVA, A.; NIQUET, E.; *Acta Cryst. C*60, m140-m142, **2004**.
95. HÖRNER, R.; Estudo de compostos capazes de clivar o DNA, **Tese de doutorado**, Florianópolis, UFSC, **2003**.
96. CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE (CLSI); **Performance standards for antimicrobial susceptibility testing**, 15th Informational Supplement Table M100-D15, Wayne, PA, **2005**.
97. PEREIRE, A. S. et all. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, 39, p. 301-308, **2003**.
98. TOTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L.; **Microbiologia**, 6^a ed.; Porto Alegre, Artmed, **2003**.

ANEXO 1 – ARTIGO



Note

Bidimensional self-assembling of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ ($\text{R} = \text{acetyl}$, $\text{R}' = \text{F}$) through metal- η^4 -arene π -interactions and non classical C–H \cdots O bonding: Synthesis and X-ray characterization of a bis diaryl asymmetric-substituted triazenide complex polymer of Hg(II)

Manfredo Hörner^{a,*}, Gelson Manzoni de Oliveira^{a,b}, Vinícius Feltrin Giglio^a,
Lorenzo do Canto Visentin^a, Fernanda Broch^a, Johannes Beck^b

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Campus – Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Received 27 October 2005; received in revised form 5 January 2006; accepted 16 January 2006

Available online 24 February 2006

Abstract

Deprotonated 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-acetylphenyl)triazene reacts with $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in tetrahydrofuran to give light yellow crystals of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ ($\text{R} = \text{acetyl}$, $\text{R}' = \text{F}$). The new polymeric triazenide complex of Hg(II) belongs to the monoclinic space group $C2/c$. The lattice of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ can be viewed as a bidimensional assembly of planar tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$, occurring through metalloarene like $\text{Hg}(\text{II})-\eta^2, \eta^2$ -arene π -interactions along the crystallographic axis b and non classical C–H \cdots O bonding along the axis a .

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Triazene; Triazenide-complexes; Supramolecular assembly of Hg complex-tectons; Hg- η^2 -arene π -interactions

1. Introduction

Noncovalent interactions that are selective, directional, and strongly (or even fairly) attractive can induce the self-assembly of predictable supramolecular aggregates. The molecules which play the role of building blocks in a self-assembled, ordered supramolecular structure are called *tectons* [1–3]. According to Simard and co-workers [2], a tecton (from Greek, *tektōn*, builder) is defined as any molecule whose interactions are dominated by particular associative forces that induce the self-assembly of an organized network with specific architectural or functional features. *Supramolecular synthesis* would be the design and construction of multicomponent supermolecules or supramolecular

arrays utilizing non-covalent bonding of tectons [3]. The supramolecular synthesis successfully exploits hydrogen-bonding and other types of non-covalent interactions, in building supramolecular systems [3–6].

Very recently, we have shown that triazenide complexes of Hg(II) are tectons with a remarkably good ability to self-assemble in different manners through metal- η -arene π -interactions: the synthesis of $[\text{Hg}(\text{PhN}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{H})\text{Ph})(\text{NO}_3)]_n$ [7] – a rare Hg(II) complex containing two phenyltriazenide chains – was one of the first evidences that prove that in this complex type, besides Metal–N bonds, metal–arene π -interactions also perform a significant role in the architecture (or self-assembling) of the crystalline lattice. In this complex, the Hg(II) ions of the tectonic units are additionally coordinated by two peripheral phenyl rings of two neighboring complexes. The two phenyl rings are located parallel to the main molecular plane and coordinate the Hg(II) ion in a η^2, η^2 π -type of bonding.

* Corresponding author. Tel.: +55 53 3220 6056/6757; fax: +55 53 3220 6051.

E-mail addresses: horner@umad.ufsm.br (M. Hörner), manzoni@quimica.ufsm.br (G.M. de Oliveira).

More recently, we have described [8] the synthesis of polymeric $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]_n$ ($R = \text{NO}_2, \text{F}$), a new triazenide complex of Hg(II) with metal-arene π -interactions, performed by coordination (single) 1,3-diaryl-substituted triazenide chains. In a tectonic molecule of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]$ two deprotonated asymmetric 1,3-diaryl-substituted triazenide ligands are coordinated in an opposite way to one Hg(II) ion by means of primary and secondary bonds. The Hg(II) ions are placed on the inversion centers of translation operated $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]$ tectons, which are stacked along the crystallographic a axis forming infinite unidimensional chains linked through metalloene alike $\text{Hg}-\eta^2$, η^2 -arene π -interactions. Secondary $\text{Hg}\cdots\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ interactions appear also within the tectons $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]$. In the reported compound only the planar coordination sites of the metal ion were compromised; the two axial π -interacting positions were free.

The possibility to achieve a $\text{Hg}-\eta^2$ -arene dimerization by blocking one of the axial positions of the Hg(II) ion with pyridine was also successfully investigated [9]. In the new complex $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2$ ($R = \text{NO}_2, R' = \text{F}$), the tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ are linked in pairs as centrosymmetric dimers through reciprocal $\text{Hg}-\eta^2$ -arene secondary interactions. The dimeric units additionally attain intramolecular, secondary $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ interactions and are operated by translation in the crystallographic direction [100], assembling unidimensional chains $([\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2)_n$ linked through non classical $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. In the elementary cell these chains are related in pairs through an inversion center, without (extended) bidimensional interactions.

In the light of these experiments and results, a next step should be the achievement of a tectonic *bidimensional* (2D) self-assembling, where the single, unidimensional chains of compound $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]_n$ [8], for example, linked only through metalloene alike $\text{Hg}-\eta^2$, η^2 -arene π -interactions, could extend bidimensionally by means of secondary interactions, like the $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, accountable for the unidimensional assembly of the dimers in $([\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2)_n$ [9].

We now report the supramolecular synthesis of such a tectonic bidimensional Hg(II)-triazenide self-assembling. In the polymeric title compound $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$], the Hg(II) ions represent the inversion center of tectons comprised by planar Hg(II)-bis 1,3-diaryl-substituted triazenide moieties, which are disposed as bidimensional chains, linked in one dimension through metalloene alike $\text{Hg}-\eta^2$, η^2 -arene π -interactions and in the second one through non classical $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding.

2. Results and discussion

Crystal data and experimental conditions of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$] are given in Table 1. Selected bond distances and angles are listed in Table 2; Fig. 1 shows the molecular structure of the tecton

Table 1

Crystal data and structure refinement for $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$]	
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{HgN}_6\text{O}_2$
Formula weight	713.11
Z (K)	2/3(2)
Radiation, λ (Å)	0.71073
Crystal system, space group	monoclinic, $C2/c$
Unit cell dimensions	
a (Å)	2.14523(5)
b (Å)	5.85750(10)
c (Å)	2.32310(5)
α (°)	90
β (°)	16.2960(10)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2474.04(9)
Z , Calculated density (g cm ⁻³)	4, 1.915
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.277
$F(000)$	1.364
Crystal size (mm)	0.29 \times 0.08 \times 0.03
θ Range (°)	1.96–25.50
Index ranges	$-25 \leq h \leq 25, -6 \leq k \leq 6,$ $-28 \leq l \leq 28$
Reflections collected	12717
Independent reflections (R_{int})	2313 [0.0205]
Completeness to theta max.	100.0%
Maximum and minimum transmission	0.8540 and 0.2635
Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	2313/0/178
Goodness-of-fit on F^2	1.364
Final R index [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0215, wR_2 = 0.0763$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.1132$
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	0.881 and -1.301

$[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$] in a thermal ellipsoid representation [10]. Fig. 2 shows a section of the polymeric bidimensional lattice, linked through secondary metal- η^2 , η^2 -arene π -interactions and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ bonding (dashed lines).

In a single tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$], two deprotonated 1,3-diaryl-substituted triazenide ligands are coordinated in an opposite way to one Hg(II) ion by means of two primary Hg-N bonds and two secondary Hg-N interactions (dashed lines) (Fig. 1). The asymmetric unit is formally related with the other half of the molecule through a crystallographic inversion center, located on the Hg^{2+} ion. The complex $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ is essentially planar. The Hg(II) ion, all the six triazenide N atoms and the atoms attaining the reciprocal $\text{C}(12)-\text{H}(12)\cdots\text{F}(1')$ and $\text{C}(12')-\text{H}(12')\cdots\text{F}(1)$ interactions generate a plane with a maximum deviation from coplanarity of 0.0833 Å. The linear coordination of the Hg^{2+} ion is achieved by two triazenide anions through $\text{N}(11,11')$ [$\text{Hg}-\text{N}(11) = 2.059(4)$ Å] and the weak interactions $\text{Hg}\cdots\text{N}(13,13')$ with a distance of 2.763(4) Å. These Hg-N and $\text{Hg}\cdots\text{N}$ distances are similar to the corresponding bond lengths in the triazenide complex $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]_n$ ($R = \text{NO}_2, \text{F}$) [8], $\text{Hg}-\text{N}(11) = 2.077(4)$ and $\text{Hg}\cdots\text{N}(13) = 2.768(3)$ Å.

In the hitherto unknown structure of polymeric $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$R = \text{CH}_2\text{C}(\text{O}), R' = \text{F}$], intermo-

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$
[R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, R' = F]

Bond lengths		Bond angles	
C(1)–O(1)	1.203(6)	C(25)–C(26)–O(1) ^a	94.4(4)
C(1)–C(14)	1.496(6)	C(21)–C(26)–O(1) ^a	145.1(4)
C(11)–N(11)	1.403(6)	N(12)–N(11)–C(11)	117.0(4)
C(12)–F(1)	3.196(6)	N(12)–N(11)–Hg	115.0(3)
C(12)–H(12)	0.9300	C(11)–N(11)–Hg	128.0(3)
C(21)–N(13)	1.425(7)	N(13)–N(12)–N(11)	112.1(4)
C(22)–F(1)	1.330(6)	N(12)–N(13)–C(21)	112.3(4)
C(26)–O(1) ^a	3.297(8)	N(11)–Hg–N(11) ^b	180.0(2)
C(26)–H(26)	0.9300	N(11)–Hg–N(13) ^b	50.70(14)
N(11)–Hg	2.060(5)	N(11)–Hg–N(15) ^b	129.31(15)
N(11)–N(12)	1.326(6)	N(11)–Hg–C(26) ^b	88.51(14)
N(12)–N(13)	1.277(5)	N(11)–Hg–C(26) ^c	91.50(15)
Hg–N(13) ^c	2.763(4)	N(13)–Hg–C(26) ^b	106.26(12)
Hg–C(26) ^b	3.524(6)	N(11)–Hg–C(21) ^a	67.12(14)
Hg–C(21) ^a	3.748(6)	N(11)–Hg–C(21) ^b	112.69(14)
		N(13)–Hg–C(21) ^a	88.71(12)
		C(26) ^b –Hg–C(21) ^a	21.78(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y-1/2, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$.

lecular interactions are patent. The translation operated $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ moieties are stacked unidimensionally along the crystallographic b axis through $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ -arene π -interactions between the $\text{Hg}(\text{II})$ ion and carbon atoms of two peripheral phenyl rings of two neighboring complexes. Furthermore, the tectonic moieties $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ attain intramolecular, secondary C–H...F bonding [C(12)–F(1)^a = 3.196(6) Å and C(12)–H(12)–F(1)^b = 166.44°; symmetry code (i) $1-x, 1-y, 1-z$] and Hg...N interactions (see Table 2 and Fig. 2), which are also accountable for the planarity of the tectons. The (unidimensional) lattice of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ (R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, R' = F) extends bidimensionally (2D) through nonclassical C–H...O hydrogen bonding [C(26)–O(1)^a = 3.297(8) Å

and C(26)–H(26)–O(1)^a = 144.50°, symmetry code (i) $3/2-x, -1/2-y, 1-z$] along the crystallographic direction [100], which has also been operated by translation in this axis.

The two phenyl rings of the metallocene alike $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ -arene π -interactions are located parallel to the main molecular plane of the tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ and coordinate the $\text{Hg}(\text{II})$ ion in a π -type of bonding. In each single molecule, the two fluorophenyl rings of the triazine side chains are linked toward two metallic centers, above and below the plane, reinforcing the chaining of the lattice. Thus, each tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ is linked with two other ones through *four* secondary interactions of the type metal- η^2 . Two carbon atoms of the C21–C26 ring have remarkably short distances to the $\text{Hg}(\text{II})$ ion: these shortest intermolecular distances from the $\text{Hg}(\text{II})$ centers toward the phenyl rings are 3.524(6) [Hg–C(26)^b] and 3.748(6) Å [Hg–C(21)^a, symmetry code (ii) $x, 1+y, z$]. The distance from the metallic ion to the midpoint of the C(21)^a–C(26)^b bond is 3.46 Å, which is somewhat smaller than the distance from the metallic ion to the midpoint of the C34'–C35' bond [3.51 Å, symmetry code (i) $-x+1, -y, -z$] in $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2$ (R = NO_2 , R' = F) [9], but larger than the midpoint distances C(31)^b–C(36)^b [3.38 Å, symmetry code (i) $x, y-1, z$] and C25'^b–C26'^b [3.24(3) Å, symmetry code (i) $1-x, 1-y, -z$] in the complexes $[\text{Hg}(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{HPh})(\text{NO}_2))]_2$ [7] and $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]_n$ (R = NO_2 , F) [8], respectively.

The angles of the metal–arene π -interactions are 21.8(1)^a (C26)^b–Hg–C(21)^a, 70.0(3)^b (Hg–C(21)^a–C(26)^b) and 88.2(4)^c (C26)^b–C(21)^a–Hg, which are fairly close to the angles found in $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2$ (R = NO_2 , R' = F) [9] [C34'–Hg–C35' = 22.5(1)^a, Hg–C34'–C35' = 74.3(3)^b, C34'–C35'–Hg = 83.3(3)^c; symmetry code (i) $-x+1, -y, -z$], $[\text{Hg}(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{HPh})(\text{NO}_2))]_2$ [7] [C31)^b–Hg–

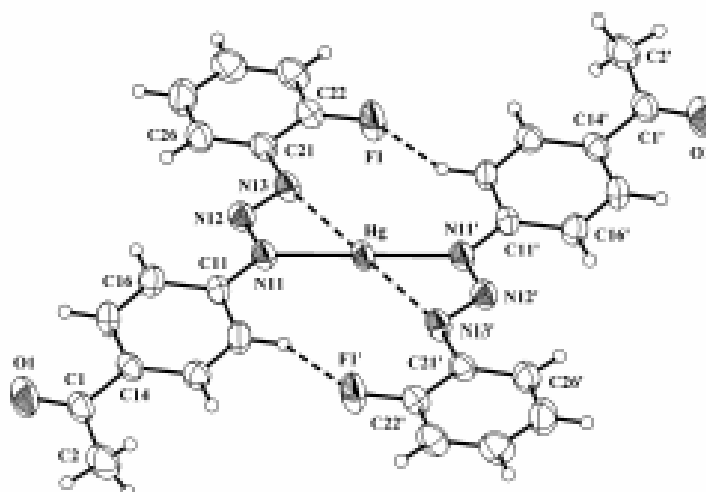


Fig. 1. The molecular structure of the tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$ [R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, R' = F] [10] with atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids at the 50% level. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

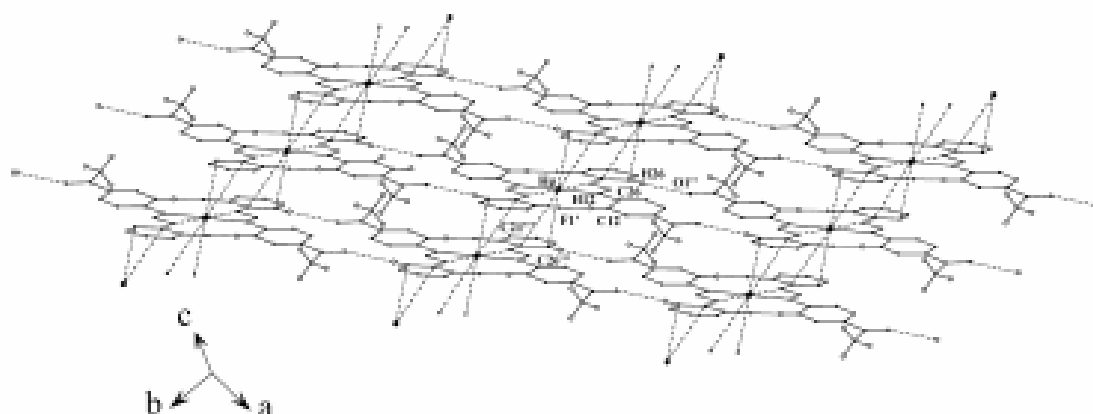


Fig. 2. Section of the supramolecular, bidimensional (2D) assembly of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] illustrating intermolecular, centrosymmetric $\text{Hg} \cdots \eta^2 \cdots \eta^2$ -arene π -interactions (along the b axis) and non-classical $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ bonding (a axis) (in dashed lines). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y-1/2, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$.

$\text{C36}^{\text{d}} - \text{C23}(\text{3})^{\text{r}}$, $\text{Hg} \cdots \text{C31}^{\text{f}} - \text{C36}^{\text{d}} = 79(8)^{\text{r}}$, $\text{C31}^{\text{f}} - \text{C36}^{\text{d}} - \text{Hg} = 78(7)^{\text{r}}$; symmetry code (i) $x, y-1, z$ and $[\text{Hg}(\text{NNN}(\text{PhR})_2)_2]_n$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, F) [8] [$\text{C25}' \cdots \text{Hg} \cdots \text{C26}' = 24.6(1)^{\text{r}}$, $\text{Hg} \cdots \text{C25}' - \text{C26}' = 84.4(3)$, $\text{C25}' - \text{C26}' \cdots \text{Hg} = 71.0(3)^{\text{r}}$; symmetry code (i) $1-x, 1-y, -z$].

Finally, and like the other mentioned examples, the asymmetry of the $\text{Hg} \cdots \text{C}$ π -contacts in $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] allows to exclude the possibility of occurrence of intermolecular interactions of the type $\text{Hg} \cdots \eta^2$ -arene.

3. Experimental

3.1. $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] *trans-bis[3-(2-fluorophenyl)-1-(4-acetylphenyl)-triazene]mercury(II)*

To a solution prepared by dissolving 0.040 g (0.16 mmol) of 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-acetylphenyl)triazene [11] in 10 ml of pure tetrahydrofuran, three drops of a methanolic solution of KOH (0.1%) were added. The addition of a solution of 0.025 g (0.078 mmol) of $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ in 5 ml of tetrahydrofuran to the deprotonated nut-brown mixture turned the color yellow. After stirring for 24 h, the slow evaporation of the solvent within a week gives prismatic light yellow crystals suitable for X-ray analysis.

Properties: air stable, light yellow crystalline substance. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{HgN}_6\text{O}_2$ (713.11). Yield: 0.019 g (0.027 mmol), 35% based on $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{COO})_2$. Melting point: 234–236 °C.

IR (KBr) *free ligand* 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-acetylphenyl)triazene: 3188 (vs, $\nu(\text{N-H})$), 1588 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1430 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1367 (m, $\nu(\text{N}=\text{N})$), 1256 (vs, $\nu(\text{F-C}_{ar})$), 1174 cm^{-1} (s, $\nu_{ar}(\text{N-N})$). $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$]: the N-H band is absent. 1592 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1430 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1253 (s, $\nu(\text{F-C}_{ar})$), 1272 cm^{-1} (s, $\nu_{ar}(\text{NNN})$), a mean value with respect to

the N-N absorptions in the free ligand (average bond order).

4. Crystal structure determination

A single crystal fixed on a glass fiber was used for the X-ray data collection. Data were collected with a Bruker APEX II CCD diffractometer and graphite-monochromatized Mo K α radiation, computing data reduction and absorption correction [12]. The structure of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}$] was solved by direct methods [13] and refined on F^2 with anisotropic temperature parameters for all non H atoms [14]. H atoms of the phenyl and methyl groups were positioned geometrically ($\text{C}-\text{H} = 0.93 \text{ \AA}$ for Csp^2 and 0.97 \AA for Csp^3 atoms) and treated as riding on their respective C atoms, with $U_{iso}(\text{H})$ values set at $1.2U_{eq}(\text{Csp}^2)$ and $1.5U_{eq}(\text{Csp}^3)$. The crystallographic parameters and details of data collection and refinement are given in Table 1.

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC No. 287015. Further details of the crystal structure investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, fax: +44 1223 366 033, e-mail: deposit@ccdc.ac.uk or on the web <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgments

This work received partial support from CNPq (Proc. 475294/2004-1). MH thanks CNPq (Proc. 301310/2003-3) for a Grant.

References

- [1] I. Haiduc, F.T. Edelmann, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999, p. 8.
- [2] S. Strand, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4696.
- [3] M.C.T. Fyfe, J.P. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 393.
- [4] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2541.
- [5] *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2511.
- [6] G.M. Whiteside, E.E. Simonsk, J.P. Mathias, C.T. Seto, D.N. Chin, M. Masman, D.M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 37.
- [7] M. Höfner, A.J. Bortoluzzi, J. Beck, M. Srobn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1104.
- [8] M. Höfner, G. Manzoni de Oliveira, J.S. Benini, H. Ferman, J. *Organomet. Chem.* 691 (2006) 655.
- [9] M. Höfner, G. Manzoni de Oliveira, J.A. Naze, J. Durida, J. Beck, J. *Organomet. Chem.* 691 (2006) 1051.
- [10] K. Brandenburg, *craxxxta*, Version 1.1a, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1996.
- [11] Prepared in analogy to 1-(4-nitrophenyl)-3-(4-acetylphenyl)triazene: M. Höfner, A.L. Brandner, A. Silva, J. Bordabaila, C. Maichle-Mossmer, *Acta Crystallogr. Sect. C Cr60* (2004) a-303.
- [12] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin 53711-5373, © 2005, *sover V7.06A, sover* – Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction – V2.10.
- [13] M.C. Barba, R. Calandra, M. Casoli, B. Carozzini, G.L. Casciano, L. De Caro, C. Giacomazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 281.
- [14] G.M. Sheldrick, *sxtxta-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

ANEXO 2 – DADOS DO COMPOSTO 1

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o Composto **1**. $U(\text{eq})$ é definido como $1/3$ do tensor ortogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	4560(5)	8930(6)	11752(4)	55(1)
C(2)	4858(6)	10135(8)	12989(5)	82(2)
C(11)	11198(5)	4517(5)	6836(4)	46(1)
C(12)	12600(5)	4370(6)	6209(5)	58(1)
C(13)	12607(6)	3274(6)	5112(5)	69(1)
C(14)	11127(7)	2233(6)	4612(5)	68(1)
C(15)	9690(6)	2322(6)	5214(5)	64(1)
C(16)	9715(5)	3441(5)	6314(4)	56(1)
C(21)	8733(4)	7503(5)	9948(4)	42(1)
C(22)	7065(5)	6782(5)	9418(4)	54(1)
C(23)	5750(5)	7279(5)	10007(4)	52(1)
C(24)	5999(5)	8457(5)	11110(4)	45(1)
C(25)	7673(5)	9164(5)	11600(4)	48(1)
C(26)	9001(5)	8695(5)	11031(4)	46(1)
N(11)	11371(4)	5723(4)	7967(3)	51(1)
N(12)	9948(4)	5949(4)	8328(3)	46(1)
N(13)	10134(4)	7035(5)	9409(3)	51(1)
O(1)	3107(3)	8337(5)	11308(3)	80(1)
F(1)	14066(3)	5398(4)	6706(3)	98(1)

Distâncias (Å) e ângulos(°) de ligação para o composto **1**.

C(1)-O(1)	1.217(5)
C(1)-C(24)	1.470(6)
C(1)-C(2)	1.496(6)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.369(6)
C(11)-C(16)	1.395(6)
C(11)-N(11)	1.422(5)
C(12)-F(1)	1.362(5)
C(12)-C(13)	1.364(6)
C(13)-C(14)	1.376(7)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.373(7)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.373(6)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(26)	1.376(6)
C(21)-N(13)	1.391(5)
C(21)-C(22)	1.410(5)
C(22)-C(23)	1.364(5)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.384(6)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.402(5)
C(25)-C(26)	1.355(5)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
N(11)-N(12)	1.272(4)
N(12)-N(13)	1.326(5)
N(13)-H(1)	0.95(6)
O(1)-C(1)-C(24)	121.2(4)
O(1)-C(1)-C(2)	118.5(4)
C(24)-C(1)-C(2)	120.4(4)

C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(12)-C(11)-C(16)	116.6(4)
C(12)-C(11)-N(11)	118.0(4)
C(16)-C(11)-N(11)	125.4(4)
F(1)-C(12)-C(13)	118.4(4)
F(1)-C(12)-C(11)	117.7(4)
C(13)-C(12)-C(11)	123.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	118.4(4)
C(12)-C(13)-H(13)	120.8
C(14)-C(13)-H(13)	120.8
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(4)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(14)-C(15)-C(16)	120.6(4)
C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(16)-C(15)-H(15)	119.7
C(15)-C(16)-C(11)	120.6(4)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(11)-C(16)-H(16)	119.7
C(26)-C(21)-N(13)	118.5(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.7(4)
N(13)-C(21)-C(22)	121.7(4)
C(23)-C(22)-C(21)	118.7(4)
C(23)-C(22)-H(22)	120.6
C(21)-C(22)-H(22)	120.6
C(22)-C(23)-C(24)	122.2(4)
C(22)-C(23)-H(23)	118.9
C(24)-C(23)-H(23)	118.9
C(23)-C(24)-C(25)	117.5(4)
C(23)-C(24)-C(1)	121.1(3)
C(25)-C(24)-C(1)	121.4(4)
C(26)-C(25)-C(24)	121.4(4)
C(26)-C(25)-H(25)	119.3

C(24)-C(25)-H(25)	119.3
C(25)-C(26)-C(21)	120.4(4)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(21)-C(26)-H(26)	119.8
N(12)-N(11)-C(11)	112.4(3)
N(11)-N(12)-N(13)	111.7(3)
N(12)-N(13)-C(21)	121.1(3)
N(12)-N(13)-H(1)	127(4)
C(21)-N(13)-H(1)	112(4)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **1**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	38(2)	66(3)	60(3)	-3(2)	8(2)	12(2)
C(2)	53(3)	115(4)	77(3)	-32(3)	16(2)	21(3)
C(11)	46(2)	47(2)	46(2)	0(2)	12(2)	9(2)
C(12)	46(2)	58(3)	71(3)	-7(2)	18(2)	9(2)
C(13)	71(3)	68(3)	75(3)	-9(3)	35(3)	21(3)
C(14)	80(3)	66(3)	60(3)	-8(2)	11(3)	25(3)
C(15)	59(3)	60(3)	70(3)	-14(2)	5(2)	12(2)
C(16)	46(2)	60(3)	63(3)	2(2)	12(2)	11(2)
C(21)	29(2)	55(2)	45(2)	7(2)	10(2)	7(2)
C(22)	45(2)	54(2)	61(3)	-15(2)	10(2)	4(2)
C(23)	28(2)	64(3)	62(3)	-9(2)	9(2)	5(2)
C(24)	30(2)	55(2)	52(2)	3(2)	10(2)	12(2)
C(25)	37(2)	58(2)	49(2)	-6(2)	11(2)	3(2)
C(26)	29(2)	61(2)	47(2)	-1(2)	5(2)	6(2)
N(11)	41(2)	58(2)	56(2)	-5(2)	15(2)	8(2)
N(12)	41(2)	52(2)	47(2)	-1(2)	12(2)	8(2)
N(13)	38(2)	63(2)	51(2)	-11(2)	10(2)	7(2)
O(1)	28(2)	120(3)	85(2)	-27(2)	7(2)	2(2)
F(1)	55(2)	106(2)	126(3)	-40(2)	41(2)	-12(2)

Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros térmicos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **1**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3789	10341	13250	123
H(2B)	5492	11177	12802	123
H(2C)	5485	9660	13707	123
H(13)	13589	3232	4712	82
H(14)	11099	1471	3867	81
H(15)	8691	1617	4874	76
H(16)	8734	3483	6715	67
H(22)	6865	5983	8681	65
H(23)	4648	6811	9655	62
H(25)	7875	9973	12331	58
H(26)	10100	9180	11375	55
H(1)	11170(80)	7600(70)	9890(60)	105(19)

Ângulos de torção (°) para o composto **1**.

C(16)-C(11)-C(12)-F(1)	-179.6(4)
N(11)-C(11)-C(12)-F(1)	-0.4(6)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.3(7)
N(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.6(4)
F(1)-C(12)-C(13)-C(14)	179.9(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.0(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(8)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.0(8)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.4(7)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.0(6)
N(11)-C(11)-C(16)-C(15)	180.0(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.5(6)
N(13)-C(21)-C(22)-C(23)	179.0(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.5(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.3(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(1)	-178.0(4)
O(1)-C(1)-C(24)-C(23)	-2.2(7)
C(2)-C(1)-C(24)-C(23)	176.7(4)
O(1)-C(1)-C(24)-C(25)	178.6(4)
C(2)-C(1)-C(24)-C(25)	-2.6(7)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.1(6)
C(1)-C(24)-C(25)-C(26)	178.2(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.1(7)
N(13)-C(21)-C(26)-C(25)	-178.9(4)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.7(6)
C(12)-C(11)-N(11)-N(12)	169.1(4)
C(16)-C(11)-N(11)-N(12)	-11.9(6)
C(11)-N(11)-N(12)-N(13)	178.0(3)
N(11)-N(12)-N(13)-C(21)	178.0(3)
C(26)-C(21)-N(13)-N(12)	-177.0(3)
C(22)-C(21)-N(13)-N(12)	3.5(6)

ANEXO 3 – DADOS DO COMPOSTO 5

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o Composto **5**. $U(\text{eq})$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8585(3)	-1808(9)	1288(3)	40(1)
C(2)	8989(3)	-3854(11)	1708(3)	52(1)
C(11)	6363(2)	-2219(8)	249(2)	30(1)
C(12)	6728(3)	-4022(9)	685(3)	36(1)
C(13)	7439(2)	-3905(9)	1029(2)	35(1)
C(14)	7809(2)	-1977(8)	947(2)	33(1)
C(15)	7445(4)	-166(8)	517(4)	39(2)
C(16)	6733(4)	-268(8)	170(3)	37(1)
C(21)	4320(3)	524(10)	-1350(3)	33(1)
C(22)	3603(4)	242(8)	-1719(3)	36(1)
C(23)	3222(3)	1739(10)	-2213(3)	43(1)
C(24)	3544(3)	3601(11)	-2364(3)	51(1)
C(25)	4247(3)	3956(11)	-2005(3)	52(2)
C(26)	4634(3)	2453(9)	-1506(3)	43(1)
N(11)	5641(2)	-2443(7)	-103(2)	33(1)
N(12)	5320(2)	-826(9)	-561(2)	35(1)
N(13)	4665(2)	-1190(7)	-855(2)	34(1)
O(1)	8876(4)	-77(6)	1212(4)	63(2)
F(1)	3281(2)	-1581(6)	-1572(2)	52(1)
Hg(1)	5000	-5000	0	35(1)

Distâncias (Å) e ângulos(°) de ligação para o composto **1**. Desvio padrão entre parênteses.

C(1)-O(1)	1.199(7)
C(1)-C(2)	1.496(8)
C(1)-C(14)	1.497(7)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.391(7)
C(11)-N(11)	1.400(6)
C(11)-C(16)	1.401(7)
C(12)-C(13)	1.376(7)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.392(6)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.386(8)
C(15)-C(16)	1.376(11)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(26)	1.394(7)
C(21)-C(22)	1.400(10)
C(21)-N(13)	1.420(7)
C(22)-F(1)	1.350(7)
C(22)-C(23)	1.356(8)
C(23)-C(24)	1.369(8)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.376(8)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.369(8)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
N(11)-N(12)	1.326(6)
N(11)-Hg(1)	2.060(4)
N(12)-N(13)	1.277(6)
Hg(1)-N(11)#1	2.060(4)
O(1)-C(1)-C(2)	120.8(5)
O(1)-C(1)-C(14)	120.1(5)

C(2)-C(1)-C(14)	119.1(5)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(12)-C(11)-N(11)	118.8(4)
C(12)-C(11)-C(16)	118.7(5)
N(11)-C(11)-C(16)	122.5(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(12)-C(13)-C(14)	120.6(5)
C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(15)-C(14)-C(13)	118.7(5)
C(15)-C(14)-C(1)	118.4(5)
C(13)-C(14)-C(1)	122.9(4)
C(16)-C(15)-C(14)	121.2(5)
C(16)-C(15)-H(15)	119.4
C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(15)-C(16)-C(11)	120.1(5)
C(15)-C(16)-H(16)	120.0
C(11)-C(16)-H(16)	120.0
C(26)-C(21)-C(22)	116.9(5)
C(26)-C(21)-N(13)	125.8(5)
C(22)-C(21)-N(13)	117.3(5)
F(1)-C(22)-C(23)	119.2(6)
F(1)-C(22)-C(21)	118.4(5)
C(23)-C(22)-C(21)	122.4(6)
C(22)-C(23)-C(24)	119.6(5)
C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(24)-C(23)-H(23)	120.2
C(23)-C(24)-C(25)	119.6(5)
C(23)-C(24)-H(24)	120.2
C(25)-C(24)-H(24)	120.2
C(26)-C(25)-C(24)	121.2(5)

C(26)-C(25)-H(25)	119.4
C(24)-C(25)-H(25)	119.4
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(5)
C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(21)-C(26)-H(26)	119.9
N(12)-N(11)-C(11)	117.0(4)
N(12)-N(11)-Hg(1)	114.9(3)
C(11)-N(11)-Hg(1)	128.0(3)
N(13)-N(12)-N(11)	112.3(4)
N(12)-N(13)-C(21)	112.4(4)
N(11)-Hg(1)-N(11)#1	180.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y-1,-z

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **5**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	30(3)	45(3)	44(3)	-10(2)	17(2)	-9(2)
C(2)	29(3)	63(4)	53(4)	-3(3)	9(3)	-1(3)
C(11)	27(2)	35(2)	29(2)	-3(2)	13(2)	-6(2)
C(12)	31(3)	34(3)	42(3)	4(2)	15(2)	-7(2)
C(13)	28(3)	36(3)	37(3)	3(2)	11(2)	0(2)
C(14)	24(2)	41(3)	32(3)	-7(2)	11(2)	-5(2)
C(15)	34(4)	39(3)	44(4)	1(2)	18(3)	-11(2)
C(16)	33(4)	35(3)	37(3)	3(2)	10(3)	-4(2)
C(21)	24(3)	38(2)	34(3)	0(2)	10(2)	0(2)
C(22)	29(3)	43(3)	36(3)	0(2)	14(3)	-1(2)
C(23)	28(3)	57(3)	37(3)	7(2)	9(2)	4(2)
C(24)	42(3)	59(3)	49(3)	16(3)	16(3)	13(3)
C(25)	46(3)	46(3)	64(4)	15(3)	23(3)	-5(3)
C(26)	31(3)	43(3)	52(3)	6(2)	15(2)	-3(2)
N(11)	24(2)	37(2)	35(2)	4(2)	10(2)	-4(2)
N(12)	27(2)	38(2)	37(2)	0(2)	12(2)	-2(2)
N(13)	24(2)	40(2)	35(2)	2(2)	11(2)	-2(2)
O(1)	35(3)	63(4)	82(5)	-2(2)	19(3)	-18(2)
F(1)	32(2)	60(2)	53(2)	14(2)	9(2)	-14(1)
Hg(1)	25(1)	37(1)	42(1)	-1(1)	14(1)	-7(1)

Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros térmicos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9477	-3490	1891	78
H(2B)	8898	-5302	1456	78
H(2C)	8852	-4082	2045	78
H(12)	6488	-5320	745	44
H(13)	7676	-5126	1319	42
H(15)	7685	1142	463	47
H(16)	6498	960	-118	45
H(23)	2746	1501	-2448	51
H(24)	3288	4620	-2706	62
H(25)	4462	5239	-2103	63
H(26)	5109	2721	-1270	52

Ângulos de torção (°) para o composto **5**. Desvio padrão entre parênteses.

N(11)-C(11)-C(12)-C(13)	178.3(5)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.6(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.7(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	-177.5(5)
O(1)-C(1)-C(14)-C(15)	3.8(9)
C(2)-C(1)-C(14)-C(15)	-174.6(5)
O(1)-C(1)-C(14)-C(13)	-178.1(6)
C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	3.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.9(9)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	177.3(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.4(10)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0.4(9)
N(11)-C(11)-C(16)-C(15)	-178.5(6)
C(26)-C(21)-C(22)-F(1)	-178.7(5)
N(13)-C(21)-C(22)-F(1)	1.9(9)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.8(9)
N(13)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.6(6)
F(1)-C(22)-C(23)-C(24)	179.6(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.1(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.1(9)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.1(10)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.2(10)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.7(9)
N(13)-C(21)-C(26)-C(25)	178.5(6)
C(12)-C(11)-N(11)-N(12)	-173.2(4)
C(16)-C(11)-N(11)-N(12)	5.7(7)
C(12)-C(11)-N(11)-Hg(1)	6.9(6)
C(16)-C(11)-N(11)-Hg(1)	-174.3(4)
C(11)-N(11)-N(12)-N(13)	179.8(4)
Hg(1)-N(11)-N(12)-N(13)	-0.3(5)
N(11)-N(12)-N(13)-C(21)	-179.4(4)
C(26)-C(21)-N(13)-N(12)	-1.6(8)
C(22)-C(21)-N(13)-N(12)	177.7(5)
N(12)-N(11)-Hg(1)-N(11)#1	-94(100)
C(11)-N(11)-Hg(1)-N(11)#1	86(100)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y-1,-z

ANEXO 4 – DADOS DO COMPOSTO 6

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o Composto **6**. $U(\text{eq})$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2035(3)	5078(4)	4740(2)	71(1)
C(2)	2919(3)	4851(4)	4871(3)	87(2)
C(11)	465(2)	2699(3)	3648(2)	47(1)
C(12)	1292(2)	2469(3)	3741(2)	57(1)
C(13)	1801(2)	3222(3)	4093(2)	61(1)
C(14)	1504(2)	4238(3)	4357(2)	55(1)
C(15)	678(2)	4454(3)	4253(2)	60(1)
C(16)	165(2)	3719(3)	3905(2)	52(1)
C(21)	-2025(2)	1243(3)	3075(2)	52(1)
C(22)	-2494(3)	469(4)	2696(2)	73(1)
C(23)	-3330(3)	384(4)	2733(3)	90(2)
C(24)	-3737(3)	1123(5)	3184(3)	88(2)
C(25)	-3300(3)	1927(5)	3570(3)	93(2)
C(26)	-2465(3)	2001(4)	3519(3)	77(1)
C(32)	691(2)	-1494(3)	3162(2)	56(1)
C(33)	848(3)	-2313(3)	3687(2)	62(1)
C(34)	480(3)	-2246(3)	4388(2)	62(1)
C(35)	-30(3)	-1384(3)	4530(2)	56(1)
C(36)	-147(2)	-589(3)	3983(2)	49(1)
N(1)	-9(2)	1881(2)	3308(1)	47(1)
N(2)	-807(2)	2009(3)	3390(2)	54(1)
N(3)	-1180(2)	1191(3)	2998(2)	50(1)
N(31)	215(2)	-615(2)	3300(2)	44(1)
O(1)	1754(2)	5946(3)	4958(2)	116(1)
F(1)	-2099(2)	-257(3)	2232(2)	133(1)
Ni	0	634(1)	2500	43(1)

Distâncias (Å) e ângulos(°) de ligação para o composto **6**. Desvio padrão entre parênteses.

C(1)-O(1)	1.201(5)
C(1)-C(2)	1.488(6)
C(1)-C(14)	1.491(5)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(11)-N(1)	1.386(4)
C(11)-C(12)	1.389(5)
C(11)-C(16)	1.394(5)
C(12)-C(13)	1.376(5)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.392(5)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.386(5)
C(15)-C(16)	1.362(5)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(22)	1.376(5)
C(21)-N(3)	1.389(4)
C(21)-C(26)	1.398(5)
C(22)-F(1)	1.356(4)
C(22)-C(23)	1.372(6)
C(23)-C(24)	1.363(6)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.378(6)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.371(6)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(32)-N(31)	1.333(4)
C(32)-C(33)	1.373(5)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.376(5)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.350(5)
C(34)-H(34)	0.9300

C(35)-C(36)	1.368(4)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-N(31)	1.340(4)
C(36)-H(36)	0.9300
N(1)-N(2)	1.320(4)
N(1)-Ni	2.064(3)
N(2)-N(3)	1.346(4)
N(3)-Ni	2.221(3)
N(31)-Ni	2.086(3)
Ni-N(1)#1	2.064(3)
Ni-N(31)#1	2.086(3)
Ni-N(3)#1	2.221(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.7(4)
O(1)-C(1)-C(14)	120.6(4)
C(2)-C(1)-C(14)	120.7(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
N(1)-C(11)-C(12)	117.0(3)
N(1)-C(11)-C(16)	124.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.6(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(12)-C(13)-C(14)	120.9(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(15)-C(14)-C(13)	117.4(4)
C(15)-C(14)-C(1)	120.0(4)
C(13)-C(14)-C(1)	122.7(4)
C(16)-C(15)-C(14)	122.5(4)
C(16)-C(15)-H(15)	118.8
C(14)-C(15)-H(15)	118.8
C(15)-C(16)-C(11)	119.9(3)

C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(11)-C(16)-H(16)	120.1
C(22)-C(21)-N(3)	118.4(4)
C(22)-C(21)-C(26)	115.1(4)
N(3)-C(21)-C(26)	126.5(4)
F(1)-C(22)-C(23)	117.0(4)
F(1)-C(22)-C(21)	117.4(4)
C(23)-C(22)-C(21)	125.5(4)
C(24)-C(23)-C(22)	117.7(5)
C(24)-C(23)-H(23)	121.2
C(22)-C(23)-H(23)	121.2
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(5)
C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(26)-C(25)-C(24)	122.0(5)
C(26)-C(25)-H(25)	119.0
C(24)-C(25)-H(25)	119.0
C(25)-C(26)-C(21)	120.4(5)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(21)-C(26)-H(26)	119.8
N(31)-C(32)-C(33)	123.5(4)
N(31)-C(32)-H(32)	118.3
C(33)-C(32)-H(32)	118.3
C(32)-C(33)-C(34)	118.7(4)
C(32)-C(33)-H(33)	120.7
C(34)-C(33)-H(33)	120.7
C(35)-C(34)-C(33)	118.7(4)
C(35)-C(34)-H(34)	120.6
C(33)-C(34)-H(34)	120.6
C(34)-C(35)-C(36)	119.3(3)
C(34)-C(35)-H(35)	120.3
C(36)-C(35)-H(35)	120.3
N(31)-C(36)-C(35)	123.6(3)
N(31)-C(36)-H(36)	118.2
C(35)-C(36)-H(36)	118.2
N(2)-N(1)-C(11)	115.0(3)
N(2)-N(1)-Ni	99.6(2)
C(11)-N(1)-Ni	143.7(2)

N(1)-N(2)-N(3)	107.8(3)
N(2)-N(3)-C(21)	111.5(3)
N(2)-N(3)-Ni	91.6(2)
C(21)-N(3)-Ni	156.3(3)
C(32)-N(31)-C(36)	116.1(3)
C(32)-N(31)-Ni	122.9(2)
C(36)-N(31)-Ni	121.0(2)
N(1)#1-Ni-N(1)	87.10(14)
N(1)#1-Ni-N(31)#1	93.25(10)
N(1)-Ni-N(31)#1	169.89(11)
N(1)#1-Ni-N(31)	169.89(11)
N(1)-Ni-N(31)	93.25(10)
N(31)#1-Ni-N(31)	88.18(15)
N(1)#1-Ni-N(3)	93.45(11)
N(1)-Ni-N(3)	60.25(12)
N(31)#1-Ni-N(3)	109.66(11)
N(31)-Ni-N(3)	95.49(10)
N(1)#1-Ni-N(3)#1	60.25(12)
N(1)-Ni-N(3)#1	93.45(11)
N(31)#1-Ni-N(3)#1	95.49(10)
N(31)-Ni-N(3)#1	109.66(11)
N(3)-Ni-N(3)#1	144.99(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **1**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	66(3)	59(3)	87(3)	-9(3)	-10(2)	0(3)
C(2)	65(3)	90(4)	105(4)	-10(3)	-21(3)	-8(3)
C(11)	56(2)	42(2)	44(2)	3(2)	8(2)	0(2)
C(12)	51(2)	52(2)	67(3)	-6(2)	2(2)	12(2)
C(13)	52(2)	66(3)	65(3)	-3(2)	-2(2)	13(2)
C(14)	59(2)	48(2)	57(2)	1(2)	0(2)	1(2)
C(15)	56(2)	47(2)	76(3)	-5(2)	2(2)	6(2)
C(16)	47(2)	44(2)	66(2)	-1(2)	0(2)	6(2)
C(21)	53(2)	50(2)	53(2)	4(2)	6(2)	-2(2)
C(22)	56(3)	81(3)	83(3)	-15(3)	9(2)	3(2)
C(23)	59(3)	95(4)	116(4)	-11(3)	2(3)	-7(3)
C(24)	50(3)	108(4)	104(4)	15(3)	9(3)	8(3)
C(25)	66(3)	97(4)	116(4)	-6(3)	18(3)	23(3)
C(26)	63(3)	76(3)	93(3)	-14(3)	10(3)	9(3)
C(32)	64(3)	53(2)	51(2)	-3(2)	6(2)	4(2)
C(33)	70(3)	48(2)	67(3)	0(2)	-7(2)	7(2)
C(34)	76(3)	50(3)	59(3)	14(2)	-9(2)	-6(2)
C(35)	71(3)	56(2)	40(2)	7(2)	3(2)	-10(2)
C(36)	56(2)	50(2)	42(2)	-3(2)	4(2)	-2(2)
N(1)	50(2)	46(2)	44(2)	-3(1)	5(2)	0(2)
N(2)	54(2)	55(2)	53(2)	0(2)	8(2)	5(2)
N(3)	47(2)	58(2)	45(2)	-1(2)	8(1)	8(2)
N(31)	50(2)	45(2)	39(2)	-2(1)	2(1)	0(2)
O(1)	92(3)	70(2)	186(4)	-54(3)	-35(2)	7(2)
F(1)	72(2)	151(3)	176(3)	-101(3)	13(2)	-14(2)
Ni	48(1)	40(1)	40(1)	0	6(1)	0

Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros térmicos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto **1**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3167	5484	5112	130
H(2B)	3184	4714	4393	130
H(2C)	2977	4209	5191	130
H(12)	1504	1798	3563	68
H(13)	2352	3049	4156	73
H(15)	466	5127	4428	72
H(16)	-384	3898	3839	63
H(23)	-3610	-159	2460	108
H(24)	-4303	1086	3231	105
H(25)	-3581	2433	3873	111
H(26)	-2189	2560	3782	93
H(32)	930	-1556	2684	67
H(33)	1196	-2903	3571	74
H(34)	580	-2783	4758	74
H(35)	-299	-1332	4994	67
H(36)	-497	2	4091	59

Ângulos de torção (°) para o composto **1**. Desvio padrão entre parênteses.

N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.1(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.3(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.8(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	-179.8(4)
O(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-0.3(7)
C(2)-C(1)-C(14)-C(15)	178.7(4)
O(1)-C(1)-C(14)-C(13)	179.8(4)
C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	-1.2(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.3(6)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179.7(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.9(6)
N(1)-C(11)-C(16)-C(15)	178.0(3)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.4(5)
N(3)-C(21)-C(22)-F(1)	-3.9(6)
C(26)-C(21)-C(22)-F(1)	177.3(4)
N(3)-C(21)-C(22)-C(23)	177.7(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.1(7)
F(1)-C(22)-C(23)-C(24)	-178.6(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(8)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.0(8)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.6(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.8(8)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1.6(6)
N(3)-C(21)-C(26)-C(25)	-177.1(4)
N(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.7(6)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.9(6)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.9(6)
C(34)-C(35)-C(36)-N(31)	0.5(6)
C(12)-C(11)-N(1)-N(2)	164.7(3)
C(16)-C(11)-N(1)-N(2)	-14.7(5)
C(12)-C(11)-N(1)-Ni	-34.1(6)
C(16)-C(11)-N(1)-Ni	146.5(3)
C(11)-N(1)-N(2)-N(3)	176.8(3)
Ni-N(1)-N(2)-N(3)	7.9(3)
N(1)-N(2)-N(3)-C(21)	178.0(3)

N(1)-N(2)-N(3)-Ni	-7.2(2)
C(22)-C(21)-N(3)-N(2)	179.0(3)
C(26)-C(21)-N(3)-N(2)	-2.4(5)
C(22)-C(21)-N(3)-Ni	12.2(8)
C(26)-C(21)-N(3)-Ni	-169.2(4)
C(33)-C(32)-N(31)-C(36)	-3.1(5)
C(33)-C(32)-N(31)-Ni	179.0(3)
C(35)-C(36)-N(31)-C(32)	1.9(5)
C(35)-C(36)-N(31)-Ni	180.0(3)
N(2)-N(1)-Ni-N(1)#1	90.4(2)
C(11)-N(1)-Ni-N(1)#1	-72.4(4)
N(2)-N(1)-Ni-N(31)#1	-1.8(7)
C(11)-N(1)-Ni-N(31)#1	-164.6(5)
N(2)-N(1)-Ni-N(31)	-99.7(2)
C(11)-N(1)-Ni-N(31)	97.5(4)
N(2)-N(1)-Ni-N(3)	-5.24(18)
C(11)-N(1)-Ni-N(3)	-168.0(4)
N(2)-N(1)-Ni-N(3)#1	150.4(2)
C(11)-N(1)-Ni-N(3)#1	-12.4(4)
C(32)-N(31)-Ni-N(1)#1	-51.7(7)
C(36)-N(31)-Ni-N(1)#1	130.5(6)
C(32)-N(31)-Ni-N(1)	-143.3(3)
C(36)-N(31)-Ni-N(1)	38.8(3)
C(32)-N(31)-Ni-N(31)#1	46.7(2)
C(36)-N(31)-Ni-N(31)#1	-131.2(3)
C(32)-N(31)-Ni-N(3)	156.2(3)
C(36)-N(31)-Ni-N(3)	-21.6(3)
C(32)-N(31)-Ni-N(3)#1	-48.5(3)
C(36)-N(31)-Ni-N(3)#1	133.6(2)
N(2)-N(3)-Ni-N(1)#1	-79.60(19)
C(21)-N(3)-Ni-N(1)#1	88.1(6)
N(2)-N(3)-Ni-N(1)	5.07(17)
C(21)-N(3)-Ni-N(1)	172.8(6)
N(2)-N(3)-Ni-N(31)#1	-174.29(18)
C(21)-N(3)-Ni-N(31)#1	-6.6(6)
N(2)-N(3)-Ni-N(31)	95.68(19)
C(21)-N(3)-Ni-N(31)	-96.6(6)
N(2)-N(3)-Ni-N(3)#1	-40.89(17)

C(21)-N(3)-Ni-N(3)#1	126.8(6)
C(11)-C(12)-N(1)-N(2)	-24.6(5)
C(21)-C(22)-N(2)-N(3)	177.3(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2