

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

Vanessa Teixeira Kunz Paraginski

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS
DE Cu(I), Cu(II) E Ni(II) COM FERROCENO-TRIAZENOS E TRIAZENIDO
DE Hg(II) COM INTERAÇÃO METAL-ARENO- π**

Santa Maria, RS, Brasil
2016

Vanessa Teixeira Kunz Paraginski

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE
Cu(I), Cu(II) E Ni(II) COM FERROCENO-TRIAZENOS E TRIAZENIDO DE Hg(II)
COM INTERAÇÃO METAL-ARENO- π**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Paraginski, Vanessa Teixeira Kunz
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE Cu(I), Cu(II) E Ni(II) COM FERROCENO-TRIAZENOS E TRIAZENIDO DE Hg(II) COM INTERAÇÃO METAL-ARENO- π / Vanessa Teixeira Kunz Paraginski.- 2016.
160 p.; 30 cm

Orientador: Manfredo Hörner
Coorientadores: Davi Fernando Back, Johannes Beck
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2016

1. Triazeno 2. Ferroceno 3. Organometálicos 4. Complexos metálicos 5. Complexos hetero-multinucleares
I. Hörner, Manfredo II. Back, Davi Fernando III. Beck, Johannes IV. Título.

© 2016

Todos os direitos autorais reservados a Vanessa Teixeira Kunz Paraginski. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Tuiuti, 2502/402, Santa Maria, RS, 97050-420

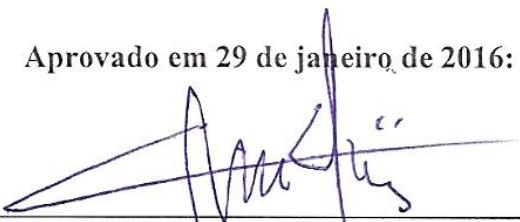
Fone (0xx) 55 3307 2630; End. Eletr: vakunz@gmail.com

Vanessa Teixeira Kunz Paraginski

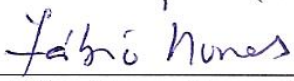
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE
Cu(I), Cu(II) E Ni(II) COM FERROCENO-TRIAZENOS E TRIAZENIDO DE Hg(II)
COM INTERAÇÃO METAL-ARENO- π**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Química**.


Aprovado em 29 de janeiro de 2016:



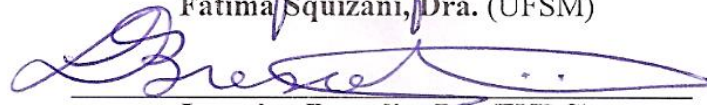
Manfred Höerner, PhD. (Presidente/Orientador)



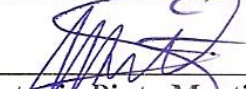
Fábio Souza Nunes, PhD. (UFPR)



Fátima Squizani, Dra. (UFSM)



Leandro Bresolin, Dr. (FURG)



Marcos Antônio Pinto Martins, PhD. (UFSM)

Santa Maria, RS
2016

DEDICATÓRIA

Dedico e agradeço:

*ao meu esposo, Gustavo Luiz Paraginski, e a
nossa filha, Giovana Kunz Paraginski*

*a minha mãe, Silvana Oliveira Teixeira, ao meu
padrasto, Andrei Schmitz*

*aos meus avós, Nelson e Marilene Teixeira, aos
meus padrinhos, Marcelo e Daniela Teixeira e
aos meus tios, Sandro e Solange Teixeira*

*aos meus irmãos, Thiago Teixeira Kunz e André
Teixeira Schmitz*

a minha afilhada Ana Flávia Poitevin Kunz

AGRADECIMENTOS

Ao professor Manfredo Hörner pela orientação.

Ao professor Johannes Beck pela colaboração.

Aos professores Fábio Souza Nunes, Marcos Antônio Pinto Martins, Leandro Bresolin e Nilo Zanatta e às professoras Fátima Squizani e Rosmari Hörner por terem aceito participar da comissão examinadora da tese.

Às professoras Clarissa Piccinin Frizzo e Rosmari Hörner, aos professores Robert Allan Burrow e Bernardo Iglesias pela colaboração.

Ao professor Davi Fernando Back e ao professor Adailton João Bortoluzzi por terem feito parte da comissão examinadora no exame de qualificação.

Ao Jörg Daniels, Petra Beck, Gertrud Dittmann, Katharina Schirop pela colaboração e amizade.

Aos colegas de laboratório da UFSM, Gustavo Luiz Paraginski, Priscilla Zambiasi, Dieisson Morgan, Felipe Bozz dos Santos, Claiton Roberto Berticelli, Guilherme Morais, Danielle, Ana Júlia e da UNIBONN, Barbara Szafranowska, Andreas Eich, Julia Simon pela amizade e contribuições para o trabalho.

Aos amigos, Giancarlo, Bryan e Sara pela colaboração e amizade.

Ao professor Herton Fenner pela amizade.

Aos funcionários da secretaria, Ademir e Valéria pelo excelente trabalho e às amigas, Maria de Fátima, Rosângela e Daniela pela amizade e também pelo empréstimo de reagentes.

Aos amigos de toda a vida e aos que conheci no prédio 17: Tanize, Suelen, Paulo, Joice, Daiane, Catilene, Patrícia, Cristina, Aline, Fernanda, Éde, Augusto pelos momentos de descontração na Chacrinha®.

Aos professores e funcionários do Departamento de Microbiologia e Parasitologia, especialmente, às professoras Daniela Leal e Luciane Lovatto, às colegas Rita, Néite e Rosieli pela amizade e compreensão.

EPÍGRAFE

*“Cada sonho que você deixa para trás é um pedaço do seu futuro que
deixa de existir” [Steve Jobs]*

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE Cu(I), Cu(II) E Ni(II) COM FERROCENO-TRIAZENOS E TRIAZENIDO DE Hg(II) COM INTERAÇÃO METAL-ARENO- π

AUTORA: VANESSA TEIXEIRA KUNZ PARAGINSKI
ORIENTADOR: MANFREDO HÖRNER

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 29 de janeiro de 2016.

O objetivo desta tese foi a síntese de novos complexos metálicos envolvendo ligantes triazenidos e triazenos diretamente ligados ao ferroceno. Foi sintetizado o complexo *bis*-[1,3-*bis*(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II) com ponto de fusão 222–224 °C e rendimento de 82 %, caracterizado por infravermelho, UV-Vis, 1H e ^{13}C RMN, análise elementar, espectroscopia de massas por ESI(+)-TOF, difração de raios X em monocristal. Os triazenos 1,1'-*bis*[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno (**Composto 1**) e 1,1'-*bis*(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno (**Composto 6**) foram sintetizados por metalação via BuLi, seguida da substituição pela azida correspondente com rendimentos superiores a 70 %, com pontos de fusão de 151 e 160 °C, respectivamente, foram caracterizados por UV-Vis (**Composto 1**), 1H e ^{13}C RMN, análise elementar, espectroscopia de massas por IE (**Composto 1**) ESI(+)-TOF (**Composto 6**), difração de raios X em monocristal (**Composto 1**), difração de raio X de pó, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. A partir do **Composto 1** foram sintetizados os complexos multinucleares: {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)]₂Ni₂} (**Composto 2**), {[Fe(C₅H₄NNN(H)H₅C₆)]₂Cl₂Cu₂} (**Composto 3** com triazeno protonado), {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)]₂[Cu(PPh₃)₂]₂} (**Composto 4**), {[Fe(C₅H₄NNN(H)H₅C₆)]₂Cu₄} (**Composto 5**). O **Composto 6** e o **Composto 7** não resultaram em cristais adequados para medida, com as análises por EM-ESI(+)-TOF e 1H RMN pode-se fazer uma predição da estrutura baseada nas estruturas com o 1,1'-*bis*[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno. A síntese de novos triazenos pela metodologia estudada possui bom rendimento e é realizada em apenas duas etapas, a purificação dos triazenos é simples, envolvendo apenas a extração com solvente orgânico e a precipitação em água seguida de filtração possibilitando o desenvolvimento de novos triazenos com outros metallocenos e outras azidas.

Palavras-chave: Triazeno. Complexos metálicos. Mercúrio. Cobre. Níquel. Organometálicos. Ferroceno. Complexos hetero-multinucleares.

ABSTRACT

PhD Thesis on Chemistry
Post-Graduate Chemistry Program
Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu(I), Cu(II) AND Ni(II) ORGANOMETALLIC COMPLEXES WITH FERROCENE-TRIAZENES AND Hg(II) TRIAZENIDO WITH METAL-ARENE- π INTERACTION

AUTHOR: VANESSA TEIXEIRA KUNZ PARAGINSKI

ADVISER: MANFREDO HÖRNER

Defense Place and Date: Santa Maria, January 29th, 2016.

This Thesis aimed the synthesis of new metal complexes with triazenido ligands and triazenes chains directly linked to ferrocene fragment by a new synthesis methodology. The complex **bis-[1,3-bis(2-biphenyl)triazenido- κN^1]mercury(II)** was synthesized, melting point 222–224 °C and yield 82 %, characterized by IR, UV-Vis, ¹H e ¹³C RMN, elemental analysis, mass spectrometry by ESI(+)-TOF, single crystal x-ray diffraction. The triazenes 1,1'-bis[1-phenyl-3(*H*)triazene]ferrocene (**Compound 1**) and 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-phenyltriazene)ferrocene (**Compound 6**) were synthesized by ferrocene metalation with BuLi and substitution by correspondent azide, with yields higher than 70 %, melting points 151 and 160 °C, respectively, were characterized by UV-Vis (**Compound 1**), ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis, IE-MS (**Compound 1**) ESI(+)-TOF (**Compound 6**), single crystal x-ray diffraction (**Compound 1**), powder x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis. Starting from **Compound 1** the following heterobimetallic complexes were synthesized: {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)₂Ni₂] (**Compound 2**), {[Fe(C₅H₄NNN(H)H₅C₆)₂Cl₂Cu₂] (**Compound 3** with protonated triazene), {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)₂[Cu(PPh₃)₂]₂] (**Compound 4**), {[Fe(C₅H₄NNN(H)H₅C₆)₂Cu₄] (**Compound 5**). **Compounds 6** and **7** didn't yields suitable single crystals for X-ray diffraction, but based on the MS-ESI(+)-TOF and ¹H NMR analysis the respective structures based on 1,1'-bis[1-phenyl-3(*H*)triazene]ferrocene could be predicted. The new triazenes synthesis by methodology under study showed good yields and can be done in two steps. The compounds purification is simple by only extraction with organic solvent and water precipitation followed by filtration enabling the development of further new triazenes including other metallocenes and other azides.

Keywords: Triazene. Metal Complexes. Mercury. Copper. Nickel. Organometallics. Ferrocene. Hetero multinuclear complexes.

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AE: análise elementar

BuLi: *n*-butil-lítio

Cp: ciclopentadienila

DNA: *deoxyribonucleic acid* (ácido desoxirribonucleico)

EI: Espectrometria de massas por ionização eletrônica

EM: espectrometria de massas

E_{pa} : energia potencial anódica

E_{pc} : energia potencial catódica

ESI-TOF: Espectrometria de massas por tempo de voo, ionização por eletrospray

Fc: ferroceno

I_{pa} : corrente do pico de potencial anódico

I_{pc} : corrente do pico de potencial catódico

IV: infravermelho

J: Acoplamento (dipolo-dipolo acoplamento indireto)

LiHMDS: lítio *bis*-trimetilsililamida

m/z: razão massa/carga

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MF, F, m, f: Muito forte, forte, média e fraca, respectivamente

MW: Peso Molecular (Molecular Weight)

n: número de elétrons

PF: ponto de fusão

R: Índice de discordância

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

R_w : Índice de discordância ponderado

THF: tetrahydrofurano

TMEDA: tetrametiletilenodiamina

UV-Vis: Ultravioleta-visível

v: velocidade de varredura

ΔE_p : variação de energia potencial

ϵ : Coeficiente de absorvidade molar

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [HgL ₂]	142
ANEXO 2 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 1	143
ANEXO 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 2	144
ANEXO 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 3	145
ANEXO 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 4	146
ANEXO 6 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 5	147
ANEXO 7 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 6	148
ANEXO 8 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 6	
ANEXO 9 - Espectro de ¹ H RMN do Complexo [HgL ₂] em CDCl ₃ a 400 MHz	150
ANEXO 10 - Espectro de ¹³ C RMN do Complexo [HgL ₂] em CDCl ₃ a 100 MHz	151
ANEXO 11 - Espectro de ¹ H RMN do Composto 1 em DMSO a 300 MHz	152
ANEXO 12 - Espectro de ¹³ C RMN do Composto 1 em DMSO a 75 MHz	153
ANEXO 13 - Espectro de ¹ H RMN do Composto 6 em piridina d ₅ a 300 MHz	154
ANEXO 14 - Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Complexo [HgL ₂]	155
ANEXO 15 – Espectro de massas por IE do Composto 1	156
ANEXO 16 – Determinação da massa exata por espectrometria de massas por IE do Composto 1	157
ANEXO 17 – Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 2	158
ANEXO 18 – Amplificação do espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 2	159
ANEXO 19 – Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 3	159
ANEXO 20 – Amplificação do espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 3	160
ANEXO 21 – Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 4	160

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivos Gerais	15
1.1.2 Objetivos específicos	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 TRIAZENOS	17
2.1.1 Complexos com mercúrio	18
2.2 FERROCENO	22
2.2.1 Reações com ferroceno	23
2.2.2 Aplicações de compostos e complexos derivados do ferroceno	25
2.3 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	25
2.4 ELETROQUÍMICA	29
3 PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1.1 Rheinische Friedrich-Wilhelms - Universität Bonn – Alemanha	30
3.1.2 Universidade Federal de Santa Maria	32
3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS	34
3.2.1 Complexo <i>bis</i>-[1,3-<i>bis</i>(2-bifenil)triazenido-κN^1]mercúrio(II)	34
3.2.2 Compostos triazeno-ferroceno	35
<i>3.2.2.1 Síntese do Composto 1 – 1,1'-bis[1-fenil-3(H)triazeno]ferroceno</i>	29
<i>3.2.2.2 Síntese do Composto 2 – Complexo do Composto 1 com Ni(II) – bis[1,1'-bis-μ-N3(3-feniltriazenido)ferroceno)-$\kappa N1, \kappa N1, \kappa N3', \kappa N3'$-níquel](Ni–Ni)</i>	37
<i>3.2.2.3 Síntese do Composto 3 – Complexo do Composto 1 neutro com Cu(PPh3)2Cl</i>	38
<i>3.2.2.4 Síntese do Composto 4 – Complexo do Composto 1 com Cu(PPh3)2Cl</i>	39
<i>3.2.2.5 Síntese do Composto 5 – Complexo do Composto 1 com Cu(OAc)2·H2O</i>	40
<i>3.2.2.6 Síntese do Composto 6 – 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno</i>	41
<i>3.2.2.6.1 Síntese da azida 1-(2-azidofenil)-1H-benzo-d-triazol</i>	41
<i>3.2.2.6.2 Síntese do 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno</i>	42
Composto 6	
<i>3.2.2.6.3 Síntese do Composto 7 – complexo do Composto 6 com Cu(CH3COO)2·H2O</i>	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 SÍNTESE	45
4.1.1 Complexo [HgL2]	45
4.1.2 Compostos com 1,1'<i>bis</i>(triazeno)ferroceno	48
<i>4.1.2.1 Composto 1</i>	72
<i>4.1.2.2 Composto 2</i>	87
<i>4.1.2.3 Composto 3</i>	102
<i>4.1.2.4 Composto 4</i>	110
<i>4.1.2.5 Composto 5</i>	120
<i>4.1.2.6 Composto 6</i>	61
4.2 CRISTALOGRAFIA	64
4.2.1 Complexo [HgL2]	64
<i>4.2.1.1 Interações intramoleculares</i>	68
<i>4.2.1.2 Interações intermoleculares</i>	70
4.2.2 Compostos do 1,1'<i>bis</i>(triazeno)ferroceno	72

4.2.2.1 <i>Composto 1</i>	61
4.2.2.2 <i>Composto 2</i>	87
4.2.2.3 <i>Composto 3 – Complexo [Cu₂Cl₂L]</i>	102
4.2.2.4 <i>Composto 4 – complexo {[Cu(PPh₃)₂]₂L}</i>	110
4.2.2.5 <i>Composto 5 – complexo [Cu₄L₂]</i>	120
4.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS	126
4.3.1 Complexo [HgL₂]	126
4.3.2 Compostos 1,1'-triazeno-ferroceno	127
4.4 ELETROQUÍMICA – VOLTAMETRIA CÍCLICA	129
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	132
6 REFERÊNCIAS	133
ANEXOS	140

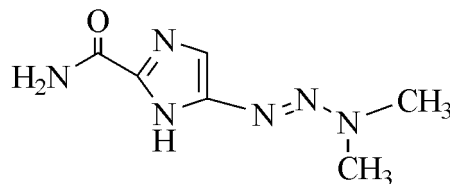
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os triazenos são moléculas nitrogenadas de cadeia aberta possuindo três átomos de nitrogênio ligados em sequência e um hidrogênio ligado a um deles (Figura 1), há ainda os triazenos *N*-óxido, também úteis na química de coordenação e os triazenos com um substituinte alquila como a dacarbazina, triazeno com reconhecida atividade farmacológica (Figura 1) (WANNER e KOOMEN 2002). Os 1,3-diariltriazenos são mais comumente encontrados e são capazes de participar de interações do tipo empilhamento- π , podendo ser face-a-face ou aresta-a-face formando estruturas muito estáveis em camadas, como um polímero, a estrutura do DNA constitui um exemplo deste tipo de arranjo (MELARDI, et al. 2008).

Figura 1 – Representação genérica da estrutura dos triazenos. À esquerda, triazeno com H ácido; à direita, triazeno *N*-óxido.



Figura 2 – Estrutura da dacarbazina, exemplo de triazeno com atividade farmacológica.

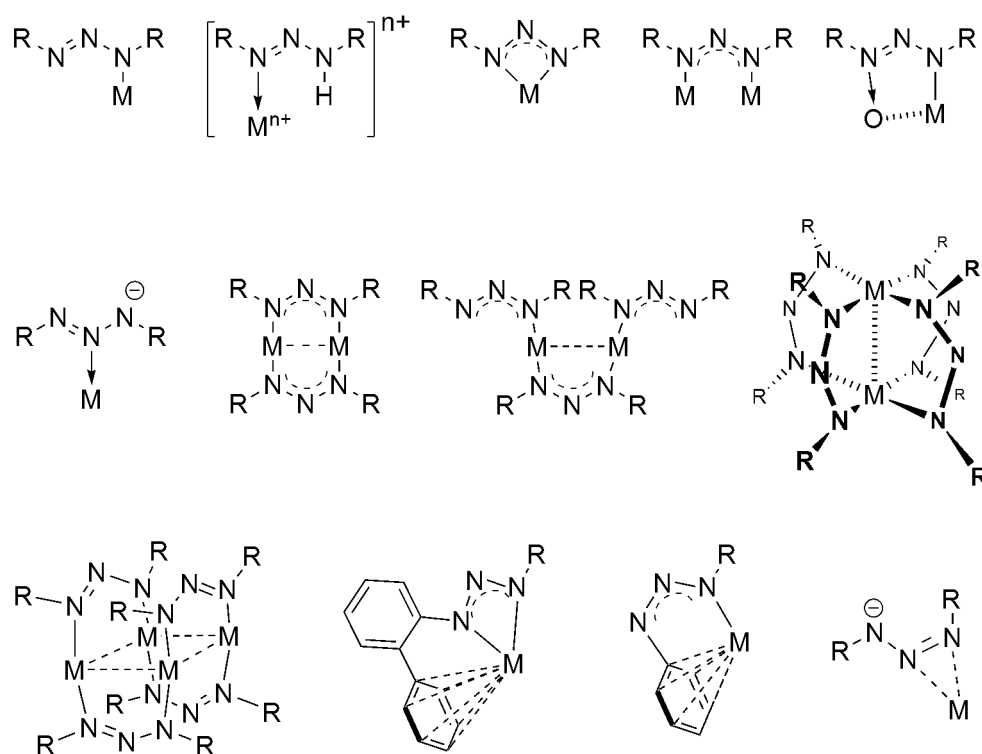


Os triazenos vêm sendo estudados por mais de 130 anos e possuem ampla aplicação em diversas áreas, na química inorgânica, como ligantes na química de coordenação, na agroquímica, na química analítica, na química orgânica e na química bioinorgânica, na qual podem apresentar interações com o DNA possibilitando o estudo para o desenvolvimento de novos fármacos com atividade antitumoral e antimicrobiana (PARAGINSKI, BERTICELLI, et al. 2014).

Na química de coordenação são conhecidos ligantes triazenos ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}'$) e triazenidos ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{R}'$). Mono-, bis- e tris-triazenos $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{R}'$ possuem o H do **grupo** N-H fracamente ácido, podendo ser desprotonado com uma base forte como KOH, Na°

ou *bis*(trimetilsilil)amida de lítio (LiHMDS) a fim de se coordenarem a metais, também existem os complexos metálicos com triazenos neutros. Os mono- e bis-triazenos ocupam lugar de destaque na química de coordenação, uma vez que são capazes de formar complexos mono-, bi- e multi-nucleados de diversas maneiras, algumas destas ilustradas na Figura 2.

Figura 3 – Diversos modos de coordenação dos triazeno/triazenidos com metais.



Fonte: Adaptação de (PARAGINSKI 2013).

Triazenos podem ser sintetizados por diversas metodologias. Entre elas, destacam-se a **diazotação** de aminas aromáticas com nitrito de sódio (em meio ácido) ou nitrito alquílico (em solvente orgânico) com posterior acoplamento a uma segunda amina e a reação de um **reagente de Grignard** ou **organolítio** com uma azida.

O fato dos *bis* e *tris*-triazenos serem menos encontrados na literatura não faz deles compostos de menor importância. Para sintetizá-los é necessário um maior número de etapas

possibilitando uma gama de moléculas mais interessantes, contudo mais complexas de serem obtidas. A síntese de *bis*-triazenos é de grande interesse quando o objetivo é o estudo de ligações metal-metal.

Interações metálicas do tipo areno- π são interessantes, pois possibilitam uma diversidade de arranjos supramoleculares e são passíveis de ocorrer com mercúrio Hg(II), que possui a camada de valência completa.

O ferroceno é o protótipo de uma classe de organometálicos, compostos sanduíche, os metallocenos. Descoberto em 1951 (KEALY e PAUSON 1951), sua funcionalização é um grande desafio e seus derivados possuem valorosa importância em muitos processos e aplicações, podendo atuar como ligantes quirais em catálise (ARRAYÁS e CARRETERO 2006), monômeros para a síntese de polímeros contendo metais (BELLAS e REHAHN 2007), síntese de ligantes redox ativos (BELLAS e REHAHN 2007), fármacos (PLENIO e BURTH 1996), agente de interrupção molecular (POPP e MOYNAHAN 1970), (SNEGUR, et al. 2008). O ferroceno pode ser utilizado como um substituinte da fenila em algumas moléculas, conferindo um caráter menos polar, importante para atividade biológica por possuir maior afinidade com as células que possuem bicamada lipídica (BIOT, et al. 1997). Há diversos estudos envolvendo atividade antibacteriana, antifúngica, anti-HIV e antitumoral de compostos derivados do ferroceno e outros metallocenos (FOUDA, et al. 2008).

Neste trabalho, além de um complexo triazenido com mercúrio possuindo interações areno- π intramoleculares, uma nova classe de triazenos é apresentada, os derivados do 1,1'-*bis*(triazeno)ferroceno e seus complexos multinucleares com cobre e níquel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são a síntese de complexos organometálicos com ligantes triazenidos e triazeno na forma neutra, entre eles, triazenos e complexos derivados do ferroceno bem como a caracterização estrutural destes compostos.

1.1.2 Objetivos específicos

1.1.2.1 *Síntese do complexo bis-[1,3-bis(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II) e caracterização através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X em monocristal e avaliação de possíveis interações metal...areno- π , espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear (RMN) 1H e ^{13}C .*

1.1.2.2 *Síntese do 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno e do 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno e caracterização através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia eletrônica UV-Vis, difração de raios X em monocristal, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear (RMN) 1H e ^{13}C , raios X de pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica*

1.1.2.3 *Síntese dos complexos metálicos a partir do ligante livre 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno) e caracterização através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X em monocristal, espectrometria de massas, raio X de pó, MEV, análise termogravimétrica.*

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TRIAZENOS

Os triazenos são compostos contendo 3 nitrogênios em cadeia, na forma $RN=N-NH-R'$. Os 1,3-diariltriazenos foram sintetizados por Peter Griess em 1859, pois a substituição por grupamentos arila confere estabilidade a cadeia de nitrogênios. Triazenos livres costumam adotar a configuração *trans* (MOORE e ROBINSON 1986). O ângulo $N=N-N$ varia em torno de 112,4 A 114,2 para triazenos livres (ROFOUEI, MELARDI, et al. 2009), (BECK, HÖRNER e DITTMANN 2009), (EDWARDS, SHERFINSKI e MARSH 1974).

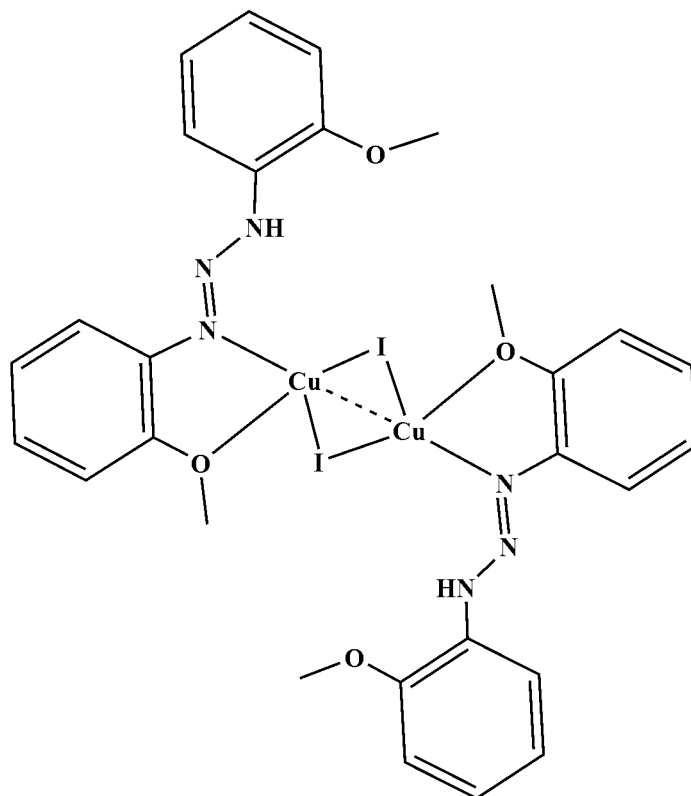
Os triazenos são estudados com diversas finalidades, dentre elas, destaca-se a atividade antitumoral presente em diversos compostos deste grupo como o 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4carboxamida (HOUSHOLDER e LOO 1971), o 1-aril-3-(hidroximetil)-3-metiltriazeno ativo contra melanoma (VAUGHAN, et al. 1984), a dacarbazina (WANNER e KOOMEN 2002). As atividades antimicrobiana (VELIKORODOV, URLYAPOVA e DAUDOVA 2005), antiviral, citotóxica (TONELLI, et al. 2009), bem como os mecanismos de ação para estas atividades vem sendo estudados. Eles podem ser empregados em diversas sínteses como na formação de benzilaminas, por exemplo (NISHIWAKI, et al. 2006).

Os complexos metálicos com o íon triazenido são os mais comumente encontrados, há complexos com Ni(II) (CORBETT e HOSKIN 1968), Cu(I) (HÖRNER, BONINI, et al. 2006), Cu(II) (HÖRNER e BORDINHÃO 1994), Au(I) (BECK e STRÄHLE 1986), Ag(I) (LOCATELLI 2012), Co(II) (BECK, HÖRNER e DITTMANN 2009), Hg(II) (M. HÖRNER, et al. 2006), Pd(II) (BACK, et al. 2012), Pt(II) (LOCATELLI 2012), metais alcalinos (LEE e NIEMEYER s.d.), alcalino terrosos (HAUBER, LISSNER, et al. 2205), lantanídeos (LEE e NIEMEYER s.d.).

Existem ainda, complexos metálicos com o triazeno na forma neutra, que não foi desprotonado, como os complexos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) e Co(II) com o trizeno-1-óxido neutro, os quais foram preparados em presença de tampão acetato, mantendo-se o pH baixo o suficiente para não desprotonar o triazeno (TANDON, et al. 1991). Nestes complexos com o triazeno na forma neutra há relatos de interações do hidrogênio da cadeia triazeno com o metal, um exemplo dessa interação ocorre no complexo $[NBu_4][Pt(C_6F_5)_3(PhN=NNHPh)]$ (CASAS, et al. 2005).

Em 2008, Rofouei e Hashempur descreveram a síntese do complexo iodeto de *bis*[1,3-*bis*(2-metoxifenil)triazeno]-cobre(I) (Figura 4). Os átomos de iodo formam ponte entre os íons Cu(I) adjacentes formando um anel de 4 membros.

Figura 4 – Representação da estrutura do complexo iodeto de *bis*[1,3-*bis*(2-metoxifenil)triazeno]-cobre(I).



Fonte: Adaptado de (ROFOUEI e HASHEMPUR 2008).

2.1.1 Complexos com mercúrio

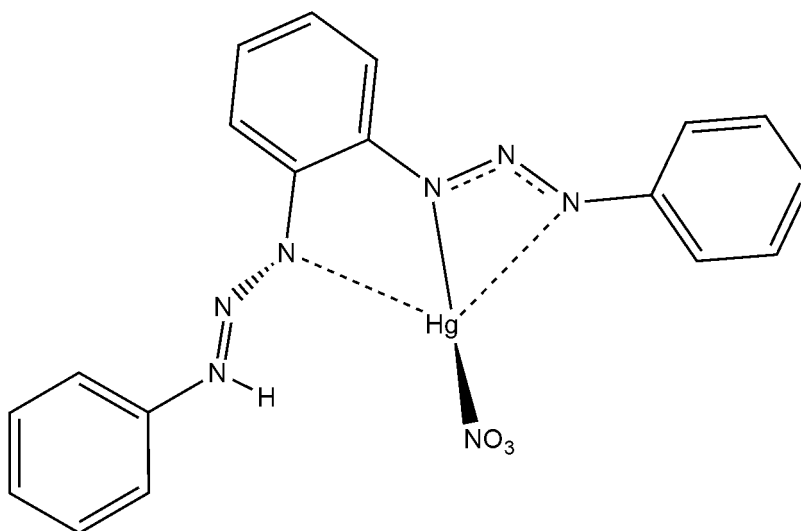
O mercúrio é um metal de transição pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, é o único metal líquido à temperatura ambiente, pois devido a uma elevada energia de ionização, as ligações metálicas são comprometidas. O íon metálico Hg^{2+} , em geral, apresenta número de coordenação 2, em uma geometria linear, ou 4, em uma geometria tetraédrica. Por possuir configuração eletrônica $5d^{10}$, a camada de valência deste íon encontra-se completa e suas interações ocorrem por tamanho, forças eletrostáticas, efeitos eletrônicos e forças de ligação covalentes (COTTON e WILKINSON 1978) (SILVA 2007).

O mercúrio é altamente tóxico ao meio ambiente e aos seres humanos, sendo considerado um poluente. Isto ocorre porque o íon Hg^{2+} converte-se em CH_3Hg^+ em organismos

vivos (LO, et al. 2012), o qual é absorvido facilmente pelos sistemas biológicos através das membranas celulares. Os triazenos podem ser úteis devido a reação de complexação com Hg^{2+} causar mudança de cor altamente sensível com relação a concentração, estes podem ser usados para controle ambiental no doseamento do cátion (HE, WANG e LING 2007).

Em 2002, (HÖRNER, BORTOLUZZI, et al. 2002) sintetizaram um complexo triazenido com fracas interações intermoleculares metal...areno- π , a representação da estrutura deste complexo é mostrada na Figura 5. As interações $\text{Hg}\cdots\text{areno-}\pi$ possibilitam um empilhamento de cadeias infinito ao longo do eixo *b*.

Figura 5 – Representação da estrutura do complexo $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}]\text{NO}_3\}$.

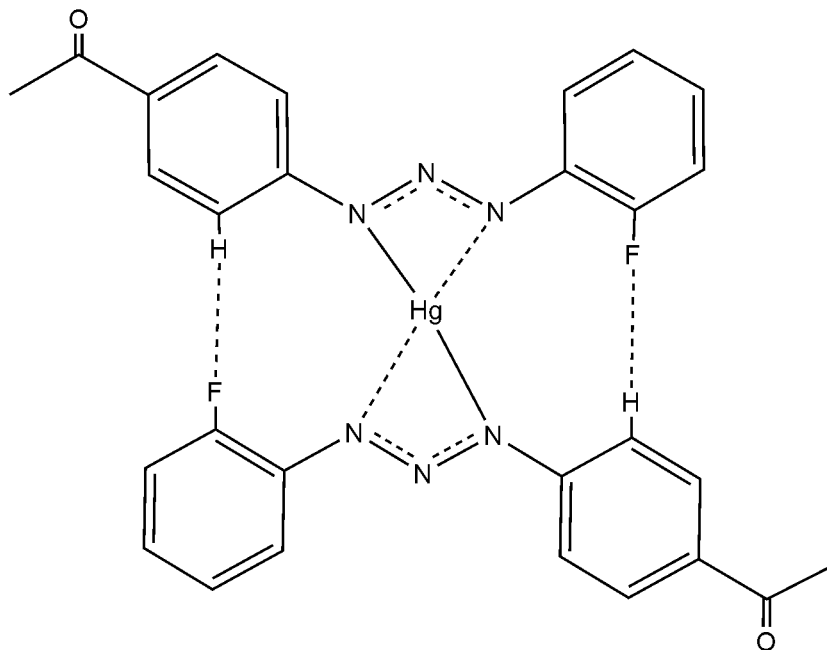


Fonte: Adaptado de (HÖRNER, BORTOLUZZI, et al. 2002).

Em 2006 (M. HÖRNER, et al. 2006) sintetizaram um complexo triazenido com Hg^{2+} representado pela Figura 6, este complexo também apresentou interações intermoleculares metal...areno- π ao longo do eixo *b*, as distâncias mais curtas são 3,524(6) Å e 3,748(6) Å e a distância do $\text{Hg}(\text{II})$ ao ponto médio entre estas ligações é 3,46 Å, a possibilidade de haver uma

interação do tipo $\text{Hg}\cdots\eta^6\text{-areno}$ foi excluída pelos autores devido a assimetria dos contatos- π $\text{Hg}\cdots\text{C}$.

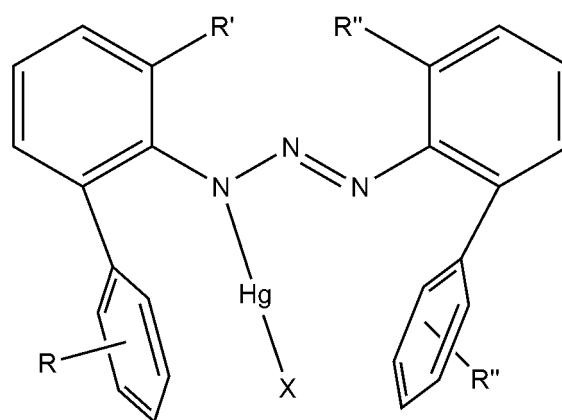
Figura 6 – Representação da estrutura do complexo $[\text{HgII}(\text{RPhNNNPhRO})_2]$ (R = acetil, R' = F).



Fonte: Adaptado de (M. HÖRNER, et al. 2006)

Hauber, Seo e Niemeyer (HAUBER., SEO e NIEMEYER 2010) sintetizaram complexos triazenidos de mercúrio diaril-substituídos com cloro, bromo e iodo com geometria de coordenação linear. Eles observaram interação $\text{Hg}\cdots\eta^3\text{-areno-}\pi$ com relação ao anel adjacente (Figura 7) nos complexos. As distâncias $\text{Hg}\cdots\text{C}$ variavam entre 2,917(5) – 3,297(15) Å e $\text{Hg}\cdots\text{Centroide}$, de 2,946 a 2,950 Å.

Figura 7 – Representação da estrutura dos complexos sintetizados por HAUBER., SEO e NIEMEYER (2010), os quais possuíam interações intramoleculares Hg⋯areno- π



Onde:
 R=R'': 2,4,6-Me₃
 R': 2,4,6-Me₃C₆H₂
 R''': H
 X: Cl, Br

Fonte: Adaptado de (HAUBER, SEO e NIEMEYER 2010).

As distâncias e ângulos relacionados a cadeia triazeno para alguns complexos triazenido de mercúrio(II) encontram-se na Tabela 1. As distâncias da ligação Hg–N variaram entre 2,060 Å a 2,153 Å.

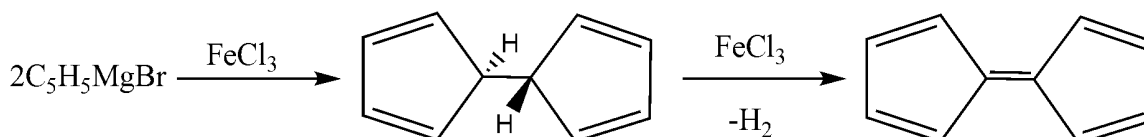
Tabela 1 - Principais comprimentos e ângulos de ligação selecionados para complexos triazenido de Hg(II).

Referência	Principais comprimentos (Å) e ângulos (°)				
	Hg–N	x-Hg–N	N11–N12	N12–N13	N11–N12–N13
(HÖRNER, BORTOLUZZI, et al. 2002)	2,101(8)	174,6(5)	1,33(1),1,24(1)*	1,29(1), 1,27(1)*	112,9(9), 114(1)*
(M. HÖRNER, G. M. OLIVEIRA, et al. 2006)	2,060(5)	180.0(2)	1,326(6)	1,277(5)	112.1(4)
(M. HÖRNER, G. M. OLIVEIRA e E. KOEHLER, et al. 2006)	2,102(5), 2,107(6)	174,53	1,29;1,26	1,32	–
(HAUBER., SEO e NIEMEYER 2010)	2,084(4) – 2,153(12)	173,2 – 175,71	1,237 – 1,289	1,321 – 1,335	–

2.1 FERROCENO

O ferroceno foi descoberto em 1951 por Kealy e Pauson (KEALY e PAUSON 1951), obtido através da reação do brometo de ciclopentadienila magnésio com cloreto férrico. Esta descoberta foi ao acaso, já que os autores teriam a intenção de preparar o $C_{10}H_8$, fulvaleno, composto com propriedades aromáticas. O objetivo deles era converter o ligante aniônico ciclopentadienila do reagente de Grignard a ciclopentadienila radical por oxidação e convertê-la a dihidrofulvaleno formado pelo acoplamento de dois radicais e posterior abstração de hidrogênio (esquema 1).

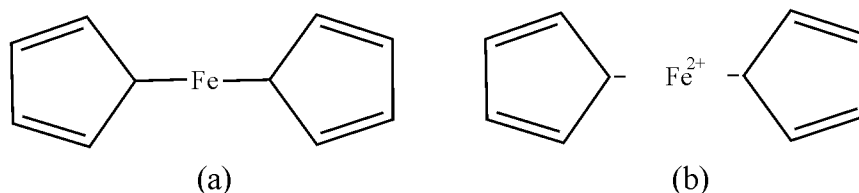
Esquema 1 – Esquema de síntese do fulvaleno $C_{10}H_8$, objetivo inicial do estudo de Kealy e Pauson (1951).



Fonte: adaptação de WEGNER 2012.

Os autores surpreenderam-se com o resultado da síntese, pois de acordo com as análises realizada, tratava-se de um novo composto $C_{10}H_{10}Fe$, solúvel em solventes apolares, bastante estável, impossibilitando-o de ser somente um intermediário da síntese e sublimável. Em seu trabalho propuseram uma estrutura para este composto (Figura 8).

Figura 8 – Estruturas inicialmente propostas por Kealy e Pauson (1951). Em (a) é exibida a estrutura do $[Fe(C_5H_5)_2]$ e em (b), o provável intermediário.

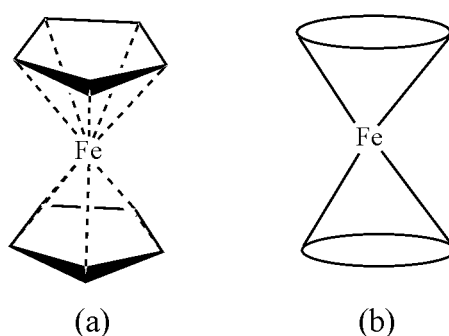


Fonte: adaptação de (KEALY e PAUSON 1951)

Logo após esta publicação, três pesquisadores focaram seus trabalhos na resolução da estrutura do $[Fe(C_5H_5)_2]$, Ernst Otto Fischer, na Alemanha e Geoffrey Wilkinson e Robert

Woodward nos Estados Unidos. Fischer propôs uma estrutura em formato de duplo cone e Wilkinson e colaboradores uma estrutura semelhante baseada no fato de que havia somente um modo de estiramento C–H (Figura 9). Em analogia com o benzeno, Woodward sugeriu o nome ferroceno, este foi rapidamente aceito pela comunidade química, os compostos $[M(C_5H_5)_2]$ foram genericamente denominados metallocenos (WEGNER 2012).

Figura 9 – Estruturas propostas por (a) Wilkinson, (b) Fischer.



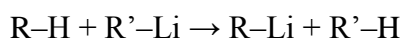
Fonte: adaptação de (WEGNER 2012).

Existem dois conformêros do ferroceno: eclipsado D_{5h} e alternado D_{5d} , o primeiro encontrado em fase gasosa e o segundo, na fase condensada, também à temperatura ambiente em solução ou à 90 K no estado sólido (MOHAMMADI, et al. 2012).

2.1.1 Reações com ferroceno

O ferroceno sofre acilação de Friedel-Crafts e pode ser facilmente oxidado pela metalação com BuLi, o que limita as reações de substituição aromáticas (BROADHEAD e PAUSON 1955). Porém, em 1955, 4 anos após a descoberta, muitas reações de síntese de derivados aromáticos já haviam sido relatadas (BROADHEAD e PAUSON 1955).

Uma reação de um hidrogênio ácido de uma molécula orgânica com um organolítio é denominada reação de metalação (RAUSCH e CIAPPENELLI 1967):



Esta reação de metalação pode ser empregada tanto na síntese de derivados do benzeno como do ferroceno; empregando-se TMEDA, ocorre a substituição simétrica. Em um estudo de 1967 é relatada a síntese de diversos derivados simetricamente dissubstituídos do ferroceno por

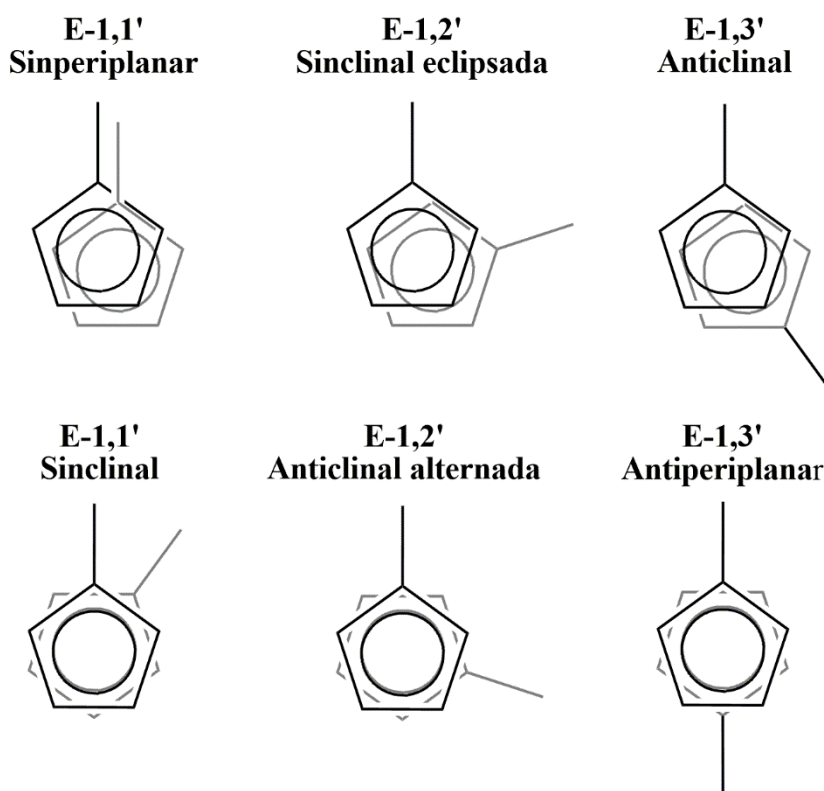
esta metodologia: ácido dicarboxílico com rendimento de 98%, bipyridil com rendimento de 30 %, difenilhidroximetil com rendimento de 81% (RAUSCH e CIAPPENELLI 1967).

Há diversos métodos de síntese para obtenção de derivados nitrogenados do ferroceno, entre eles o citado por Kurosawa e colaboradores, o qual envolve butil-lítio e *terc*-butil-lítio e adição de NO₂ gasoso (KUROSAWA, et al. 1999). O BuLi é usado para se obter o 1,1'-di-lítio-ferroceno enquanto que o ferroceno monossustituído (*mono*-lítio-ferroceno) é obtido com a utilização do *terc*-butil-lítio (REBIERE, SAMUEL e KAGAN 1990).

Também existem metodologias específicas para síntese de derivados dissustituídos assimétricos, empregando bromo e lítio, porém elas são limitadas, pois há a formação de muitos subprodutos (DONG e LAI 1996).

Os derivados dissustituídos simétricos do ferroceno podem apresentar seis diferentes conformações: E-1,1' sinperiplanar; E-1,2' sinclinal eclipsada; E-1,3' anticlinal; E-1,1' sinclinal; E-1,2' anticlinal alternada e E-1,3' antiperiplanar. Estas conformações encontram-se exibidas na Figura 10 (DUOVIC e DIACONESCU 2013).

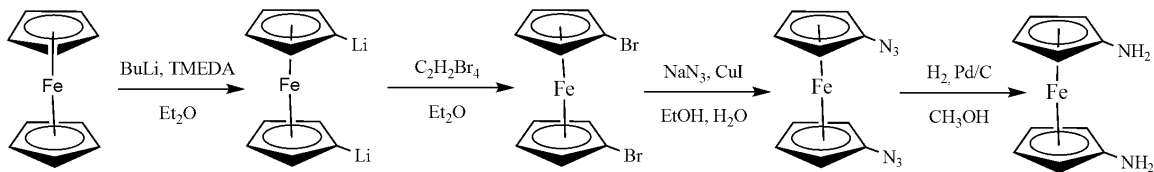
Figura 10 – Possíveis conformações do ferroceno simetricamente dissustituído.



Fonte: adaptação de (DUOVIC e DIACONESCU 2013)

A síntese de 1,1'-diazidoferroceno relatada por (SHAFIR, et al. 2000), via BuLi possui um bom rendimento, embora seja uma síntese em 3 etapas. O 1,1'-diazidoferroceno tem alto potencial explosivo acima de 56 °C, temperatura de fusão, o que limita o seu emprego como molécula precursora para sínteses. O Esquema 2 representa estas etapas e também a redução do 1,1'-diazidoferroceno a 1,1'-diaminoferroceno.

Esquema 2 – Síntese do 1,1'-diazidoferroceno e posterior redução a 1,1'-diaminoferroceno.



Fonte: adaptação de SHAFIR, et al. 2000.

2.1.2 Aplicações de compostos e complexos derivados do ferroceno

Em 2012, Goswami e colaboradores publicaram suas pesquisas com complexos de cobre de aminoácidos ligados ao ferroceno (GOSWAMI, GADADHAR, et al. 2012), (GOSWAMI, CHAKRAVARTI, et al. 2011), em ambos os estudos, os complexos com cobre mostraram-se ativos, ligando-se ao DNA (fotoclivagem positiva) e foram fotocitotóxicos frente a linhagens de células tumorais.

Devido ao potencial redox de derivados do ferroceno, seu uso em catálise é amplamente investigado (ABUNEKEROV e DIACONESCU 2015), (SHAFIR, et al. 2000) e também o uso em polimerização e síntese (TENNYSON, et al. 2009).

2.3 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Uma forma de associação entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a um segundo átomo, relativamente eletronegativo é considerada uma ligação de hidrogênio. Esta ligação é melhor considerada como sendo uma interação eletrostática proporcionada pelo menor tamanho do átomo de hidrogênio, permitindo a interação entre cargas ou dipolos. Ambos os átomos eletronegativos pertencem normalmente, mas não necessariamente, ao primeiro período da tabela periódica, por exemplo: N, O ou F. As ligações de hidrogênio podem ser intramoleculares ou intermoleculares. A energia envolvida na ligação

é geralmente menor que 20 a 25 kJ mol⁻¹, com exceção daquelas que envolvem átomos de flúor, podendo chegar a 40 kcal mol⁻¹ (ARUNAN, et al. 2011) (IUPAC 1994) (STEINER 2002).

De acordo com a recomendação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou de um fragmento molecular X–H, no qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos na mesma ou em uma molécula diferente, na qual se evidencie a formação desta ligação (ARUNAN, et al. 2011).

Uma ligação de hidrogênio típica pode ser representada por X–H···Y–Z, na qual os três pontos indicam a ligação, X–H representa o átomo doador na ligação de hidrogênio. O receptor pode ser um átomo ou ânion representado por Y, um fragmento ou ainda, uma molécula Y–Z, na qual Y está ligado a Z. X e Y podem ser os mesmos e ainda, as distâncias X–H e Y–H podem ser idênticas, caracterizando ligações de hidrogênio simétricas. O receptor é uma região rica em elétrons, que vai além de um par isolado em Y ou uma ligação π entre Y–Z (IUPAC 1994).

A confirmação da existência da ligação de hidrogênio pode ser experimental ou teórica, ou ainda por ambas. Existem alguns critérios que devem ser satisfeitos para confirmar a presença da ligação, quanto maior o número de critérios satisfeitos, mais confiável é a evidência da ligação de hidrogênio. Estes critérios e algumas características encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Critérios que devem ser satisfeitos a fim de evidenciar a presença de ligação de hidrogênio do tipo X–H···Y–Z e características deste tipo de ligação.

Critérios	Forças envolvidas na ligação	Origem eletrostática
		Oriundas de transferência de carga entre o doador e o receptor – ligação covalente entre H e Y
		Originadas por dispersão
	Influência da eletronegatividade de X	X e H estão ligados covalentemente e é uma ligação polarizada, o comprimento da ligação X···Y aumenta com o aumento da eletronegatividade de X
	Ângulo X–H···Y	Usualmente linear, quanto mais próximo a 180°, mais forte é a ligação de hidrogênio e mais curta a distância H···Y
Infravermelho	Comprimento X–H aumenta causando um deslocamento da frequência de estiramento desta ligação para o vermelho. Quanto maior a distância X–H, mais forte a	

		ligação H...Y e há o surgimento de novos modos vibracionais associados a esta ligação.
	RMN	Imprime sinais característicos no RMN como uma pronunciada desblindagem do ^1H em X–H devido aos acoplamentos <i>spin-spin</i> entre X e Y e ao Efeito Nuclear <i>Overhauser</i> *
	Energia	Para a ligação de hidrogênio ser detectada experimentalmente, a energia de Gibbs para a formação da ligação de hidrogênio deveria ser maior que a energia térmica do sistema
Características		O pK_a de X–H e o pK_b de Y–Z em um determinado solvente está fortemente relacionado a energia da ligação de hidrogênio formada entre eles
		Ligações de hidrogênio estão envolvidas em reações de transferência de prótons (X–H...Y \rightarrow Y...H–X) e podem ser consideradas precursoras parcialmente ativadas para estas reações
		Redes de ligações de hidrogênio podem mostrar o fenômeno de cooperatividade levando a desvios do emparelhamento nas propriedades das ligações de hidrogênio
		Ligações de hidrogênio mostram preferências direcionais influenciando o empacotamento em estruturas cristalinas
		Estimativa de transferência de carga na ligação de hidrogênio mostra que a energia da interação está bem correlacionada a extensão da transferência de carga entre o doador e o receptor
		Análise da topologia da densidade eletrônica em sistemas de ligação de hidrogênio usualmente mostram um caminho conectando H e Y e um (3, –1) ponto crítico de ligação entre H e Y**.

Fonte: (ARUNAN, et al. 2011)

Notas:

* O Efeito Nuclear Overhauser (NOE – da língua inglesa, *Nuclear Overhauser Effect*) ocorre através da mudança na integração da intensidade de um spin nuclear com resultado da saturação concorrente de outra ressonância no RMN (NOGGLE e SCHIRMER 2012).

** Pontos críticos na topologia da densidade eletrônica referem-se aos pontos onde a densidade eletrônica é um extremo. Um (3, –1) ponto crítico implica em uma densidade eletrônica máxima [representada por (–1)] em duas das três direções [representadas por (3)], se fosse (3, –3), seria uma densidade eletrônica máxima nas três direções (ARUNAN, et al. 2011).

Ligações de hidrogênio ainda podem distinguir-se em intramoleculares e intermoleculares, e em clássicas e não clássicas. São consideradas clássicas as ligações de hidrogênio quando o doador e o receptor são elementos eletronegativos (N, O e halogênios) e

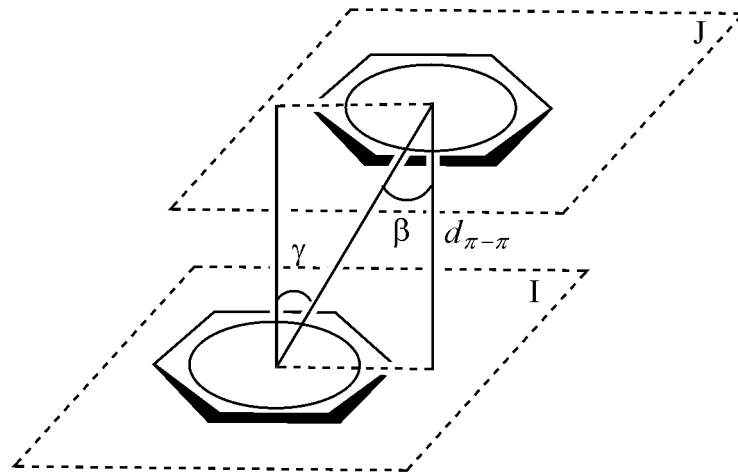
não clássicas quando o doador é um carbono e o receptor é um elemento eletronegativo. Dentre as ligações de hidrogênio não clássicas, as ligações de hidrogênio aromáticas do tipo C–H...Ph são muito comuns para a formação de arranjos supramoleculares (MELARDI et al., 2008). Os critérios da ligação de hidrogênio aromática são: a distância C...M deve ser menor que 4,3 Å e o ângulo C–H...M deve ser maior que 120° (STEINER, 2002).

As interações de hidrogênio envolvendo metais são classificadas em agósticas e anagósticas: D–H...Metal. Interações 3C, 2e⁻ D–H...Metal e interações eletrostáticas D–H...Metal têm sua importância na ativação do hidrogênio ligado ao carbono, e conseqüentemente, importância em mecanismos de reações químicas (BROOKHART, GREEN, & PARKIN, 2007). Entretanto, uma diferenciação deve ser feita para melhor entendimento das reatividades.

A interação é considerada agóstica, quando o metal recebe densidade eletrônica do D–H anagóstica ou ligação de hidrogênio, quando o metal doa densidade eletrônica para o átomo de hidrogênio (CASAS, et al. 2005). O termo interação agóstica foi criado para definir interações 3C, 2e⁻ entre grupos C_{alquil}–H e metais de transição em compostos organometálicos (BROOKHART et al., 2007). Todas as outras interações que não são consideradas agósticas são anagósticas, desde que possuam uma distância H...M de ~2,3 a 2,9 Å com ângulo C–H...M de ~110 a 170°.

Interações do tipo areno-areno ou ainda empilhamento π - π são fracas e ocorrem entre dois anéis fenila, contribuindo para arranjos supramoleculares. A Figura 11 ilustra um modelo de empilhamento π - π e os principais parâmetros deste empilhamento. Na Figura 11 são considerados dois planos, denominados plano **I** e plano **J**, α é o ângulo diedro entre os planos, β e λ são os ângulos de deslizamento entre as centroides das fenilas e a normal da centroide para cada plano (MUKHOPADHYAY, et al. 2004).

Figura 11 – Modelo de empilhamento π - π e seus parâmetros principais.



Fonte: adaptado de (MUKHOPADHYAY, et al. 2004)

2.4 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica vem ganhando popularidade para caracterização de novos compostos. A quantidade termodinâmica básica para o processo em um eletrodo é o potencial de redução padrão ou potencial formal de redução (E_o ou E_f). Em solução aquosa a medida dos potenciais de redução é facilitada pelo uso de eletrodos de referência confiáveis e com aceitação universal, como o eletrodo de hidrogênio ou o eletrodo de calomelano (SCE). Na maioria dos casos, as medidas eletroquímicas em água são impossibilitadas devido a insolubilidade ou instabilidade dos compostos. Como não há um eletrodo de referência universal para solventes não-aquosos e uma grande variedade de sistemas de eletrodos de referência são empregados, a literatura cita numerosos potenciais de redução, os quais não podem ser usados para outro eletrodo, o que dificulta a reprodução. Por isso, pode ser empregado um padrão interno de referência juntamente com a substância a ser analisada. A escolha do padrão interno depende da reversibilidade eletroquímica (GAGNÉ, KOVAL, & LISENSKY, 1980).

O uso do ferroceno como padrão interno foi introduzido por Gagné, Koval, & Lisensky (1980) em um estudo de complexos de cobre com ligantes macrocíclicos. Esta prática consiste em, após a atribuição da eletroquímica do composto de interesse, adicionar ferroceno ao aparato de trabalho. A vantagem do uso de um padrão interno com características eletroquímicas bem definidas é minimizar a influência causada pela escolha do conjunto de eletrodos que satisfaçam a eletroquímica da substância em estudo (GAGNÉ et al., 1980).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os triazeno-ferrocenos ou triazenos ferroceno, aqui denominados **Composto 1** e **Composto 6** e seus complexos metálicos **Compostos 2, 3, 4, 5 e 7** foram sintetizados e caracterizados na Rheinische Friedrich-Wilhelms - Universität Bonn na Alemanha e na Universidade Federal de Santa Maria, de acordo com o trabalho colaborativo entre estas duas Universidades.

3.1.1 Rheinische Friedrich-Wilhelms - Universität Bonn – Alemanha

Os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção do éter dietílico, cujo tratamento ao qual foi submetido encontra-se descrito na síntese do 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno (**Composto 1**) (pág. 9).

Equipamentos utilizados na caracterização das amostras:

3.1.1.1 *Análise elementar (AE)*

As análises elementares foram determinadas utilizando o equipamento Elementar Vario Microanalyzer.

3.1.1.2 *Ponto de fusão*

Pontos de fusão foram determinados empregando-se o equipamento Büchi SMP-20.

3.1.1.3 *Difração de raios X em monocristal*

As medidas dos monocristais foram realizadas em um Difratorômetro Bruker-Nonius-kappa-CCD com radiação monocromatizada de Mo- K_{α} .

3.1.1.4 Espectrometria de massas EI (ionização por impacto de elétrons)

A espectrometria de massas para o **Composto 1** foi determinada em um espectrômetro Thermo Finnigan MAT 95 XL (determinação do espectro de massa: 0.2 Da), energia de colisão de 70 eV, temperatura entre 250 e 280 °C.

3.1.1.5 Espectrometria de massas por tempo de voo, ionização por electrospray (ESI-TOF)

A espectrometria de massas para o **Complexo [HgL₂]**, **Compostos 2, 3, 4, 5, 6 e 7** foram determinadas em um equipamento Bruker Daltonik microTOF-Q com HPLC acoplado (metanol, calibração com formiato de sódio).

3.1.1.6 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através de um equipamento Bruker IFS100, em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com janela espectral entre 4000 e 400 cm⁻¹.

3.1.1.7 Ressonância magnética nuclear (RMN) ¹H e ¹³C para os **Compostos 1 e 6**

Os espectros de RMN foram obtidos através de um Equipamento Bruker DPX-300 e 500 MHz.

3.1.1.8 Voltametria cíclica do 1,1'-bis(feniltiazeno)ferroceno (**Composto 1** - 0,05 mol L⁻¹)

A voltametria cíclica foi realizada em CH₂Cl₂, contendo 0,1 mol L⁻¹ de [NBu₄][PF₆] como eletrólito de suporte, faixa de potencial entre -0,8 e 1,2 V, nas velocidades de varredura de 50, 100, 200 e 400 mV s⁻¹, ferroceno foi utilizado como padrão interno (GAGNÉ, KOVAL e LISENSKY 1980) a temperatura ambiente (25 °C).

3.1.2 Universidade Federal de Santa Maria

3.1.2.1 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis

A espectroscopia eletrônica foi realizada em um espectrofotômetro de ultravioleta e visível (UV-Vis) UV 2600 Shimadzu em solução de tetrahidrofurano (THF) para o **Composto 1** e dimetilformamida (DMF) para o **Composto 2**, em cubetas de quartzo com 1 cm de espessura e para o **Complexo [HgL₂]** em um espectrofotômetro de ultravioleta e visível (UV-Vis) UV-1650-PC Shimadzu em cubetas de quartzo com 1 cm de espessura.

3.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)

As bandas de absorção na região do infravermelho foram coletadas em um equipamento Bruker Tensor-27, em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com janela espectral entre 4000 e 400 cm⁻¹.

3.1.2.3 Difratogramas de raios X em pó

Difratômetro da marca Bruker, modelo X8-Advance e detector Lynx-eye, com tubo de cobre e radiação K α = 1,540598 Å (uso de filtro de Ni 0,5 mm) no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física. Os dados foram coletados na faixa de 4–60° para 2 θ com passo igual a 0,01° e velocidade de 1 s por passo, empregando-se 40 kV e 40 mA.

3.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio JEOL, modelo 55M 6360, usando metalizador Denton, modelo Desk II, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, UFSM, Santa Maria, Brasil.

3.1.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Equipamento TGA T5000 (TA instruments Inc., USA) localizado no NAPO – Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas – UFSM. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹.

¹ em atmosfera inerte de N₂ (50 mL min⁻¹). Para calibração do aparelho utiliza-se CaC₂O₄H₂O (99,9 %). A massa de amostra pesada para cada análise foi de aproximadamente 10 mg. O tratamento dos dados foi feito utilizando-se o software *TA Universal Analysis 2000*, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA).

3.1.2.6 Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C do **Complexo bis-[1,3-bis(2-bifenil)triazenido-κN¹]mercúrio(II)**

Os espectros de RMN foram obtidos a partir dos cristais solubilizados em CDCl₃ através de um Equipamento Bruker DPX 400.

As análises de todos compostos foram realizadas em amostras purificadas através de recristalização, cromatografia líquida ou extração líquido-líquido e secas sob vácuo.

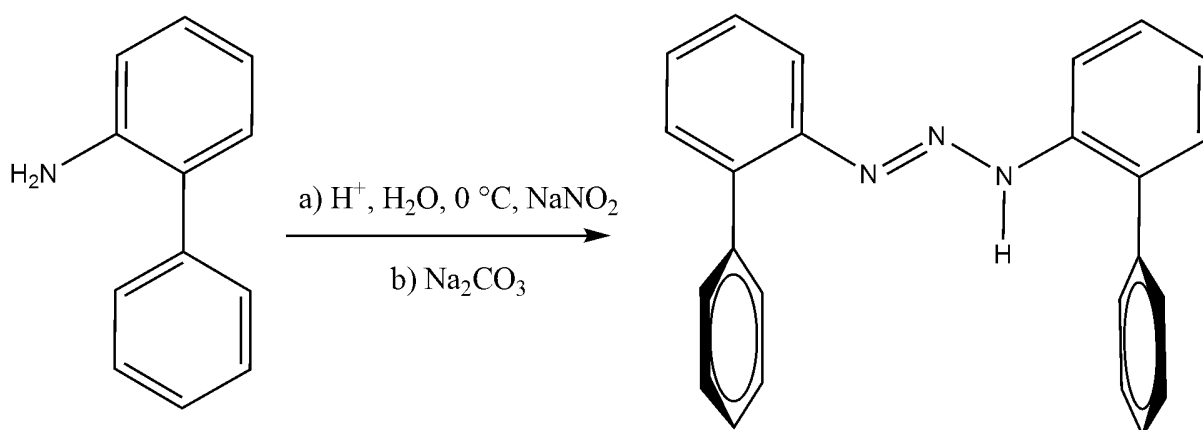
Os compostos obtidos foram caracterizados por diferentes métodos, principalmente por difração de raios X em monocristal. A solução das estruturas cristalinas através deste método foi realizada com uso do programa **SHELXS 2013** (FARRUGIA 1999), o refinamento dos dados através do programa **SHELXL-2013** (SHELDRICK 2008), as tabelas com parâmetros cristalográficos e demais detalhes referentes à coleta de dados foram obtidos através do programa **WinGX v. 2013.3** (FARRUGIA 1999). As representações gráficas das estruturas e, em alguns casos, detalhes estruturais foram obtidos com o programa **DIAMOND 3.1a** (BRANDENBURG 2002) e **Crystal Explorer 3.1** (WOLFF 2013) para Windows. Os dados cristalográficos obtidos foram comparados com a literatura (HAHN, International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry 1987), (HAHN, International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry 2002).

3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

3.2.1 Complexo *bis*-[1,3-*bis*(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II)

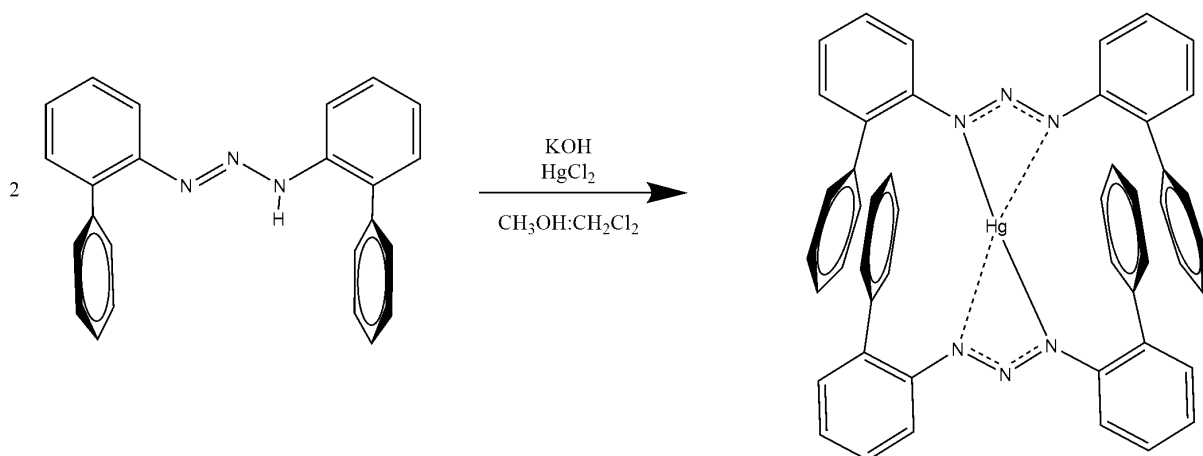
A síntese do triazeno empregado para a síntese do complexo com mercúrio encontra-se descrita em (PARAGINSKI 2013) e é aqui representada pelo Esquema 3.

Esquema 3 – Esquema de síntese do 1,3-*bis*(2-bifenil)triazeno



Fonte: Adaptado de (PARAGINSKI 2013).

Esquema 4 – Esquema de síntese do complexo do complexo *bis*-[1,3-*bis*(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II).



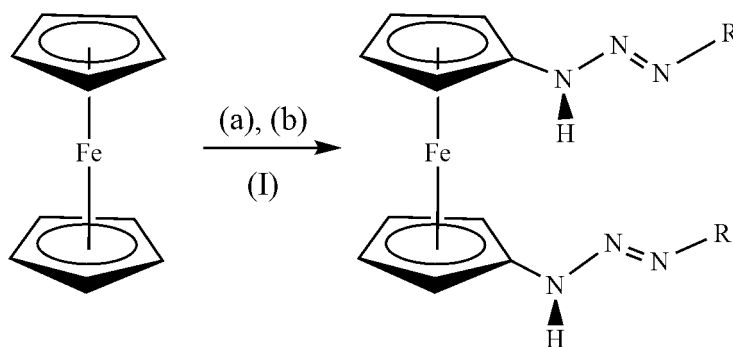
Fonte: autoria própria.

O complexo foi sintetizado pela reação de HgCl_2 (0,10 mmol) com o ligante livre (Esquema 4) (0,20 mmol) desprotonado com KOH em uma mistura de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1). Mantido sob agitação a $20\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, a mistura de cor amarelo alaranjado foi filtrada a fim

de remover sólidos que não reagiram ou impurezas formadas. Após dois dias, cristais amarelos com ponto de fusão de 222–224 °C foram obtidos da solução límpida, com rendimento de 82 % (0,082 mmol) baseado no HgCl_2 . **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$), pastilha de KBr, bandas selecionadas – 1597 [f, $\delta(\text{C}=\text{C})$], 1473 [F, $\delta(\text{C}=\text{C})$], 1430 [m, $\delta(\text{C}=\text{C})$], 1397 [MF, $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$], 1313 [F], 1255 [F, $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{N})$], 1176 [F], 1107 [m], 738 [m, $\delta(\text{C}-\text{H})$], 702 [F, $\delta(\text{C}-\text{H})$], 666 [m, $\delta(\text{C}-\text{H})$]. **^1H RMN** (400 MHz, CDCl_3/TMS) δ/ppm : 7,77 (d, $J=8,02$ Hz 4H, ArH), 7,37–7,33 (m, 4H, ArH), 7,10 (d, $J=4,40$ Hz, 8H, ArH), 6,88–6,79 (m, 20H, ArH). **^{13}C RMN** (100 MHz, CDCl_3/TMS) δ/ppm : 145,1 (Ar), 138,7 (Ar), 132,7 (Ar), 130,9 (Ar), 129,5 (Ar), 128,5 (Ar), 128,3 (Ar), 127,2 (Ar), 123,8 (Ar), 118,9 (Ar). **UV-Vis** (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 236, 319, 395 ($\epsilon_{395}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ $3,46 \times 10^4$). **EM (ESI(+)) TOF**: 921,2609 (massa exata $\text{M}^+ + \text{Na}^+$: 921,26). **AE** ($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Hg}$, 897,43 g/mol) % – C 63,89 (calc.: 64,24); H 4,29 (calc.: 4,04); N 9,32 (calc.: 9,36).

3.2.2 Compostos triazeno-ferroceno

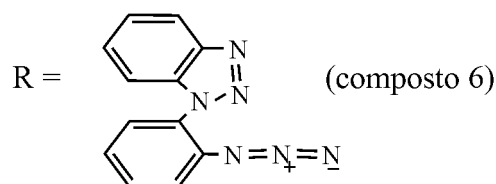
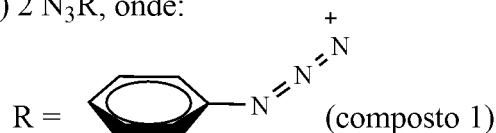
Esquema 5 – Esquema genérico da síntese inédita dos dois compostos triazeno-ferroceno.



Legenda

(a) 2 BuLi, 2 TMEDA

(b) 2 N_3R , onde:



(I) Et_2O anidro em atmosfera de argônio

3.2.2.1 Síntese do Composto 1 – 1,1'-bis[1-fenil-3(H)triazeno]ferroceno

O éter dietílico (Et₂O) empregado na síntese foi submetido a destilação na presença de sódio metálico e benzofenona para eliminação da água. A reação de síntese ocorreu sob atmosfera de argônio e resultou de uma modificação da combinação dos métodos descritos por Rausch e Ciappenelli (1967) (RAUSCH e CIAPPENELLI 1967) e Dong e Lai (1996) (DONG e LAI 1996).

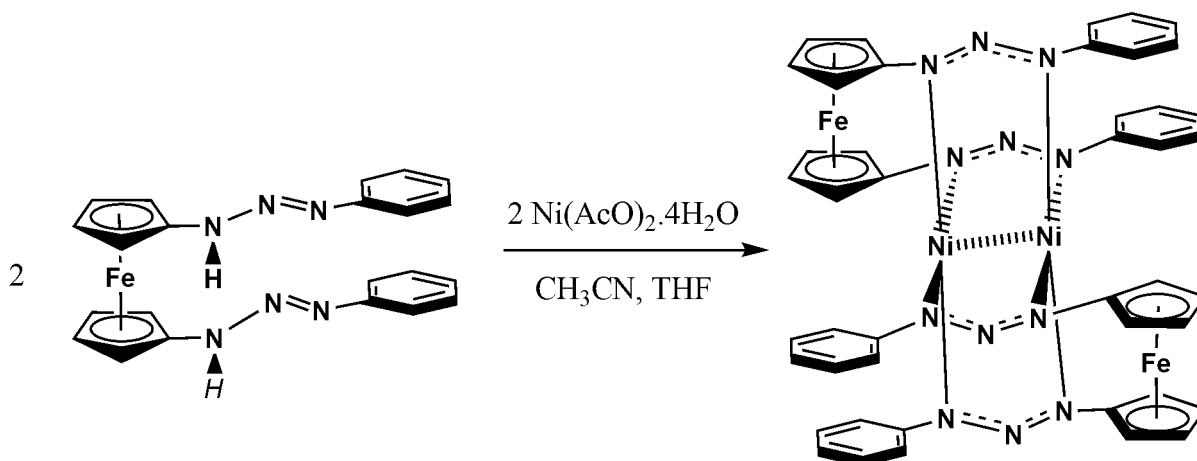
Para 21 mmol de cristais secos de ferroceno purificados através de sublimação solubilizados em 40 mL de Et₂O anidro, adicionou-se 42 mmol da solução de butil-lítio (BuLi) 1,6 M com excesso de 10 % (29,5 mL), tetrametiletilenodiamina (TMEDA) na mesma concentração e com o mesmo excesso utilizado para o BuLi (5,5 mL) e mais 40 mL de Et₂O anidro. O meio reacional foi mantido a uma temperatura inferior a 30 °C por 18 horas sob atmosfera de argônio.

A seguir, adicionou-se 400 mL de água destilada, obtendo-se um precipitado vermelho, o qual foi filtrado e lavado três vezes com 50 mL de água destilada e três vezes com 50 mL de CH₃OH. Este precipitado, após secagem sob vácuo, apresentou um rendimento de 76 % a partir do ferroceno, ponto de fusão de 151 °C. A pureza foi confirmada por cromatografia em camada delgada. A seguir, submeteu-se a amostra a análises como RMN de ¹H e ¹³C, análise elementar de C, H, N, espectrometria de massas por impacto de elétrons, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica na região UV-Vis e voltametria cíclica.

Monocristal prismático com dimensão adequada e coloração vermelha, obtido pela lenta evaporação de uma mistura de acetato de etila e tolueno foi coletado e submetido a análise por difração de raios X em monocristal. **IV** ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) – bandas selecionadas (pastilha de KBr): 3155 [m, $\nu(\text{N-H})$], 1680 [f, $\delta(\text{N-H})$], 1650 [f, $\delta(\text{N-H})$], 1450 [F, $\nu(\text{N=N})$], 1250 [F, $\nu(\text{C-N})$], 1240 [F, $\nu(\text{C-N})$]. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-d₆): 11,84 (s, 2H, N-H); 7,56–6,18 (m, 10H, Ar-H); 4,91–3,94 (m, 8H, Cp-H). **RMN ¹³C** (75 MHz, DMSO-d₆): 141,89 (ArPh); 129,21 (ArPh); 121,44 (ArPh); 113,95 (ArPh); 106,24 (ArCp); 68,12 (ArCp); 62,77 (ArCp). **AE** C₂₂H₂₀FeN₆ 424,28: C: 62,9 (calc. 62,2); H: 5,4 (calc. 4,8); N: 18,6 (calc. 19,8). **EM (IE)** 93 *m/z* (pico base) e um pico em 424,1 *m/z* (íon molecular). **UV-Vis** – THF: bandas em 300 nm, 356 nm e 494 nm com absorvância máxima em 356 nm (λ_{\max}), ϵ_{356} 2,33x10⁴ M⁻¹cm⁻¹.

3.2.2.2 Síntese do Composto 2 – Complexo do Composto 1 com Ni(II) – bis[1,1'-bis- μ -N₃(3-feniltriazenido)ferroceno)- κ N¹, κ N¹, κ N^{3'}, κ N^{3'}-níquel](Ni–Ni)

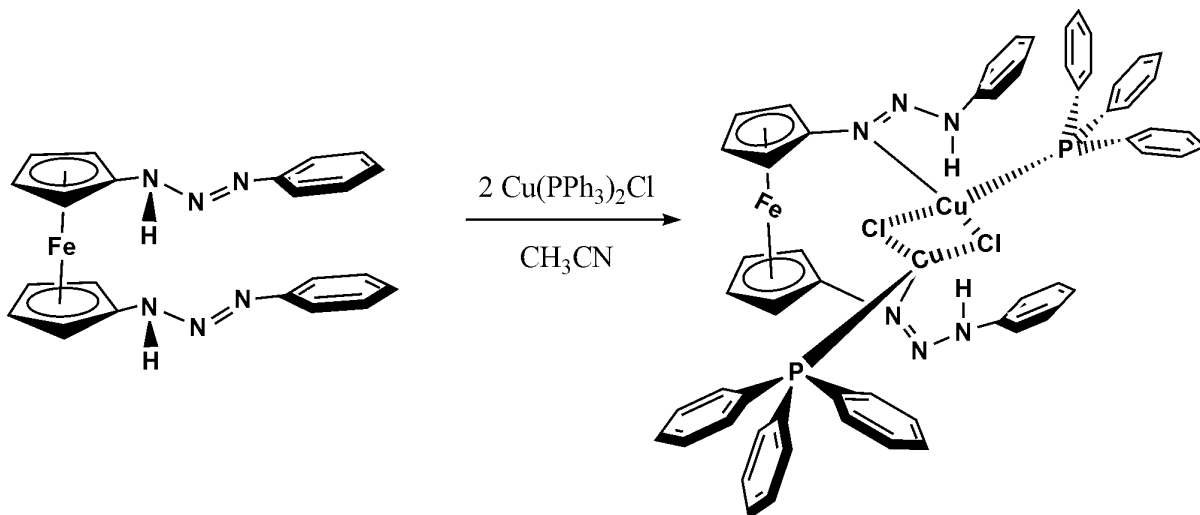
Esquema 6 – Síntese do **Composto 2**



A 0,2357 mmol do **Composto 1** solubilizados em 100 mL de CH₃CN, adicionou-se 0,2357 mmol de Ni(OAc)₂·4H₂O sólido e mais 15 mL de THF, manteve-se a reação sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 98 °C por 72 h. Filtrou-se a mistura, resultando em um precipitado de cor castanha e uma solução amarela. O precipitado foi lavado com CH₃CN e metanol e seco sob vácuo. O rendimento do precipitado foi de 44,72 % a partir do 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno. Solubilizou-se este precipitado em THF aquecido a cerca de 50 °C e adicionou-se 1 mL de etanol. Após 3 semanas, cristais prismáticos, com ponto de fusão superior a 300 °C, coloração castanha e dimensões adequadas para medida por difração de raios X foram coletados para análise. **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) em pastilha de KBr – bandas selecionadas: 1485 cm^{-1} (F, ν N=N_r); 1451 cm^{-1} (m, ν N=N) C–C); 1405 cm^{-1} (F, ν C–C); 1271 cm^{-1} (mF, ν C–N), 1228 (mF ν C–N). **AE**: C:55,19 (calc.: 55,36); H: 4,56 (calc. 4,04); N: 17,03 (calc.: 16,84). **EM (ESI(+)-TOF)**: pico base 983,1 m/z . **UV-Vis** – DMF: bandas em 285 nm, 369 nm e 455 nm com absorvância máxima em 285 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), ϵ_{285} 40785 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.2.2.3 Síntese do Composto 3 – Complexo do Composto 1 neutro com $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$

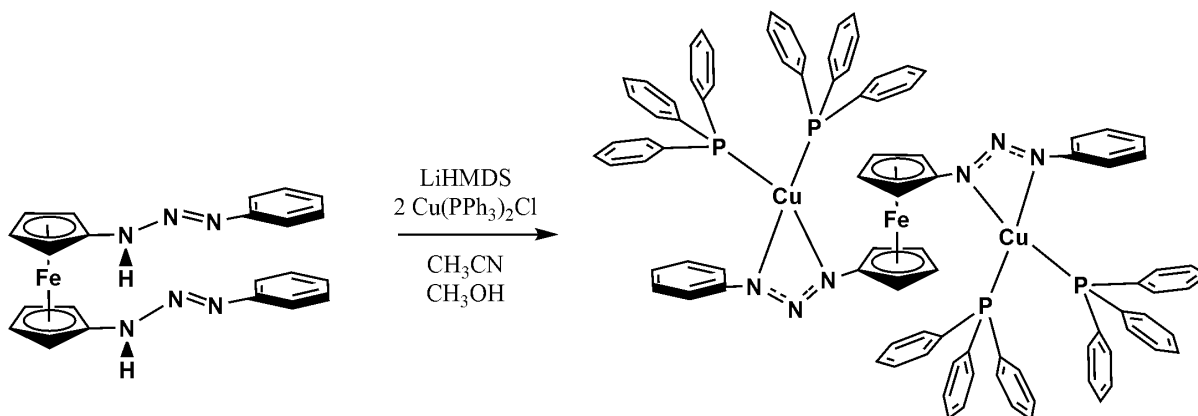
Esquema 7 – Síntese do **Composto 3**.



Para 0,2357 mmol do **Composto 1** solubilizados em uma mistura de 60 mL de CH_3CN e 30 mL de CH_3OH , adicionou-se 0,4714 mmol de cristais de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, sintetizados conforme Kräuter, Neumüller (KRÄUTER e NEUMÜLLER 1996), manteve-se a reação sob agitação e refluxo a uma temperatura de aproximadamente 98°C por 1 h. Filtrou-se a mistura, resultando em um precipitado vermelho escuro e uma solução alaranjada. Solubilizou-se o precipitado, o qual foi previamente seco sob vácuo, em THF e a esta solução adicionou-se 5 mL de CH_3CN . Armazenou-se a solução resultante ao abrigo da luz e após 3 semanas de evaporação lenta dos solventes, cristais prismáticos de coloração vermelha com tamanho adequado foram coletados para análise por difração de raios X. O rendimento em cristais desta reação foi de 16,96 % calculado a partir do triazeno-ferroceno e o ponto de fusão de $187\text{--}188^\circ\text{C}$. **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) em pastilha de KBr – bandas selecionadas: 3138 (f, ν N–H), 3103 (f, ν N–H), 1460 (m, ν N=N), 1434 (F, ν N=N), 1270 (F, ν C–N), 1241 (m, ν C–N). **AE**: C: 60,53 (calc.: 60,67); H: 4,47 (calc.: 4,50); N: 8,18 (calc.: 8,25). **EM (ESI(+)-TOF)**: energia de colisão de 8 eV, massa exata 1111,1181 m/z com fórmula molecular $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{ClCu}_2\text{FeN}_6\text{P}_2$.

3.2.2.4 Síntese do Composto 4 – Complexo do Composto 1 com $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$

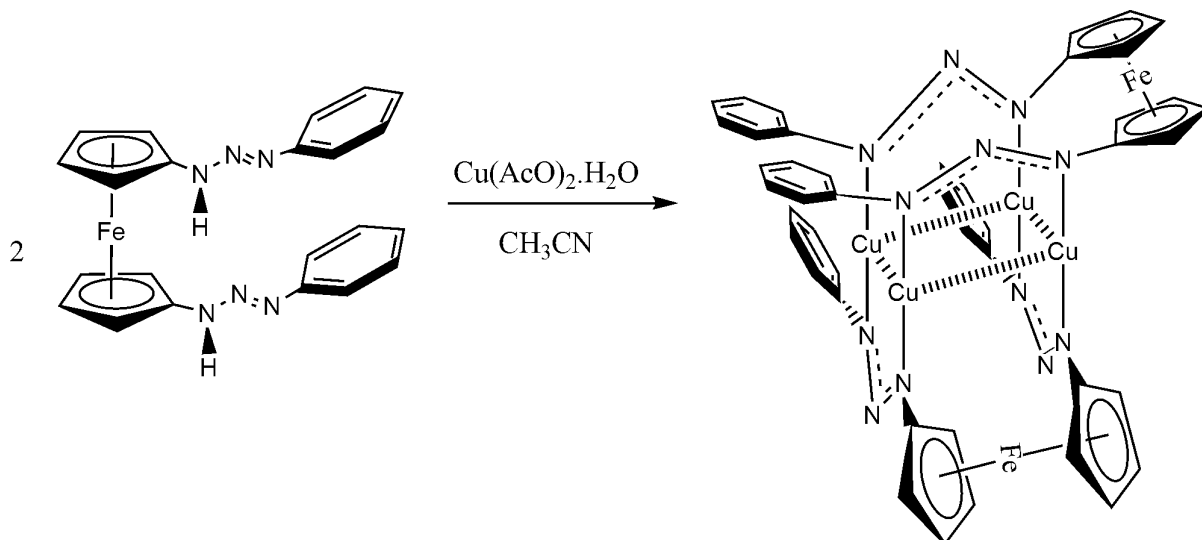
Esquema 8 – Síntese do **Composto 4**.



Para 0,141 mmol do **Composto 1** solubilizados em 12 mL de CH_3CN e 2 mL de CH_3OH , adicionou-se 0,046 g da base LiHMDS (correspondente a 0,282 mmol), sob agitação. Após 5 minutos, adicionou-se 0,282 mmol de cristais de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ sintetizados conforme (KRÄUTER e NEUMÜLLER 1996). Manteve-se a reação sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 90 °C por 30 minutos. Filtrou-se a mistura, resultando em um precipitado vermelho escuro e uma solução avermelhada. O precipitado foi seco sob vácuo e solubilizado em THF aquecido a cerca de 50 °C. Com a solução ainda quente, adicionou-se 5 gotas de etanol e cristalizou-se a uma temperatura em torno de 2 a 4 °C. O rendimento do pó foi de 64,83 %, em cristais foi menor que 1 %, mas suficiente para análise por difração de raios X. Os cristais coletados para análise por difração de raios X apresentavam hábito prismático, coloração vermelha escura e ponto de fusão de 144 °C. As demais análises foram feitas com o pó. **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) em pastilha de KBr – bandas selecionadas: 1479 [m, $\nu(\text{N}=\text{N})$]; 1460 [m, $\nu(\text{N}=\text{N})$]; 1434 [mF, $\nu(\text{N}=\text{N})$]; 1366 [f, $\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1306 [m, $\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1265 [F, $\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1242 [F, $\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1190 [m, $\nu(\text{N}-\text{N})$]; 1094 [f, $\nu(\text{N}-\text{N})$]. **AE** $\text{C}_{94}\text{H}_{78}\text{Cu}_2\text{FeN}_6\text{P}_4$: C: 69,7 (calc.: 70,6); H: 5,1 (calc.: 4,9); N: 4,6 (calc.: 5,3). **EM (ESI(+)-TOF)**: 563,2 m/z (pico base), 977,3 m/z (primeiro pico).

3.2.2.5 Síntese do Composto 5 – Complexo do Composto 1 com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Esquema 9 – Síntese do **Composto 5**.



Para 0,212 mmol do **Composto 1** solubilizados em 50 mL de CH_3CN adicionou-se 0,142 mmol de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sólido, a reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Filtrou-se a mistura, resultando em um precipitado preto e uma solução alaranjada. O precipitado foi seco sob vácuo e parte deste solubilizada em CHCl_3 sob aquecimento a temperatura de aproximadamente 70°C , resultando em uma solução roxa. A esta solução adicionou-se 5 gotas de etanol e mantendo-a a uma temperatura de -18°C , após 30 dias, cristais de coloração roxa escura com ponto de fusão superior a 300°C foram coletados e medidos por difração de raios X. Rendimento (sólido microcristalino, calculado a partir do 1,1'-bis[1-phenyl-3(H)triazenil]ferroceno): 13 %. A adição de um excesso de acetato de cobre não alterou o rendimento. **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) em pastilha de KBr – bandas selecionadas: 1455 [m, $\nu(\text{N}=\text{N})$]; 1285 [m, $\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1229 [m, $\nu(\text{C}-\text{N})$]. **AE**: C: 47,5 (calc.: 48,1); H: 3,5 (calc.: 3,3); N: 15,2 (calc.: 15,3). **EM (ESI(+)-TOF)**: 1035,0 m/z (pico base), 1198,5 m/z (primeiro pico), 1034,9770 m/z (massa exata), fórmula molecular $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{N}_{12}$.

Na Tabela 3 encontra-se um resumo das reações de complexação do **Composto 1**.

Tabela 3 – Resumo das reações de complexação do **Composto 1** – 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno.

Complexo adicionado	Solventes	Base	Condições	Tempo
Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	CH ₃ CN, THF	Não adicionada	Δ	72 h
CuPPh ₃ Cl	CH ₃ CN, CH ₃ OH	Não adicionada	Δ	1 h
CuPPh ₃ Cl	CH ₃ CN, CH ₃ OH	LiHMDS	Δ	30 min
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O	CH ₃ CN	Não adicionada	~25 °C	2 h

Fonte: autoria própria.

3.2.2.6 Síntese do Composto 6 – 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno

O **Composto 6** foi obtido partindo-se da azida 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol e os passos para obtenção desta azida estão descritos a seguir.

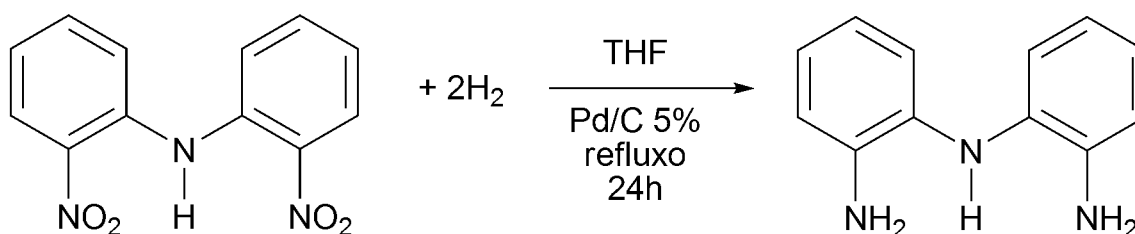
3.2.2.6.1 Síntese da azida 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol

A síntese da azida precursora do **Composto 6** foi adaptada da síntese da *tris*-amina (ÇELENLIGIL-ÇETIN, et al. 2008), partiu-se inicialmente de 42 mmol de carbonato de potássio seco, 35 mmol de 1-flúor-2-nitrobenzeno e 35 mmol de 2-nitroanilina em 100 mL de DMSO, sob aquecimento a 120 °C por 36 horas. Adicionou-se 50 mL de água destilada e extraiu-se com 150 mL de CH₂Cl₂ por 3 vezes. Para lavar a solução orgânica realizou-se uma nova extração com 10 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio por 4 vezes. Após evaporação obteve-se um sólido de cor laranja, 1,2-*bis*(2-nitrofenil)amina.

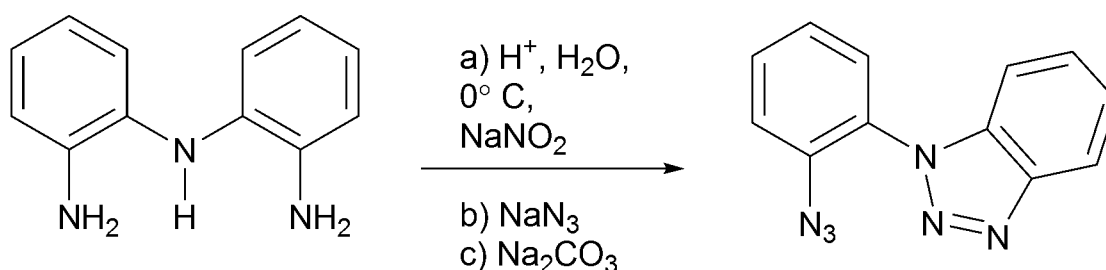
A 1,2-*bis*(2-nitrofenil) amina (17 mmol) foi submetida a hidrogenação por 24 horas para formar a 1,2-*bis*(2-anilina)amina utilizando paládio sob carvão ativo como catalisador em THF conforme. Esta amina é muito instável em presença de oxigênio atmosférico, por isso, filtrou-se rapidamente para remover o carvão ativo em atmosfera de argônio para evitar o contato com o ar, reduziu-se o volume sob vácuo. Prosseguiu-se imediatamente com a síntese da azida, solubilizando a amina em 50 mL de ácido acético glacial, 4 mL de ácido clorídrico e 60 mL de água a 0 °C. Após adicionou-se 40 mmol de NaNO₂, seguido da adição de 40 mmol de NaN₃. Utilizou-se solução aquosa saturada de Na₂CO₃ para neutralizar o pH, após realizou-se uma extração com diclorometano (Etapa 2 do Esquema 10). A purificação foi feita por coluna cromatográfica utilizando-se como fase móvel uma mistura de hexano e acetato de etila em um gradiente de concentração de 5 a 10 %. As duas etapas desta síntese encontram-se no Esquema 10.

Esquema 10 – Esquema de síntese em duas etapas da azida precursora do **Composto 6**.

Etapa 1



Etapa 2



IV – bandas selecionadas: 3060,90 (f, v C–H); 2420,37 (F, v C–C); 2133,62 (F, ν_{as} N=N=N); 2098,45 (F, ν_{as} N=N=N); 1447,93 (F, v C–C); 1294,36; 1284,42 (F); 1273,52 (F); 1246,73 (F).

EM (IE): 179,1 (pico base), 236,1 (pico do íon molecular).

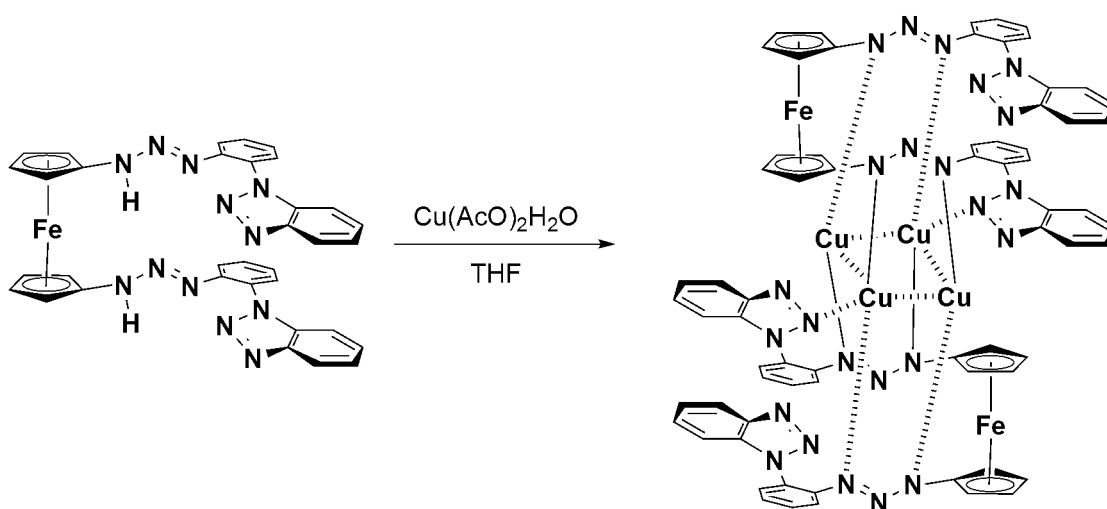
3.2.2.6.2 Síntese do 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno - **Composto 6**

O **Composto 6** foi sintetizado conforme o **Composto 1**, sob atmosfera inerte. A 21 mmol de ferroceno (cristais secos obtidos por sublimação) solubilizados em 40 mL de éter dietílico anidro, adicionou-se 42 mmol de BuLi 1,6 M (29,5 mL, excesso de 10%), 42 mmol (5,5 mL, excesso de 10%) de TMEDA e mais 40 mL de éter dietílico anidro. O sistema reacional foi mantido a temperaturas inferiores a 30°C por 18 horas. A seguir, adicionou-se a azida 1-(2-azidofenil)-1H-benzo-d-triazol.

A seguir, adicionou-se 400 mL de água destilada, obtendo-se um precipitado vermelho escuro, o qual foi filtrado e lavado três vezes com 50 mL de água destilada e três vezes com 50 mL de CH_3OH . Após secagem sob vácuo, o precipitado apresentou um rendimento de 71 %. O composto foi caracterizado pela análise do ponto de fusão, que foi de 160°C e cromatografia

em camada delgada. A seguir, amostras devidamente preparadas foram submetidas a análise por RMN de ^1H e ^{13}C , análise elementar, espectrometria de massas, espectroscopia vibracional na região do infravermelho. **IV** ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) em pastilha de KBr - bandas selecionadas: 3285[f, $\nu(\text{N-H})$]; 1488 [F, $\nu(\text{N=N})$]; 1470 [F, $\nu(\text{N=N})$]; 1448 [m, $\nu(\text{N=N})$]; 1293 [m, $\nu(\text{C-N})$]; 1277 [m, $\nu(\text{C-N})$]; 1237 [F, $\nu(\text{C-N})$]; 1159 [F, $\nu(\text{N-N})$]. **RMN ^1H (300 MHz, Py- d_5)** = 10-8 (m, 16H, $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-H}$), 6,2-4,8 (m, 8H, $\text{Ar}_{\text{Cp}}\text{-H}$). **AE:** $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{FeN}_{12}$ (658,5) C: 62,00 (calc.: 62,01); H: 4,90 (calc.: 3,98); N: 25,62 (calc.: 25,52). **EM - ESI(+)-TOF** – energia de colisão: 10 eV: 681,1655 m/z íon molecular com Na^+ , $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{FeN}_{12}\text{Na}$.

3.2.2.6.3 Síntese do **Composto 7** – complexo do **Composto 6** com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Esquema 11 – Síntese do **Composto 7**, mostrando a estrutura provável para o complexo.

Para 0,303 mmol de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 50 mL de THF sob aquecimento e agitação, adicionou-se 0,303 mmol do **Composto 6**. Decorridos 30 minutos de reação sob aquecimento brando, formou-se um precipitado vermelho insolúvel em excesso de THF. Filtrou-se a mistura resultando em uma solução vermelha e um precipitado vermelho que ao ser visualizado sob microscópio mostrou-se microcristalino, este precipitado foi seco sob vácuo e a seguir solubilizado em DMF e CH_3CN (rendimento calculado a partir do triazenoferroceno de 37 %). Após 7 dias, cristais vermelhos com ponto de fusão superior a $300\text{ }^\circ\text{C}$, de hábito lamelar foram separados da solução e preparados para análises. **IV:** 1497 cm^{-1} (m, ν N=N); 1454 cm^{-1} (m, ν N=N); 1286 cm^{-1} (m, ν C-N); 1224 cm^{-1} (m, ν C-N) **AE:** C: 51,99 (calc. 53,14); H: 4,80 (calc. 3,72); N: 20,96 (calc. 20,66). **EM - ESI(+)-TOF** - energia de colisão de

8,0 eV: 1604,9 m/z e pico base 1588,9 m/z , massa exata: 1589,0267 m/z correspondente a
(C₃₄H₂₄N₁₂Fe)₂Cu₄Na

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 SÍNTESE

4.1.1 Complexo [HgL₂]

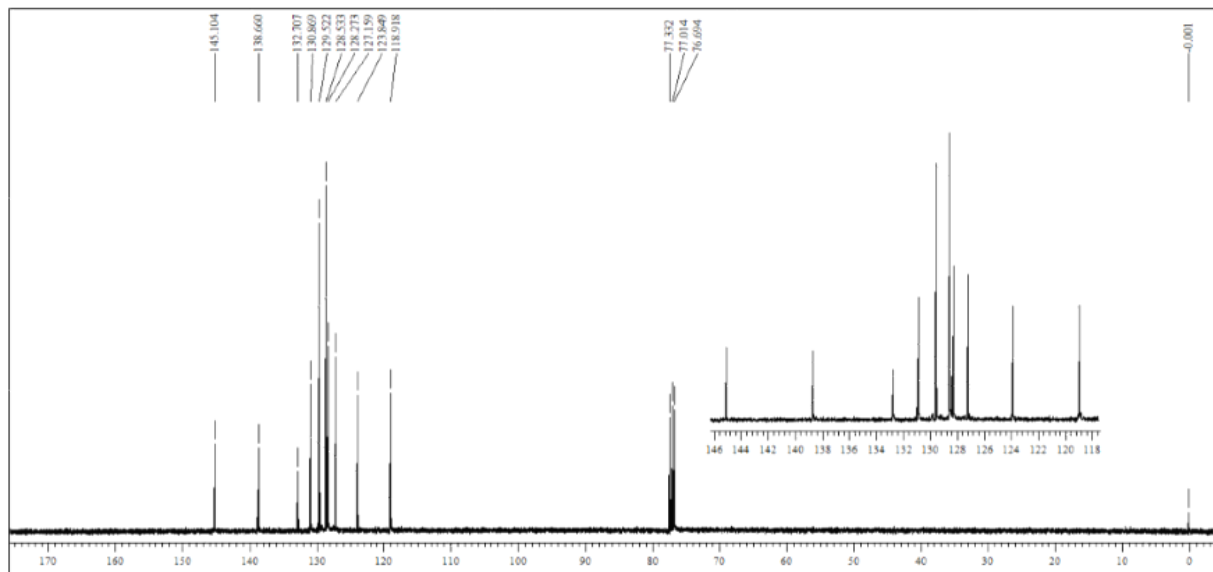
A reação de complexação apresenta um rendimento de 82% em cristais. De acordo com o espectro de absorção na região do infravermelho do **Complexo [HgL₂]**, há uma forte absorção em 1255 cm⁻¹, o que indica que o triazeno estaria atuando como quelante (HAUBER, SEO e NIEMEYER 2010), porém, os dados cristalográficos obtidos não confirmam a formação de quelato, mas sim uma geometria de coordenação linear para o átomo de mercúrio e apenas indícios de uma interação secundária entre N13...Hg e N23...Hg.

A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray mostra um pico de *m/z* 921,2609, correspondente ao íon molecular com um Na⁺, C₄₈H₃₆N₆HgNa, esta fórmula está em concordância com a obtida através de análise elementar: C 63,89% (calc.: 64,24%); H 4,29% (calc.: 4,04%); N 9,32% (calc.: 9,36%).

A análise por RMN de ¹H para o **Complexo [HgL₂]** (Figura 12) apresenta um dubleto em 7,77 ppm com constante de acoplamento de 8,02 Hz correspondendo a 4 hidrogênios aromáticos, um multiplete em 7,37 ppm que corresponde aos 4 hidrogênios aromáticos, um duplo dubleto em 7,10 com constante de acoplamento de 4,40 Hz que corresponde a 8 hidrogênios aromáticos e um multiplete de 6,59 a 6,88 ppm que corresponde a 20 hidrogênios aromáticos. Este espectro pode ser comparado com o espectro de RMN de ¹H do complexo [Ph₃PAuL] do mesmo triazeno com o fragmento [AuPPh₃]⁺, o qual é considerado isolobal ao H⁺ (PARAGINSKI 2013). Os dois espectros foram obtidos em CDCl₃/TMS. Os deslocamentos químicos do complexo [Ph₃PAuL] variam de 6,67 a 7,69 ppm e do complexo [HgL₂] variam de 6,81 a 7,78 ppm, ligeiramente mais desblindados (campo abaixo) (Figura 13). Apesar do complexo [Ph₃PAuL] possuir o ligante PPh₃, os deslocamentos químicos dos hidrogênios estão em campo mais alto que os do complexo [HgL₂]. Isto mostra que o átomo metálico de Au⁺ tem maior influência na blindagem dos H em comparação com o Hg²⁺. O grau de blindagem do próton pelos elétrons circulantes depende da densidade eletrônica relativa em torno do próton em questão.

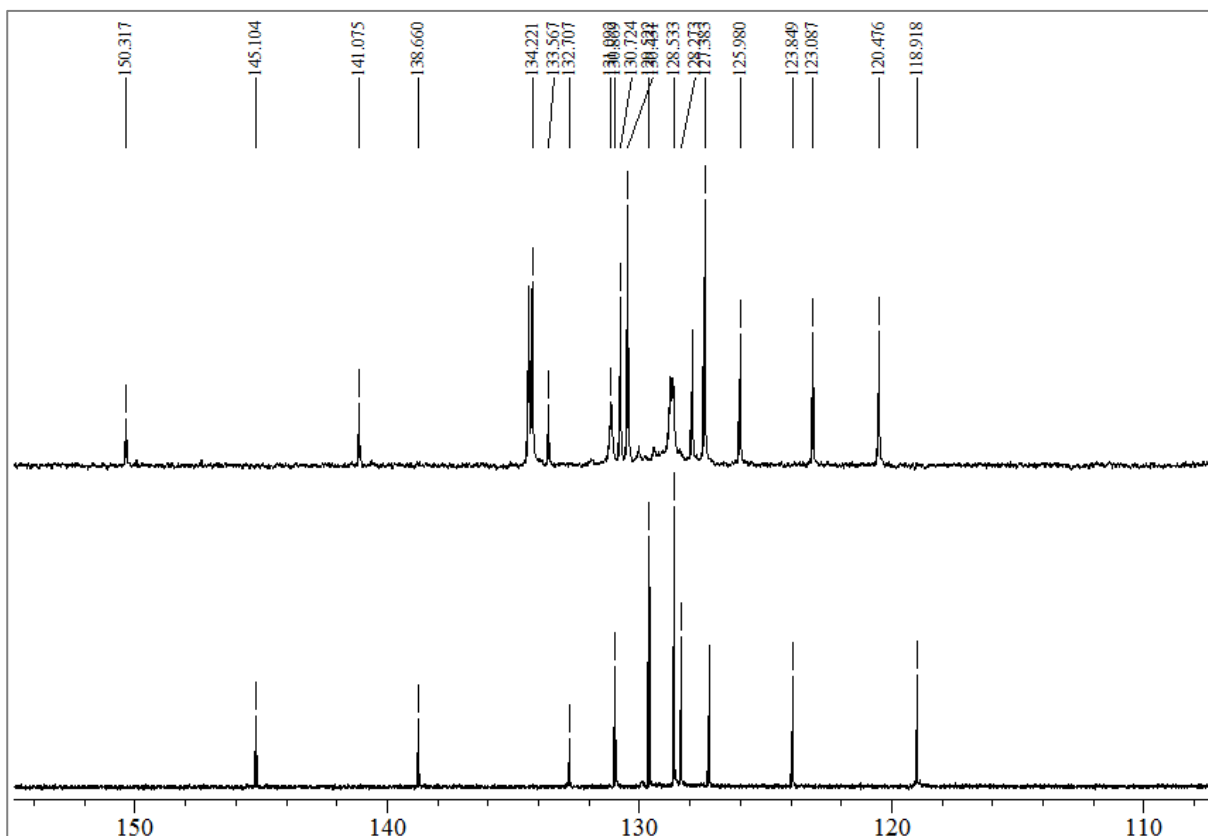
blindados (campo acima) (Figura 15). No complexo $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]$ observa-se os sinais referentes aos carbonos do ligante PPh_3 , com seus acoplamentos J_{CP} , os quais estão ausentes no **Complexo $[\text{HgL}_2]$** e, assim, pode-se atribuir alguns sinais a alguns dos carbonos. É interessante observar nos espectros o sinal mais à esquerda, tanto no complexo $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]$ em 150,32 ppm, como no espectro do **Complexo $[\text{HgL}_2]$** , que está mais blindado, em 145,10 ppm. Este sinal refere-se ao carbono do anel aromático ligado ao nitrogênio da cadeia triazeno. Aqui observa-se que o metal Au^+ desblinda mais os átomos de carbono que o metal Hg^{2+} , pois os sinais daquele estão mais campo abaixo no espectro do que os sinais deste. Isto significa que o átomo de Hg^{2+} atrai maior carga dos átomos de nitrogênio da cadeia triazeno que, conseqüentemente, desblinda menos o carbono *ipso* do anel aromático (aquele ligado ao nitrogênio), ou seja, este carbono possui maior densidade eletrônica aos seu redor. Isto altera todo o espectro do complexo de Hg^{2+} em relação ao complexo de Au^+ , pois de modo geral, os sinais aparecem mais campo acima no espectro.

Figura 14 – Espectro de RMN de ^{13}C para o **Complexo $[\text{HgL}_2]$** em CDCl_3 (100MHz).



Fonte: Arquivo da autora.

Figura 15 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H para o **Complexo $[\text{HgL}_2]$** (abaixo) e para o Complexo $[\text{Ph}_3\text{PAuL}]$ (acima) em CDCl_3 (100 MHz).



Fonte: Arquivo da autora e (PARAGINSKI 2013) (adaptado com permissão do autor).

4.1.2 Compostos com 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno

4.1.2.1 Composto 1

O **Composto 1** foi sintetizado e extraído com água, obtendo-se um precipitado puro de coloração vermelha com um rendimento de 76 % próximo ao rendimento encontrado na literatura (RAUSCH e CIAPPENELLI 1967). A fração orgânica constituiu-se principalmente de ferroceno, pequenas quantidades de 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno e 1[1-fenil-3(*H*)triazeno]ferroceno (rendimento menor que 2 % calculado a partir do ferroceno) conforme análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. As metodologias de síntese descritas por Rausch e Ciappenelli (1967) (RAUSCH e CIAPPENELLI 1967) consistem em uma reação de metalação, substituindo um hidrogênio ácido (neste caso da ciclopentadienila) por um metal, o Li^+ . Shafir e colaboradores (2000) sintetizaram a azida a partir do ferroceno empregando BuLi, porém o 1,1'-bis(azido)ferroceno é muito instável e explosivo se aquecido na forma isolada (SHAFIR, et al. 2000), por isso optou-se por realizar a síntese a partir do 1,1'-dilitioferroceno empregando TMEDA e fenilazida.

A espectrometria de massas por impacto de elétrons traz informações sobre a fragmentação da molécula, o pico do íon molecular é visualizado em 424,1 m/z e o pico base em 93 m/z , correspondente a uma anilina (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL 1994).

Através da avaliação de 32 pontos com desvio padrão de 0,62 ppm determinou-se experimentalmente a massa exata de 424,1097 u.m.a., estando este valor em concordância com o valor calculado para o **Composto 1** (424,1099 u.m.a.).

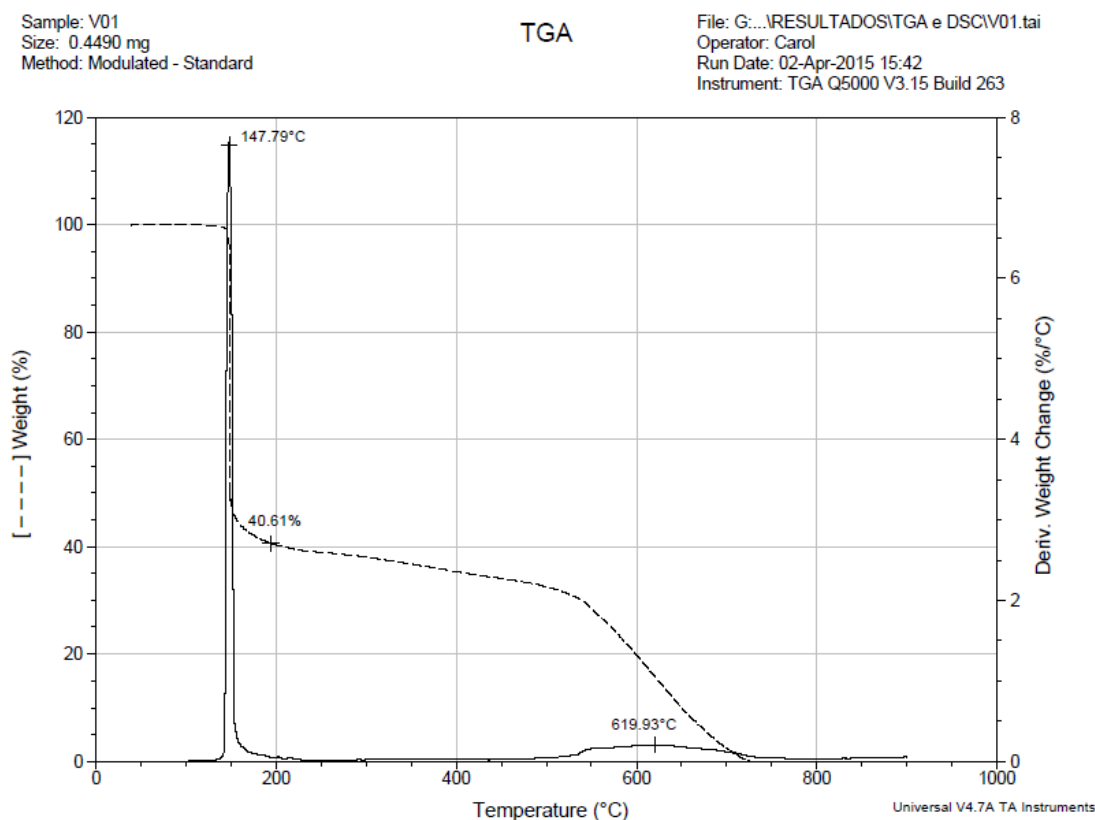
A análise por RMN de ^1H para o **Composto 1** é caracterizada por um singlete com deslocamento químico em 11,84 ppm, cuja integração corresponde a dois hidrogênios equivalentes, ligados ao N da cadeia triazeno, o próton da cadeia triazeno aparece em uma região menos blindada do espectro (PARAGINSKI 2013), um deslocamento entre 4,91 e 3,94, multiplete, cuja integração corresponde a 8H, este deslocamento está de acordo com os deslocamentos químicos encontrados para os hidrogênios da Cp do Fc (ROMERO, et al. 2009), em campo mais baixo aparecem os H ligados ao C_α (a multiplicidade esperada seria um dubleto correspondente a 4H) e em campo mais alto, os H ligados ao C_β (a multiplicidade esperada seria um tripleto correspondente a 4H). Já na análise por RMN de ^{13}C , são visualizados 7 picos com deslocamentos 141,89; 129,21; 121,44; 113,95; 106,24; 68,12; 62,77. Os picos com deslocamentos químicos em 141,89; 129,21; 121,44 e 113,95 ppm correspondem aos carbonos das duas fenilas e os deslocamentos em 106,21; 68,12 e 62,77 correspondem aos carbonos das duas ciclopentadienila. Os deslocamentos em campo mais baixo 141,89 ppm para as fenilas e 106,21 ppm para as ciclopentadienila correspondem aos C_{ipso} , ligados a N da cadeia triazeno. Os deslocamentos em 129,21 ppm para as fenilas e 68,12 ppm para as ciclopentadienila correspondem aos C_α .

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV para o **Composto 1** são similares as bandas encontradas para outros trizenos (TANDON, et al. 1991), (FEREYDUNI, et al. 2012). Uma banda de intensidade média em 3151 cm^{-1} de intensidade média atribuída ao estiramento N–H da cadeia triazeno. Em 1680 e 1650 cm^{-1} são visualizadas bandas, pouco intensas, de deformação N–H no plano. Em 1450 cm^{-1} , há uma banda de forte intensidade atribuída ao estiramento N=N da cadeia triazeno e em 1250 e 1240 cm^{-1} , bandas de intensidade forte, as quais correspondem a estiramento C–N. A Tabela 3 resume estas bandas para os compostos sintetizados. Algumas bandas características do ferroceno em uma região distante do espectro de infravermelho seriam uma inclinação do Fe–Cp em 492 cm^{-1} e um estiramento Fe–Cp em 478 cm^{-1} de intensidade média a forte, estas bandas não podem ser atribuídas, pois nesta região também apareceria a deformação fora do plano CCC, característica para compostos aromáticos, a banda que pode ser visualizada nesta região é de média

intensidade em 490 cm^{-1} (PARAGINSKI 2013), (TANDON, et al. 1991), (FEREYDUNI, et al. 2012), (NAKAMOTO 1986).

Através da análise termogravimétrica (Figura 16) pode-se observar que o **Composto 1** perde 59,39 % de sua massa a uma temperatura de $147,79\text{ °C}$, a qual aproxima-se do ponto de fusão determinado para o 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno (151 °C), esta perda de massa condiz com os picos em 277, 275 e 262 m/z encontrados na espectrometria de massas por impacto de elétrons. Os picos 275 e 262 m/z correspondem às frações FcNPh e FcPh, respectivamente.

Figura 16 – Termograma obtido para o **Composto1**. A linha tracejada representa a plotagem massa (%) X temperatura ($^{\circ}\text{C}$). A linha cheia representa a plotagem da derivada massa (%)/temperatura ($^{\circ}\text{C}$) X temperatura ($^{\circ}\text{C}$).



Fonte: Arquivo da autora.

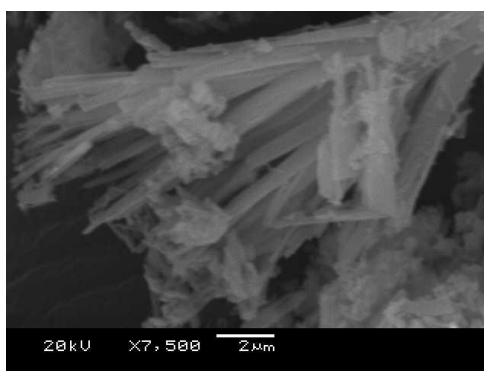
4.1.2.2 Composto 2

Para sintetizar o **Composto 2**, complexo com níquel, não foi utilizada uma base específica para desprotonar o triazeno. Diversas reações com acetato de níquel já haviam sido feitas, todas envolvendo condições diferentes e não haviam dado resultado satisfatório (bom

rendimento e cristais). Assim, a reação realizada somente com o sal de níquel e aquecimento resultou no complexo. O aquecimento foi essencial para a reação, liberando o acetato, que removeu os prótons das cadeias triazenos, formando ácido acético e possibilitando a reação de complexação com o níquel.

A maioria das análises foram realizadas a partir do pó, a Figura 17 exhibe a imagem obtida por MEV, mostrando que o pó apresenta polimorfismo, possui partículas amorfas e microcristais.

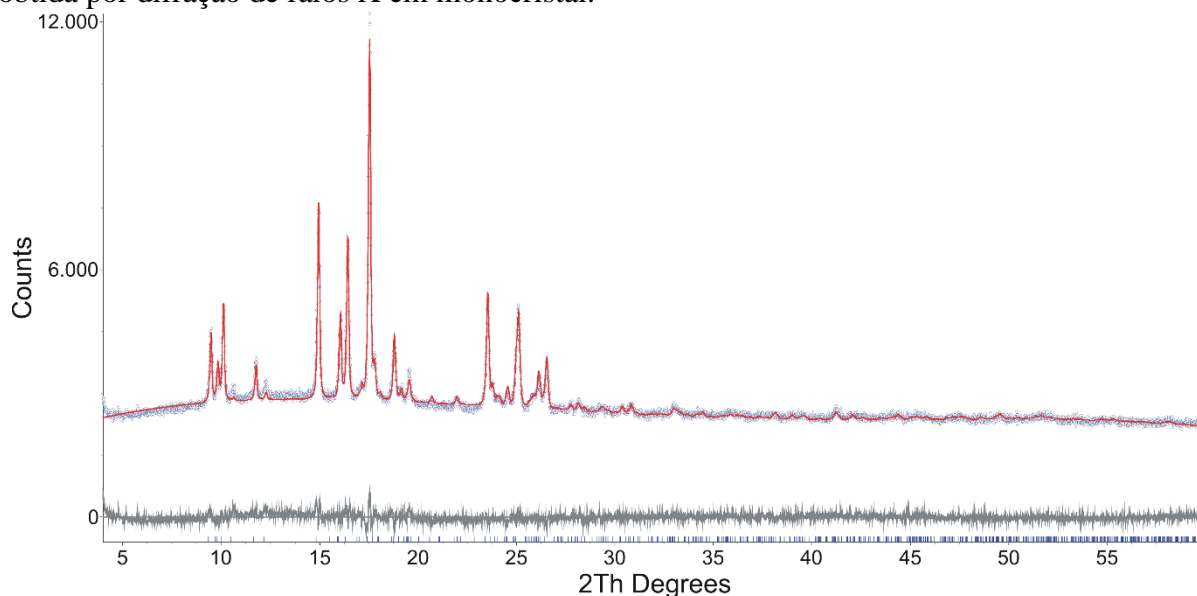
Figura 17 – Imagem obtida por MEV para o **Composto 1**, ampliação de 10.000 x.



Fonte: Arquivo da autora.

Também se obteve o difratograma a partir de raios X de pó e este encontra-se ilustrado na Figura 18. Os valores de R: R_{exp} : 1,93; R_{wp} : 2,74; R_p : 2,16; R_{exp}' : 14,26; R_{wp}' : 20,30; R_p' : 31,76; DW: 0,99. Observa-se que o difratograma obtido da amostra em pó é muito similar ao difratograma calculado obtido a partir dos dados do raio X em monocristal. Isto prova que o pó é constituído pela mesma molécula do cristal que forneceu a estrutura molecular.

Figura 18 – Difratoograma obtido por raios X de pó (linha azul) para o **Composto 1** em comparação com o difratoograma calculado (linha vermelha) a partir da solução da estrutura obtida por difração de raios X em monocristal.



Fonte: Arquivo da autora.

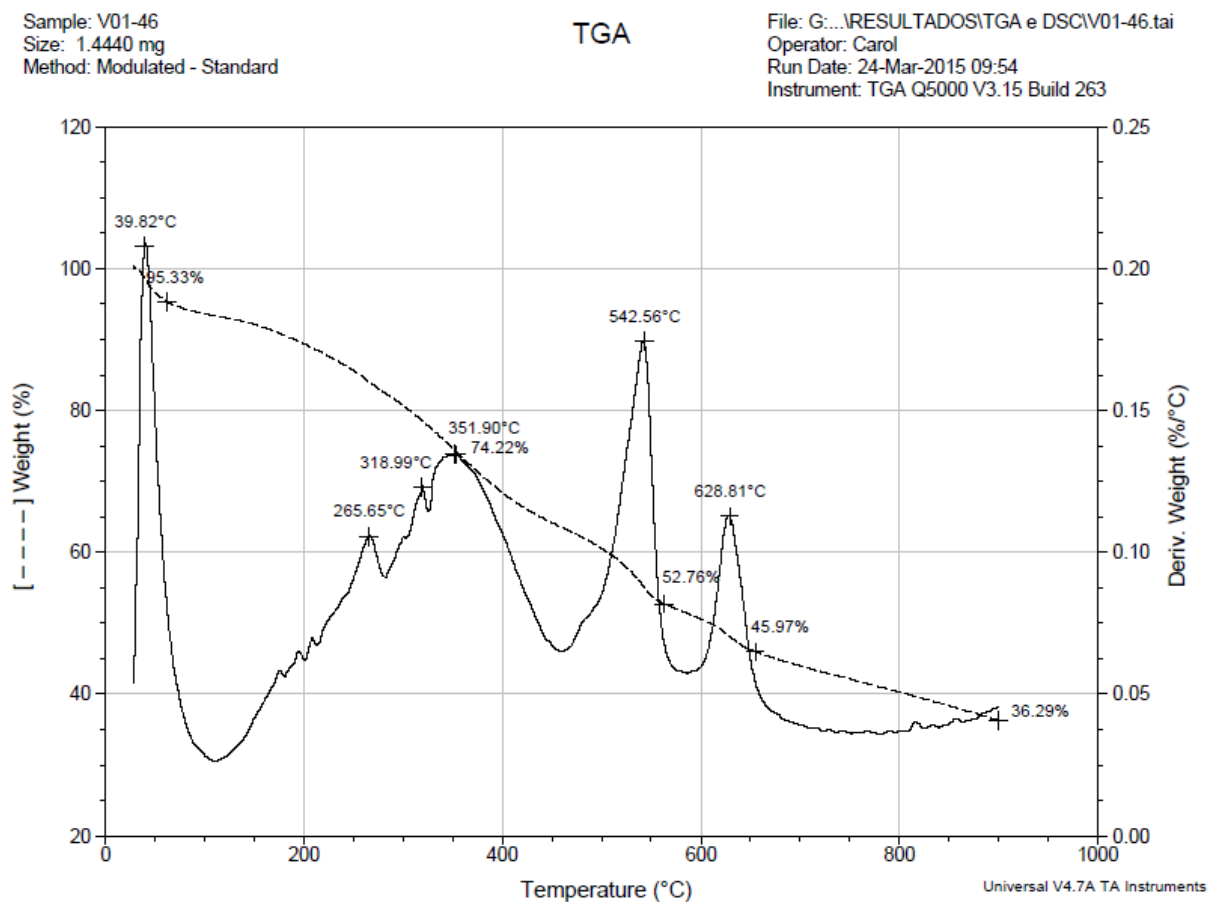
A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray mostra um pico em 983,1 m/z correspondente ao íon molecular com um Na^+ , cuja fórmula molecular é $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Na}$, este é o pico base, em concordância com o valor calculado que para a molécula é de 960,0592 m/z . A determinação da massa exata, 960,0607 m/z por este método de detecção comprova a fórmula molecular do complexo de níquel, $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{Fe}_2\text{Ni}_2$.

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV utilizando pastilha de KBr na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} para o **Composto 2** (Tabela 3) são similares as bandas encontradas para outros complexos triazenidos: bandas de fraca intensidade em 3031 e 2852 cm^{-1} correspondentes ao estiramento C–H, em 1591 aparece o estiramento C–C. Não são visualizadas bandas de estiramento N–H, nem bandas de deformação N–H no plano. Em 1485 e 1451 cm^{-1} há bandas de média intensidade correspondentes ao estiramento N=N da cadeia triazeno. Em 1271 e 1228 cm^{-1} , bandas de intensidade média, as quais correspondem a estiramento C–N. Deslocadas com relação ao **Composto 1** pela interação com o metal, em 1271 há um aumento da energia necessária para ocorrer o estiramento, indicando uma ligação N–Ni mais fraca e mais forte a ligação N–C e em 1228 cm^{-1} , este deslocamento ocorre no sentido em que a energia da ligação N–C diminui e a interação N–M torna-se maior. A análise elementar determinada experimentalmente para o **Composto 2** de 55,19 para C, 4,56 para H e 17,03 para N está de acordo com a análise elementar calculada para duas moléculas do **Composto 2** e uma

molécula de THF (solvente utilizado na cristalização): 55,36 para C, 4,04 para H e 16,84 para N.

O ponto de fusão do **Composto 2** é superior a 300 °C. Através da análise termogravimétrica, termograma representado na Figura 19, observa-se que a massa do **Composto 2** começa a decair a partir de 301,94 K (28,9 °C), iniciando-se sua decomposição; a 382,85 K a perda de massa chega a 6,8%. Através da derivatização, pode-se identificar o pico de temperatura onde ocorre a maior perda para esta primeira etapa da decomposição que é em 313,85 K (40,8 °C). Em 735,45 K há uma perda de 30% da massa do complexo caracterizada principalmente por dois picos em 538,83 e 622,96 K. Uma terceira etapa da decomposição ocorre em 857,39 K, na qual há uma perda de 11,89%, atingindo seu máximo em 814,85 K e há uma quarta etapa da decomposição em 1095,60 K, caracterizada por mais uma perda de 12,05%, sendo o máximo de perda para esta etapa na temperatura de 900,87 K.

Figura 19 – Termograma do **Composto 2**. A linha tracejada representa a plotagem massa (%) X temperatura (°C). A linha cheia representa a plotagem da derivada massa (%)/temperatura (°C) X temperatura (°C).



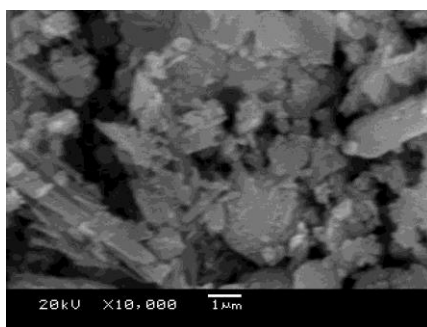
Fonte: Arquivo da autora.

4.1.2.3 Composto 3

O **Composto 3** foi sintetizado com base na existência de alguns complexos metálicos com os triazenos na forma neutra, com o nitrogênio não desprotonado (ADAMS, ANDERSON e BABER 2004), (TANDON, et al. 1991) (CASAS, et al. 2005) (ALBERTIN, et al. s.d.) (USON, FORNIES e ESPINET 1987) (CONNELLY e GARCIA, Reduction-Oxidation Properties of Organotransition-metal Complexes. Part 27.' Mixed-valence Triazenido-bridged Di-iridium Compounds 1987) (CONNELLY, HAYWARD, et al. 2002) (ROFOUEI e HASHEMPUR, Synthesis and Crystal Structure of Bis[1,3-bis(2-methoxyphenyl)triazene]-copper(I) Iodide 2008) (TANDON, et al. 1991) (TEJEL, et al. 2004).

Quase todas as análises foram realizadas a partir do pó, a Figura 20 exibe a imagem obtida por MEV, mostrando que o pó é microcristalino.

Figura 20 – Imagem obtida por MEV para o **Composto 3**, ampliação de 10.000 x.



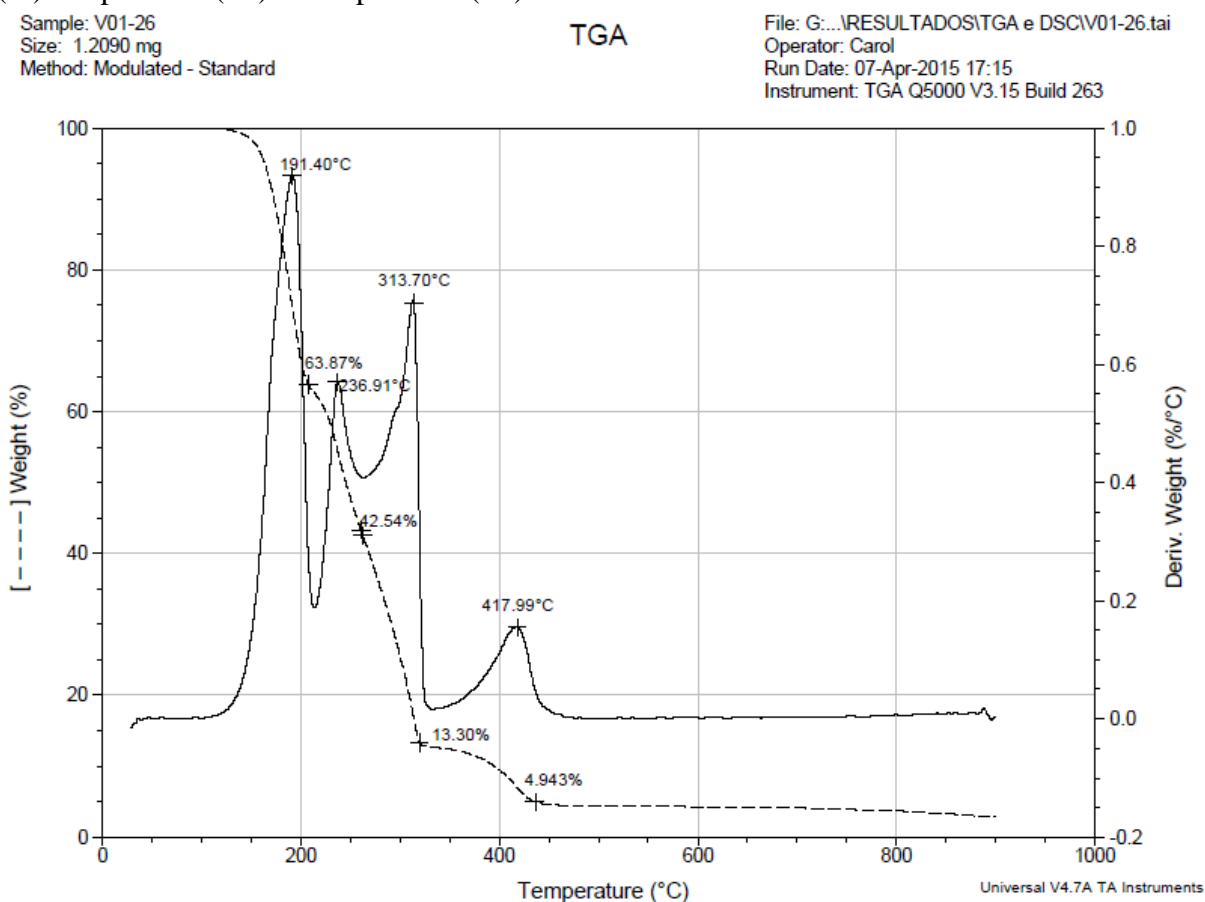
Fonte: arquivo da autora.

A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray mostra um pico em 1209,1 m/z correspondente ao íon molecular com um Na^+ e um K^+ , cuja fórmula molecular é $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{FeCu}_2\text{P}_2\text{NaK}$. Este é o pico base, em concordância com o valor calculado que para a molécula com um sódio e um potássio é de 1206,0 m/z . A determinação da massa exata 1111,1181 m/z por este método de detecção não comprova a fórmula molecular do **Composto 3** $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{ClCu}_2\text{FeN}_6\text{P}_2$, 1109,1202 m/z , uma vez que há somente um cloro. Já a análise elementar determinada experimentalmente para o **Composto 3** com 60,53 de C (calc. 60,67), 4,47 de H (calc. 4,50) e 8,18 de N (calc. 8,25), está em excelente acordo com a fórmula do complexo com uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização, $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{FeN}_6\text{P}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV para o **Composto 3** (Tabela 3) são similares as bandas encontradas para outros triazenos (TANDON, et al. 1991), (FEREYDUNI, et al. 2012). A análise das principais mostra uma banda de intensidade fraca em 3138 cm^{-1} e 3103 cm^{-1} atribuídas ao estiramento N–H da cadeia triazeno. Em 1460 cm^{-1} , há uma banda de média intensidade e em 1434 cm^{-1} há uma de intensidade forte atribuídas ao estiramento N=N da cadeia triazeno. Em 1270 e 1241 cm^{-1} , há bandas de intensidade forte e média, respectivamente, as quais correspondem a estiramento C–N.

O termograma obtido para o **Composto 3**, com ponto de fusão de $187\text{--}188\text{ }^{\circ}\text{C}$ exibido na Figura 21 apresenta uma decomposição inicial em $191,40\text{ }^{\circ}\text{C}$, perdendo cerca de 36% em massa, esta porcentagem aproxima-se da massa do 1,1' *bis*(feniltriazeno)ferroceno, porém como é um triazeno que já contém o metal (ferro) esta perda deve-se a outros rearranjos suscetíveis ao aumento da temperatura. Em $313,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ a decomposição atinge quase 87%, correspondente à eliminação de toda a parte orgânica da molécula (C, N, H) e a $418\text{ }^{\circ}\text{C}$ há menos de 5 % em massa do **Composto 3**.

Figura 21 – Termograma obtido para o **Composto 3**. A linha tracejada representa a plotagem massa (%) X temperatura (°C). A linha cheia representa a plotagem da derivada massa (%)/temperatura (°C) X temperatura (°C).

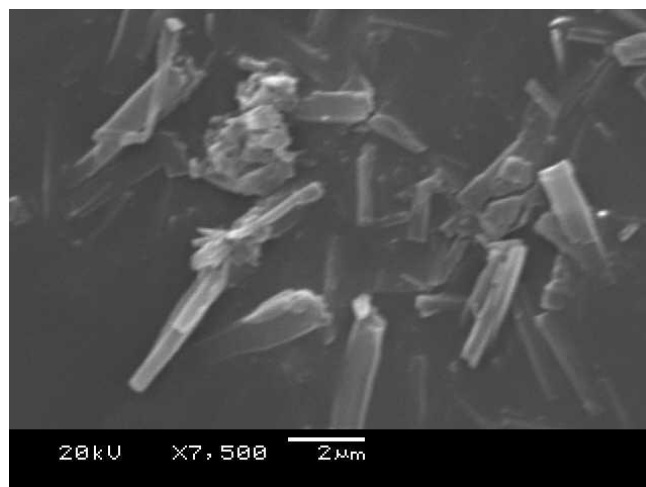


Fonte: Arquivo da autora.

4.1.2.4 Composto 4

O **Composto 4** foi sintetizado utilizando a base LiHMDS que é uma base forte e não nucleofílica para desprotonar o 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno. Após a adição de LiHMDS a coloração da solução, inicialmente vermelha, passou a vermelha intensa indicando a desprotonação dos hidrogênios ácidos dos grupamentos triazeno. Com a adição do cloreto de bis(trifenilfosfina) de cobre(I) houve a lenta formação de um precipitado de coloração vermelha escura, indicando a formação do complexo. Este precipitado foi separado por filtração, lavado com MeOH e seco sob alto vácuo e encaminhado para análises. O ponto de fusão maior deste ocorre, provavelmente, devido as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes no **Composto 3**. Quase todas as análises foram realizadas a partir do pó, a Figura 22 exhibe a imagem obtida por MEV, mostrando que o pó se apresenta microcristalino.

Figura 22 – Imagem obtida por MEV para o **Composto 4**, ampliação de 7.500 x.



Fonte: arquivo da autora.

A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray mostra um pico em 977,3 m/z , o qual não está em concordância com o íon molecular, cuja massa exata calculada seria 1596,3180. O pico base em 563,2 m/z não está claro a que se refere. Já a análise elementar determinada experimentalmente para o **Composto 3** com 69,7% de C (calc. 70,6%); 5,1% de H (calc. 4,9%); 4,6% de N (calc. 5,3%) está em excelente concordância com a fórmula do complexo, $C_{94}H_{78}Cu_2FeN_6P_4$.

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV para o **Composto 4** (Tabela 3) são similares as bandas encontradas para outros triazenos (TANDON, et al. 1991), (FEREYDUNI, et al. 2012).

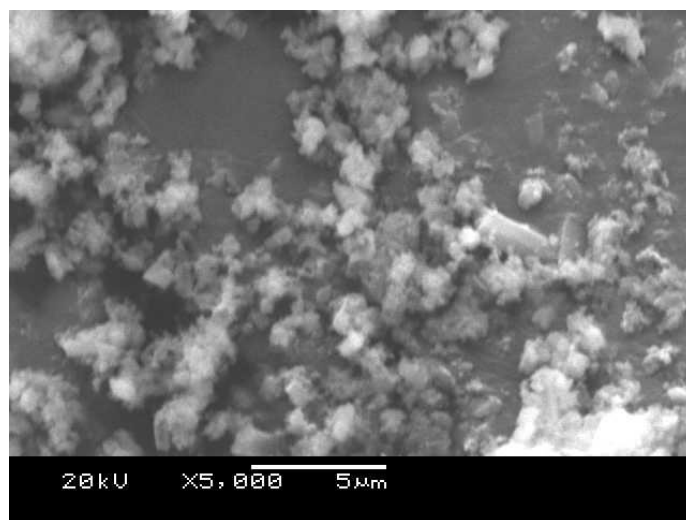
4.1.2.5 Composto 5

O **Composto 5** foi sintetizado conforme o **Composto 2**, sem empregar base para ocorrer a desprotonação do N da cadeia triazeno. O precipitado formado possui baixa solubilidade nos solventes empregados ($CHCl_2$, MeOH, EtOH, AcOEt, acetona, éter dietílico, *n*-hexano). É solúvel em piridina e DMSO, porém há alteração da coloração, resultando em uma solução de cor verde. É solúvel sem que ocorra alteração da coloração somente em $CHCl_3$ e THF a quente. O rendimento do pó, após secagem sob alto vácuo, calculado a partir do 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazenil]ferroceno) foi de 13 %, um rendimento baixo se comparado aos outros complexos derivados do 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazenil]ferroceno). Este baixo rendimento pode ter ocorrido devido ao processo de redução do cobre, pois para a síntese utiliza-se Cu(II) e tem-se como produto um complexo com Cu(I) conforme estrutura resultante da síntese descrita no Esquema

9. A adição de excesso de acetato de cobre, balanceando-se a equação levando-se em consideração a redução do cobre, não apresenta melhora no rendimento da reação.

Quase todas as análises foram realizadas a partir do pó, a Figura 23 exhibe a imagem obtida por MEV, mostrando que o pó se apresenta amorfo. É evidente que o tamanho do complexo, neste estudo, influencia a cristalinidade da amostra, ou seja, quanto maior o tamanho da molécula, mais dificuldade tem-se na obtenção de cristais.

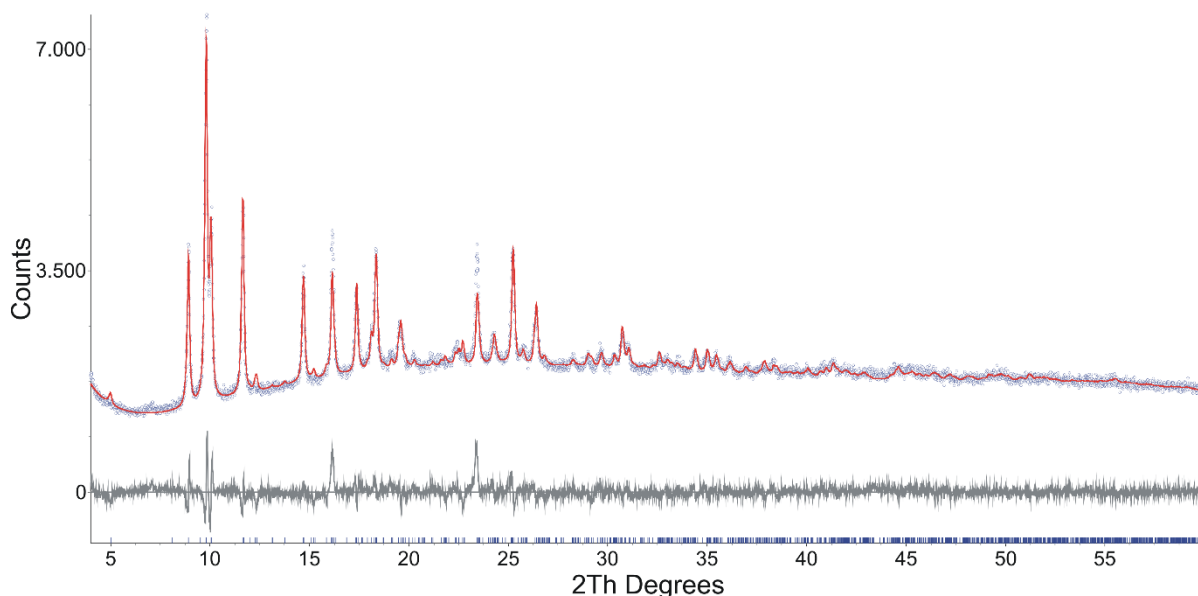
Figura 23 – Imagem obtida por MEV para o **Composto 5**, ampliação de 5.000 x.



Fonte: arquivo da autora.

Também se obteve o difratograma a partir de raios X de pó e este encontra-se ilustrado na Figura 24. Os valores de R determinados com o Refinamento de Rietveld: R_{exp} : 2,27; R_{wp} : 3,96; R_p : 2,85; GOF: 1,74; R_{exp}' : 4,05; R_{wp}' : 7,05; R_p' : 6,85; DW: 0,66. Observa-se que o difratograma obtido da amostra em pó se sobrepõe ao difratograma calculado obtido a partir dos dados do raio X em monocristal, provando que o pó é constituído pela mesma molécula do cristal.

Figura 24 – Difratograma obtido através de raios X de pó (linha azul) para o **Composto 5** em comparação com o difratograma calculado (linha vermelha) a partir da solução da estrutura obtida por difração de raios X em monocristal.



Fonte: Arquivo da autora gerado pelo programa TOPAS (BRUKER-AXS 2008).

A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray mostra um primeiro pico em $1198,5 m/z$ e o pico base em $1035 m/z$, a massa exata em $1034,9770 m/z$. A fórmula molecular determinada por ESI(TOF) foi $C_{44}H_{36}Cu_3Fe_2N_{12}$, contudo, a análise elementar está de acordo com a o produto descrito no Esquema 9, com 4 átomos de cobre: C: 47,5 (calc. 48,1); H: 3,5 (calc. 3,3); N: 15,2 (calc. 15,3), A análise elementar calculada com 3 átomos de cobre seria: C: 51,0; H: 3,5; N: 16,2.

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV para o **Composto 5** (Tabela 3) são similares as bandas encontradas para outros triazenos (TANDON, et al. 1991). Bandas de média intensidade em 1482 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento $N=N$, essas duas últimas coincidem com as encontradas para o **Composto 3**. Em 1285 e 1229 cm^{-1} há bandas com intensidade forte correspondentes ao estiramento $C-N$.

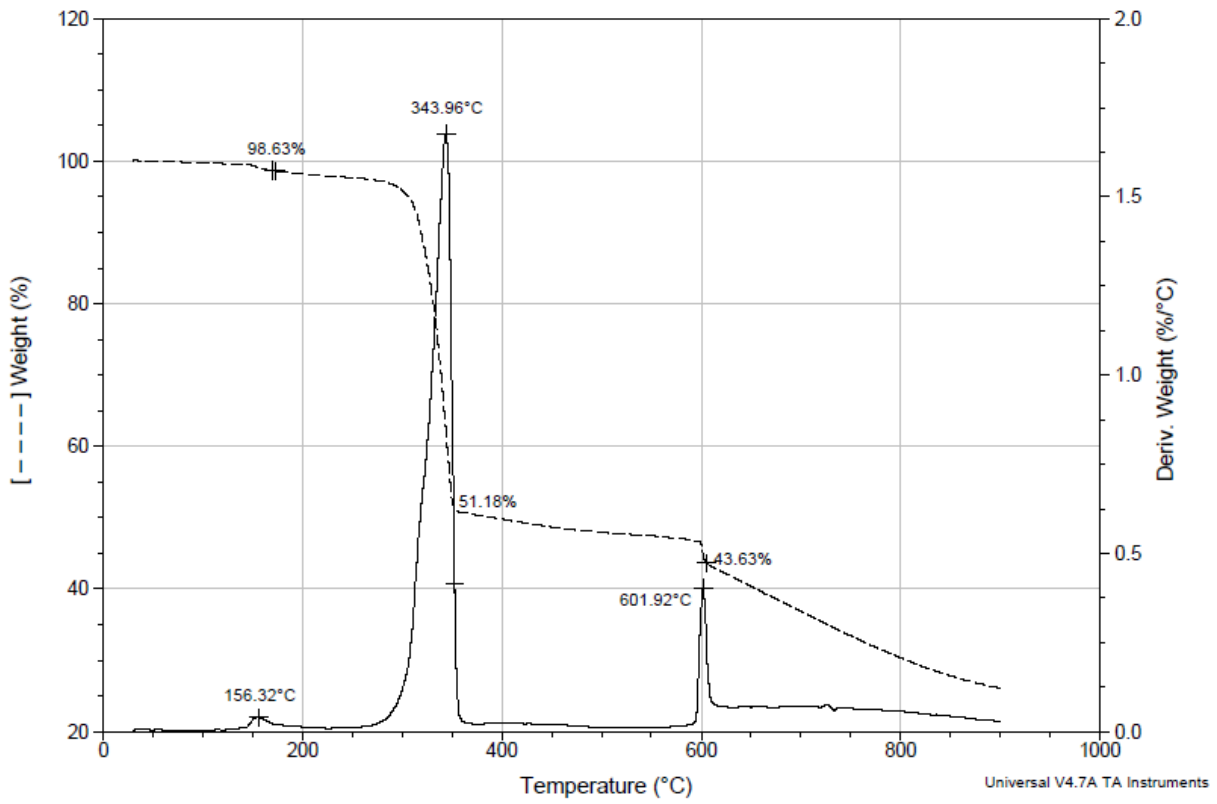
O complexo tetranucleado de cobre, **Composto 5** não teve seu ponto de fusão visualizado na determinação, sendo que o limite de temperatura empregado foi de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se no termograma mostrado na Figura 25 que houve uma perda em massa de $48,82 \%$ em $343,96 \text{ }^\circ\text{C}$. Devido a área do pico da derivada massa/temperatura ($\%/^\circ\text{C}$) X temperatura ($^\circ\text{C}$) é provável que este seja o ponto de fusão para o complexo. Esta perda de massa pode ser atribuída a decomposição da fração orgânica da molécula.

Figura 25 – Termograma obtido para o **Composto 5**. A linha tracejada representa a plotagem massa (%) X temperatura ($^\circ\text{C}$). A linha cheia representa a plotagem da derivada massa ($\%/^\circ\text{C}$) X temperatura ($^\circ\text{C}$).

Sample: V01-22
Size: 1.0370 mg
Method: Modulated - Standard

TGA

File: G:\...TGA e DSC\01-22-modif-300715.tai
Operator: Carol
Run Date: 06-Apr-2015 13:30
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263



Fonte: Arquivo da autora.

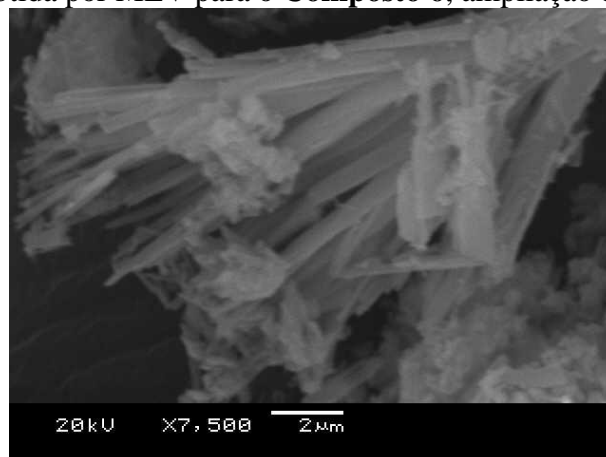
4.1.2.6 Composto 6

Para sintetizar o **Composto 6**, o 1,1'-bis(benzo-1,2,3-triazol-1-feniltriazeno)ferroceno, partiu-se da molécula contendo o triazol 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol. Este triazol foi sintetizado partindo-se da *bis*-amina de acordo com a síntese da *tris*-amina (ÇELENLIGIL-ÇETIN, et al. 2008) com quantidades de reagentes ajustadas para sintetizar a *bis*-amina evitando a síntese da *tris*-amina. A *bis*-azida poderia servir como precursora de novos triazenos *bis*-catenados com um grupamento NH, porém durante a diazotação houve a formação do anel triazol, fornecendo somente um grupamento azida disponível para sintetizar um novo triazeno. As bandas selecionadas no IV para o 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol foram em 2134 e 1098 cm⁻¹ correspondentes ao forte estiramento antissimétrico N=N=N, característico de azidas (PARAGINSKI 2013). A espectrometria de massas por impacto eletrônico mostra o pico base em 179,1 (correspondente a Ph₂N₂) e o pico do íon molecular em 236, correspondente a molécula do triazol (Esquema 10, acima).

O **Composto 6** foi sintetizado conforme o **Composto 1**, empregando-se o triazol 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol no lugar da azida, o rendimento calculado a partir do ferroceno foi de 71 %, semelhante ao encontrado para o **Composto 1** (76 %). O precipitado possui coloração em um tom vermelho ligeiramente mais escuro que a do **Composto 1** e o ponto de fusão de 160 °C, mais alto que o do **Composto 1** (151 °C).

Todas as análises de caracterização foram realizadas a partir do precipitado obtido. A Figura 26 exibe a imagem obtida por MEV, mostrando que o pó apresenta polimorfismo, possui partículas amorfas e microcristais em formato de agulha.

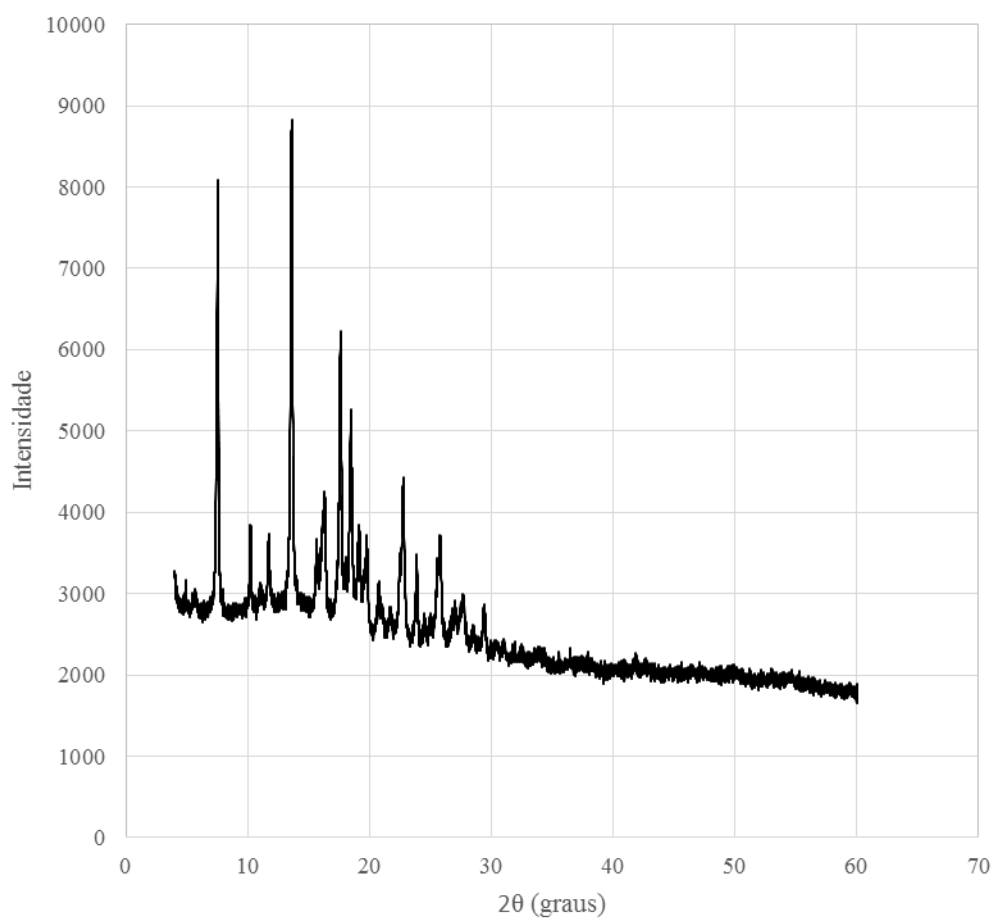
Figura 26 – Imagem obtida por MEV para o **Composto 6**, ampliação de 7500 x.



Fonte: arquivo da autora.

Também se obteve o difratograma a partir de raios X de pó e este encontra-se ilustrado na Figura 27. Como não houve cristalização do **composto 6**, e assim, não se pode determinar a estrutura cristalina, não foi possível comparar os dados obtidos através de raios X de pó com os dados da estrutura cristalina.

Figura 27 – Difratograma obtido através de raios X de pó para o **Composto 6**.



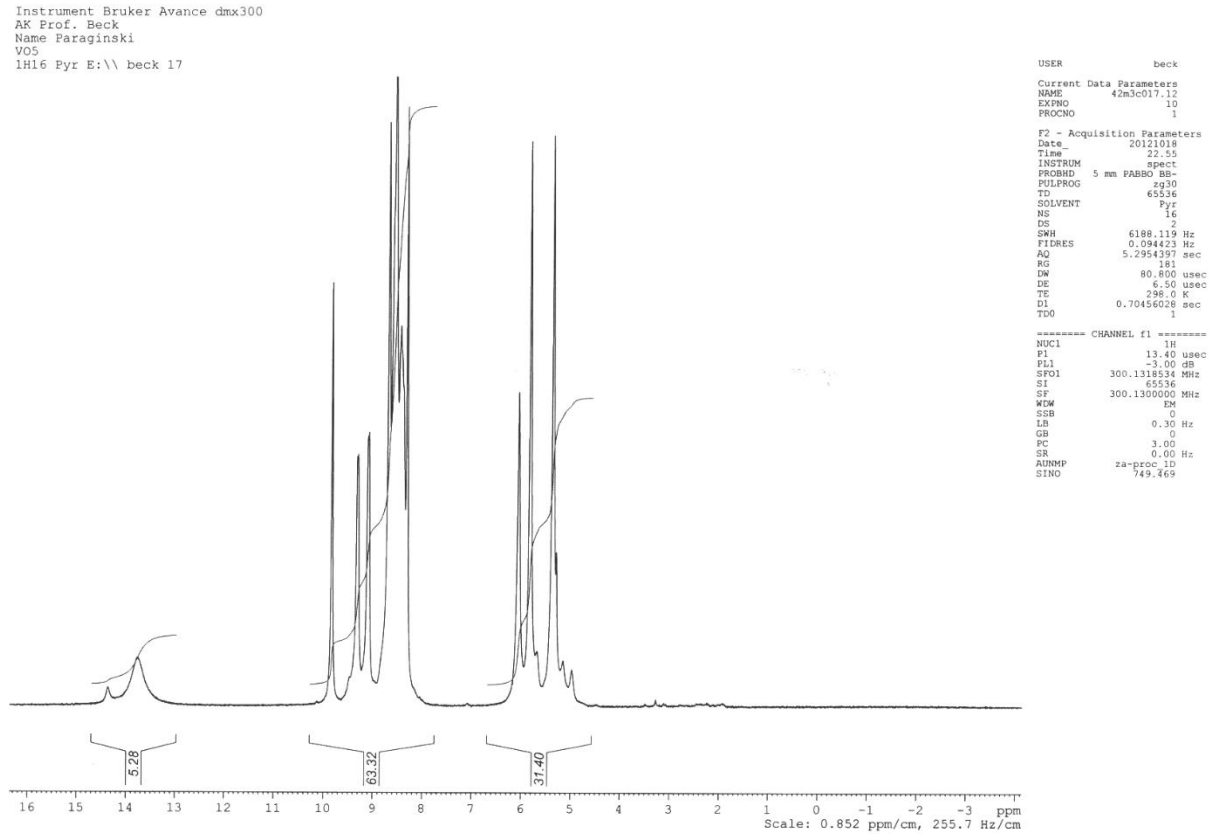
Fonte: autoria própria.

A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) e ionização por eletrospray está em concordância com o valor calculado que para a molécula com um Na^+ é de $681,1651 m/z$. A determinação da massa exata, $681,1657 m/z$ por este método de detecção comprova a fórmula molecular do composto, $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{FeN}_{12}$, e está de acordo com os dados obtidos através da análise elementar: C: 62,00 (calc. 62,01); H: 4,90 (calc. 3,98); N: 25,62 (calc. 25,52).

A análise por RMN de ^1H (Figura 28) em piridina- d_5 para o **Composto 6** é caracterizada por dois singletos com deslocamento químico entre 14,4 e 13,2 ppm, cuja integração

corresponde a dois hidrogênios, ligados ao *N* da cadeia triazeno, um multipeto entre 10 e 8 ppm, cuja integração corresponde a 16 *H* das fenilas ligadas ao triazol e um multipeto entre 6,2 e 4,8 ppm, atribuído aos 8 *H* das ciclopentadienilas (ROMERO, et al. 2009).

Figura 28 – Espectro obtido por RMN de ^1H em piridina- d_5 para o **Composto 6** (300 MHz).



Fonte: arquivo da autora.

As bandas observadas através da espectroscopia na região do IV para o **Composto 6** (Tabela 3) são similares as bandas encontradas para outros triazenos (TANDON, et al. 1991) e triazóis (DUOVIC e DIACONESCU 2013). O estiramento N–H é visualizado em 3285 cm^{-1} , 3 bandas de estiramento N=N são visualizadas em 1488 , 1470 e 1448 cm^{-1} e há 3 bandas de estiramento C–N em 1293 , 1277 e 1237 cm^{-1} .

Na Tabela 4 encontra-se um resumo das principais bandas relacionadas aos triazenos para os novos triazenos-ferroceno.

Tabela 4 – Principais bandas no IV relacionadas aos triazenos para os **Compostos** sintetizados.

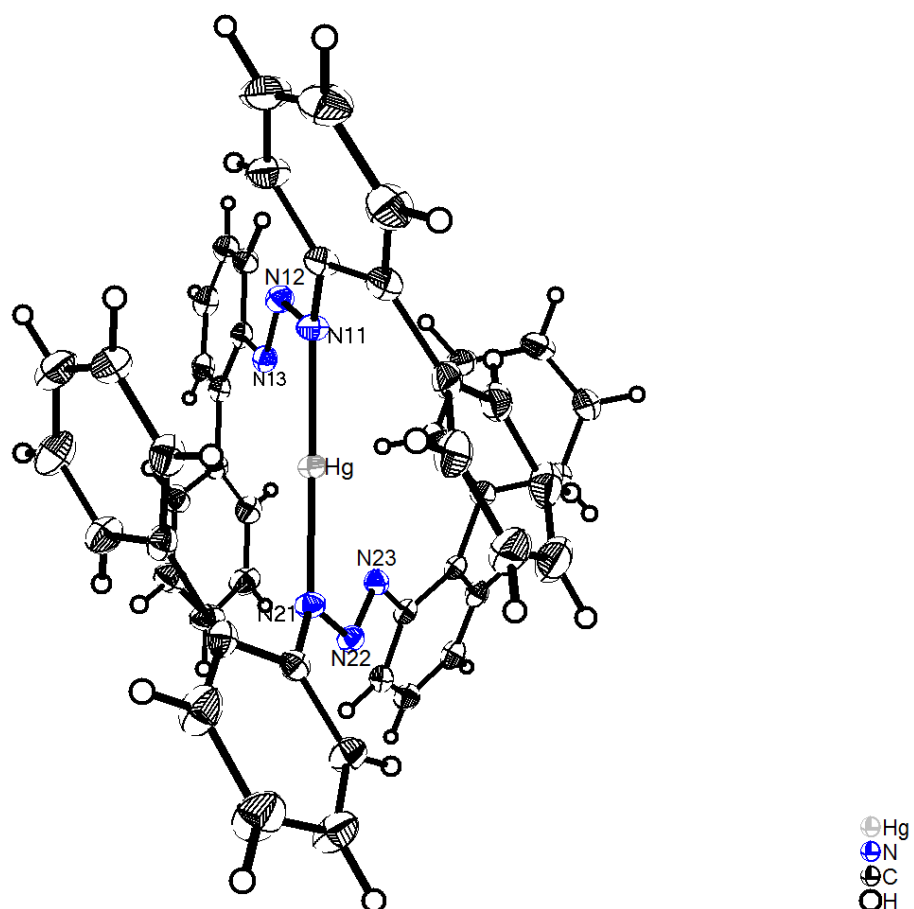
	ν N–H	ν N=N	ν C–N
Composto 1	3151 cm ⁻¹	1450 cm ⁻¹	1250 e 1240 cm ⁻¹
Composto 2	-	1485 e 1451 cm ⁻¹	1271 e 1228 cm ⁻¹
Composto 3	3138 cm ⁻¹	1460 e 1434 cm ⁻¹	1270 e 1241 cm ⁻¹
Composto 4	-	1479 cm ⁻¹ , 1460 cm ⁻¹ e 1434 cm ⁻¹	1265 e 1242 cm ⁻¹
Composto 5	-	1482 e 1455 cm ⁻¹	1285 e 1229 cm ⁻¹
Composto 6	3285 cm ⁻¹	1488, 1470 e 1448 cm ⁻¹	1293, 1277 e 1237 cm ⁻¹
Composto 7	-	1497 e 1454 cm ⁻¹	1286 e 1224 cm ⁻¹

4.2 CRISTALOGRAFIA

4.2.1 Complexo [HgL₂]

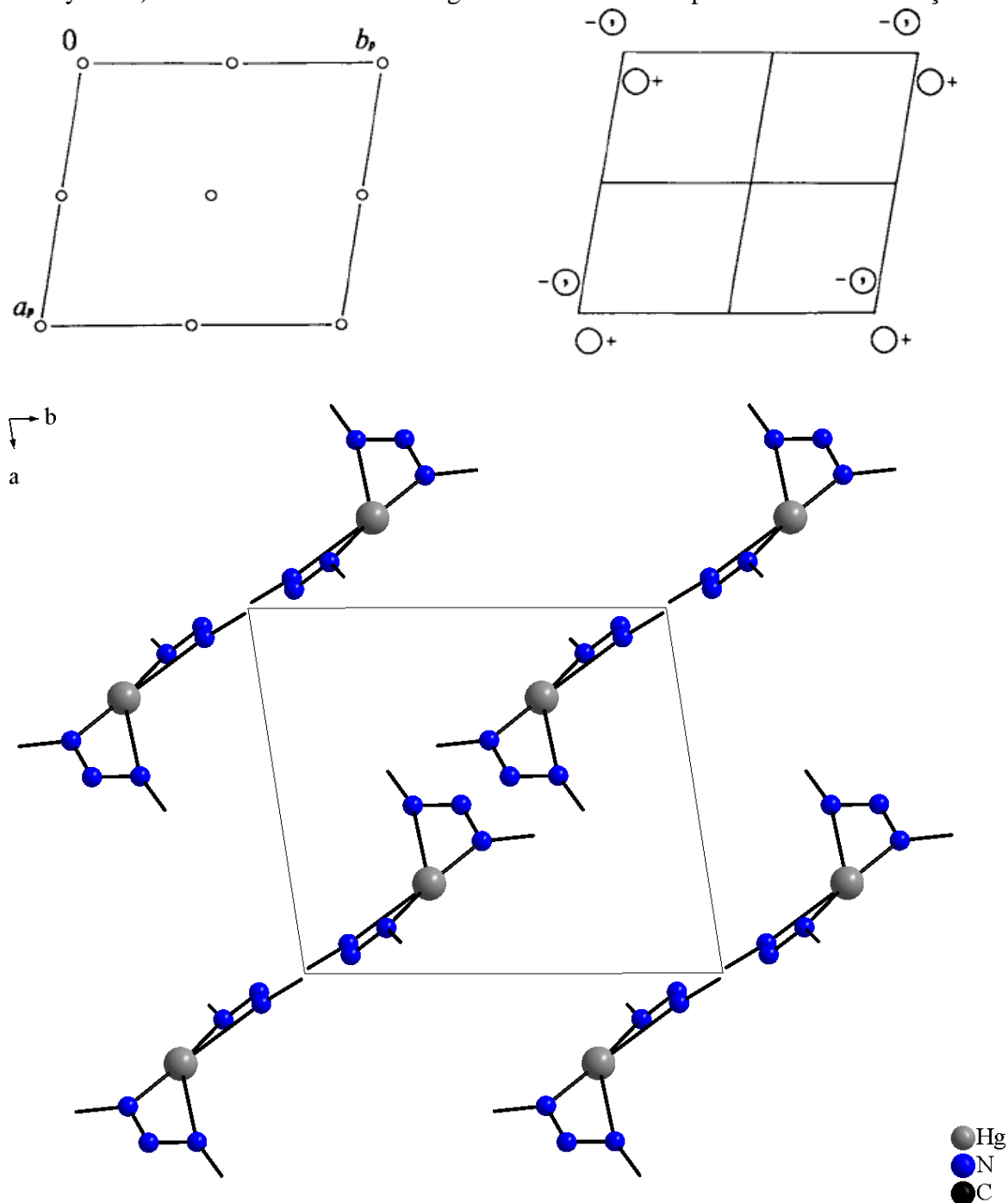
O **Complexo HgL₂–[Hg(RNNNR)₂]** (Figura 29) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, sendo portanto centrossimétrico, a cela elementar é composta por duas unidades do complexo relacionadas por um centro de inversão conforme ilustra a Figura 30. A estrutura foi resolvida por métodos diretos (FARRUGIA 1999).

Figura 29 – Complexo $\text{HgL}_2 - [(\text{Hg}(\text{RNNNR})_2]$. Elipsoides térmicos com 50 % de probabilidade. Átomos de hidrogênio em posições arbitrárias.



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Figura 30 – Representação da cela elementar do **Complexo HgL₂** no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, juntamente com o pictograma obtido a partir da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002). Fenilas e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: Superior: pictogramas extraídos da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002). Inferior: autoria própria, programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Os dados de refinamento encontram-se na Tabela 5. As distâncias e ângulos selecionados para o complexo $[\text{HgL}_2]$ encontram-se na Tabela 6.

Tabela 5 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural para $P \bar{1}$ do **Complexo HgL₂**.

Fórmula Empírica	C ₄₈ H ₃₆ HgN ₆
Peso molecular	897,42
Temperatura	150(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensões da cela unitária	$a = 9,7807(2) \text{ Å}$ $\alpha = 73,9170(10)^\circ$ $b = 11,4489(2) \text{ Å}$ $\beta = 84,3680(10)^\circ$ $c = 17,8211(3) \text{ Å}$ $\gamma = 80,0630(10)^\circ$
Volume	1886,03(6) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,580 mg/m ³
Coefficiente de absorção	4,124 mm ⁻¹
F(000)	892
Dimensões do cristal	0,39 x 0,11 x 0,10 mm ³
Varredura θ	1,87 a 27,98°
Região de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexões coletadas	30474
Reflexões independentes	9036 [$R_{\text{int}} = 0,0212$]
Região de varredura alcançada $\theta_{\text{máx}} = 27,98^\circ$	99,6 %
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2
Dados/restrições/parâmetros finais	8972/0/484
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,203
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0178$; $wR_2 = 0,0456$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,0210$; $wR_2 = 0,0584$
Coefficiente de extinção	n/a
Densidade eletrônica residual	0,554 e -0,627 e.Å ⁻³

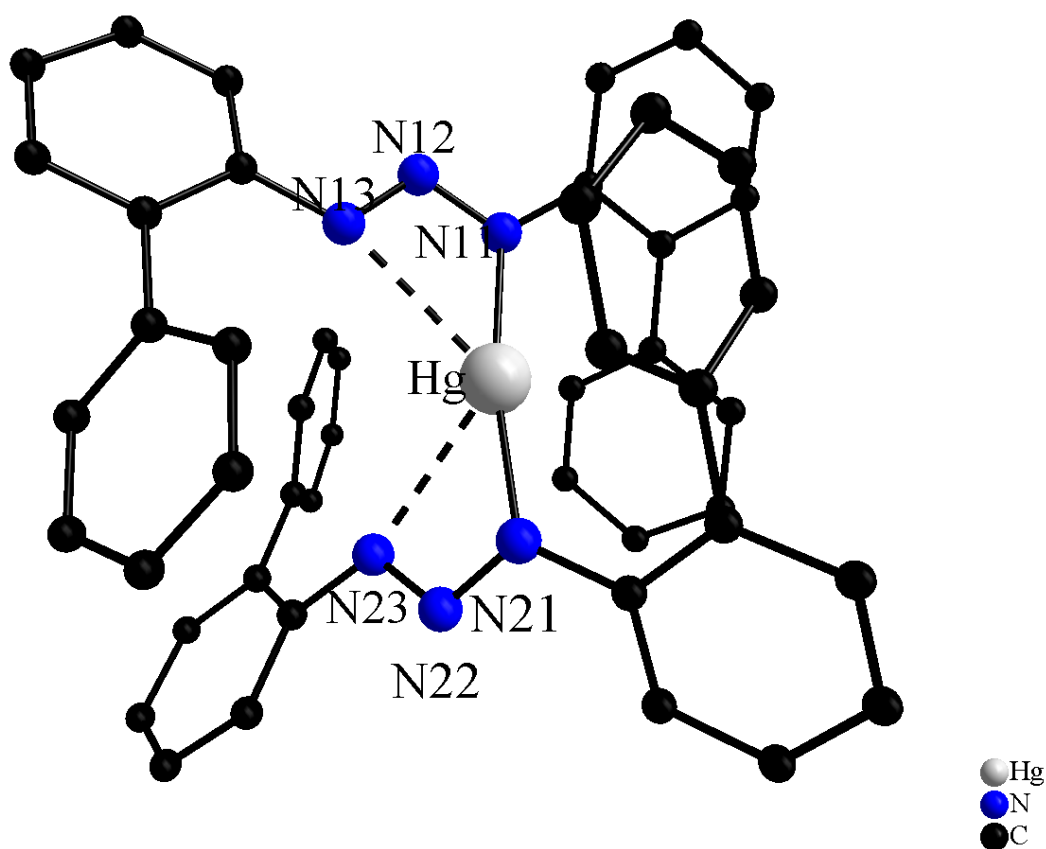
Tabela 6 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o **Complexo HgL₂**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg–N(21)	2,080(2)	N(21)–Hg–N(11)	170,13(8)
Hg–N(11)	2,091(2)	N(12)–N(11)–Hg	113,22(16)
N(11)–N(12)	1,324(3)	N(22)–N(21)–Hg	113,88(15)
N(11)–C(11)	1,409(3)	N(23)–N(22)–N(21)	111,46(19)
N(21)–N(22)	1,332(3)	N(13)–N(12)–N(11)	110,6(2)
N(21)–C(31)	1,402(3)	C(13)–C(12)–C(121)	119,0(2)
N(13)–N(12)	1,280(3)	C(11)–C(12)–C(121)	122,6(2)
N(13)–C(21)	1,418(3)	C(42)–C(41)–N(23)	117,6(2)
N(23)–N(22)	1,272(3)	N(21)–C(31)–C(32)	119,2(2)
N(23)–C(41)	1,418(3)	C(22)–C(21)–N(13)	117,0(2)
C(42)–C(421)	1,490(3)	C(12)–C(11)–N(11)	119,5(2)
C(211)–C(22)	1,490(4)		
C(32)–C(321)	1,494(3)		
C(12)–C(121)	1,492(3)		

4.2.1.1 Interações intramoleculares

As distâncias Hg⋯N13 e Hg⋯N23 são, respectivamente, 2,704 e 2,736 Å, consideradas apenas interações intramoleculares (Figura 31), reforçadas pela forte absorção em 1255 cm⁻¹, que indica que a cadeia triazeno atua como quelante (HAUBER, SEO e NIEMEYER 2010). Estas distâncias estão de acordo com as medidas para outros complexos semelhantes como o [Hg (RC₆H₄NNNC₆H₄R)₂Py] [R = CH₃C(O)], no qual as distâncias Hg⋯N13 e Hg⋯N23 são, respectivamente, 2,693 Å e 2,716 Å (M. HÖRNER, G. M. OLIVEIRA e E. KOEHLER, et al. 2006).

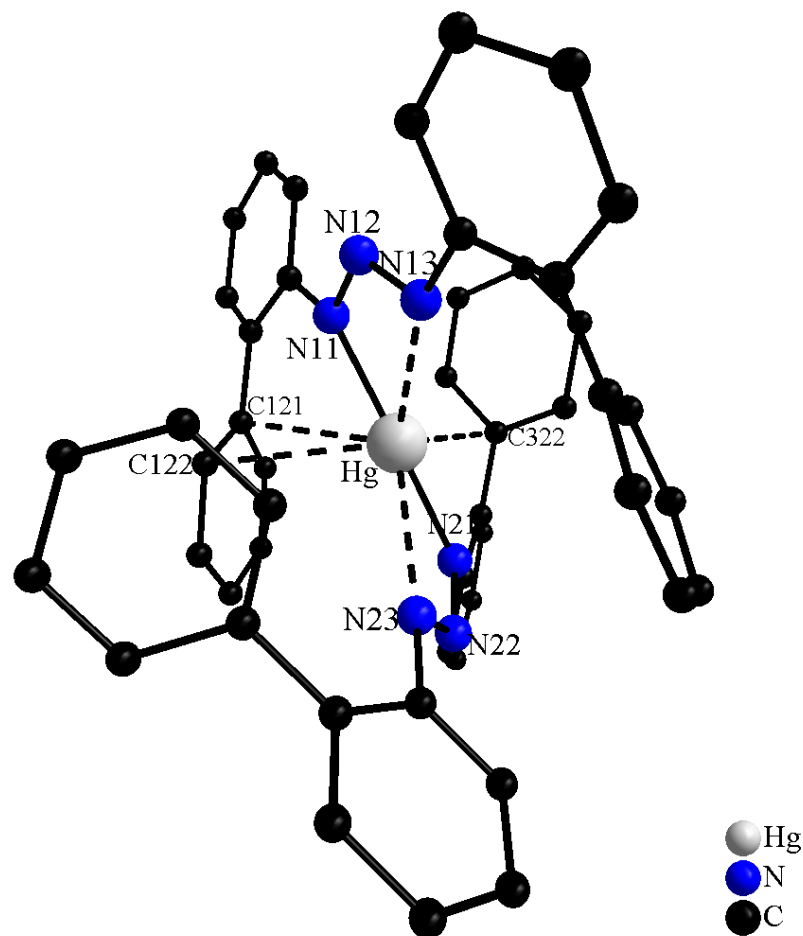
Figura 31 – Projeção molecular do Complexo [HgL₂], destacando-se as interações N⋯Hg. Hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

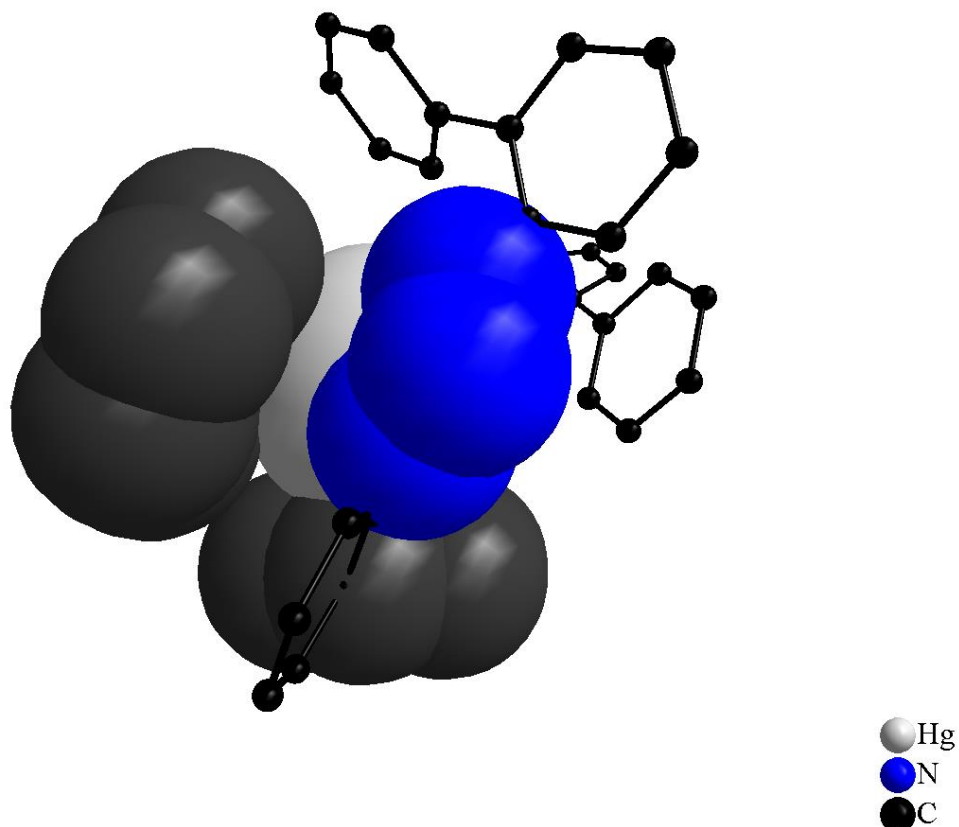
O metal está coordenado a dois átomos de nitrogênio, N11 e N21 e o ângulo N11–Hg–N21 é $170,13^\circ$, em uma geometria quase linear, a mais comum para o íon metálico Hg(II), a distorção da linearidade é um pouco maior quando comparada ao complexo [Hg(RC₆H₄NNNC₆H₄R)₂Py], no qual R = EtOC(O), onde o ângulo N11–Hg–N21 é de $173,8^\circ$ (M. HÖRNER, G. M. OLIVEIRA, et al. 2008). O íon metálico interage com N13 e com N23 e também com carbonos aromáticos: Hg⋯C122 2,983 Å e Hg⋯C121 3,072 Å, a distância do átomo de mercúrio até o centroide do anel é 3,284 Å e Hg⋯C321 3,039 Å. Distorcendo o ângulo entre as fenilas C11–C16 e C121–C126 em $47,296^\circ$ e C31–C36 e C321–C326 em $64,677^\circ$. O ângulo entre as fenilas C21–C26 e C211–C216 é $51,415^\circ$ e C41–C46 e C421–C426 é $48,502^\circ$ e os ângulos entre N21–C31–C32 de $119,2^\circ$ e N13–C21–C22, $119,5^\circ$ quando há interação areno- π . Demas grupamentos bifenil não interagem com o metal (Figuras 32 e 33).

Figura 32 – Projeção estrutural do complexo *bis*-[1,3-*bis*(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II). Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Figura 33 – Projeção estrutural do **Complexo [HgL2]** com átomos das fenilas com interação areno- π e das cadeias trizenos exibidos no modelo de raios de Van der Waals, enfatizando as interações com o átomo metálico. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

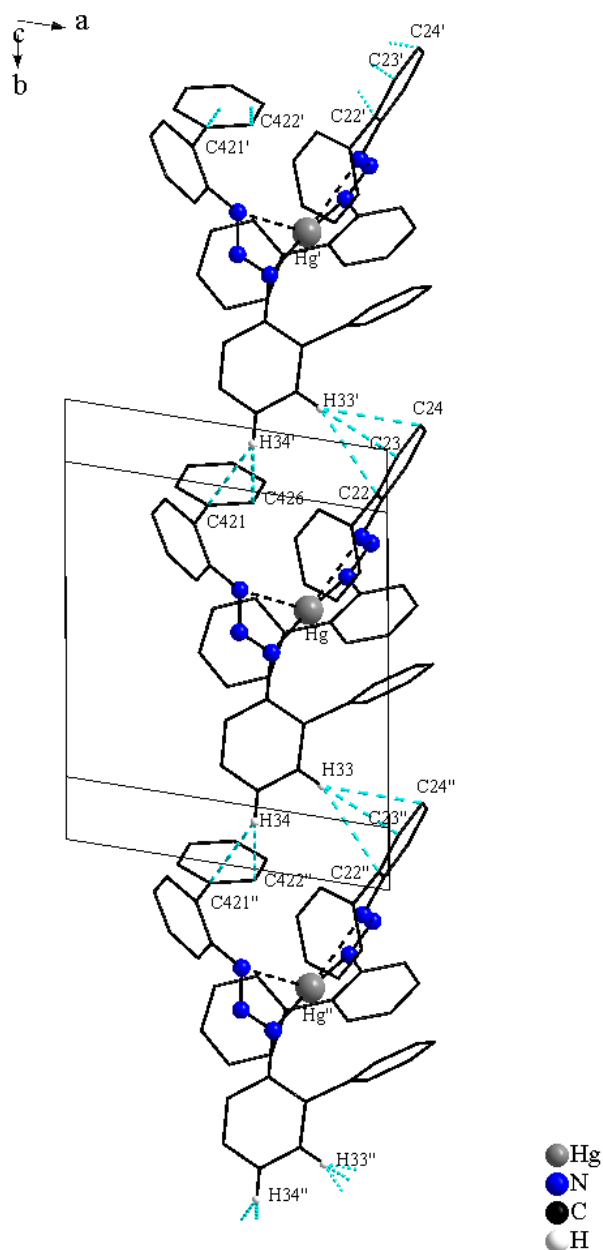


Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

4.2.1.2 Interações intermoleculares

Interações curtas definidas do tipo ligação de hidrogênio não clássicas C34–H34 \cdots C426 com comprimento de 2,720 Å, permitem um arranjo na direção de b , código de simetria: $x, 1+y, z$ (BRUNO, et al. 2002). Além desta interação menor que o raio de Van der Waals há mais duas que contribuem para o crescimento na direção [0 1 0]: C34–H34 \cdots C421: 2,838 Å e C33–H33 \cdots C23: 2,855 (Figura 34).

Figura 34 – Projeção do arranjo supramolecular do **Complexo [HgL₂]** ao longo da direção cristalográfica [0 1 0] proporcionado pelas ligações de hidrogênio não clássicas: C34–H34...C426, C34–H34...C421, C33–H33...C23 (códigos de simetria: (Hg') $x, -1+y, z$; (Hg'') $x, 1+y, z$). Visualização no plano *ab*. Átomos representados com raios arbitrários exibindo a posição das moléculas na cela elementar, anéis representados com carbonos no modelo de varetas. Hidrogênios que não participam das interações foram omitidos para melhor visualização.



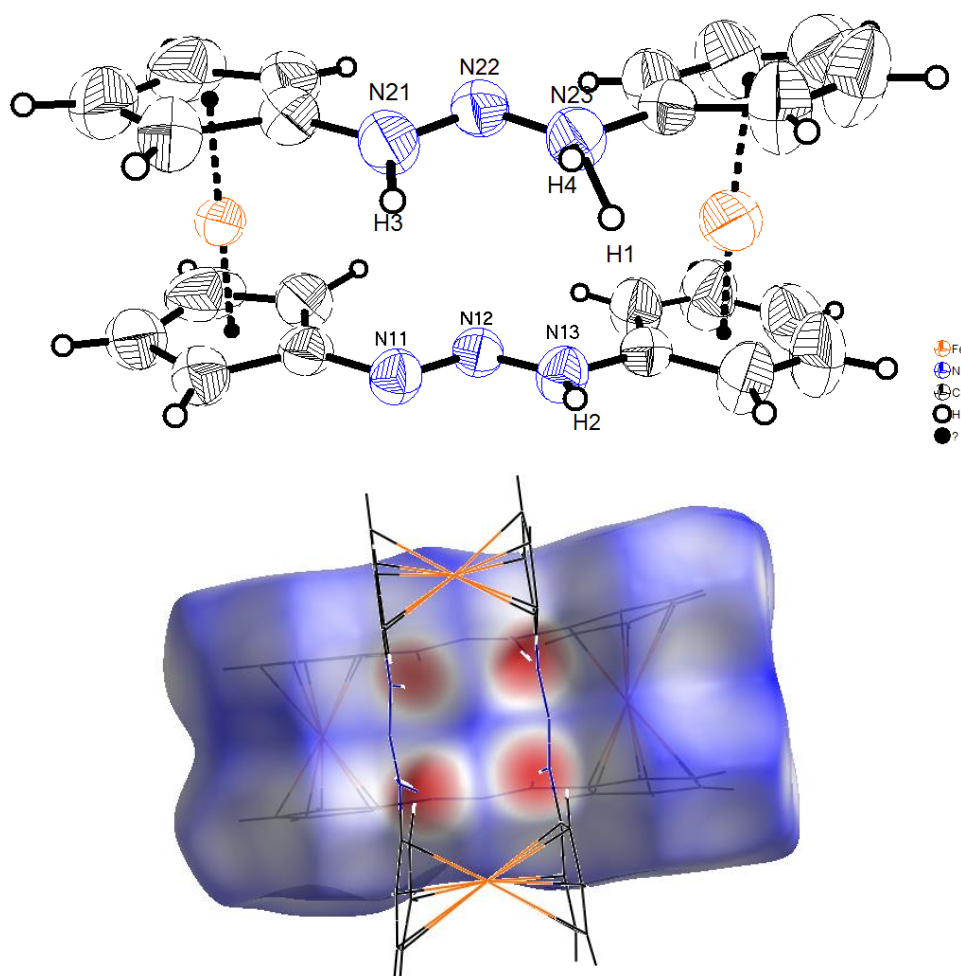
Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

4.2.2 Compostos do 1,1'-bis(triazeno)ferroceno

4.2.2.1 Composto 1

O **Composto 1** (Figura 35) cristalizou em uma mistura de acetato de etila e tolueno (9:1) no sistema monoclinico, grupo espacial $C 2/c$ (n° 15 da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002)).

Figura 35 – Estrutura do **Composto 1**, imagem superior mostrando desordem para os átomos de ferro e hidrogênios. Elipsoides térmicos com 50 % de probabilidade. Imagem inferior mostrando o arranjo de duas moléculas do **Composto 1** e a superfície de Hirshfeld de uma delas, a região mostrada em vermelho é a região onde ocorrem as interações entre os átomos. Moléculas exibidas no modelo de varetas.



Fonte: Autoria própria com uso dos Programas Diamond 3.1a (BRANDENBURG 2002) para imagem superior e *Crystal Explorer 3.1* (WOLFF 2013) para imagem inferior.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos, utilizando SIR 2004 (BURLA, et al. 2005), com desordem. Provavelmente o cristal, cujos dados foram coletados, apresentava gemas de cristalização (MÜLLER, P. 2006). Os dados cristalográficos e de refinamento estrutural para o **Composto 1** encontram-se dispostos na Tabela 7 e as distâncias e ângulos selecionados para este composto encontram-se na Tabela 8.

Tabela 7 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural para o **Composto 1**.

Fórmula Empírica	$C_{44}H_{44}Fe_2N_{12}$
Peso molecular	852,6
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C 2/c$
Dimensões da cela unitária	$a = 19,8100(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,4033(2)$ Å $\beta = 113,2600(10)^\circ$ $c = 20,5406(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3889,13(13)$ Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	$1,46$ g/cm ³
Coefficiente de absorção	$0,797$ mm ⁻¹
F(000)	1776
Dimensões do cristal	30,00 x 0,20 x 0,13 mm
Varredura θ	3,6 a 27,51°
Região de índices	$-25 \leq h \leq 25, -13 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 26$
Reflexões coletadas	56725
Reflexões independentes	4458 [R(int) = 0,0480]
Região de varredura alcançada $\theta_{\text{máx}} = 27,51^\circ$	99,5 %
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2
Dados/restrições/parâmetros finais	4458/0/272
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,127
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,068; wR_2 = 0,205$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,077; wR_2 = 0,212$
Coefficiente de extinção	n/a
Densidade eletrônica residual	0,530 e -0,340 e.Å ⁻³

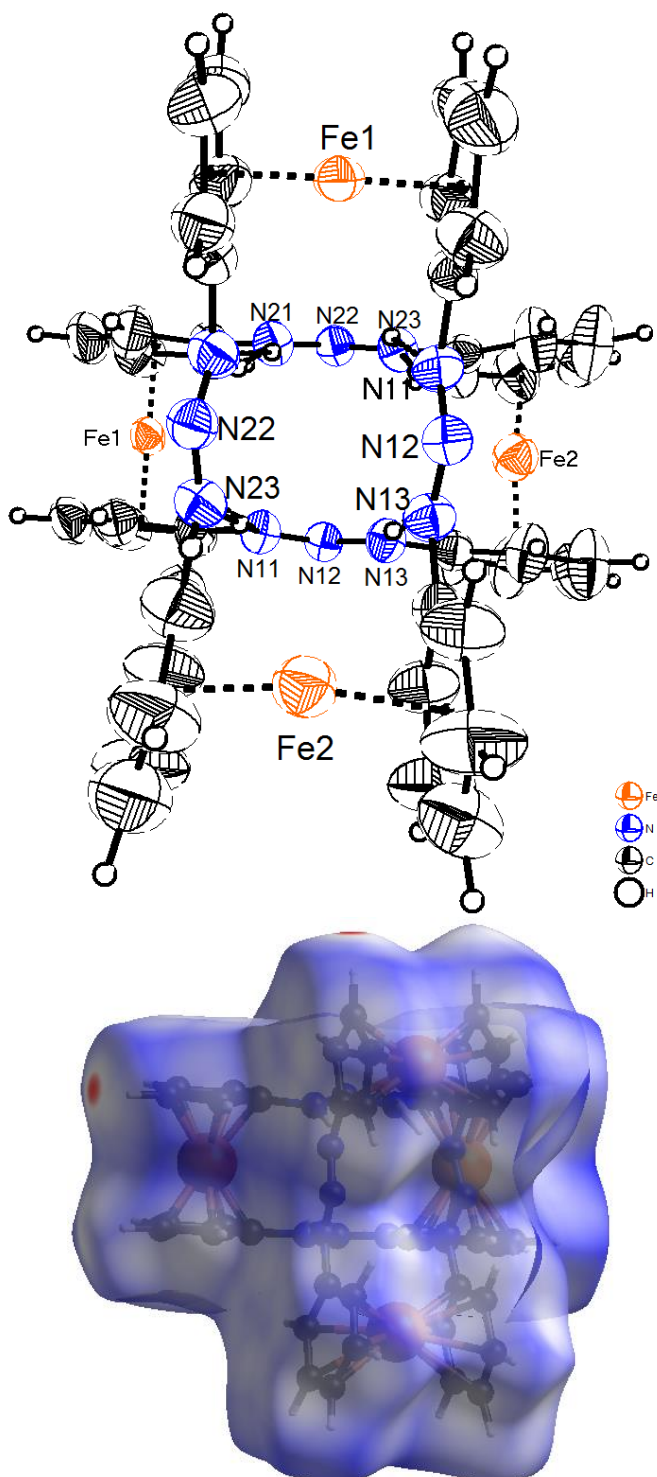
Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o **Composto 1**.

Comprimentos de ligação (Å)			
		N(11)–N(12)–N(13)	113,1(3)
		N(22)–N(23)–C(41)	115,7(3)
N(21)–N(22)	1,296(4)	N(12)–N(13)–C(31)	117,1(3)
N(21)–C(21)	1,405(5)	C(15)–C(11)–N(11)	122,1(3)
N(11)–N(12)	1,292(4)	N(11)–C(11)–C(12)	127,5(4)
N(11)–C(11)	1,407(5)	N(23)–N(22)–N(21)	113,3(3)
N(12)–N(13)	1,293(4)	C(32)–C(31)–N(13)	118,8(3)
N(23)–N(22)	1,295(4)	C(36)–C(31)–N(13)	124,0(4)
N(23)–C(41)	1,422(5)	C(42)–C(41)–N(23)	120,2(4)
N(13)–C(31)	1,408(5)	C(46)–C(41)–N(23)	123,6(3)
Ângulos de ligação (°)			
N(22)–N(21)–C(21)	115,0(3)	N(21)–C(21)–C(25)	122,6(4)
N(12)–N(11)–C(11)	116,2(3)	N(21)–C(21)–C(22)	127,2(4)

As distâncias e ângulos encontrados para a cadeia triazeno são semelhantes às encontradas para outros triazenos, como para o 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (AMARAL, et al. 2008). Porém as distâncias N(1)–N(2) e N(2)–N(3) são muito próximas, sendo 1,292(4) Å para N(11)–N(12), 1,293(4) Å para N(12)–N(13), 1,296(4) Å para N(21)–N(22) e 1,295(4) Å para N(22)–N(23) ficando em um valor intermediário entre a ligação dupla e a ligação simples da cadeia triazeno. Os ângulos N(1)–N(2)–N(3) aproximam-se dos reportados na literatura para os triazenos, sendo estes em torno de 112,4° para um bifenil-triazeno (ROFOUEI, MELARDI, et al. 2009), 113,2° para o antitumoral 5-(3,3-Dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida (EDWARDS, SHERFINSKI e MARSH 1974), 114,2° para o (tolanoN₃H)₂ (BECK, HÖRNER e DITTMANN 2009) e os encontrados para o triazeno-ferroceno variaram entre 113,1 e 113,3°.

O **Composto 1** cristalizou formando dímeros através de ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C–H...N (Figura 36), código de simetria: 1-x, y, 3/2-z. As distâncias N13...N21 de 3,097 Å, N11...N11 de 3,112 Å e N23...N23 3,008 Å (BRUNO, et al. 2002), estas distâncias são bem menores que as encontradas para o complexo com níquel – **Composto 2** – que cristaliza no mesmo grupo espacial e possui uma estrutura semelhante

Figura 36 – Dímero do **Composto 1**. Em (a) projeção estrutural do dímero do **Composto 1** em elipsoides térmicos exibidos com 50 % de probabilidade (BRANDENBURG 2002). Em (b) projeção do dímero do **Composto 1** no programa *Crystal Explorer 3.1* mostrando em vermelho a região de maior densidade eletrônica envolvida em interações secundárias (WOLFF 2013).



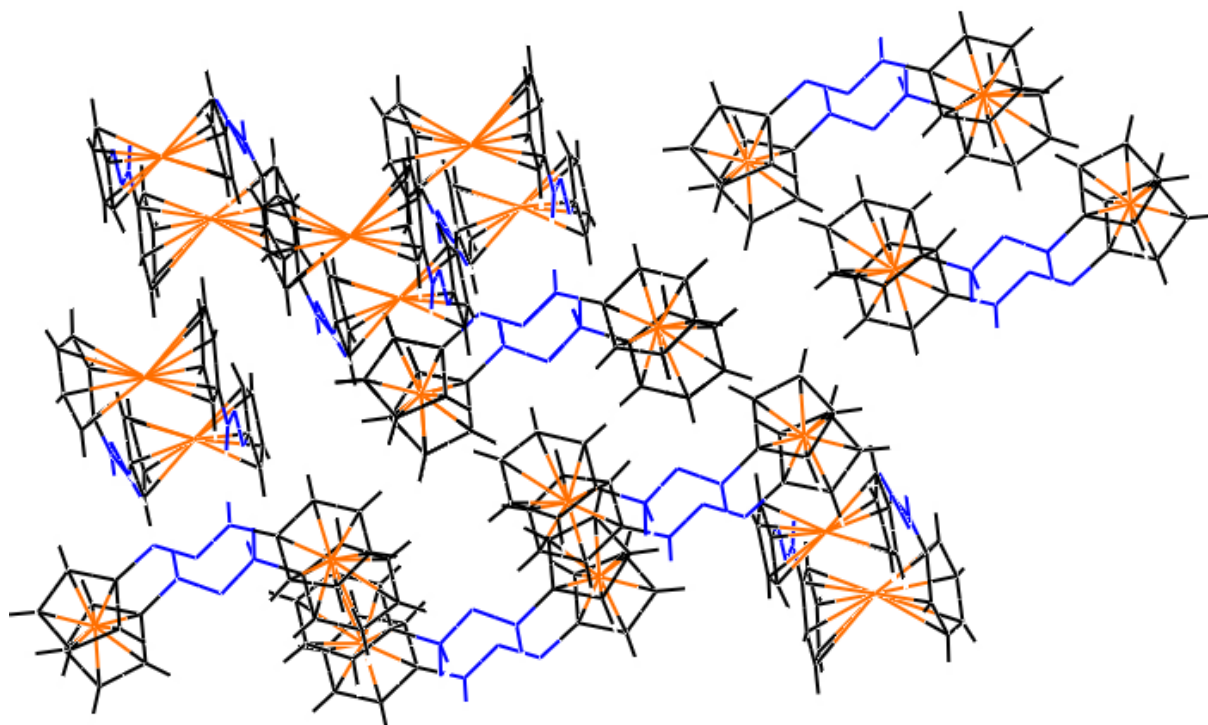
Fonte: Autoria própria com uso dos Programas Diamond 3.1a (BRANDENBURG 2002) para imagem superior e *Crystal Explorer 3.1* (WOLFF 2013) para imagem inferior.

A distância do centro da ciclopentadienila (C1 – C5) ao átomo de ferro é 1,695 Å e da Cp (C6 – C10) é 1,651 Å, o ângulo Cp (C1 – C5)⋯Fe⋯Cp (C6 – C10) é 2,0498°. O ângulo de torção $C_{\text{ipso}}-C_{\text{pcent}}-C_{\text{pcent}}'-C_{\text{ipso}}'$ para o **Composto 1** é 2,404(1)° indicando uma pequena torção τ_{36} e para as fenilas que possuem o átomo de ferro desordenado, provavelmente por geminação (MÜLLER, P. 2006) o ângulo $C_{\text{ipso}}-\text{Ph}_{\text{cent}}-\text{Ph}_{\text{cent}}'-C_{\text{ipso}}'$ é 3,051(1)° (BRUNO, et al. 2002). As distâncias das ligações N11–N12 e N12–N13 são, respectivamente 1,292(4) e 1,293(4) Å e das ligações N21–N22 e N22–N23 são, respectivamente 1,296(4) e 1,295(4) Å, comprimentos intermediários entre uma ligação N=N (1,236 Å) e N–N (1,404 Å) (FEREYDUNI, et al. 2012). Os ângulos das ligações N11–N12–N13 e N21–N22–N23 são, respectivamente 113,1(3)° e 113,3(3)°.

4.2.2.1.1 Coordenação molecular para o **Composto 1** – **Fc(NNNHPh)₂**

O número de coordenação molecular para o **Composto 1** – **Fc(NNNHPh)₂** é igual a 10, sendo que o mais frequente para moléculas orgânicas é 12 (PERSEPYKNA e BLATOV 2000), a coordenação molecular é representada pela Figura 37.

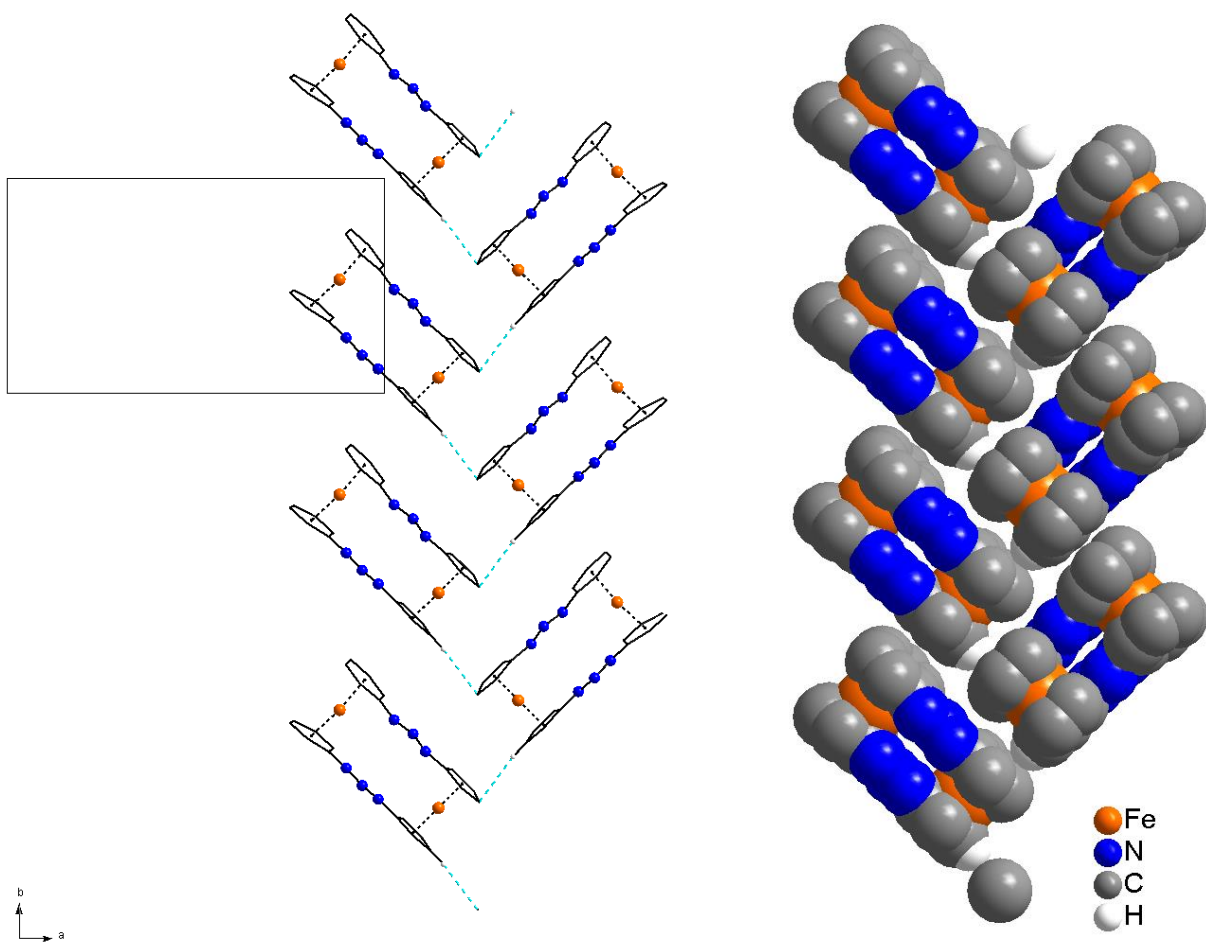
Figura 37 – Representação do número de coordenação molecular igual a 10 para o **Composto 1**.



Fonte: Autoria própria, programa *Crystal Explorer 3.1* (WOLFF 2013).

A partir deste número de coordenação molecular igual a 10 é possível verificar como as moléculas arranjam-se na cela elementar e ao longo do espaço. Através da ligação de hidrogênio H24···C14 (2,7616 Å, código de simetria: $x, 1 + y, z$) há um crescimento na direção de b mostrado através da Figura 38.

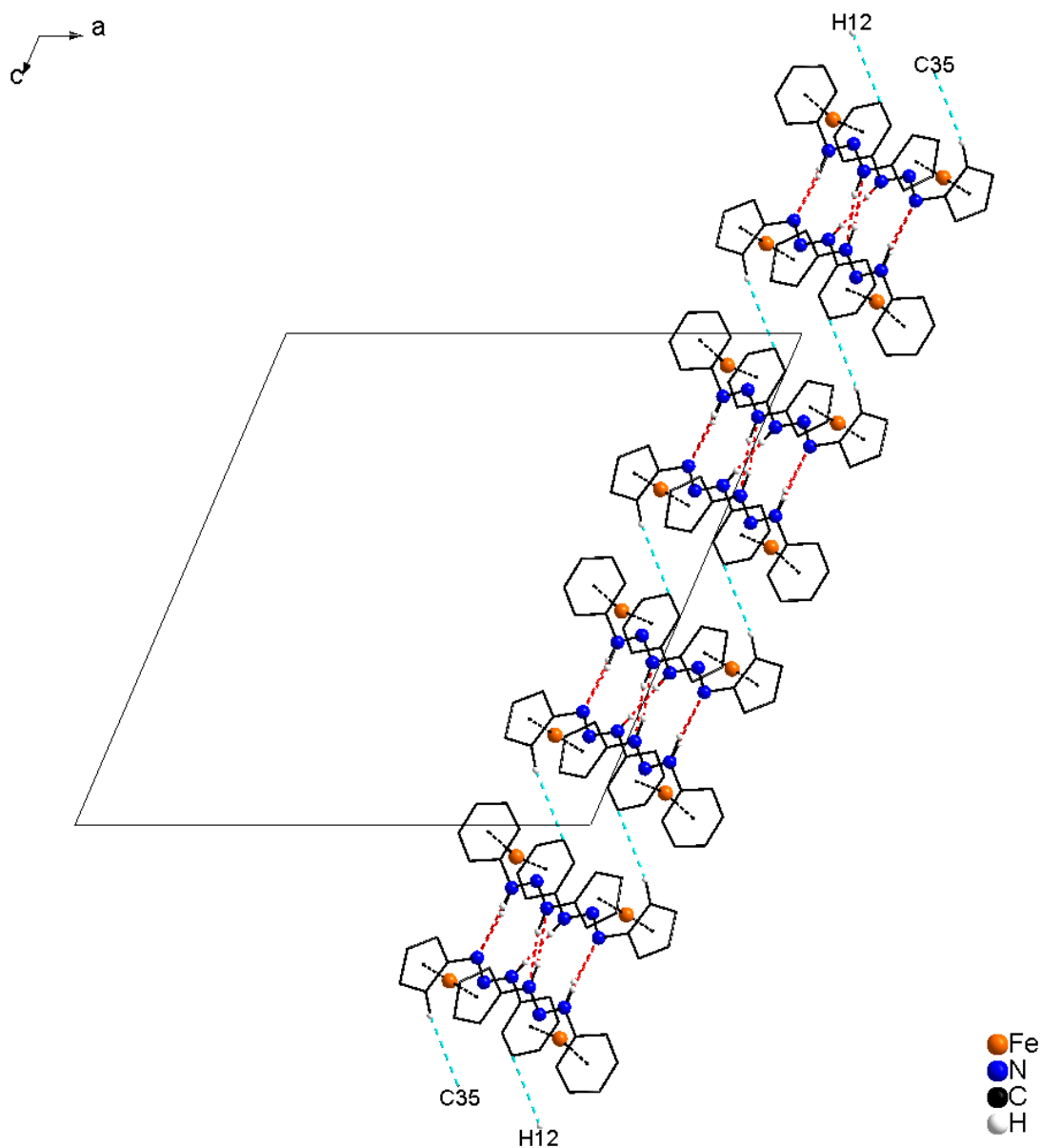
Figura 38 – Arranjo supramolecular do **Composto 1** ao longo da direção cristalográfica [0 1 0] proporcionado pelas ligações de hidrogênio H24···C14 (ou centroide C11-C12-C13-C14-C15), código de simetria: $5/2-x, 1/2+y, 3/2-z$. Visualização no plano ab . Somente átomos de hidrogênio envolvidos no crescimento são exibidos. A fim de evidenciar a ligação de hidrogênio C14···H24, esta é mostrada na cor turquesa. Raios de Van der Waals à direita.



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

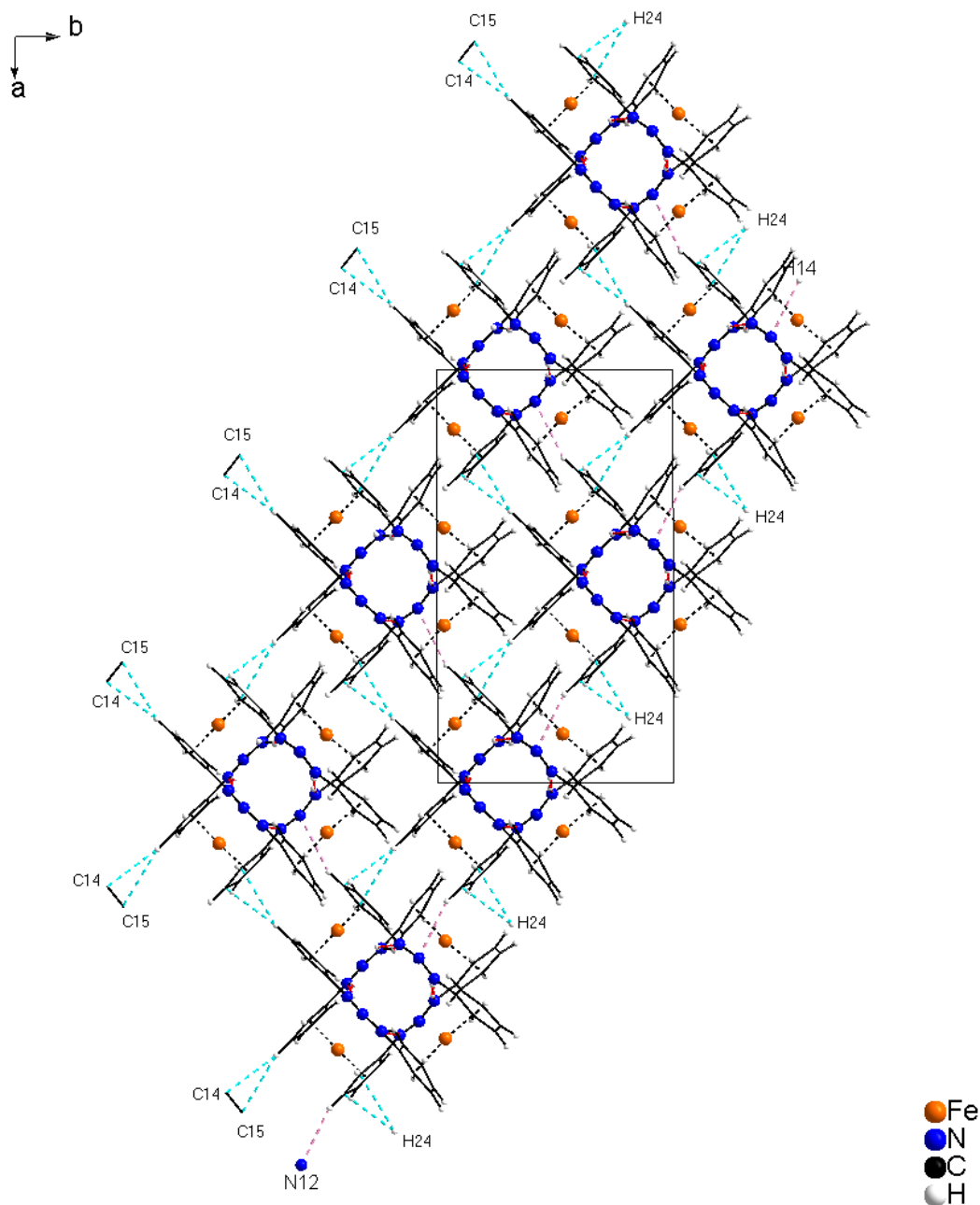
Os dímeros relacionados pelo eixo de rotação de ordem 2 arranjam-se proporcionando um crescimento na direção [0 0 1] através das ligações de hidrogênio entre C12–H12...C35 de 2,883 Å, código de simetria: 2-x, y, 3/2-z. Este crescimento é mostrado ao longo do eixo *b* na Figura 39.

Figura 39 – Arranjo supramolecular dos dímeros do Composto 1 na direção [0 0 1], visualização no plano *ac*. Somente átomos de hidrogênio envolvidos no crescimento são exibidos. A fim de evidenciar a ligação de hidrogênio C12–H12...C35, esta é mostrada na cor turquesa (ligações de hidrogênio envolvidas na formação dos dímeros representadas em tracejado vermelho)



Há ainda, um crescimento bidimensional dos dímeros, no plano ab , o qual se dá através das ligações de hidrogênio C14–H14 \cdots N12 de 2,793 Å, C24–H24 \cdots C14 e C24–H24 \cdots C15, código de simetria $x, 1 + y, z$ conforme Figura 40.

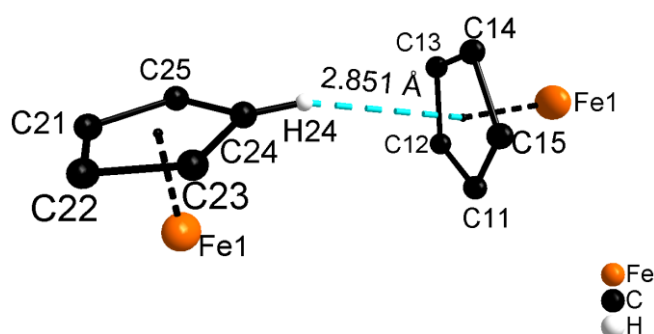
Figura 40 – Projeção do arranjo bidimensional (plano ab) dos dímeros proporcionado pelas ligações de hidrogênio C14–H14 \cdots N12, código de simetria: $2-x, y, 3/2-z$ e C24–H24 \cdots (C14, C15), código de simetria $x, 1 + y, z$. As ligações C24–H24 \cdots (C14, C15) estão representadas por tracejado turquesa; C14–H14 \cdots N12, tracejado rosa e as ligações que formam o dímero, tracejado vermelho.



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

A Figura 41 mostra a interação de hidrogênio entre a Cp1 formada pelos átomos C11, C12, C13, C14, C15 e a Cp2; C21, C22, C23, C24, C25, a distância entre o H24 e o centroide do anel Cp1 é 2,851 Å, o ângulo entre o plano da Cp1 e o plano da Cp2 é 88,042°.

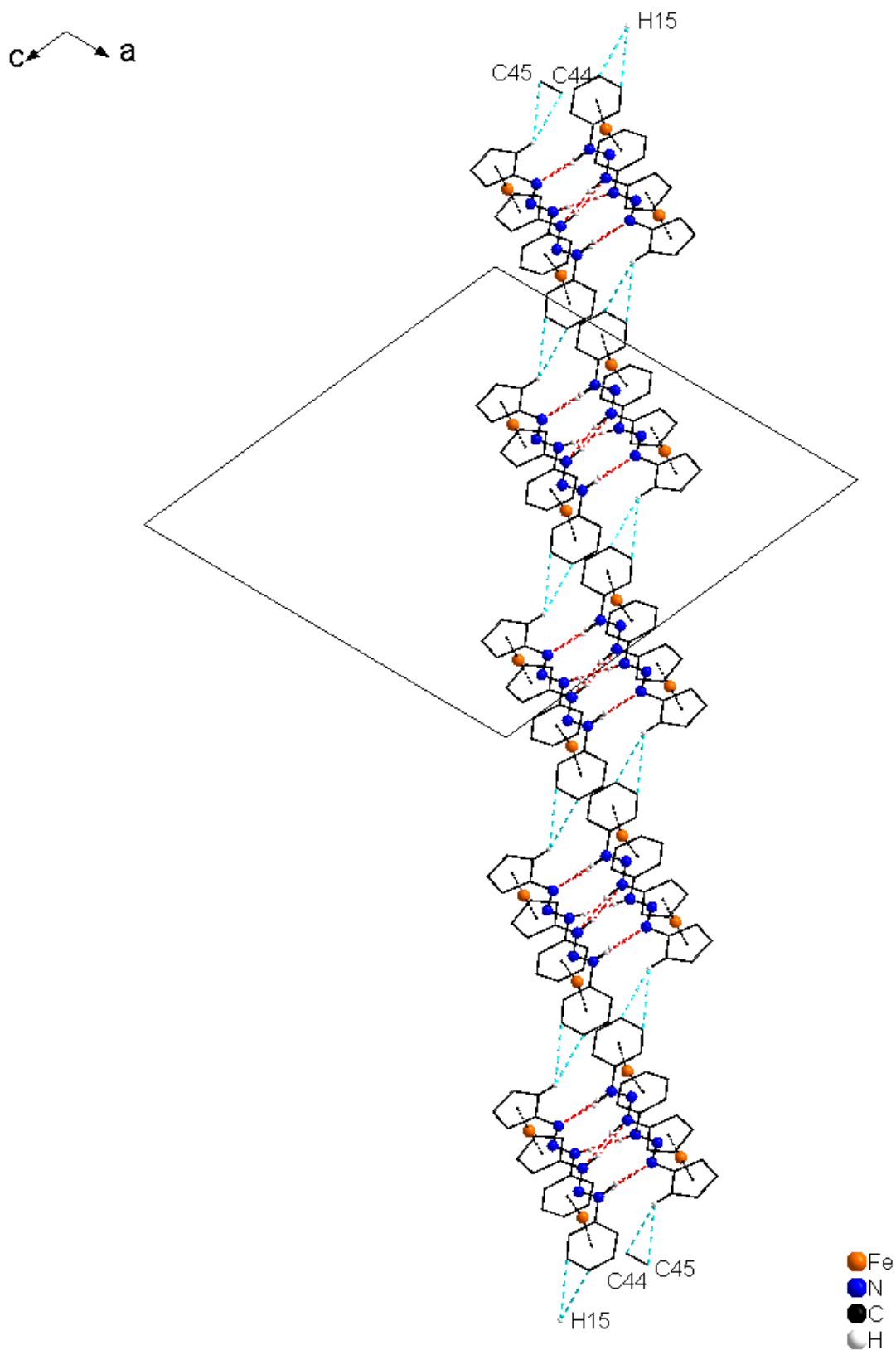
Figura 41 – Representação da ligação de hidrogênio entre os anéis Cp1 e Cp2 formados por Cp1: C11, C12, C13, C15 e Cp2: C21, C22, C23, C24, C25. Átomos representados em posições arbitrárias. Hidrogênios e demais átomos foram omitidos para melhor visualização



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Há um crescimento unidimensional dos dímeros através das ligações de hidrogênio C15–H15...C44 (3,024 Å e ângulo de 147,73°) e C15–H15...C45 (3,031 Å e ângulo de 129,04°) na direção [1 0 1] conforme Figura 42.

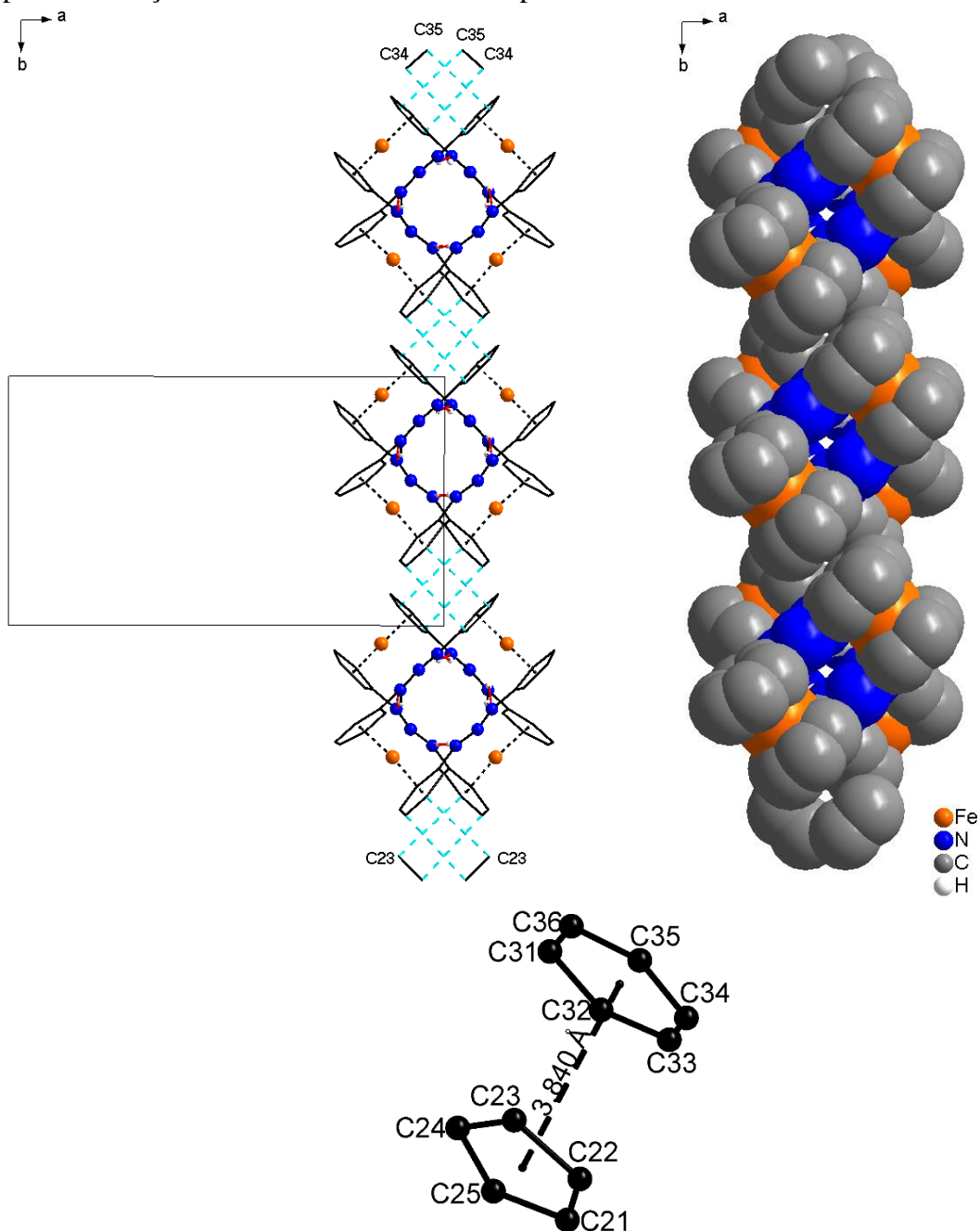
Figura 42 – Crescimento unidimensional dos dímeros proporcionado pelas ligações de hidrogênio C15–H15...C44; C15–H15...C45 (código de simetria: $2 - x, y, 3/2 - z$).



Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

As moléculas também se arranjam em função do empilhamento $\pi \cdots \pi$. Cada dímero se une a outro dímero através de empilhamento: $Cp2 \cdots Ph1$ $C22 \cdots C34 = 4,066 \text{ \AA}$ e $Ph1$ $C23 \cdots C35 = 3,648 \text{ \AA}$ e $C44 \cdots C34 = 4,066 \text{ \AA}$; $C45 \cdots C35 = 3,648 \text{ \AA}$ formando um crescimento unidimensional na direção de b , código de simetria: $2-x, y, 3/2-z$.

Figura 43 – Crescimento do dímeros proporcionado pelas interações $\pi \cdots \pi$ na direção de b visualizado no plano ab . À esquerda: átomos representados com raios arbitrários exibindo a posição das moléculas na cela elementar, anéis representados com carbonos no modelo de varetas. Hidrogênios foram omitidos para melhor visualização. À direita: átomos representados através de seus raios de Van der Waals a fim de destacar as interações $\pi \cdots \pi$. Inferior: destaque para a interação entre os anéis fenila e ciclopentadienla no modelo de bolas e varetas.

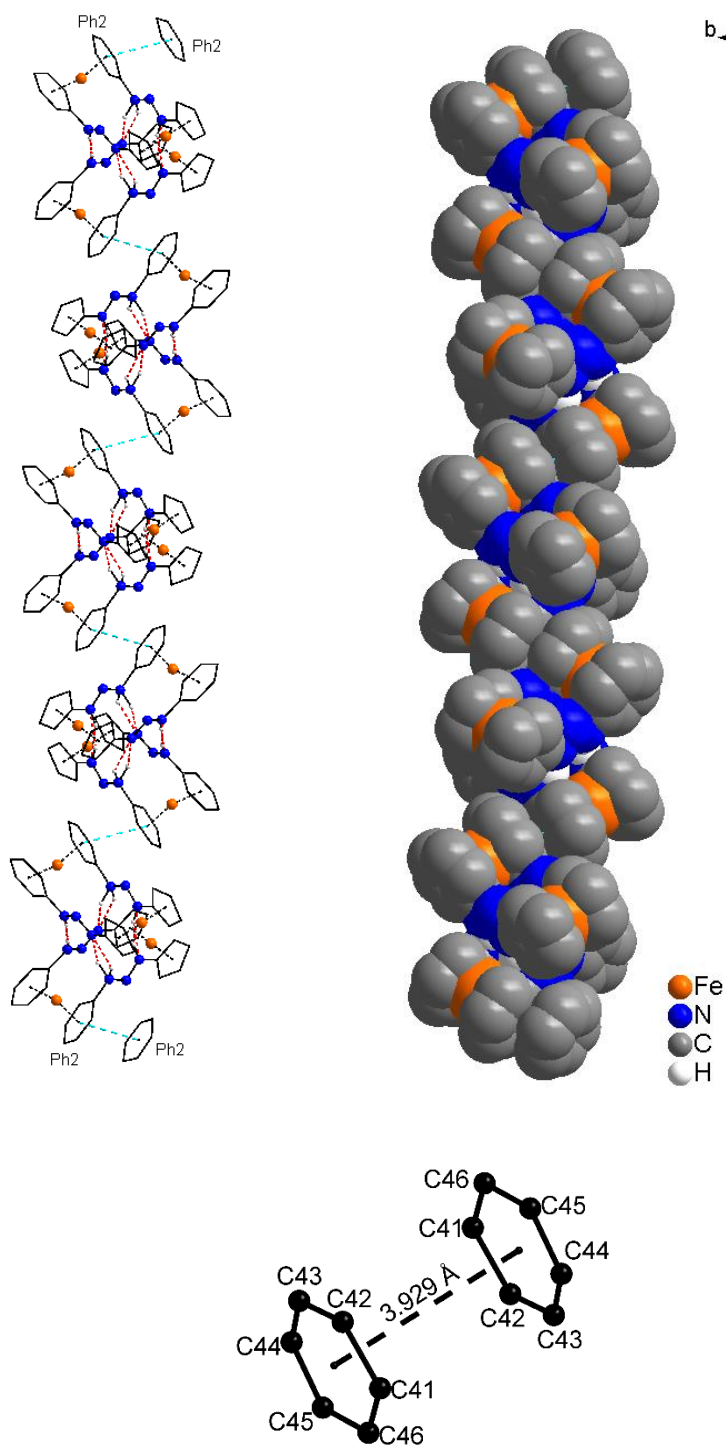


Fonte: autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

A distância do centroide da Cp1 para o centroide da Cp2 é 3,356 Å (BRUNO, et al. 2002), bastante próxima a 3,840 Å, que é a distância entre os centroides de duas fenilas com o átomo de ferro desordenado entre elas. O ângulo entre os planos formados pelos átomos da Cp2 e pelos átomos da Ph1 é 6,863 (BRANDENBURG 2002).

Raio de Van der Waals + 0,4: Crescimento na direção [1 0 1], distância entre os centroides: 3,923Å, ângulo entre os planos formados pelas fenilas é 0 e o ângulo formado entre a Ph1 e a Ph2 é 11,962°. Código de simetria é 2-x, y, 3/2-z. O ângulo de torção entre duas Ph2 (C41-C46) é 0°, ângulo medido entre N23-centroide(C41-C46)-centroide(C41-C46)-N23 e o ângulo de torção entre as fenilas 1 e 2, medido entre N23-centroide(C41-C46)-centroide(C31 - C36)-N13 é 2,544°.

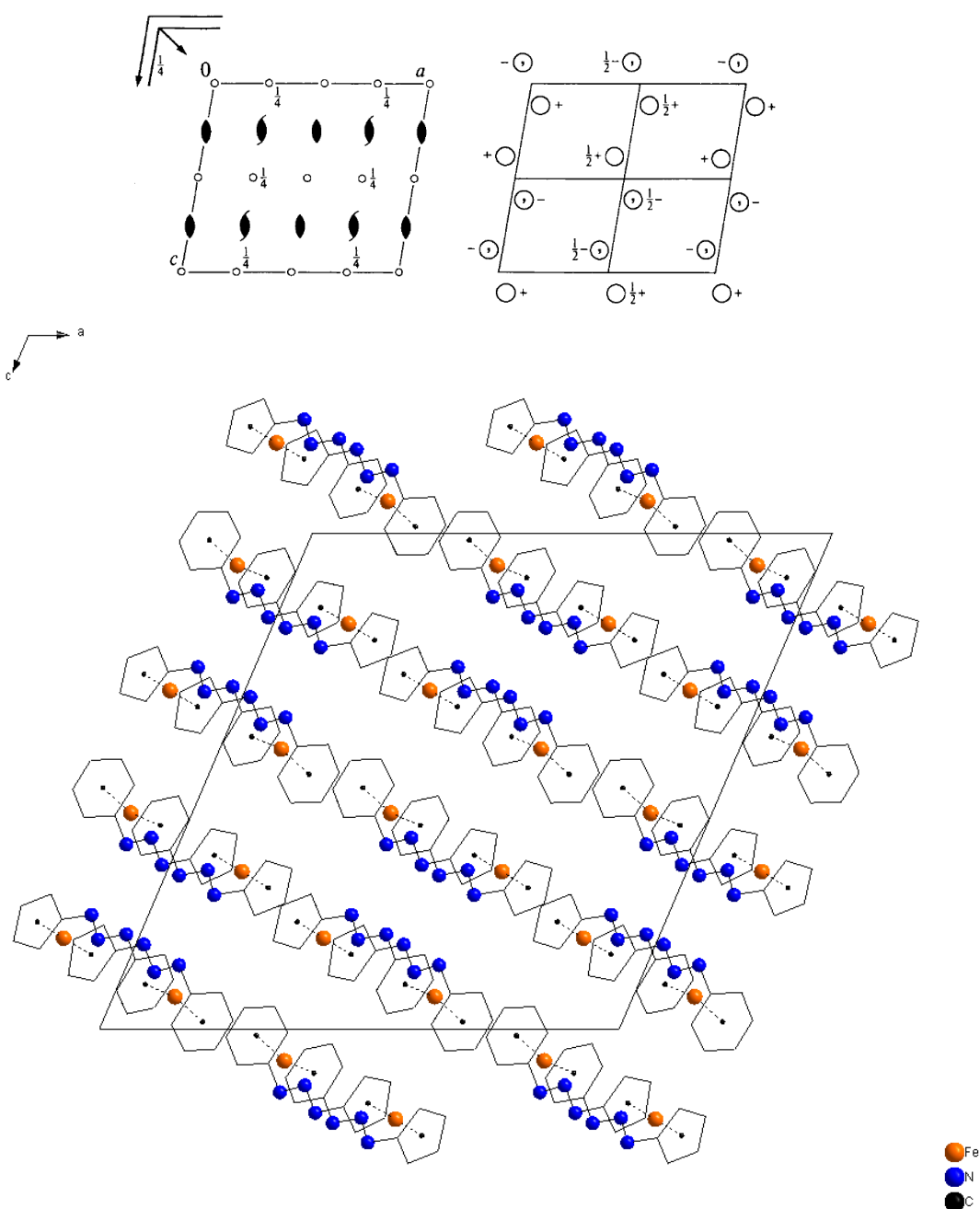
Figura 44 – Crescimento dos dímeros proporcionado pelas interações $\pi \cdots \pi$ na direção [1 0 1]. À esquerda: átomos representados com raios arbitrários exibindo a posição das moléculas na cela elementar, anéis representados com carbonos no modelo de varetas. Hidrogênios foram omitidos para melhor visualização. À direita: átomos representados através de seus raios de Van der Waals a fim de destacar as interações $\pi \cdots \pi$. Inferior: destaque para a interação entre os anéis fenila no modelo de bolas e varetas.



Fonte: autoria própria com uso do Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

A Figura 45 ilustra o pictograma para o grupo espacial $C2/c$ extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002) juntamente com a projeção da cela elementar para o **Composto 1**. Esta ilustração não confirma o número de formas elementares na cela unitária $Z = 4$ devido a desordem posicional, o Z máximo para este grupo espacial é 8.

Figura 45 – Pictogramas do Grupo Espacial $C2/c$ extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002). Projeção da cela unitária do **Composto 1**

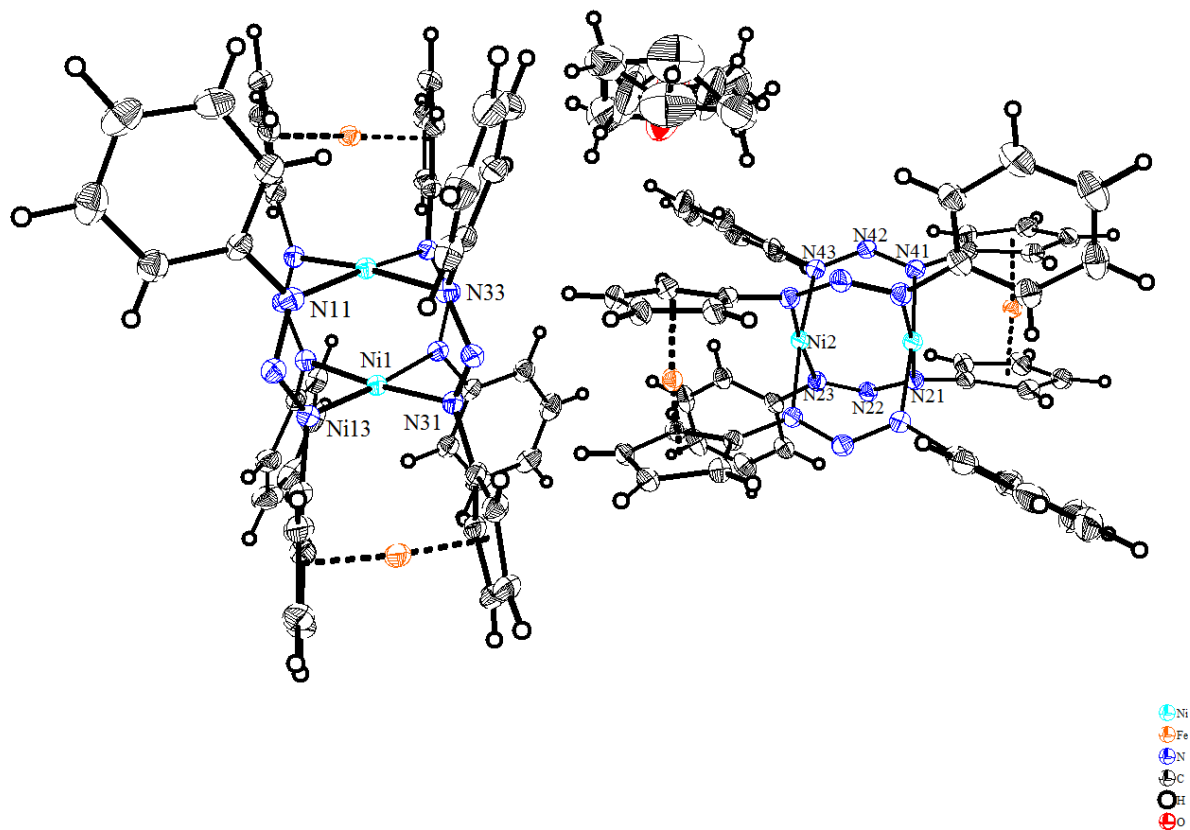


Entre as duas moléculas formando dímeros através das ligações de hidrogênio clássicas do tipo N–H···N há um eixo de rotação de ordem 2, melhor representado na Figura 45.

4.2.2.2 *Composto 2*

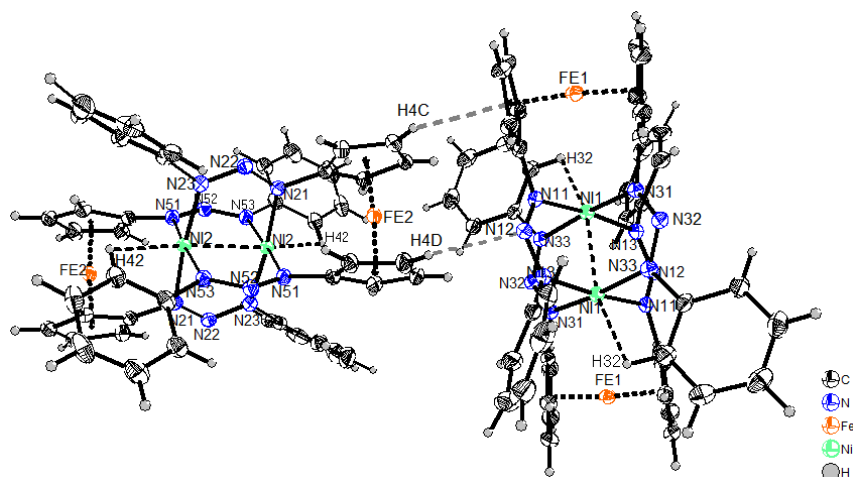
O **Composto 2** (Figura 46) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C 2/c$ (n° 15 – *International Tables for Crystallography*) (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry 2002*), na forma dimérica, ou seja, há duas unidades moleculares assimétricas unidas por uma ligação de hidrogênio conforme ilustra a Figura 47. O cristal foi medido a baixa temperatura, 123 K. A estrutura foi resolvida por métodos diretos e os hidrogênios foram localizados experimentalmente, dados cristalográficos e de refinamento estrutural encontram-se descritos na Tabela 8.

Figura 46 –Projeção da estrutura molecular, duas moléculas centrossimétricas do **Composto 2** – complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2$ simetricamente independentes na cela elementar e uma molécula de THF com desordem posicional. Átomos não-hidrogenóides refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio obtidas geometricamente ($\text{C}_{sp^2}\text{-H} = 0,95 \text{ \AA}$ e $\text{C}_{sp^3}\text{-H} = 0,99 \text{ \AA}$) e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Elipsóides térmicos exibidos com probabilidade de 50 %.



Fonte: Autoria própria com uso do Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Figura 47 –Projeção da estrutura molecular, duas moléculas centrossimétricas do **Composto 2** unidas por ligações de hidrogênio não clássicas. Elipsóides térmicos exibidos com probabilidade de 50 %.



Fonte: Autoria própria com uso do Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Conforme a projeção na Figura 47, a estrutura cristalina e molecular demonstra a existência de duas moléculas individualmente centrossimétricas e simetricamente independentes na cela elementar. Estas moléculas dividem uma molécula de tetrahidrofurano entre si, resultando a fórmula mínima $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. A molécula atuando como solvato de cristalização apresenta um alto grau de desordem posicional dos átomos constituintes na distribuição estatística das celas elementares na estrutura cristalina. A modelagem da desordem posicional resultou satisfatória, não comprometendo os excelentes índices de discordância indicados na Tabela 9. A Tabela 10 fornece os principais comprimentos e ângulos de ligação para o **Composto 2**.

Tabela 9 – Comparação entre principais dados de coleta e refinamento da estrutura cristalina e molecular do **Composto 2** {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)₂Ni₂], disponível no Sistema Integrado para a Solução, Refinamento e Análise de Dados de Difração em Monocristal, WinGX e {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)₂Ni₂]·1/2C₄H₈O}.

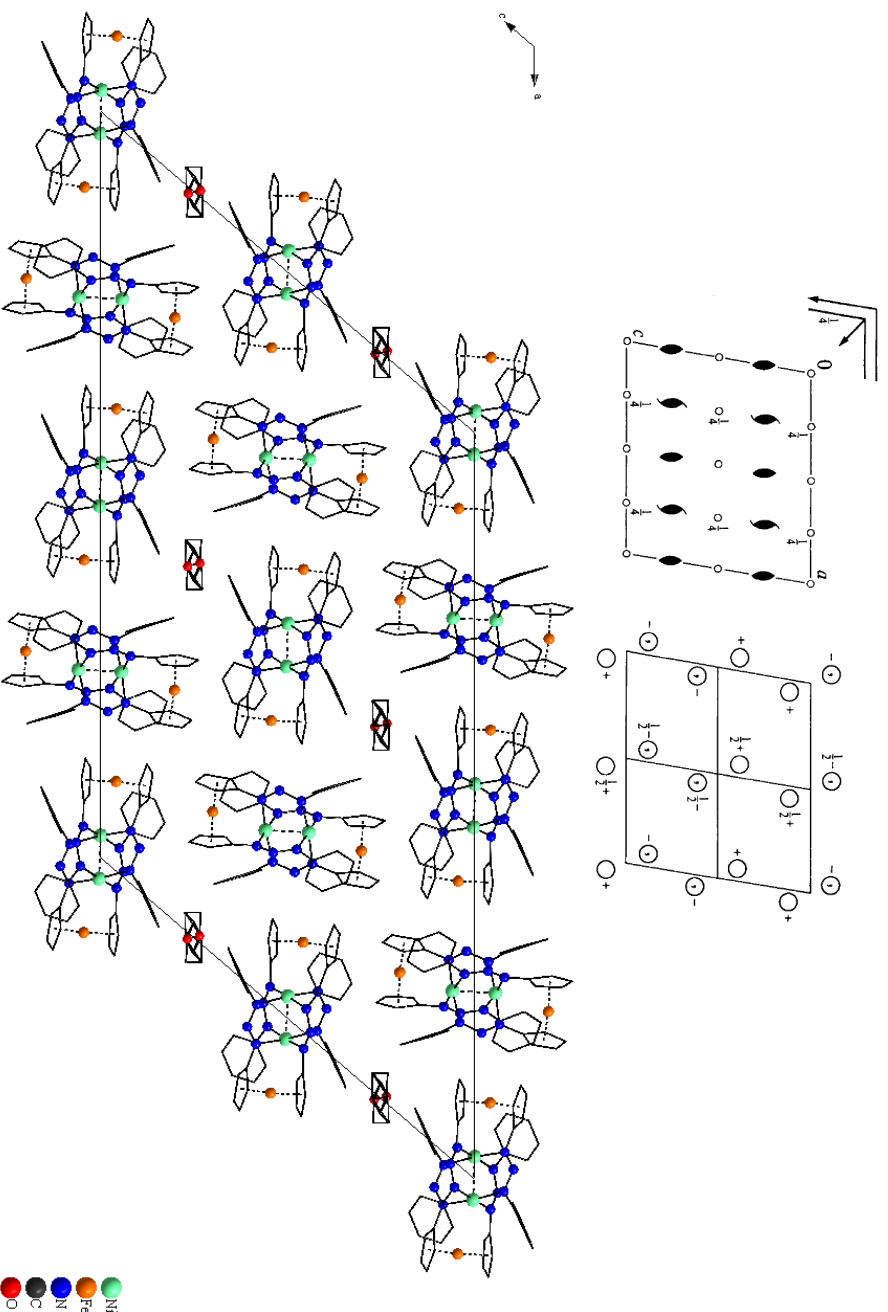
Fórmula Empírica	C ₉₂ H ₇₉ Fe ₄ N ₂₄ Ni ₄ O	
Peso molecular	1995,03	
Temperatura	123(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensões da cela unitária	$a = 39,7723(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,3612(2)$ Å	$\beta = 130,6040(10)^\circ$
	$c = 26,2971(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	8227,5(3) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,611 g/cm ³	
Coefficiente de absorção	1,646 mm ⁻¹	
F(000)	4092	
Dimensões do cristal	0,19 x 0,10 x 0,08 mm ³	
Varredura θ	3,04 a 27,49°	
Região de índices	$-51 \leq h \leq 51, -13 \leq k \leq 13, -34 \leq l \leq 34$	
Reflexões coletadas	96266	
Reflexões independentes	9422 [$R_{\text{int}} = 0,0726$]	
Região de varredura alcançada $\theta_{\text{máx}} = 27,49^\circ$	99,6 %	
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2	
Dados/restrições/parâmetros finais	9422/0/566	
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,083	
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0367, wR_2 = 0,0739$	
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,0578; wR_2 = 0,0812$	
Coeficiente de extinção	n/a	
Densidade eletrônica residual	0,555 e -0,453 e.Å ⁻³	

Embora a amostra tenha apresentado um baixo valor para o coeficiente de absorção linear (1,646 mm⁻¹), os dados coletados a partir do monocristal foram corrigidos nos termos da absorção pelo método analítico a partir da indexação das faces do monocristal utilizado como amostra para a difração. Este procedimento contribuiu para o índice de discordância interno na correlação de reflexões simetricamente independentes, $R_{\text{int}} = 7,26\%$, considerado adequado.

A Figura 48 representa a projeção do conteúdo concentrado na parte assimétrica da cela elementar. O número de fórmulas elementares observado na cela elementar é 4, compatível com

8 moléculas do complexo $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ e 4 moléculas de THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ representando o conteúdo total da cela elementar. Esta observação está de acordo com a Figura 48, que representa projeção da cela elementar na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ onde são contabilizadas 4 moléculas centrossimétricas $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ nos vértices, 8 moléculas centrossimétricas $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ nos centros de arestas e 3 moléculas centrossimétricas $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ inteiras no âmbito da cela elementar bidimensional (projetada), confirmando 8 moléculas $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ como conteúdo da cela tridimensional. Nesta projeção também podem ser visualizadas 4 fórmulas $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ nos centros de arestas e duas moléculas inteiras $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ inteiras no âmbito da cela bidimensional (projetada), confirmando um total de 4 moléculas de THF na cela tridimensional.

Figura 48 – Pictograma para o grupo espacial $C2/c$ (nº 15 da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002) e projeção do conteúdo da cela elementar do **Composto 2** – complexo $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\} \cdot 1/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, confirmando $Z = 8$ para o grupo espacial $C/2c$ pertencente a simetria de rede monoclinica. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: imagem superior (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002), imagem inferior, autoria própria com auxílio do programa Diamond 3.1[®] (BRANDENBURG 2002)

Considerando o conteúdo total da cela elementar, a proporção entre o número de fórmulas elementares {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)]₂Ni₂} e C₄H₈O é 4:2, o que confirma o conteúdo representado na projeção da Figura 48 e, portanto, a fórmula mínima {[Fe(C₅H₄NNNH₅C₆)]₂Ni₂}·½C₄H₈O.

A análise elementar C:55,19 (calc.: 55,36); H: 4,56 (calc. 4,04); N: 17,03 (calc.: 16,84), está de acordo com o modelo refinado com a molécula de tetrahydrofurano como solvato de cristalização particionado entre duas moléculas do complexo binucleado de níquel(II).

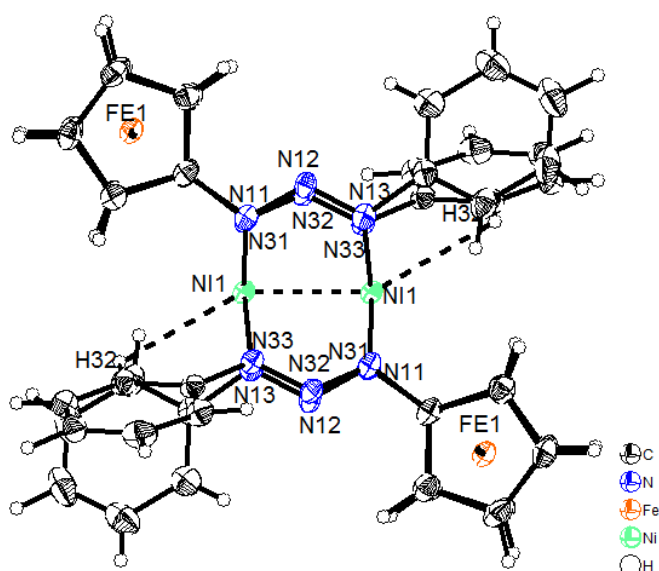
Tabela 10 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o **Composto 2**.

Comprimentos de ligação (Å)		N(32)–N(33)–Ni(1)	124,57(18)
C(1A)–N(11)	1,426(3)	C(31)–N(33)–Ni(1)	123,17(18)
C(1B)–N(31)	1,423(3)	N(52)#2–N(51)–C(1D)	111,5(2)
C(1C)–N(21)	1,422(3)	N(52)#2–N(51)–Ni(2)	123,10(18)
C(1D)–N(51)	1,421(4)	C(1D)–N(51)–Ni(2)	122,56(18)
C(11)–N(13)	1,425(4)	N(51)#2–N(52)–N(53)	117,0(2)
C(21)–N(23)	1,432(4)	N(52)–N(53)–C(41)	112,2(2)
C(31)–N(33)	1,424(4)	N(52)–N(53)–Ni(2)	125,23(19)
N(11)–N(12)#1	1,302(3)	C(41)–N(53)–Ni(2)	122,56(18)
N(11)–Ni(1)	1,905(2)	N(11)–Ni(1)–N(31)	86,63(10)
N(12)–N(13)	1,303(3)	N(11)–Ni(1)–N(33)	90,90(10)
N(13)–Ni(1)	1,931(2)	N(31)–Ni(1)–N(33)	173,79(10)
N(21)–N(22)#2	1,300(3)	N(11)–Ni(1)–N(13)	174,26(10)
N(21)–Ni(2)	1,912(2)	N(31)–Ni(1)–N(13)	93,30(10)
N(22)–N(23)	1,296(3)	N(33)–Ni(1)–N(13)	88,58(10)
N(22)–N(21)#2	1,300(3)	N(11)–Ni(1)–Ni(1)#1	90,00(7)
N(23)–Ni(2)	1,929(2)	N(31)–Ni(1)–Ni(1)#1	87,51(7)
N(31)–N(32)#1	1,304(3)	N(33)–Ni(1)–Ni(1)#1	86,80(7)
N(31)–Ni(1)	1,913(2)	N(13)–Ni(1)–Ni(1)#1	84,26(7)
N(32)–N(33)	1,303(3)	N(21)–Ni(2)–N(51)	86,57(10)
N(33)–Ni(1)	1,917(2)	N(21)–Ni(2)–N(53)	90,76(10)
N(51)–N(52)#2	1,303(3)	N(51)–Ni(2)–N(53)	173,73(10)
N(51)–Ni(2)	1,912(2)	N(21)–Ni(2)–N(23)	173,98(10)
N(52)–N(53)	1,309(3)	N(51)–Ni(2)–N(23)	92,73(10)
N(53)–Ni(2)	1,924(2)	N(53)–Ni(2)–N(23)	89,34(10)
Ni(1)–Ni(1)#1	2,4077(7)	N(21)–Ni(2)–Ni(2)#2	89,63(7)
Ni(2)–Ni(2)#2	2,4160(7)	N(51)–Ni(2)–Ni(2)#2	88,57(7)
Ângulos de ligação (°)		N(53)–Ni(2)–Ni(2)#2	85,74(7)
N(12)#1–N(11)–C(1A)	111,6(2)	N(23)–Ni(2)–Ni(2)#2	84,37(7)
N(12)#1–N(11)–Ni(1)	121,20(18)		
C(1A)–N(11)–Ni(1)	122,15(18)		
N(11)#1–N(12)–N(13)	116,5(2)		
N(12)–N(13)–C(11)	111,8(2)		
N(12)–N(13)–Ni(1)	126,06(19)		
C(11)–N(13)–Ni(1)	118,29(18)		
N(22)#2–N(21)–C(1C)	111,4(2)		
N(22)#2–N(21)–Ni(2)	121,20(18)		
C(1C)–N(21)–Ni(2)	122,93(18)		
N(23)–N(22)–N(21)#2	117,1(2)		
N(22)–N(23)–C(21)	111,4(2)		
N(22)–N(23)–Ni(2)	126,01(18)		
C(21)–N(23)–Ni(2)	119,90(18)		
N(32)#1–N(31)–C(1B)	111,2(2)		
N(32)#1–N(31)–Ni(1)	124,12(18)		
C(1B)–N(31)–Ni(1)	122,05(18)		
N(33)–N(32)–N(31)#1	116,7(2)		
N(32)–N(33)–C(31)	112,2(2)		

Transformações de simetria empregadas para gerar átomos equivalentes: #1 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ #2 $-x, 1 - y, -z$

As distâncias de ligação entre os centroides e os átomos de ferro são 1,6465 Å para Fe1–Cp(C13 – C17); 1,6437 Å para Fe1–Cp(C18 – C22) e ângulo de 173,640(3)°; 1,6398 Å para Fe2–Cp(C35 – C39); 1,6438 Å para Fe2–Cp(C40 – C44) e ângulo de 173,603(2)°, menores que as distâncias determinadas para o **Composto 1** (1,695 e 1,651 Å) (BRANDENBURG 2002). As ciclopentadienilas apresentam-se de forma quase eclipsada com ângulos diédricos C_{ipso}–Cp(35 – 39)–Cp(40 – 44)–C_{ipso} de -0,811(3)°; C_{ipso}–Cp(C13 – C17)–Cp(C18 – C22)–C_{ipso} de -1,916° para cada ferroceno, portanto, a conformação é dita 1,1'-sinperiplanar (SHAFIR, et al. 2000) (Figura 49).

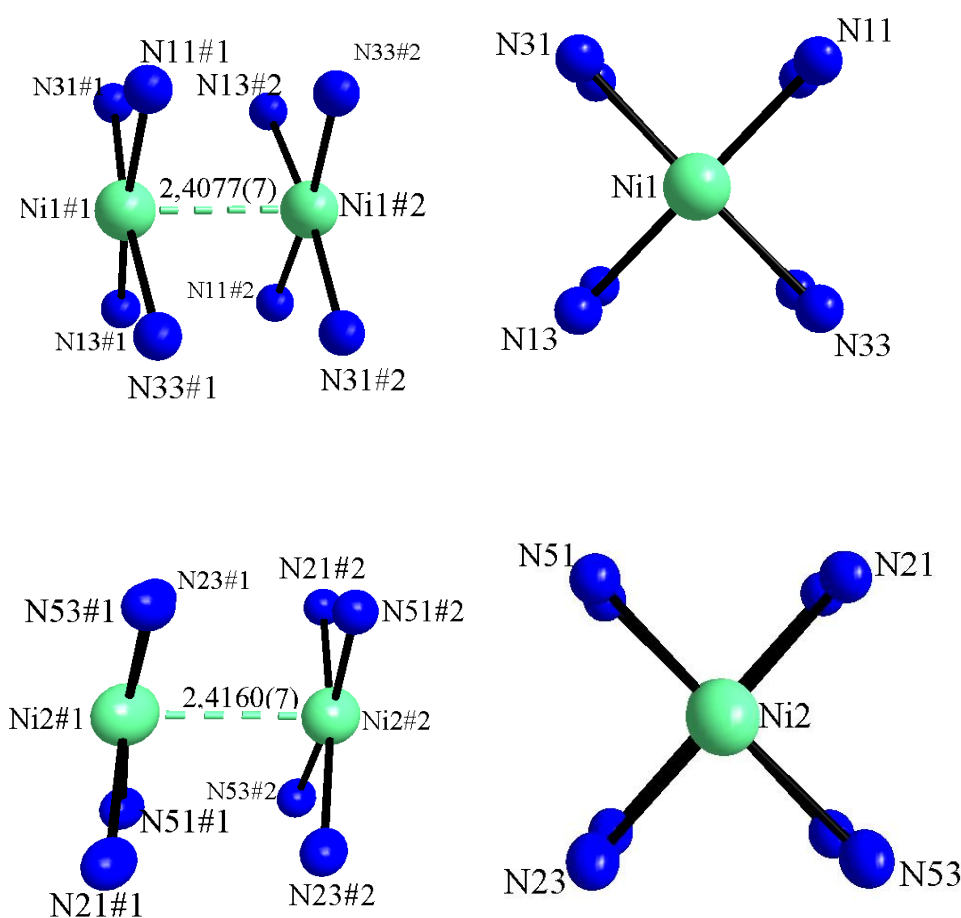
Figura 49 – Estrutura da unidade 1 do **Composto 2** destacando as ciclopentadienilas do ferroceno na forma quase eclipsada. Elipsóides térmicos com probabilidade de 50 %



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

À primeira vista, as duas moléculas aparentam ser idênticas, relacionadas por um operador de ordem 2, porém são unidades diferentes, cada unidade é composta por uma unidade assimétrica, da qual faz parte metade de cada uma das moléculas, conforme numeração idêntica dos átomos gerados por simetria em detalhe na Figura 50.

Figura 50 – Parte das moléculas que compõem a unidade assimétrica da cela elementar do monocristal do **Composto 2**, destacando a geometria de coordenação quadrática plana para o átomo de níquel e o centro de inversão existente entre os dois átomos de níquel. Imagem superior e inferior à esquerda: parte das unidades assimétricas 1 e 2, respectivamente com as distâncias Ni1#1...Ni1#2 e Ni2#1...Ni2#2. Superior e inferior direita: projeções de parte das unidades assimétricas 1 e 2, respectivamente enfatizando a planaridade das ligações Ni–N.



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

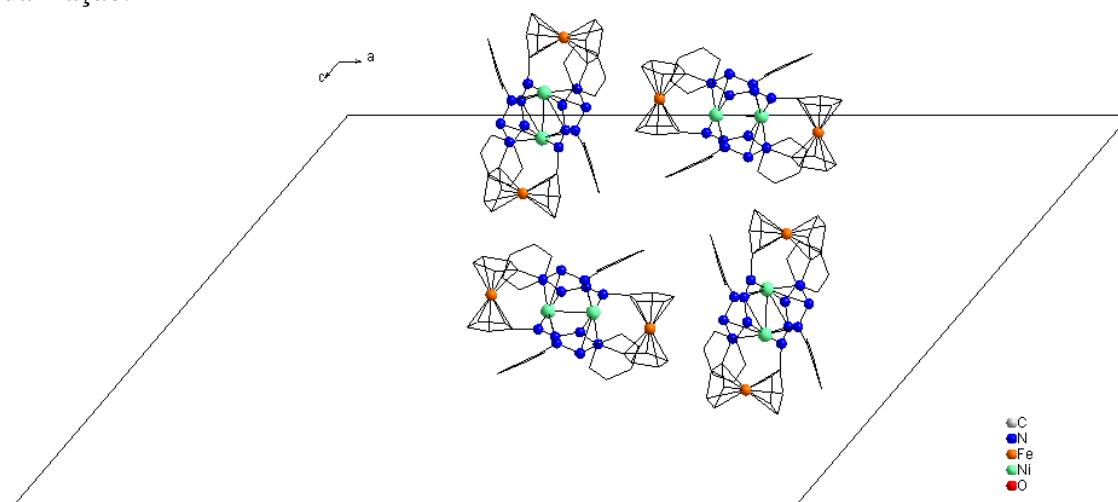
Através da Figura 50, fica clara a presença do centro de inversão entre os dois átomos de níquel, operador de simetria que gera átomos equivalentes, representados com #2.

As distâncias N–Ni variam entre 1,905 a 1,931 Å, distâncias menores são encontradas quando o N está ligado ao C_{ipso} da Cp do ferroceno, o que indica que há uma maior interação na ligação N–Ni, deste modo a banda observada no infravermelho corresponde ao estiramento C–N em 1227 cm⁻¹ corresponde aos N ligados as ciclopentadienilas e a outra banda observada em 1271 cm⁻¹, aos N ligados as fenilas.

As distâncias de ligação 2,4077(7) Å para Ni1–Ni1 e 2,4160(7) Ni2–Ni2 são mais curtas que a distância Ni⋯Ni no metal Ni (2,49 Å) e no acetato de níquel(II) Ni₂(OAc)₄·8H₂O (2,56 Å) (VAN NIEKERK e SCHOENING 1953), e são bem próximas da distância Ni–Ni encontrada para um complexo triazenido de níquel(II) (2,4120 Å) (PARAGINSKI 2013), porém estas distâncias são ligeiramente maiores que a determinada para outro complexo triazenido binucleado de níquel (2,38 Å) (CORBETT e HOSKIN 1968). A interação de hidrogênio existente entre o metal e o hidrogênio não chega a ser uma interação de hidrogênio agóstica, pois de acordo com a revisão de Brookhart e colaboradores (BROOKHART, GREEN e PARKIN 2007) uma interação agóstica deve possuir uma distância H⋯M de 1,8 a 2,3 Å e um ângulo entre C–H⋯M entre 90 e 140 ° e é uma ligação de hidrogênio como a existente na diborana B⋯H⋯B, uma ligação do tipo 3C, 2e⁻. Qualquer divergência nestes valores deve ser considerada como interação anagóstica, uma interação de caráter eletrostático. No **Composto 2**, tem-se uma distância M–H de 2,8043 e 2,8444 Å, longa para ser uma ligação do tipo 3C,2e⁻ e ângulos C–H⋯M de 107,741(2) e 106,473(2)° para as unidades compostas pelo Ni1 e Ni2, respectivamente. Estes ângulos condizem com os ângulos de uma interação agóstica, porém, as distâncias das ligações M–H são maiores.

As duas moléculas centrossimétricas do complexo se relacionam através de um operador de ordem 2 com outras duas moléculas centrossimétricas conforme ilustra a Figura 51.

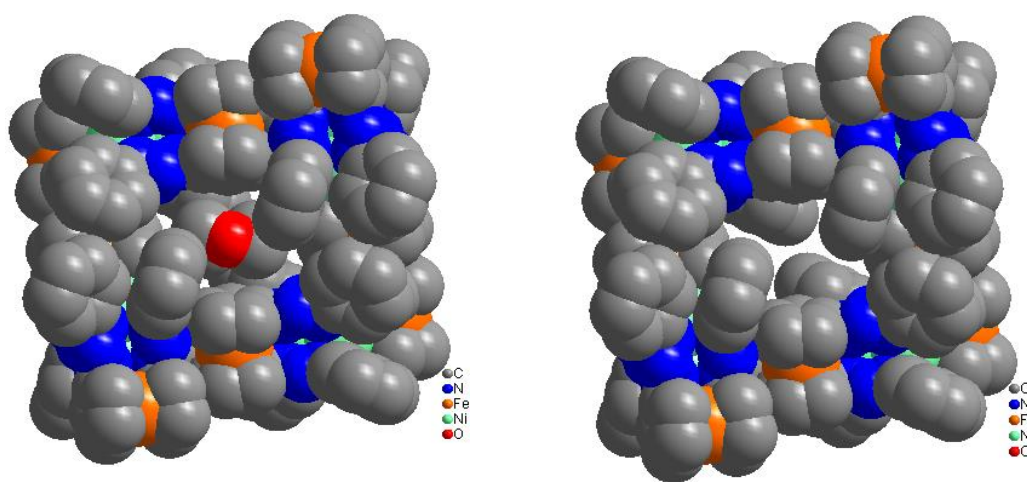
Figura 51 – Representação de parte da cela elementar: duas unidades assimétricas relacionadas por um eixo de rotação de ordem 2. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

O solvato THF ocupa uma cavidade de volume 749,8 Å³, conforme ilustra a Figura 52, na qual estão representadas uma molécula de THF ocupando a cavidade e somente a cavidade formada entre as moléculas.

Figura 52 – Projeção mostrando a interação pelos raios de Van der Waals de uma das cavidades ocupadas pela molécula de THF. Projeção à esquerda: cavidade ocupada pela molécula de THF. Projeção à direita: THF removido a fim de destacar a cavidade.

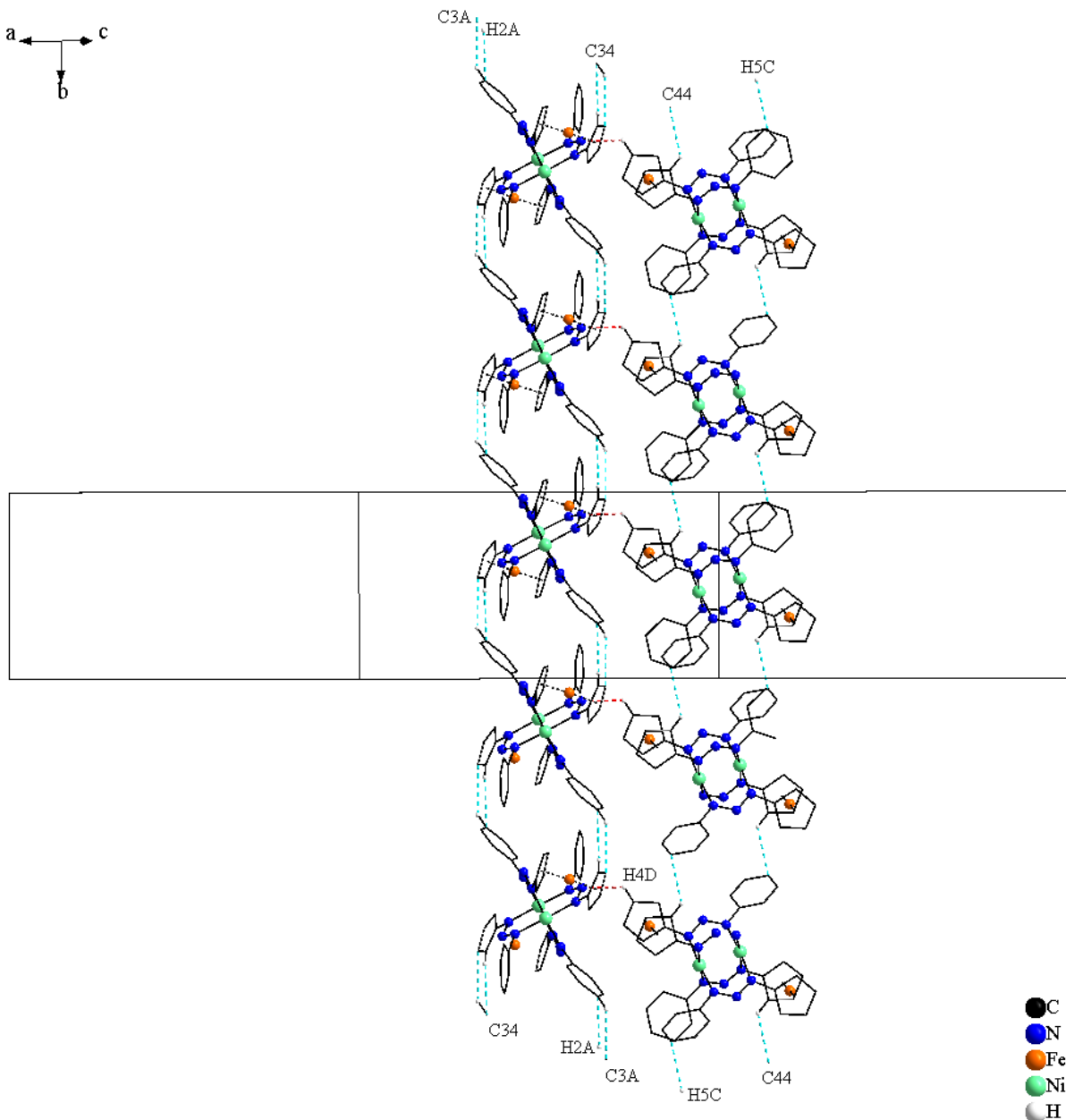


Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

As moléculas do **Composto 2** arranjam-se no espaço de forma a proporcionar um crescimento nas direções cristalográficas [010], [401] e [211], [220].

Na direção [0 1 0] as moléculas crescem através das ligações de hidrogênio não clássicas C5C–H5C...C44 (2,796 Å, ângulo C–H...C de 129,372°), C2A – H2A...C34, 2,895 Å, ângulo C–H...C de 127,459° e C34 – H34...C3A, 2,851 Å, ângulo C–H...C de 141,076°, (código de simetria: $x, -1+y, z$) (BRUNO, et al. 2002)). Visualização na direção [1 0 2] conforme Figura 53.

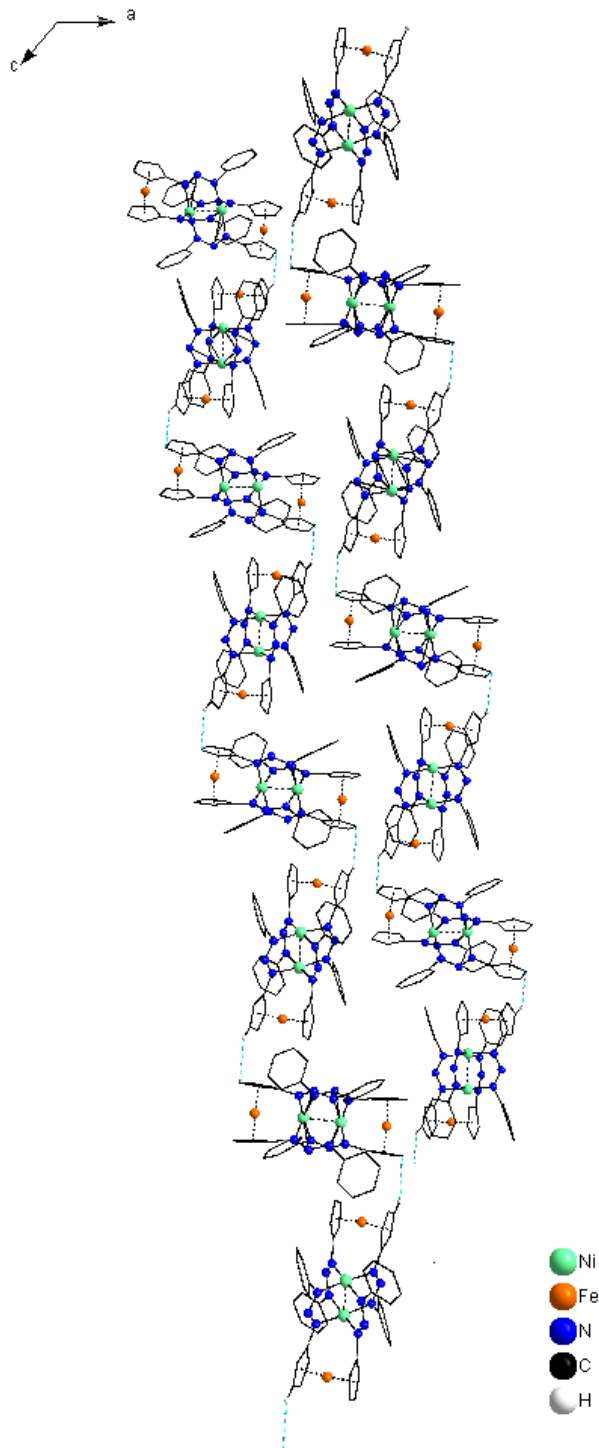
Figura 53 – Projeção do arranjo supramolecular do **Composto 2** – complexo $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ – ao longo da direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ proporcionado pelas ligações de hidrogênio não clássicas: $\text{C}5\text{C}-\text{H}5\text{C}\cdots\text{C}44$, $\text{C}2\text{A} - \text{H}2\text{A}\cdots\text{C}34$, $\text{C}34 - \text{H}34\cdots\text{C}3\text{A}$ (código de simetria: $x, -1+y, z$ (BRUNO, et al. 2002)). Visualização na direção $[1\ 0\ 2]$. Átomos representados com raios arbitrários exibindo a posição das moléculas na cela elementar, anéis representados com carbonos no modelo de varetas. Hidrogênios que não participam das interações foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

Através de ligações de hidrogênio não clássicas $\text{C}20-\text{H}20\cdots\text{C}42$ (2,677 Å) há um crescimento bidimensional nas direções cristalográficas $[401]$ e $[211]$ ilustrado na Figura 54.

Figura 54 – Representação do arranjo do **Composto2** no plano *ac* ilustrando o crescimento bidimensional nas direções cristalográficas [401] e [211] proporcionado pelas ligações de hidrogênio não clássicas C20–H20⋯C42, códigos de simetria: $-x, y, -\frac{1}{2}-z$ e $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$

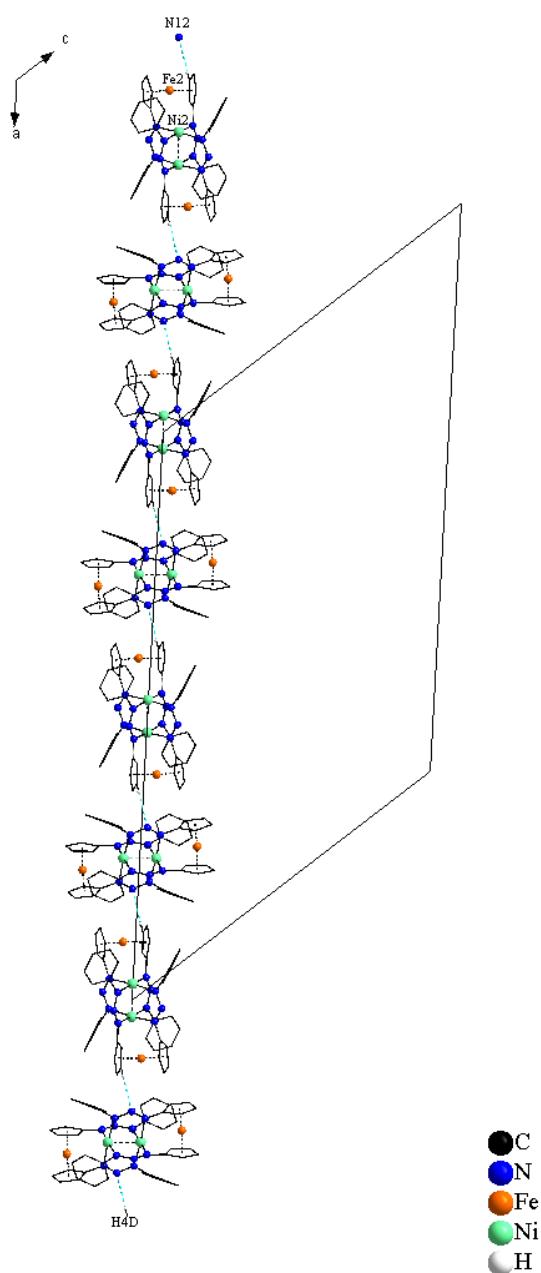


Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

Através das ligações de hidrogênio clássicas C4D–H4D⋯N12 (2,561 Å e ângulo C–H⋯N de 124,88°) e não clássicas C4C–H4C⋯Cp (C1A – C5A) (2,651 Å, ângulo C–H⋯Cp de

140,76°), códigos de simetria: $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$ e $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ (BRUNO, et al. 2002), respectivamente, observa-se um crescimento na direção $[1\ 1\ 0]$ conforme ilustra a Figura 55.

Figura 55 – Representação do arranjo do **Composto 2** no plano ac ilustrando o crescimento na direção cristalográfica $[1\ 1\ 0]$ proporcionado pelas ligações de hidrogênio não clássicas C4D–H4D···N12, código de simetria: $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$ e C4C–H4C···Cp (C1A – C5A), código de simetria: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$. Átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para clareza.

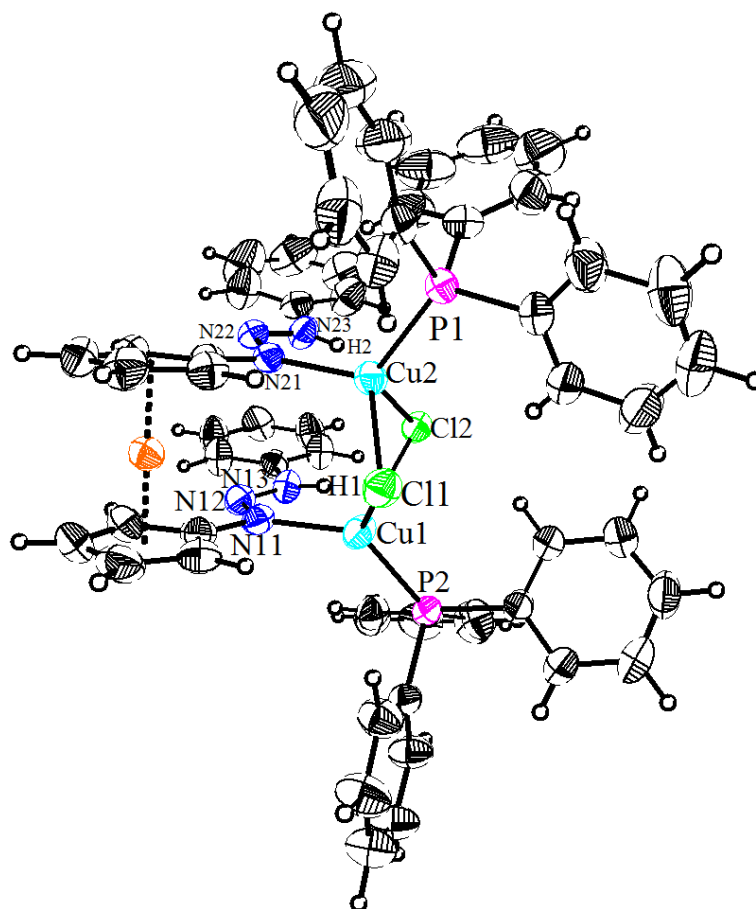


Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

4.2.2.3 Composto 3 – Complexo $[Cu_2Cl_2L]$

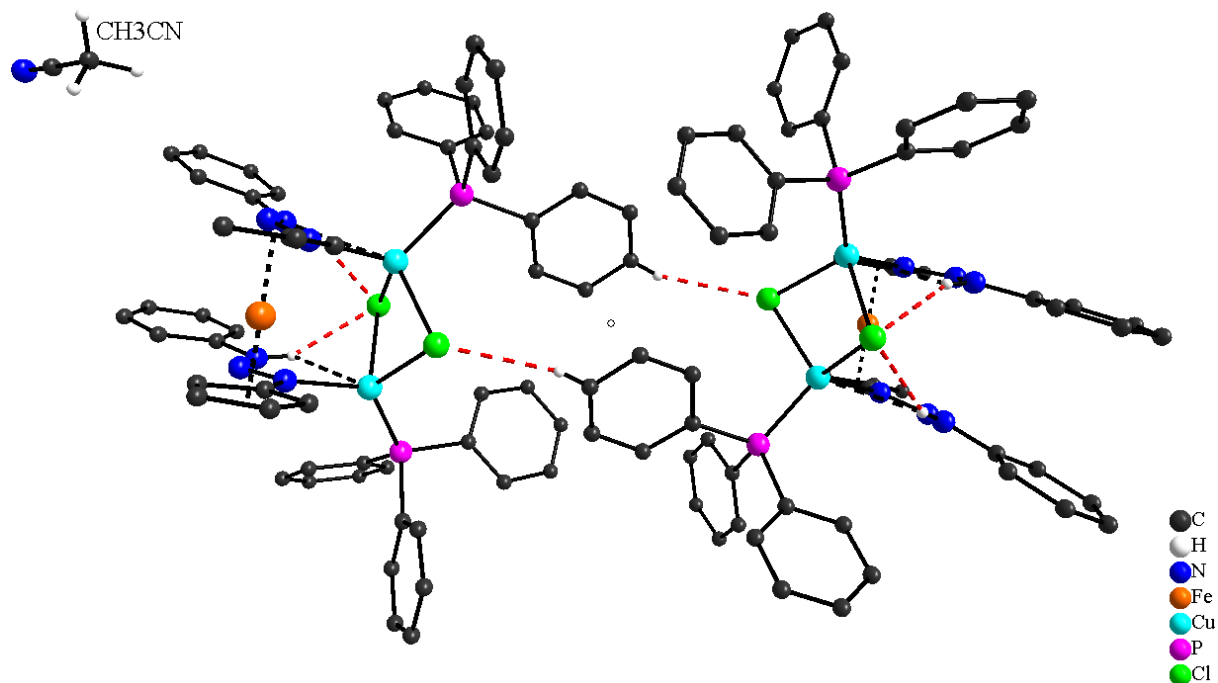
O **Composto 3** – Complexo $[Cu_2Cl_2L]$ cristaliza em acetonitrila no sistema triclinico, grupo espacial $P \bar{1}$. A Figura 56 representa a estrutura cristalina de um complexo triazenoferroceno ainda protonado com ponte cloro entre os átomos de cobre. A estrutura cristalina revela dímeros centrossimétricos (Figura 57) unidos por ligações de hidrogênio não clássicas do tipo $C-H \cdots Cl$, $C44-H44 \cdots Cl1$ com os seguintes parâmetros geométricos: 2,8561 Å, 152,471°, código de simetria: 1-x, 1-y, -z. A Figura 57 destaca as interações de hidrogênio com Cu(I) e a Figura 58 destaca o ambiente de coordenação para os íons Cu(I). A Tabela 11 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento estrutural do **Composto 3**. A Tabela 12 mostra os principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.

Figura 56 – Projeção estrutural do **Composto 3**. Elipsoides térmicos com probabilidade de 50 %.



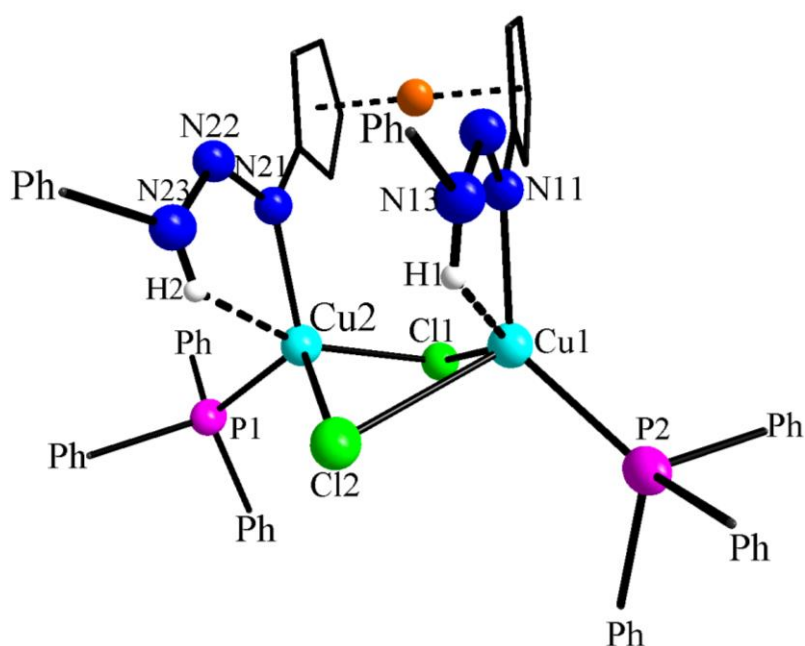
Fonte: autoria própria com auxílio do Programa **Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

Figura 57 – Projeção do **Composto 3** na forma dimérica moléculas unidas por ligações de hidrogênio não clássicas, duas moléculas relacionadas por um centro de inversão, acetonitrila como solvato de cristalização. Átomos exibidos no modelo de bolas e varetas.



Fonte: autoria própria com auxílio do Programa **Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

Figura 58 – Projeção de parte da estrutura molecular do **Composto 3**. Hidrogênios inseridos em posições calculadas foram suprimidos para melhor visualização e átomos de carbono exibidos no modelo de bolas e varetas



Fonte: autoria própria com auxílio do Programa **Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

Tabela 11 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do **Composto 3**.

Fórmula Empírica	$C_{60}H_{53}C_{12}Cu_2FeN_7P_2$
Peso molecular	1187,86
Temperatura	123(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensões da cela unitária	$a = 12,06120(10)$ Å $\alpha = 85,0280(10)^\circ$ $b = 13,14280(10)$ Å $\beta = 82,2400(10)^\circ$ $c = 19,0565(2)$ Å $\gamma = 65,6960(10)^\circ$
Volume, visualização no plano <i>ab</i>,	$2726.25(4)$ Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	$1,447$ g/cm ³
Coeficiente de absorção	$1,239$ mm ⁻¹
F(000)	1220
Dimensões do cristal	Não determinadas
Varredura θ	2,99 to 30,05°
Região de índices	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -26 \leq l \leq 26$
Reflexões coletadas	82383
Reflexões independentes	15945 [$R_{(int)} = 0,0412$]
Região de varredura alcançada $\theta_{máx} = 30,05^\circ$	99,7 %
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2
Dados/restrições/parâmetros finais	15945/0/862
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,023
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0546; wR_2 = 0,1473$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,0809; wR_2 = 0,1665$
Coeficiente de extinção	n/a
Densidade eletrônica residual	$3,724$ e $-0,838$ e.Å ⁻³

Tabela 12 – Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o **Composto 3**.

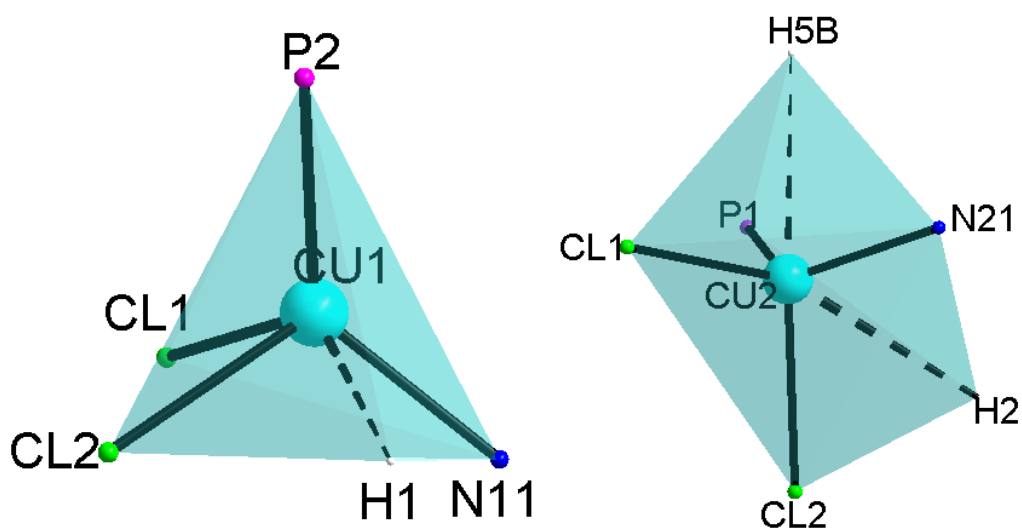
Comprimentos de ligação (Å)			
C(1A)–N(11)	1,420(4)	N(21)–N(22)–N(23)	113,2(2)
C(1B)–N(21)	1,408(4)	N(22)–N(23)–C(21)	121,6(3)
C(2)–N(1)	1,170(8)	N(22)–N(23)–H(2)	119(3)
C(11)–N(13)	1,401(4)	C(21)–N(23)–H(2)	119(3)
C(21)–N(23)	1,397(4)	N(11)–Cu(1)–P(2)	127,70(7)
N(11)–N(12)	1,273(3)	N(11)–Cu(1)–Cl(1)	107,58(7)
N(11)–Cu(1)	2,050(2)	P(2)–Cu(1)–Cl(1)	117,73(3)
N(12)–N(13)	1,320(4)	N(11)–Cu(1)–Cl(2)	104,93(7)
N(13)–H(1)	0,86(4)	P(2)–Cu(1)–Cl(2)	97,64(3)
N(21)–N(22)	1,278(3)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	93,04(3)
N(21)–Cu(2)	2,073(2)	N(11)–Cu(1)–Cu(2)	91,18(6)
N(22)–N(23)	1,330(3)	P(2)–Cu(1)–Cu(2)	137,80(3)
N(23)–H(2)	0,75(4)	Cl(1)–Cu(1)–Cu(2)	50,15(2)
Cu(1)–P(2)	2,2298(8)	Cl(2)–Cu(1)–Cu(2)	51,142(19)
Cu(1)–Cl(1)	2,3058(9)	N(21)–Cu(2)–P(1)	119,96(7)
Cu(1)–Cl(2)	2,7190(9)	N(21)–Cu(2)–Cl(1)	112,96(7)
Cu(1)–Cu(2)	3,0551(5)	P(1)–Cu(2)–Cl(1)	109,37(3)
Cu(2)–P(1)	2,2267(8)	N(21)–Cu(2)–Cl(2)	102,40(7)
Cu(2)–Cl(1)	2,3711(8)	P(1)–Cu(2)–Cl(2)	112,58(3)
Cu(2)–Cl(2)	2,5107(9)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	96,99(3)
Ângulos de ligação (°)		N(21)–Cu(2)–Cu(1)	93,52(6)
N(12)–N(11)–C(1A)	110,6(2)	P(1)–Cu(2)–Cu(1)	146,40(3)
N(12)–N(11)–Cu(1)	124,96(19)	Cl(1)–Cu(2)–Cu(1)	48,29(2)
C(1A)–N(11)–Cu(1)	124,44(19)	Cl(2)–Cu(2)–Cu(1)	57,49(2)
N(11)–N(12)–N(13)	113,5(2)	C(41)–P(1)–Cu(2)	115,47(11)
N(12)–N(13)–C(11)	120,2(3)	C(31)–P(1)–Cu(2)	115,50(11)
N(12)–N(13)–H(1)	116(3)	C(51)–P(1)–Cu(2)	113,30(10)
C(11)–N(13)–H(1)	122(3)	C(71)–P(2)–Cu(1)	111,89(10)
N(22)–N(21)–C(1B)	111,5(2)	C(81)–P(2)–Cu(1)	116,06(10)
N(22)–N(21)–Cu(2)	127,68(18)	C(61)–P(2)–Cu(1)	118,60(10)
C(1B)–N(21)–Cu(2)	120,03(17)	Cu(1)–Cl(1)–Cu(2)	81,56(3)
		Cu(2)–Cl(2)–Cu(1)	71,37(2)

A distância Cu1...Cu2 é 3,0551(5) Å, enquanto que a distância de 3,0503(7) Å, encontrada na literatura para Cu...Cu com ponte μ -O e uma geometria de coordenação semelhante (MAHMUDOV, et al. 2010), para o complexo com o triazeno neutro e uma ponte iodeto uma distância bem mais curta de 2,5996 é considerada uma interação Cu...Cu (ROFOUEI e HASHEMPUR, Synthesis and Crystal Structure of Bis[1,3-bis(2-methoxyphenyl)triazene]-copper(I) Iodide 2008). As distâncias N23–H2...Cl2 e N13–H1...Cl2 são 2,409 e 2,482, respectivamente, menores que a soma dos raios de Van der Waals, estas

interações e também o fato de os átomos de cobre estarem coordenados a trifenílfosfina, além do triazeno, podem ser responsáveis pela maior distância Cu...Cu.

A geometria de coordenação do átomo de cobre pentacoordenado (Cu1) aproxima-se a de uma pirâmide de base tetragonal distorcida e do cobre hexacoordenado (Cu2), um octaedro distorcido conforme ilustra a Figura 59.

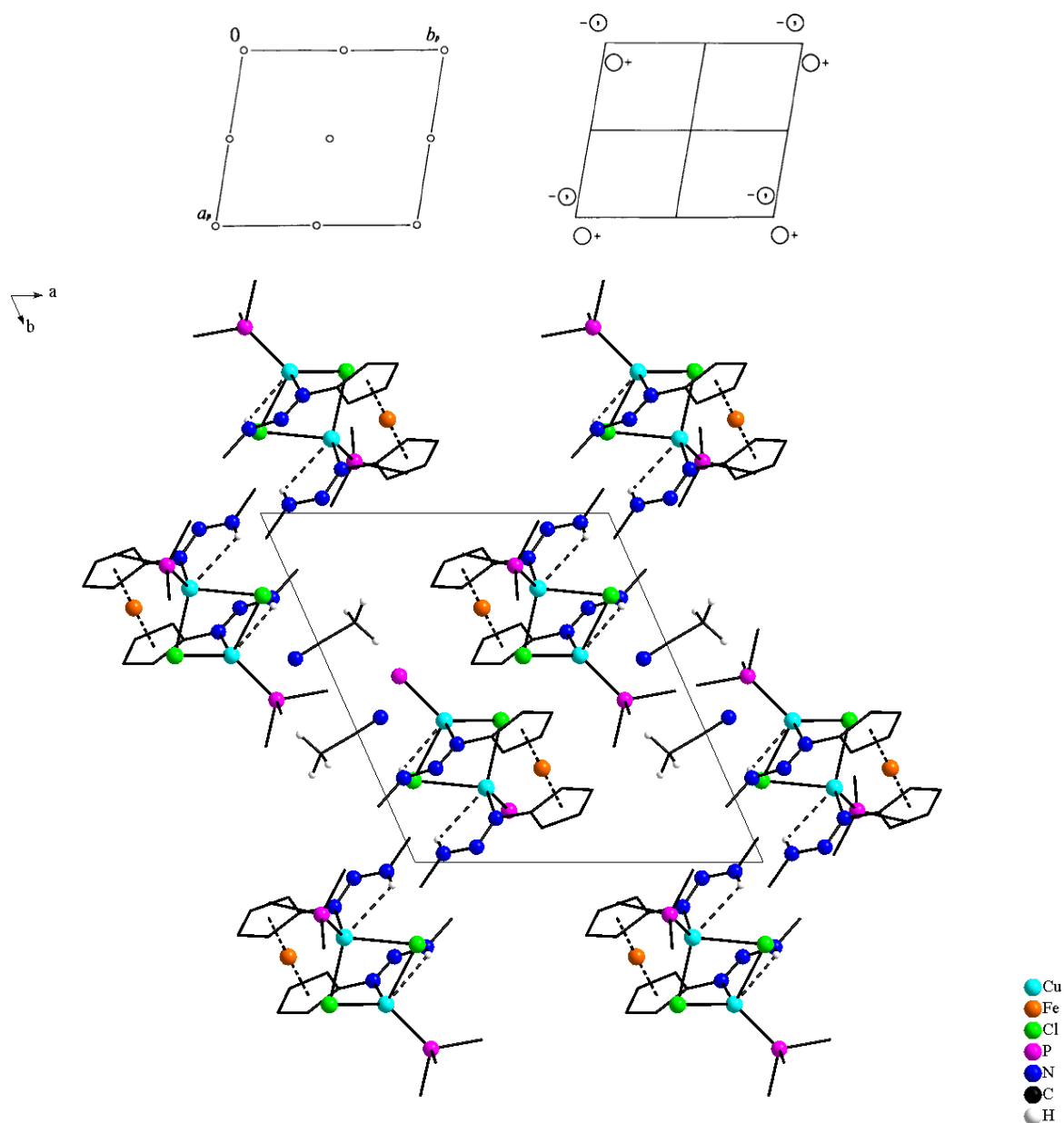
Figura 59 – Poliedro ilustrando a geometria de coordenação tetraédrica para o Cu(I).



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

A Figura 60 traz os pictogramas extraídos da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002) para o grupo espacial $P\bar{1}$, grupo número 2, bem como, a cela elementar do **Composto 3**, com $Z = 2$, que é o número máximo de fórmulas elementares presentes neste grupo espacial. Há apenas um operador de simetria para o grupo que é o centro de inversão, o qual relaciona as duas moléculas que se unem através de ligações de hidrogênio. Na Figura 60 as moléculas estão representadas parcialmente para melhor visualização.

Figura 60 – Pictogramas para o Grupo Espacial $P\bar{1}$ (Extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002) e projeção da cela elementar do **Composto 2** na direção cristalográfica [0 0 1]. Átomos representados com raios arbitrários, alguns átomos de hidrogênio e parte da molécula foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: Imagem superior - (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002), imagem inferior - autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

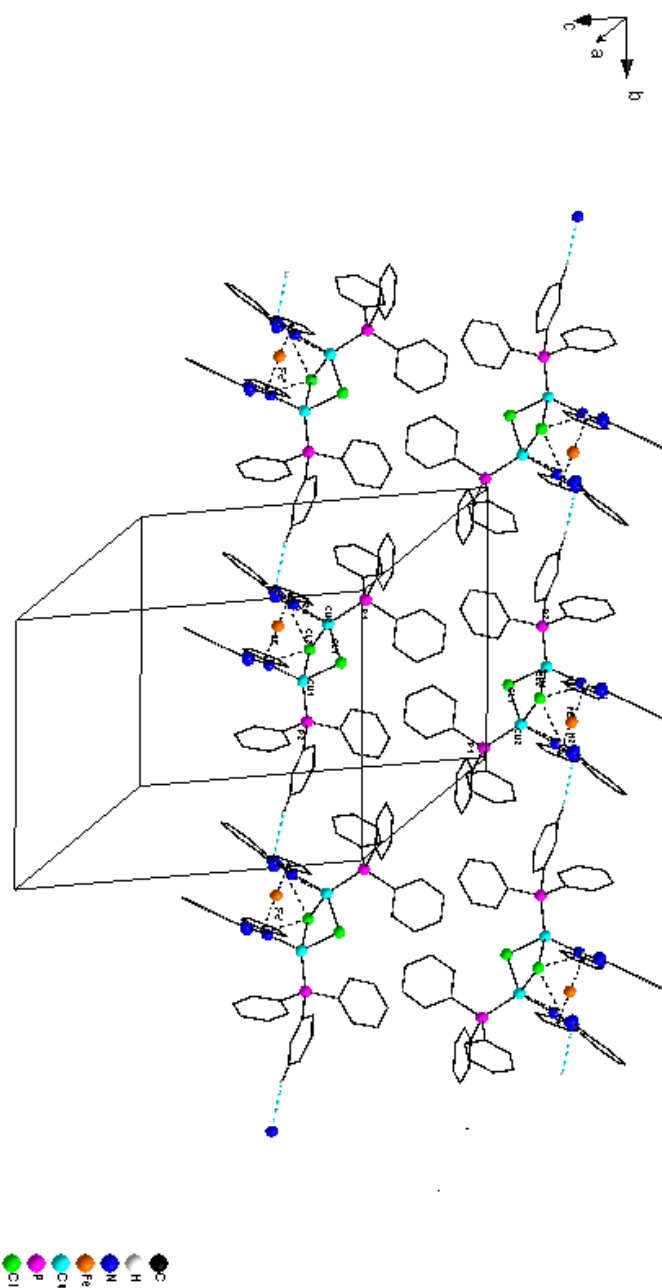
As distâncias Fe–centroide são 1,6553 e 1,6593 Å, maiores que as determinadas para o **Composto 2** e ângulo Cp–Fe–Cp de 178,878°.

As ciclopentadienilas encontram-se quase eclipsadas devido ao ângulos de torção $C_{\text{ipso}}\text{--Cp}(C11\text{--}C15)\text{--Cp}(C21\text{--}C25)\text{--}C_{\text{ipso}}$ de $-0,455^\circ$ (HESS, et al. 2000).

O **Composto 3** cresce na direção [0 1 0] através de ligações de hidrogênio C73–H73...N22, código de simetria: $x, -1 + y, z$, cuja distância de ligação é 2,513 Å e ângulo de

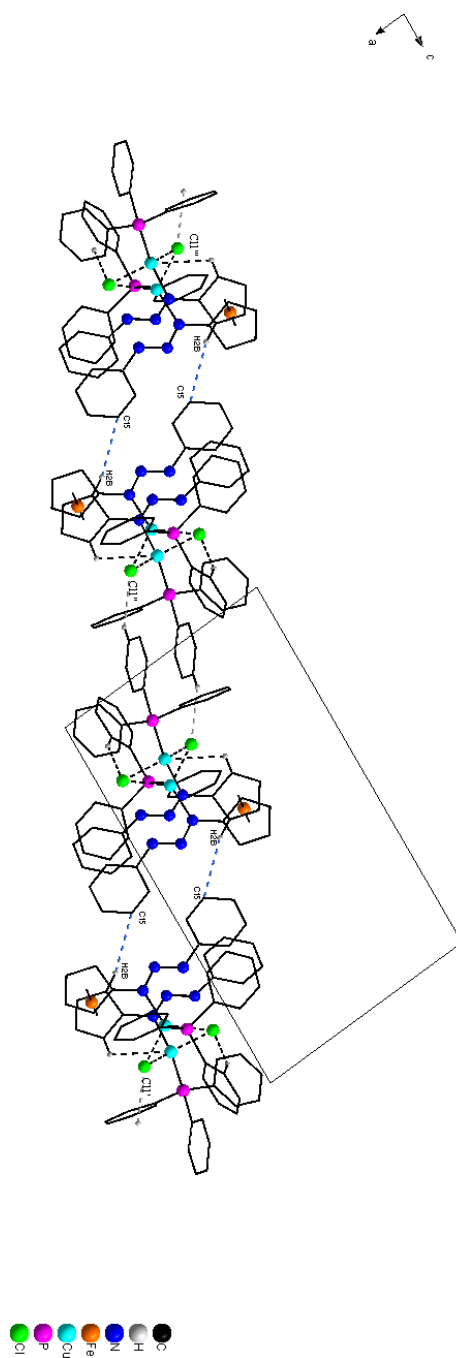
170,70° conforme Figura 60 e $[2 \bar{2} 2]$ através das ligações de hidrogênio C2B–H2B...C15, código de simetria: $2-x, -y, 1-z$ (Figura 61) com distâncias 2,856 Å e ângulo C–H...C15 de 158,79° (BRUNO, et al. 2002).

Figura 61 – Representação do arranjo no plano ab ilustrando o crescimento na direção cristalográfica $[0 \bar{2} 0]$ proporcionado pelas ligações de hidrogênio clássicas C73–H73...N22, código de simetria: Fe': $x, 1+y, z$ e Fe'': $x, -1+y, z$. Átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para clareza.



Fonte: autoria própria com auxílio do Programa Diamond 3.1a (BRANDENBURG 2002).

Figura 62 – Representação do arranjo no plano ac ilustrando o crescimento na direção cristalográfica $[1 \bar{1} 1]$ proporcionado pelas ligações de hidrogênio não clássicas C2B–H2B...C15, códigos de simetria: C11': $2-x, -y, 1-z$; C11'': $1-x, 1-y, -z$; C11''': $-1+x, 1+y, -1+z$. Átomos de hidrogênio que não participam das ligações foram omitidos para clareza



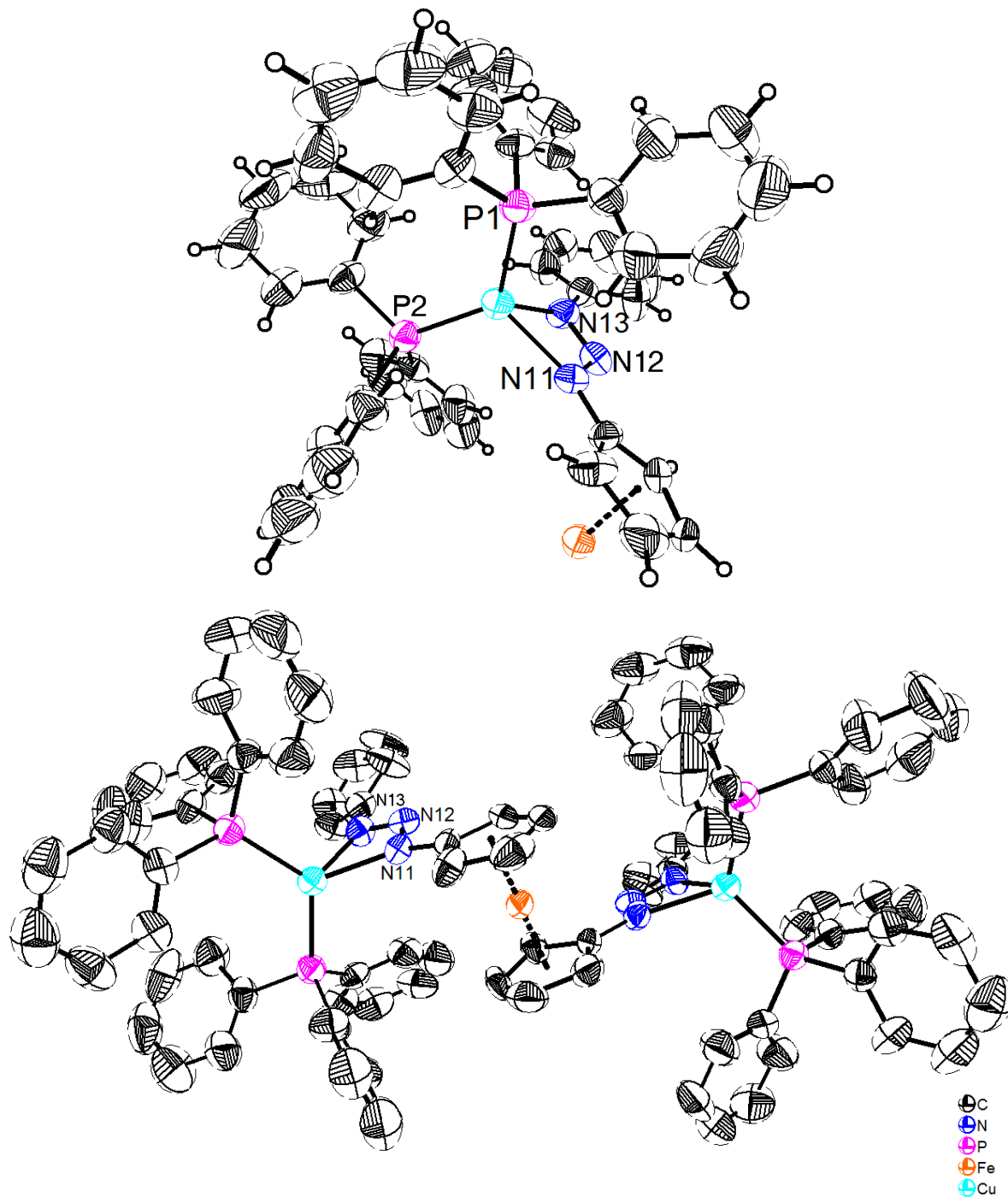
Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

4.2.2.4 Composto 4 – complexo $\{[Cu(PPh_3)_2]_2L\}$

O **Composto 4** (Figura 63) cristaliza em THF e etanol no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, nº 15 da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002). A estrutura foi solucionada por Métodos Diretos utilizando SIR92 (ALTOMARE, et al. 1994). Os átomos de hidrogênio foram localizados geometricamente considerando a distância $H-C_{sp^2} = 0,93 \text{ \AA}$. A Tabela 13 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento estrutural para o **Composto 4**.

As coordenadas fracionárias observadas do átomo de Fe: 0,5; 0,2108; 0,75 s.o.f. (*site occupancy factor*) – fator de ocupação cristalográfica local: 0,5. Esta observação determina a simetria local cristalográfica da molécula binucleada de cobre(I), que é 2, pois o átomo de Fe situa-se em uma posição cristalográfica especial no grupo espacial $C2/c$, correspondente a um eixo de rotação axial de ordem 2. A parte assimétrica da molécula apresenta um íon de cobre(I) complexado, sendo que os átomos equivalentes por simetria são gerados pelo eixo de rotação de ordem 2 que passa através do átomo de ferro, completando a molécula binucleada de Cu(I). Código de simetria para átomos equivalentes: #1: $1 - x, y, 3/2 - z$.

Figura 63 – Projeção estrutural do **Composto 4**. Superior: Unidade assimétrica, hidrogênios são exibidos em posições arbitrárias. Inferior: projeção da molécula composta por duas unidades assimétricas relacionadas por um eixo de rotação de ordem 2, nesta projeção os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Elipsóides térmicos com 50 % de probabilidade

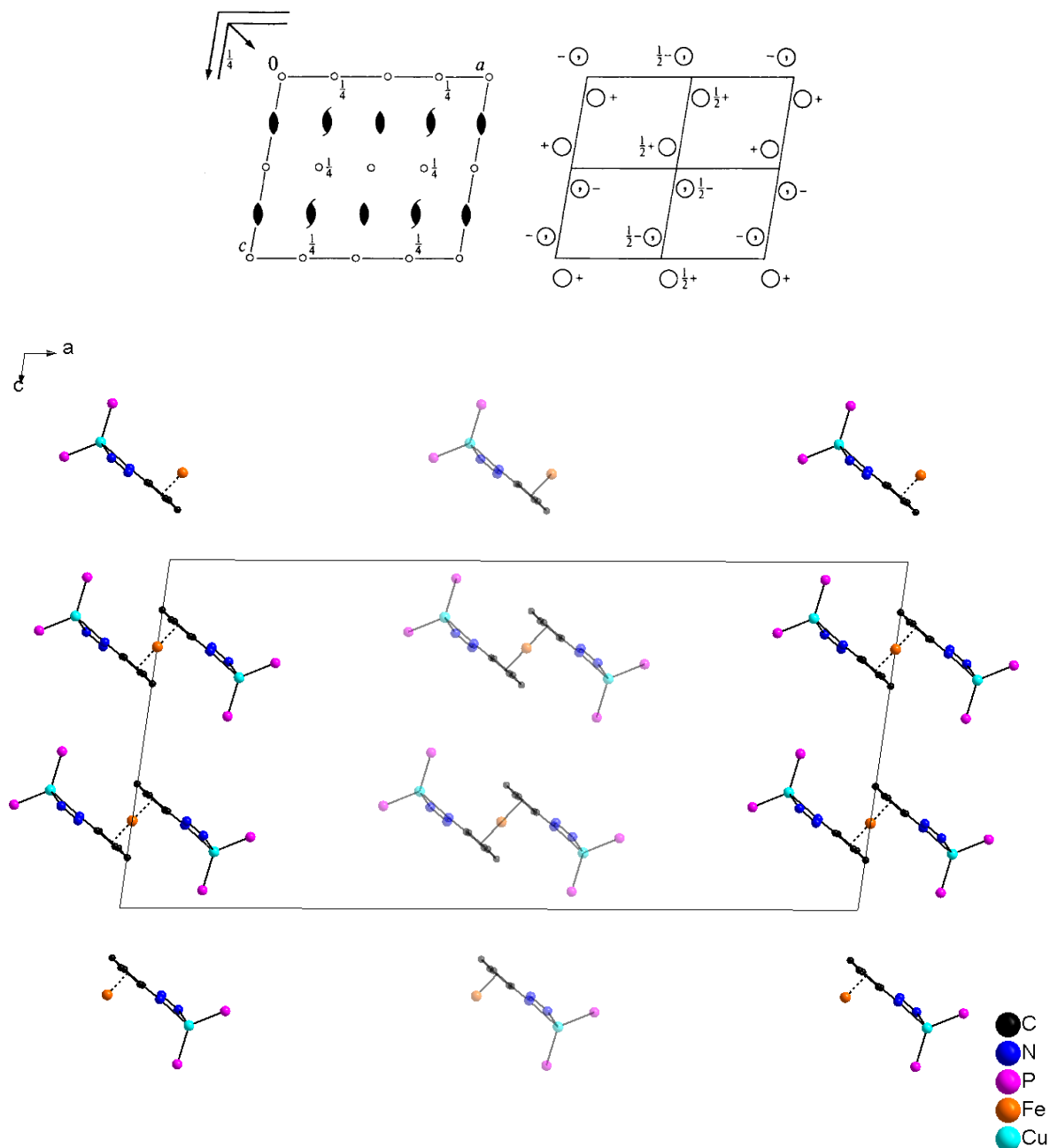


Fonte: autoria própria com auxílio do Programa **Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

As coordenadas fracionárias observadas do átomo de Fe no grupo espacial $C2/c$ correspondem a multiplicidade 4, simetria local 2 com coordenadas previstas na *International Tables for Crystallography* (HAHN 2002) como $0, y, \frac{1}{4}$ ou $0, -y, \frac{3}{4}$ (HAHN 2002). Entretanto, a solução da estrutura envolveu o deslocamento da origem do sistema por meia unidade de \mathbf{a} na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$ e uma unidade de \mathbf{b} na direção $[0\ 1\ 0]$, de forma que as coordenadas fracionárias do átomo de Fe observadas 0,5; 0,2108; 0,75 correspondem a posição equivalente permitida $0 + \frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}$.

O número de fórmulas elementares (Z) observadas na cela elementar é 4 (Figura 64), este número resulta da razão entre o número máximo possível de fórmulas elementares no grupo espacial (caso todos os átomos da molécula apresentem posições gerais) e a simetria local do átomo cujas coordenadas fracionárias determinam a simetria local cristalográfica da molécula. No grupo espacial $C2/c$ o número máximo de Z é 8 (HAHN 2002). Neste caso com a localização do átomo de Fe correspondente a multiplicidade 4 no grupo espacial $C2/c$, a simetria local é 2. Resulta o número de fórmulas elementares observado como 4 da razão $8/2 = 4$.

Figura 64 – Pictograma do Grupo espacial $C2/c$ (Grupo espacial n° 15), extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002) e projeção da cela unitária do **Composto 4** no plano ac , átomos de hidrogênio e fenilas da trifenilfosfina foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: Imagem superior - (HAHN, *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry 2002), imagem inferior – autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

Tabela 13 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural para o **Composto 4**.

Fórmula Empírica	$C_{94}H_{78}Cu_2FeN_6P_4$
Peso molecular	1598,43
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
Dimensões da cela unitária	$a = 40,5296(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,9111(3)$ Å $\beta = 98,014(2)^\circ$ $c = 19,3046(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$8453,6(4)$ Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	$1,256$ g/cm ³
Coefficiente de absorção	$0,792$ mm ⁻¹
$F(000)$	3312
Dimensões do cristal	Não determinadas
Varredura θ	2,930 a 27,523
Região de índices	$-52 \leq h \leq 52, -13 \leq k \leq 14, -25 \leq l \leq 24$
Reflexões coletadas	98864
Reflexões independentes	8972 [$R_{(int)} = 0,2955$]
Região de varredura alcançada $\theta_{m\acute{a}x} = 27,52^\circ$	92,2 %
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2
Dados/restrições/parâmetros finais	8972/0/484
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,003
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0944, wR_2 = 0,2367$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,2686; wR_2 = 0,3167$
Coefficiente de extinção	n/a
Densidade eletrônica residual	$1,601$ e $-0,370$ e.Å ⁻³

O átomo de cobre está tetracoordenado, possuindo uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, conforme a Tabela 13 que traz informações sobre as distâncias e os ângulos de ligação para o **Composto 4** e a Figura 65 que ilustra o poliedro.

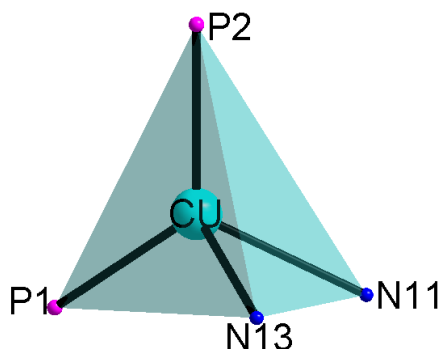
Tabela 14 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o **Composto 4**.

Comprimentos de Ligação (Å)			
C(1A)–N(11)	1,389(10)	N(12)–N(13)–Cu	97,8(5)
C(11)–N(13)	1,408(11)	C(11)–N(13)–Cu	146,3(6)
N(11)–N(12)	1,312(9)	C(21)–P(1)–Cu	115,1(3)
N(11)–Cu	2,158(7)	C(31)–P(1)–Cu	108,5(3)
N(12)–N(13)	1,304(9)	C(41)–P(1)–Cu	120,2(3)
N(13)–Cu	2,095(7)	C(71)–P(2)–Cu	114,1(3)
P(1)–Cu	2,237(2)	C(61)–P(2)–Cu	114,6(3)
P(2)–Cu	2,226(2)	C(51)–P(2)–Cu	116,5(3)
Ângulos de ligação (°)		N(13)–Cu–N(11)	59,6(3)
N(12)–N(11)–C(1A)	114,6(7)	N(13)–Cu–P(2)	112,4(2)
N(12)–N(11)–Cu	94,6(5)	N(11)–Cu–P(2)	115,33(18)
C(1A)–N(11)–Cu	150,7(6)	N(13)–Cu–P(1)	109,9(2)
N(13)–N(12)–N(11)	107,9(7)	N(11)–Cu–P(1)	115,24(18)
N(12)–N(13)–C(11)	115,5(7)	P(2)–Cu–P(1)	125,39(10)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: #1 $1 - x, y, 3/2 - z$.

O 1,1'-*bis*(feniltriazeno)ferroceno desprotonado atua, neste caso, como um ligante bidentado (N11)- η^1 ,(N13)- η^1 (doador de 4 elétrons). A esfera de coordenação do cobre completa-se com duas moléculas neutras de trifenilfosfina formando um tetraedro distorcido com ângulos de 59,6° para N11–Cu–N13 e 125,39° para P(1)–Cu–P(2), maior que o ângulo descrito para um complexo similar (HÖRNER, BONINI, et al. 2006). As distâncias Cu–N11 e Cu–N13 são de 2,158(7) Å e 2,095(7) Å são bem próximas se comparadas as encontradas para um complexo triazenido similar, o 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1 N^3$ -*bis*(trifenilfosfina) de cobre(I) (HÖRNER, BONINI, et al. 2006).

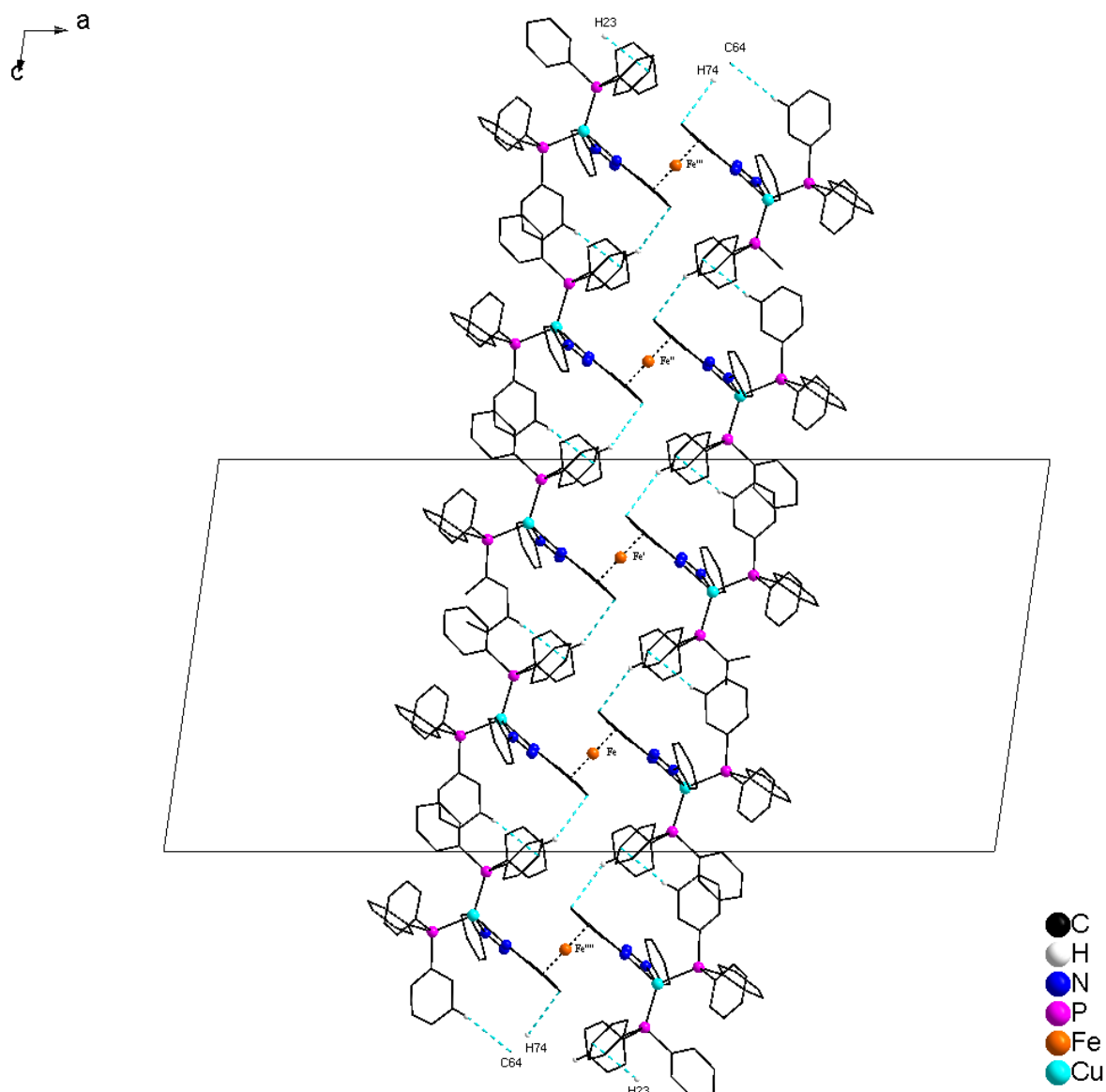
Figura 65 – Poliedro ilustrando a geometria de coordenação tetraédrica para o Cu(I).



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002)

Ligações de hidrogênio não clássicas C74–H74...C4A, código de simetria: $x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$, resultam em um crescimento na direção cristalográfica [0 0 1] como mostra a Figura 66

Figura 66 – Representação do arranjo no plano *ac* ilustrando o crescimento na direção cristalográfica [001] proporcionado pelas ligações de hidrogênio C74–H74...C4A, códigos de simetria: (‘) $1-x, 1-y, 1-z$; (‘’) $x, y, -1+z$; (‘‘’) $1-x, -y, -z$; (‘’’’) $1-x, -y, 2-z$. Átomos de hidrogênio que não participam das ligações foram omitidos para clareza

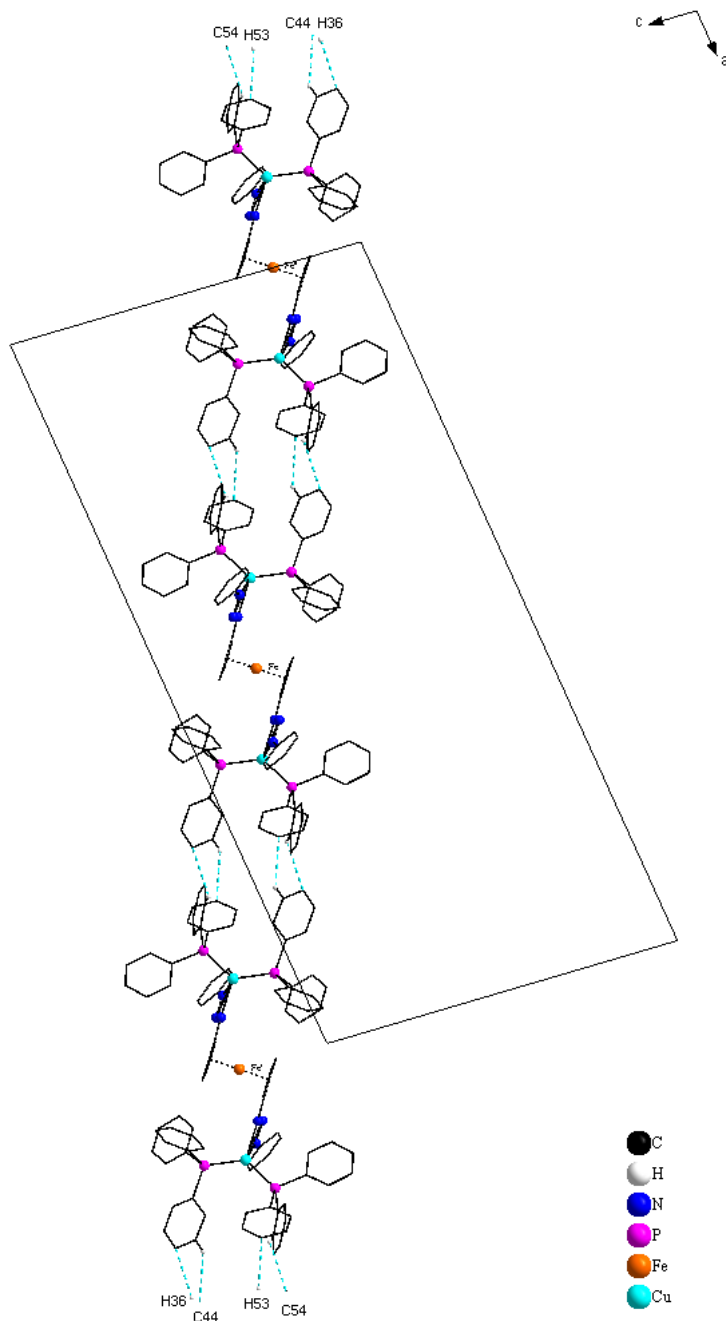


Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

O crescimento na direção cristalográfica [1 0 1] é proporcionado pelas ligações C36–H36...C54 e C53–H53...C44, com 2,985 e 3,038 Å, respectivamente (código de simetria: $\frac{1}{2} -$

$x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$). Os ângulos C36–H36...C54 e C53–H53...C44 são, respectivamente, $126,86^\circ$ e $147,21^\circ$. A Figura 67 ilustra as interações nesta direção.

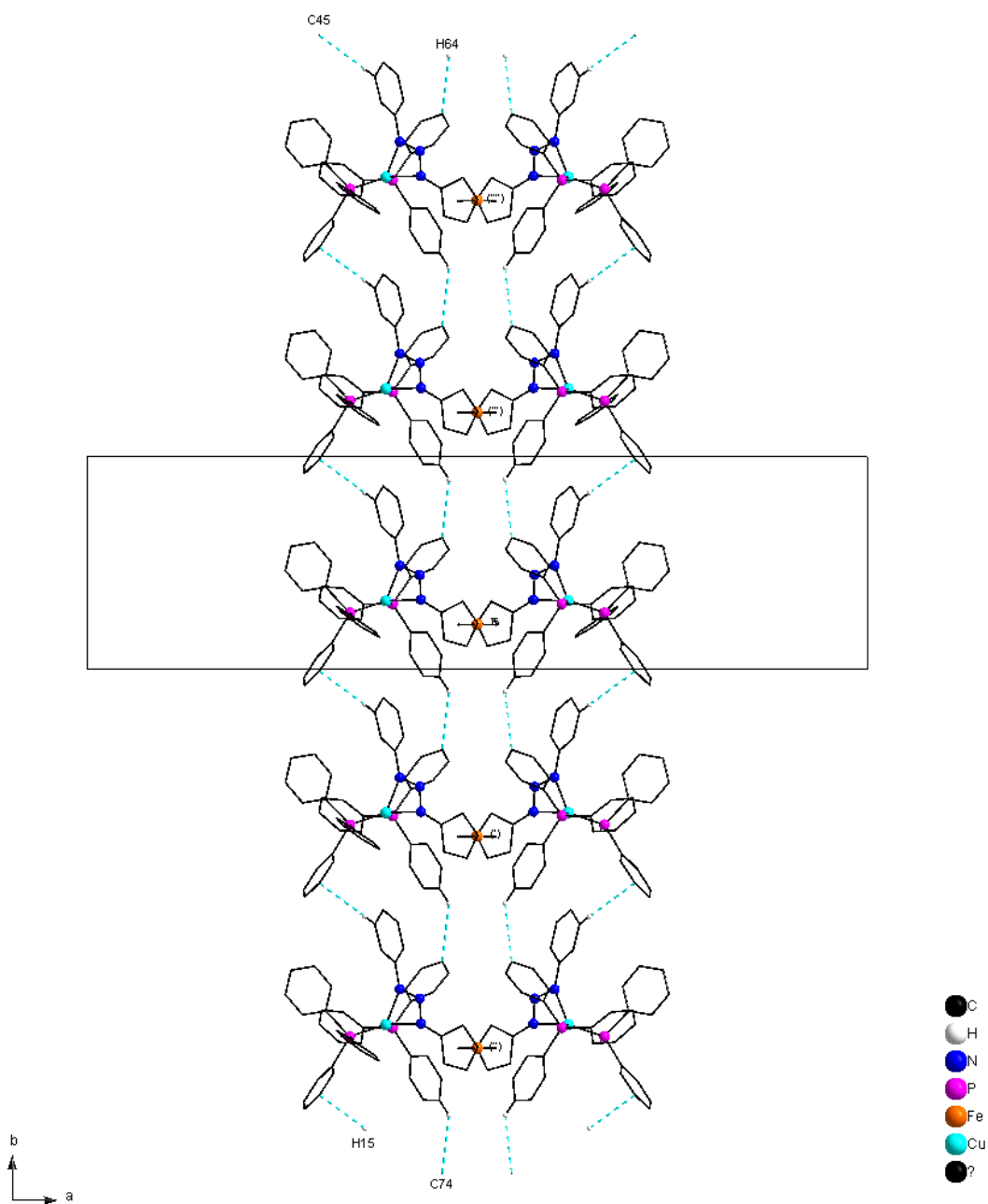
Figura 67 – Representação do arranjo no plano *ac* ilustrando o crescimento na direção cristalográfica [1 0 1] proporcionado pelas ligações de hidrogênio C36–H36...C54 e C53–H53...C44, códigos de simetria: (‘) 1,5-*x*, 0,5-*y*, 2-*z*; (‘’) 0,5-*x*, 0,5-*y*, 1-*z*. Átomos de hidrogênio que não participam das ligações foram omitidos para clareza.



Fonte: autoria própria com auxílio do Programa Diamond 3.1a (BRANDENBURG 2002).

O crescimento na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (Figura 68) ocorre através das ligações de hidrogênio C64–H64...C74 (código de simetria: $x, 1-y, z$) e C15–H15...C45 (código de simetria: $x, 1+y, z$).

Figura 68 – Representação do arranjo no plano ab ilustrando o crescimento na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ proporcionado pelas ligações de hidrogênio C64–H64...C74 e C15–H15...C45, códigos de simetria: (‘) $x, -1 + y, z$; (‘’) $x, -2+y, z$; (‘‘’) $x, 1+y, z$; (‘’’’) $x, 2+y, z$. Átomos de hidrogênio que não participam das ligações foram omitidos para clareza.



Fonte: autoria própria com auxílio do **Programa Diamond 3.1a** (BRANDENBURG 2002).

4.2.2.5 Composto 5 – complexo $[Cu_4L_2]$

O **Composto 5 – complexo $[Cu_4L_4]$** (Figura 69) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002) (Figura 70) sob uma desordem semelhante ao **Composto 1**, provavelmente geminado (MÜLLER, P. 2006), conforme mostra a Figura 69. A estrutura foi resolvida por métodos diretos com auxílio do SIR 92 (ALTOMARE, et al. 1994). Os átomos não hidrogenoides foram refinados anisotropicamente e os hidrogênios localizados geometricamente. Dados referentes a estrutura cristalina e ao refinamento encontram-se na Tabela 15 e comprimentos e ângulos de ligação selecionados encontram-se na Tabela 16.

Figura 69 – Projeção estrutural do **Composto 5**. Elipsoides térmicos com 50 % de probabilidade. Átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização.

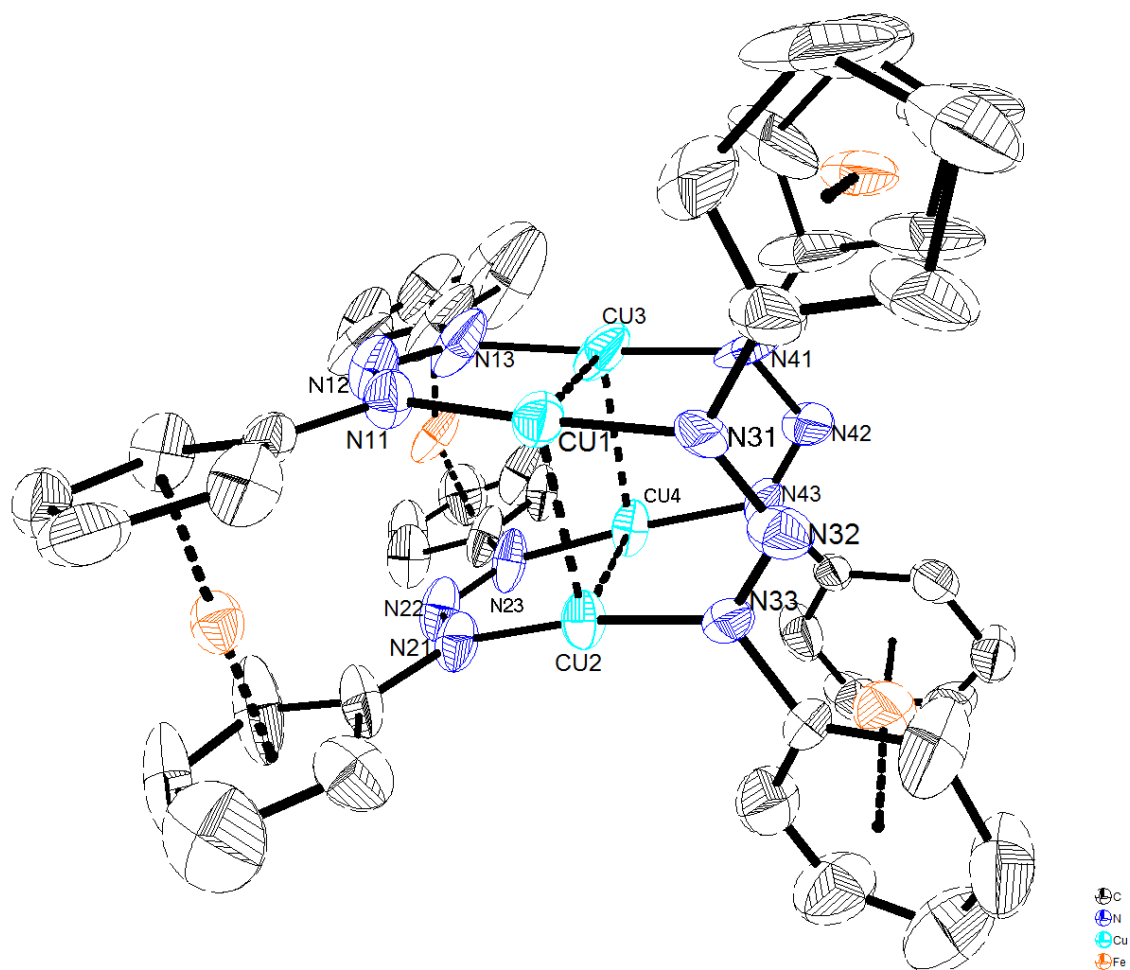


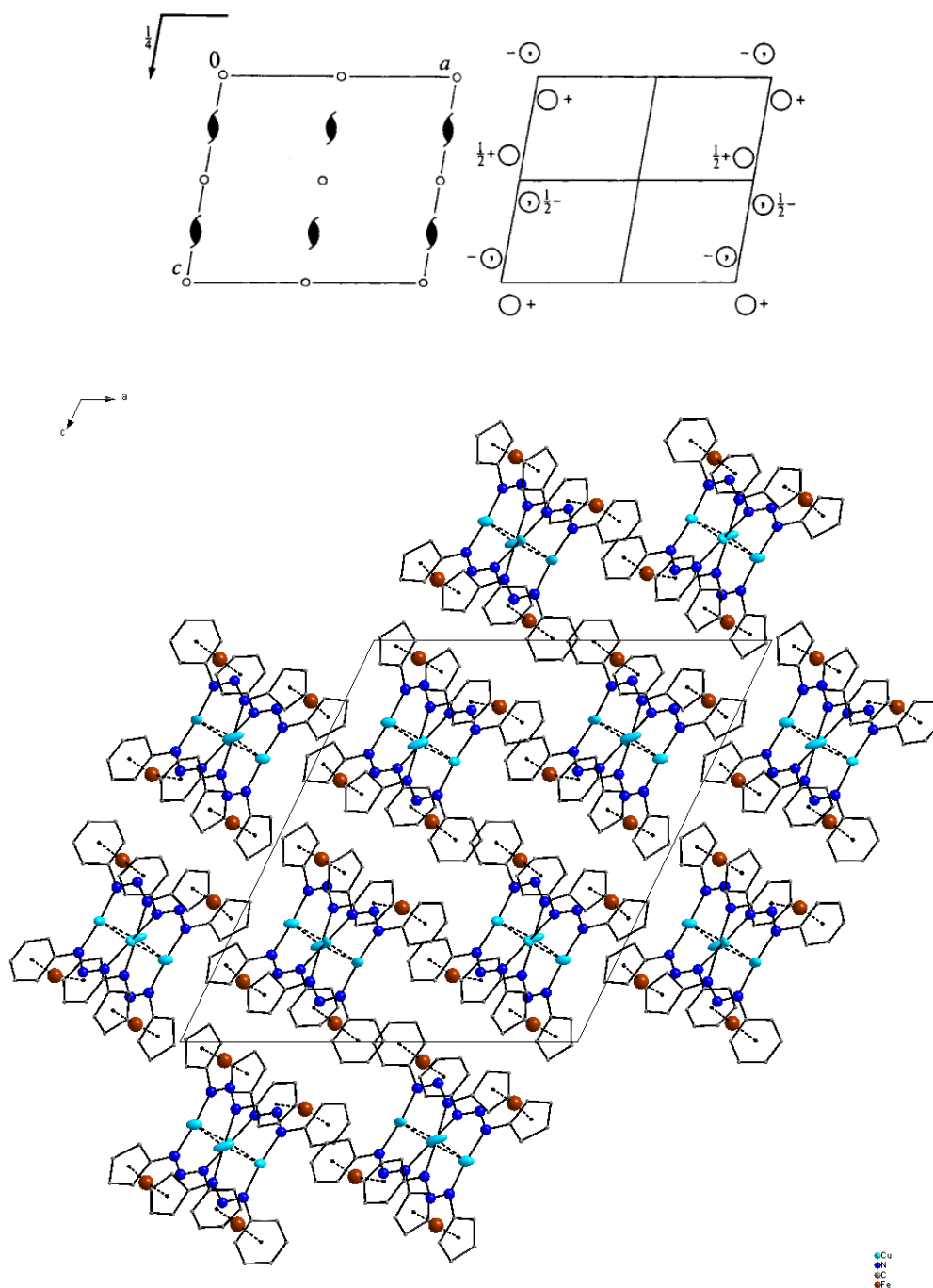
Tabela 15 – Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do **Composto 5**.

Fórmula Empírica	$C_{35,20}H_{28,80}Cu_{3,20}Fe_{1,60}N_{9,60}$
Peso molecular	878,97
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensões da cela unitária	$a = 19,4596(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,4452(5)$ Å $\beta = 115,786(3)^\circ$ $c = 21,8509(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3999,15(3)$ Å ³
Z	5
Densidade (calculada)	1,825 g/cm ³
Coefficiente de absorção	2,847 mm ⁻¹
F(000)	2208,0
Dimensões do cristal	Não determinadas
Varredura θ	3,03 a 29,11°
Região de índices	$-25 \leq h \leq 25, -14 \leq k \leq 13, -29 \leq l \leq 27$
Reflexões coletadas	57321
Reflexões independentes	9316 [$R_{(int)} = 0,1498$]
Região de varredura alcançada $\theta_{\text{máx}} = 29,11^\circ$	86,6 %
Método de refinamento	Mínimos quadrados F^2
Dados/restrições/parâmetros finais	9316/0/578
Correlação de confiança estatística relativa à F^2	1,072
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1347, wR_2 = 0,2571$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,2266; wR_2 = 0,2939$
Coefficiente de extinção	n/a
Densidade eletrônica residual	1,905 e -1,904 e.Å ⁻³

Tabela 16 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação(°) selecionados para o **Composto 5**.

Comprimentos de Ligação (Å)		N(12)–N(13)–Cu(3)	129,1(11)
C(41)–N(43)	1,419(16)	C(11)–N(13)–Cu(3)	116,5(12)
C(31)–N(33)	1,425(16)	N(32)–N(33)–C(31)	114,2(11)
C(1B)–N(21)	1,418(18)	N(32)–N(33)–Cu(2)	128,7(9)
C(1A)–N(11)	1,447(17)	C(31)–N(33)–Cu(2)	117,1(9)
C(5A)–C(4A)	1,45(2)	N(22)–N(23)–C(21)	112,8(12)
C(21)–N(23)	1,440(19)	N(22)–N(23)–Cu(4)	127,3(9)
C(1D)–N(41)	1,44(3)	C(21)–N(23)–Cu(4)	119,9(10)
C(11)–N(13)	1,42(2)	N(12)–N(11)–C(1A)	110,5(11)
N(31)–N(32)	1,300(16)	N(12)–N(11)–Cu(1)	128,7(9)
N(31)–Cu(1)	1,869(13)	C(1A)–N(11)–Cu(1)	120,3(8)
N(42)–N(43)	1,281(16)	N(33)–N(32)–N(31)	114,1(12)
N(42)–N(41)	1,294(15)	N(13)–N(12)–N(11)	114,0(12)
N(41)–Cu(3)	1,879(14)	N(42)–N(43)–C(41)	111,9(11)
N(21)–N(22)	1,303(16)	N(42)–N(43)–Cu(4)	127,0(9)
N(21)–Cu(2)	1,857(12)	C(41)–N(43)–Cu(4)	120,9(10)
N(13)–N(12)	1,294(17)	N(21)–N(22)–N(23)	115,1(11)
N(13)–Cu(3)	1,911(15)	N(21)–Cu(2)–N(33)	170,6(5)
N(33)–N(32)	1,287(15)	N(21)–Cu(2)–Cu(1)	101,5(4)
N(33)–Cu(2)	1,878(11)	N(33)–Cu(2)–Cu(1)	84,0(3)
N(23)–N(22)	1,311(17)	N(21)–Cu(2)–Cu(4)	83,5(4)
N(23)–Cu(4)	1,875(11)	N(33)–Cu(2)–Cu(4)	103,9(3)
N(11)–N(12)	1,316(15)	Cu(1)–Cu(2)–Cu(4)	93,29(8)
N(11)–Cu(1)	1,857(11)	N(43)–Cu(4)–N(23)	173,5(5)
N(43)–Cu(4)	1,869(11)	N(43)–Cu(4)–Cu(2)	99,4(4)
Cu(2)–Cu(1)	2,568(3)	N(23)–Cu(4)–Cu(2)	84,5(4)
Cu(2)–Cu(4)	2,595(2)	N(43)–Cu(4)–Cu(3)	84,8(4)
Cu(4)–Cu(3)	2,599(3)	N(23)–Cu(4)–Cu(3)	100,8(4)
Cu(1)–Cu(3)	2,583(3)	Cu(2)–Cu(4)–Cu(3)	86,46(8)
Ângulos de ligação (°)		N(11)–Cu(1)–N(31)	175,0(5)
N(32)–N(31)–C(1C)	112,5(12)	N(11)–Cu(1)–Cu(2)	100,5(4)
N(32)–N(31)–Cu(1)	129,2(10)	N(31)–Cu(1)–Cu(2)	83,7(4)
C(1C)–N(31)–Cu(1)	118,3(10)	N(11)–Cu(1)–Cu(3)	85,1(4)
N(43)–N(42)–N(41)	116,7(13)	N(31)–Cu(1)–Cu(3)	97,9(4)
N(42)–N(41)–C(1D)	112,6(15)	Cu(2)–Cu(1)–Cu(3)	87,36(9)
N(42)–N(41)–Cu(3)	128,6(11)	N(41)–Cu(3)–N(13)	173,8(6)
C(1D)–N(41)–Cu(3)	118,4(11)	N(41)–Cu(3)–Cu(1)	102,6(5)
N(22)–N(21)–C(1B)	112,2(12)	N(13)–Cu(3)–Cu(1)	82,9(4)
N(22)–N(21)–Cu(2)	129,6(10)	N(41)–Cu(3)–Cu(4)	82,7(4)
C(1B)–N(21)–Cu(2)	118,1(10)	N(13)–Cu(3)–Cu(4)	100,2(5)
N(12)–N(13)–C(11)	113,9(16)	Cu(1)–Cu(3)–Cu(4)	92,84(9)

Figura 70 – Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002) e projeção da cela elementar do **Composto 5** destacando os operadores de simetria do grupo espacial, átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização (BRANDENBURG 2002).



Fonte: Superior: extraído da *International Tables for Crystallography* (HAHN, *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* 2002). Inferior: Autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

O comprimento das ligações Cp(C1A – C5A)···Fe é 1,571 Å e da Cp(C1B – C5B) é 1,750 Å e o ângulo entre Cp(C1A – C5A)···Fe···Cp(C1B – C5B) é 177,76° enquanto que para Cp(C1C – C5C)···Fe é 1,595 Å e Cp(C1D – C5D)···Fe é 1,708 Å e o ângulo Cp(C1C–C5C)···Fe···Cp(C1D–C5D) é 171,65°. Os ângulos de torção para os grupamentos ferrocenil são -0,56° para C1A–Cp(C1A–5A)–Cp(C1B – C5B)–C1B 3,04° para C1C–Cp(C1C–C5C)–Cp(C1D–C5D)–C1D [Determinados pelo programa Mercury 3.0 (BRUNO, et al. 2002)], indicando uma pequena distorção da conformação eclipsada.

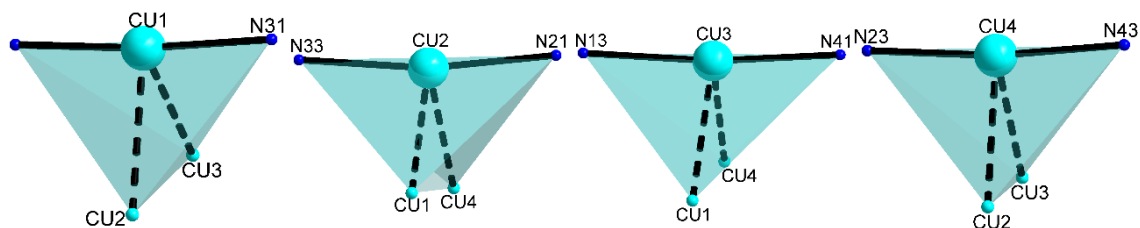
Os quatro átomos de cobre estão tetracoordenados em uma geometria octaédrica com 2 vértices desocupados Figura 71. As distâncias descritas na Tabela 16 para N–Cu variando entre 2,568 a 2,599 Å e as distâncias diagonais entre s átomos de Cu são 3,557 e 3,754 Å, estas distâncias são menores que as encontradas na literatura para um complexo triazenido de Cu(I) de estrutura semelhante (HARTMANN e STRÄHLE 1990), no qual as distâncias variaram entre 2,607 e 2,788 Å, a distância da diagonal entre os átomos de Cu foi 4,44 Å, os ângulos encontrados de 63,33, 116,77 e 116,57°. Ao levar em conta as ligações de hidrogênio intramoleculares anagósticas (maiores que 2,3 Å (BROOKHART, GREEN e PARKIN 2007)) com distância e ângulos descritos na Tabela 17 o número de coordenação passa a ser 6 e a geometria, octaédrica distorcida (Figura 72).

Tabela 17 – Comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio anagósticas para o **Composto 5**.

C2C–H2C···Cu1	2,796 Å	104,35°
C5A–H5A···Cu1	2,786 Å	101,66°
C5A–H5A···Cu2	2,795 Å	61,99°
C36–H36···Cu2	2,516 Å	113,49°
C2D–H2D···Cu3	Maior que 2,9 Å	
C16–H16···Cu3	2,499 Å	112,75
C26–H26···Cu4	2,560 Å	114,30
C46–H46···Cu4	2,646 Å	110,43

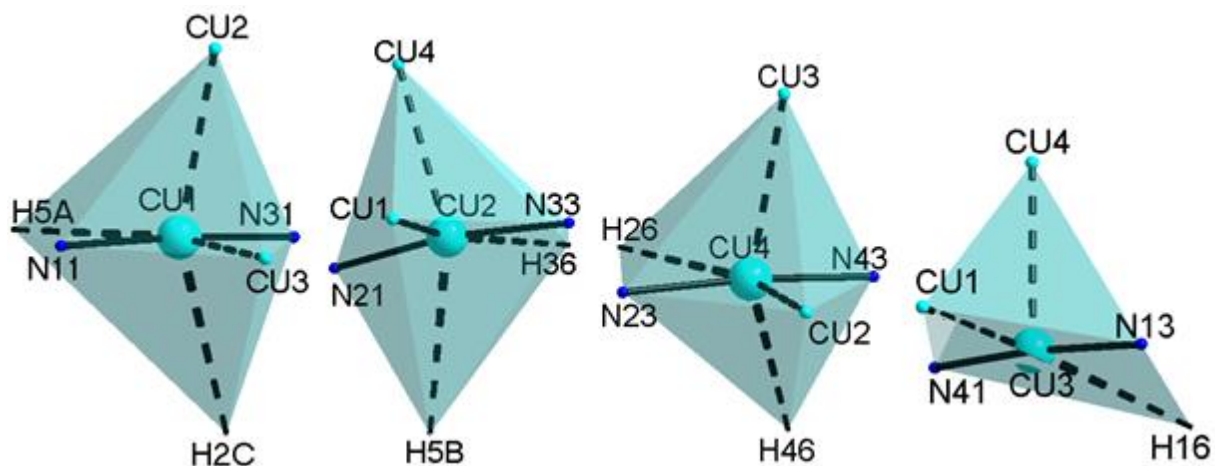
Fonte: Comprimentos e ângulos de ligação medidos através do Programa Mercury 3.0 (BRUNO, et al. 2002).

Figura 71 – Ambiente de coordenação dos 4 átomos de Cobre - Cu1, Cu2, Cu3 e Cu4 - mostrando uma geometria semelhante a uma gangorra formada respectivamente pelas ligações com N11, N31, Cu2 e Cu3; N33, N21, Cu3 e Cu4; N13, N41, Cu1 e Cu4; N23, N43, Cu2 e Cu3.



Fonte: Autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Figura 72 – Ambiente de coordenação dos 4 átomos de Cobre - Cu1, Cu2, Cu4 e Cu3 - mostrando uma geometria octaédrica distorcida formada respectivamente pelas ligações com N11, N31, Cu2 e Cu3 e ligações de hidrogênio anagósticas C2C–H2C...Cu1 e C5A–H5A...Cu1; N33, N21, Cu3 e Cu4 e ligações de hidrogênio anagósticas C5A–H5A...Cu2 e C36–H36...Cu2; N23, N43, Cu2 e Cu3 e ligações de hidrogênio anagósticas C26–H26...Cu4 e C46–H46...Cu4; e geometria piramidal com base tetragonal distorcida formada pelas ligações N13, N41, Cu1 e Cu4 e pela ligação de hidrogênio anagóstica C16–H16...Cu3.



Fonte: Autoria própria, Programa *Diamond 3.1a* (BRANDENBURG 2002).

Através da Figura 70 pode-se visualizar um $Z = 4$ e não $Z = 5$, obtido experimentalmente através do programa WinGX (FARRUGIA 1999), provavelmente esta diferença ocorre pela desordem dos átomos (DEACON, et al. 2008), já que o Z máximo para este grupo espacial é 4. Sobre os eixos 2_1 a $\frac{1}{4}$ de a está o átomo C25 da fenila e sobre os eixos 2_1 a 0 de a e 1 de a está o carbono C2C da ciclopentadienila. O plano de espelhamento/deslizamento passa através dos átomos de ferro Fe1.

Na Tabela 18 encontra-se um resumo das ligações dos compostos derivados do 1,1'-bis(triazeno)ferroceno. Os ângulos e comprimentos de ligação são próximos aos encontrados na literatura (TENNYSON, et al. 2009) (ALTHOFF 2004).

Tabela 18 – resumo dos principais parâmetros (ângulos e distâncias) de ligação relacionados ao ferroceno nos trizenos e triazenidos sintetizados.

Parâmetros	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5
Fe...Cp	1,695; 1,651 Å	1,644; 1,645; 1,645; 1,638 Å	1,659; 1,655 Å	1,662 Å	1,670; 1,751; 1,607; 1,723 Å
Cp...Fe...Cp	178,42°	173,69; 173,62°	178,88°	178,42°	177,91; 172,33°
N...C _{ipso} Cp	1,403; 1,411 Å	1,423; 1,426; 1,423; 1,421 Å	1,420; 1,408 Å	1,389 Å	1,428; 1,412; 1,413; 1,444 Å
N...Cp...Cp'...N'	-1,56°	1,04; -1,74°	-0,79°	121,18°	2,70; -1,75°

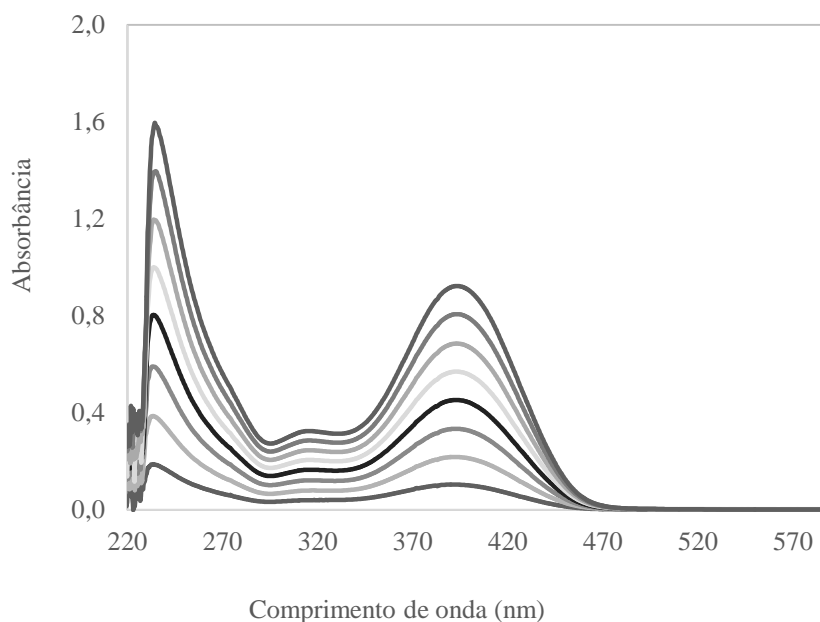
4.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

4.3.1 Complexo [HgL₂]

O Complexo [HgL₂] de coloração amarela apresenta as seguintes bandas no espectro UV-Vis: 236 nm, 319 nm e 395 nm, com absorvância máxima em 236 nm, na região do ultravioleta, atribuída as fenilas (PARAGINSKI 2013) (Figura 73). A segunda banda em intensidade é em 395 nm e pode ser atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupamento N=N do triazeno, apresentando um deslocamento batocrômico (ao vermelho) com relação ao Complexo

[Au(L)(PPh₃)] (363 nm) e ao ligante na sua forma livre (358 nm) (PARAGINSKI 2013), este deslocamento é de 37 nm. Esta banda possui um ombro que se estende até 470 nm e é responsável pela coloração amarela, característica do grupamento triazeno. Complexos triazenido envolvendo mercúrio podem apresentar a banda referente a esta transição em 366 nm (ROFOUEI, GHALAMI, et al. 2012), 373 e 367 nm (ROFOUEI, GHARAMALEKI, et al. 2012). A absorptividade molar de $3,46 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ é superior a encontrada para o ligante livre e para o **Complexo [Au(L)(PPh₃)]** (PARAGINSKI 2013).

Figura 73 – Espectro na região do UV-Vis (220 a 590 nm) do **Complexo [HgL₂]** em EtOH/CHCl₃ (4:1) nas concentrações 3,3; 6,6; 9,8; 13,0; 16,1; 19,2; 22,3; 25,3 μM.

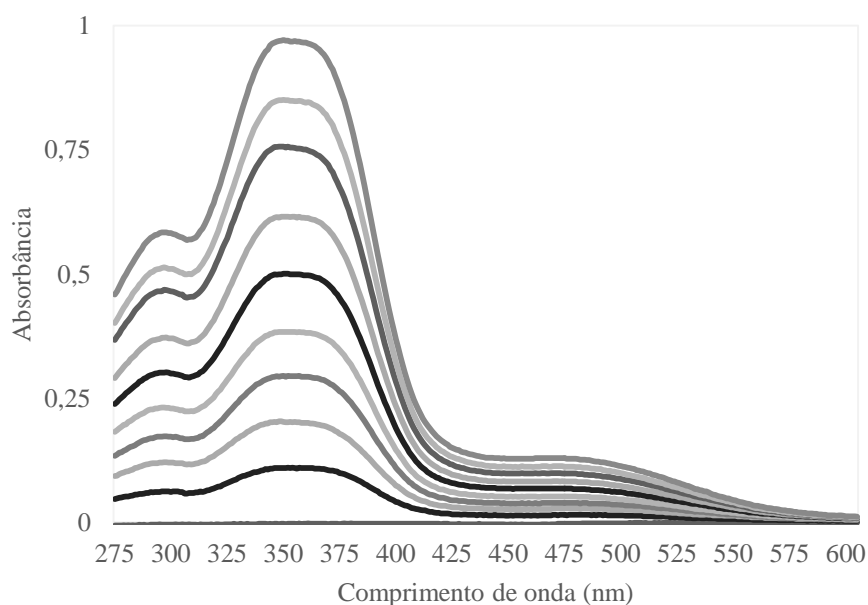


4.3.2 Compostos 1,1'-triazeno-ferroceno

O **Composto 1** com coloração vermelha apresentou as seguintes bandas no espectro UV-Vis (Figura 74): 300 nm, 356 nm e 494 nm com absorbância máxima em 356 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), $\epsilon_{356}/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $2,330 \times 10^4$. Provavelmente as bandas de maior energia em 300 e 356 nm correspondem a transições permitidas. A banda observada em 356 nm pode ser atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupamento N=N do triazeno e a banda em 494 nm, a uma transição proibida, com absorptividade molar $\epsilon_{494\text{nm}}$ de $3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, podendo ser atribuída a uma transferência de carga metal ligante (TCML), mais especificamente uma transferência de elétrons de um orbital d do átomo de ferro do grupamento ferroceno para um orbital π do

grupamento triazeno, provavelmente responsável pela coloração vermelha do composto (KUROSAWA, et al. 1999).

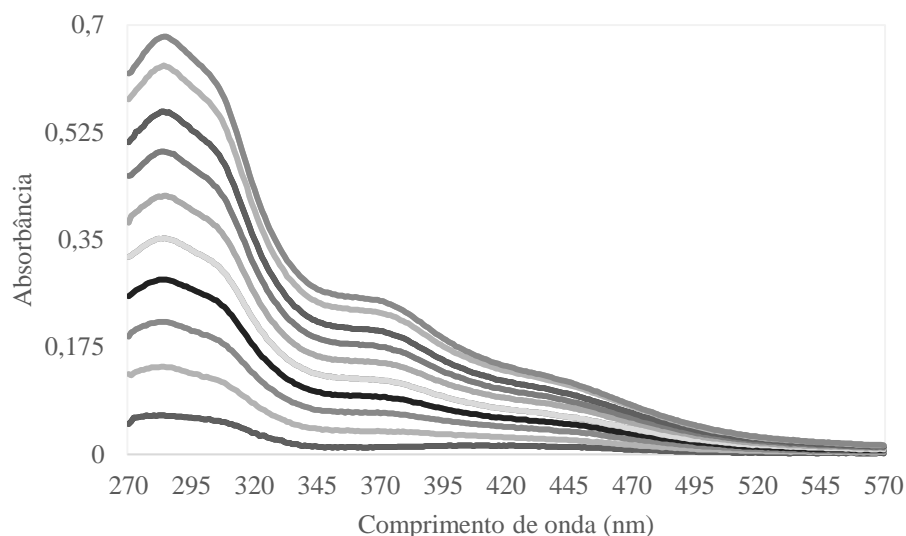
Figura 74 – Espectro na região do UV-Vis (275 a 600 nm) do **Compostos 1** em THF nas concentrações 4,25; 8,47; 12,67; 16,83; 20,97; 23,03, 25,09; 27,13 e 29,17 μM .



Fonte: autoria própria.

O **Composto 2** – complexo $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNNH}_5\text{C}_6)]_2\text{Ni}_2\}$ com coloração castanha apresentou as seguintes bandas no espectro UV-Vis (Figura 75): 455 nm, 369 nm, 285 nm com absorvância máxima em 285 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), $\epsilon_{285}/\text{dm}^3$ $4,1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Os coeficientes de extinção molar ϵ_{455} de $6,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e ϵ_{369} de $1,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, a banda em 455 nm é uma banda característica de complexos de níquel quadrado planares (PARAGINSKI 2013) (SOIBINET, et al. 2005). A banda observada em 369 nm corresponde a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupamento N=N do triazeno, que com relação ao **Composto 1**, 1,1'-bis(feniltriazeno)ferroceno, deslocou-se para o vermelho (deslocamento batocrômico), deslocamento que normalmente ocorre nos complexos com relação aos ligantes devido a transferência de carga ligante-metal. Mesmo em concentrações aumentadas não foi visualizada uma banda específica conforme descrito para outro complexo com distância $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ curta (PARAGINSKI 2013).

Figura 75 – Espectro na região do UV-Vis (270 a 570 nm) do **Composto 2** em DMF nas concentrações 1,7; 3,4; 5; 6,9; 8,6; 10; 12; 14; 15; 17 μM .



Fonte: autoria própria.

4.4 ELETROQUÍMICA – VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os voltamogramas cíclicos do **Composto 1** – 1,1'-bis[1-fenil-3(*H*)triazenil]ferroceno ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) foram obtidos em CH_3CN com $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e ferroceno como padrão interno de calibração, a velocidades de varredura variáveis ($50, 100, 200$ e 400 mV s^{-1}), a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 75 mostra o voltamograma cíclico obtido em CH_3CN com varredura inicial anódica na velocidade de varredura de 200 mV s^{-1}). O valor de n (número de elétrons envolvidos na reação) pode ser calculado através da equação reduzida a partir das equações de Butler-Volmer e Cottrell (EVANS, et al. 1983) (NICHOLSON e SHAIN 1964) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 59 \text{ mV}/n$$

Definição de símbolos:

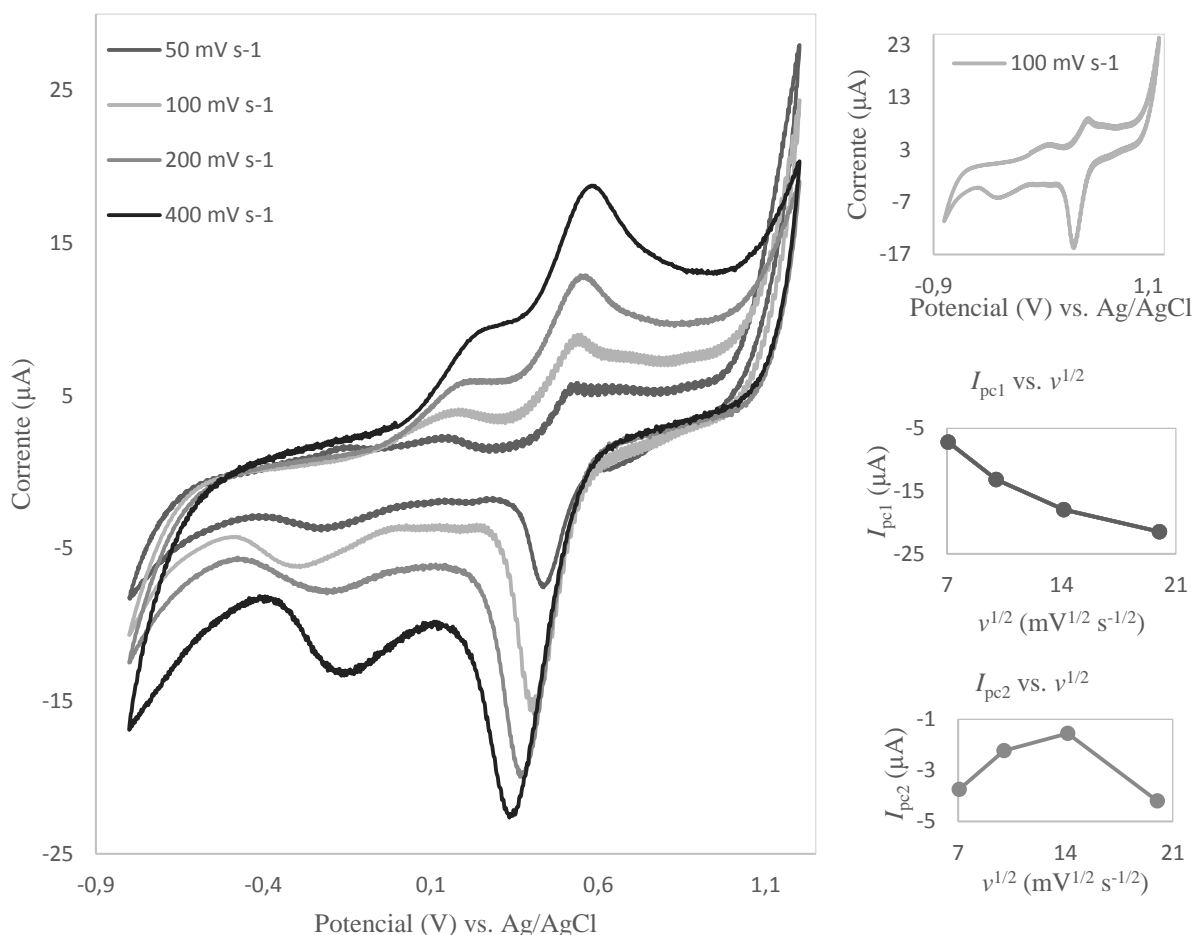
ΔE_p = variação de potencial

E_{pa} = energia potencial no eletrodo anódico

E_{pc} = energia potencial no eletrodo catódico

O emprego desta equação é válido para reações de oxirredução reversíveis, Valores de n , em geral, resultam em 1.

Figura 76 – Voltamograma cíclico do **Composto 1** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}(\text{nBu}_4\text{N})\text{PF}_6$) a $50, 100, 200, 400 \text{ mV s}^{-1}$ com varredura inicial anódica, temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Em detalhe: Voltamograma cíclico do **Composto 1** na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , gráficos de $I_{pc} \times v^{1/2}$ para a primeira redução e $I_{pc2} \times v^{1/2}$ para a segunda redução.



Na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (em destaque na Figura 76) podem ser visualizadas duas ondas de oxidação e duas ondas de redução. A primeira onda de oxidação em $0,120 \text{ V}$ e a segunda em $0,549 \text{ V}$. A primeira onda de redução em $0,400 \text{ V}$ e a segunda em $-0,300 \text{ V}$. Para avaliar a reversibilidade das oxidações nesta velocidade de varredura utiliza-se a relação $|I_{pa}/I_{pc}|$ que deve resultar em 1, quando o sistema é reversível ou quase-reversível (HUSSAM 2006). A segunda onda de oxidação é revertida pela primeira onda de redução e a relação entre a primeira onda de oxidação e a segunda onda de redução é de um sistema quase-reversível, pois a relação $|I_{pa}/I_{pc}|$ resulta em 0,5 (HUSSAM 2006). Ao se aumentar a

velocidade de varredura, ocorre um deslocamento à direita dos potenciais anódicos e à esquerda dos potenciais catódicos o que é característico de sistemas irreversíveis, porém quando o sistema é reversível a baixas velocidades de varredura e irreversível a velocidades de varredura superiores é considerado quase-irreversível (HUSSAM 2006).

A não linearidade de $I_{pc} \times v^{1/2}$ (I_{pc} : corrente no pico catódico; $v^{1/2}$: raiz quadrada da velocidade de varredura) para a segunda onda de redução (em detalhe na Figura 76) revela a não reversibilidade deste processo de oxirredução e desta forma o número de elétrons envolvidos não pode ser calculado. Já para a primeira onda de redução o valor de n somente pode ser calculado pela equação de Butler-Volmer e Cottrell (EVANS, et al. 1983) (NICHOLSON e SHAIN 1964) a 25 °C nas velocidades de varredura de 50 e 100 mV s⁻¹ resultando em 1 elétron. Nas velocidades de varredura superiores este processo torna-se irreversível, deste modo o **Composto 1** tem um comportamento quase-reversível.

Com relação ao padrão interno ferroceno/ferrocínio, o **Composto 1** tem um E° de 0,475 V, mais de 0,100 V menos que para o par ferroceno/ferrocínio nas mesmas condições experimentais.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

- Foi sintetizado o complexo simétrico *bis*{[1,3-*bis*(2-bifenil)triazenido- κN^1]mercúrio(II)}, sendo que o substituinte bifenil no grupamento diazoaminobenzeno apresentou uma adequada orientação a fim de promover as interações intramoleculares com o Hg^{2+} , bem como interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio não clássicas C–H \cdots Ph. Neste complexo o íon metálico participa apenas de interações intramoleculares, estando estericamente protegido.
- Pela primeira é apresentada uma metodologia de síntese de trizenos ligados diretamente ao ferroceno, acoplando-se diretamente uma azida ao 1,1'-dilitioferroceno, para tal, empregou-se a fenilazida e a 1-(2-azidofenil)-1*H*-benzo-*d*-triazol. Esta metodologia pode ser aplicada a novas sínteses com ferroceno e outros metalocenos, visto que apresentou um bom rendimento e foi feita em apenas duas etapas.
- A purificação dos trizenos derivados do ferroceno é simples, envolvendo extração com solvente orgânico e precipitação em água. Isto possibilita a rápida purificação dessas moléculas.
- Os complexos heterobimetálicos contendo ferro e níquel, ferro e cobre com o triazeno protonado, ferro e cobre com o triazeno desprotonado e o ferroceno na conformação antiperiplanar e o complexo de ferro contendo um tetrâmero de cobre sintetizados diferenciam-se dos demais complexos triazenidos já relatados. Assim, mais estudos são necessários em diversas áreas, como atividade biológica, catálise, toxicidade e outras aplicações.

6 REFERÊNCIAS

- ADAMS, C. J., K. M. ANDERSON, e R. A. BABER. "M...HNR interactions in imino-bound diaryltriazene complexes: structure and fluxionality." *Dalton Trans.*, 2004: 3353-3359.
- ALBERTIN, G., S. ANTONIUTTI, M. BEDIN, J. CASTRO, e S. GARCIA-FONTÁN. "Synthesis and Characterization of Triazenide and Triazene Complexes of Ruthenium and Osmium." *Inorg. Chem.*, s.d.: 3816-3825.
- ALTOMARE, A., et al. "SIR 92." *J. Appl. Cryst.*, 1994: 435.
- ARRAYÁS, R. G. A., J., e J. C. CARRETERO. "Recent Applications of Chiral Ferrocene Ligands in Asymmetric Catalysis." *Angewandte Chemie*, 2006: 7674-7715.
- ARUNAN, E., et al. "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)." *Pure App. Chem.*, 2011: 1637-1642.
- Atkins, Peter, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, e Michael Hagerman. "Chapter 7: An Introduction to Coordination Compounds." Em *Shriver & Atkins: Inorganic Chemistry*, por Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, & Michael Hagerman, 199 - 222. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BELLAS, V., e M. REHAHN. "Polyferrocenylsilane-Based Polymer Systems." *Angewandte Chemie*, 2007: 5082-5104.
- BIOT, C., G. GLORIAN, L. A. MACIEJEWSKI, e J. S. BROCARD. "Synthesis and Antimalarial Activity in Vitro and in Vivo of a New Ferrocene-Chloroquine Analogue." *J. Med. Chem.*, 1997: 3715-3718.
- BRANDENBURG, K. *DIAMOND 3.1 a- Crystal and Molecular Structure Visualization*. Bonn: Crystal Impact, 2002.
- BROADHEAD, G. D., e P. L. PAUSON. "Ferrocene derivatives. Part II. Arylation." *J. Chem. Soc.*, 1955: 367-370.
- BROOKHART, M., B. F. GREEN, e G. PARKIN. "Agostic interactions in transition metal compounds." *PNAS*, 2007: 6908-6914.
- BRUKER-AXS. "TOPAS." *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data - User's manual*. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
- BRUNO, I. J., et al. "New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures." *Acta Cryst. B*, 2002: 389-397.
- BURLA, M. C., et al. "SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement." *J. Appl. Crystallogr.*, 2005: 381-388.
- CASAS, J. M., B. E. DIOSDADO, L. R. FALVELLO, J. FORNIE'S, e A. MARTÍN. "Synthesis and in Solution and Solid State Structural Study of Intramolecular Pt...H Interactions in Pentafluorophenyl

Platinum(II) Complexes Containing the Ligands Triazene, Formamidne, and 2-Aminopyridine." *Inorg. Chem.*, 2005: 9444-9452.

ÇELENLIGİL-ÇETİN, R., et al. "Synthesis, Characterization, and Reactivity of Iron Trisamidoamine Complexes That Undergo Both Metal- and Ligand-Centered Oxidative Transformations." *Inorg. Chem.*, 2008: 1165-1172.

CONNELLY, N. G., e G. GARCIA. "Reduction-Oxidation Properties of Organotransition-metal Complexes. Part 27. Mixed-valence Triazenido-bridged Di-iridium Compounds." *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987: 2737-2740.

CONNELLY, N. G., O. D. HAYWARD, P. KLANGSINSIRIKUL, e A. G. ORPEN. "Novel dicarbonyl and carbonylnitrosyl tris(-triazenide) dirhodium complex." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002: 305-306.

CORBETT, M., e B. F. HOSKIN. "A Binuclear Nickel COMplex with a Short Nickel-Nickel Bond." *Chem. Comm.*, 1968: 1602-1604.

COTTON, F. A., e G. WILKINSON. *Química Inorgânica*. Primeira. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

DEACON, G. B., et al. "The Supramolecular Architecture of Arene Complexes of Bis(polyfluorophenyl)-mercurials." *Eur. J. Inorg. Chem.*, Outubro de 2008: 4770-4780.

DONG, T.-Y., e L.-L. LAI. "A novel method to synthesize asymmetrical disubstituted ferrocenes." *J. Organomet. Chem.*, 1996: 131-134.

DUOVIC, S., e P. L. DIACONESCU. "An experimental e computational study of 1,1'-ferrocene diamines." *Polyhedron*, 2013: 377-388.

EVANS, D. H., K. M. O'CONNELL, R. A. PETERSEN, e M. J. KELLY. "Cyclic Voltammetry." *J. Chem. Educ.*, 1983: 290-293.

FARRUGIA, L. J. "WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data." *J. Appl. Cryst.*, 1999: 837-838.

FEREYDUNI, E., M. K. ROFOUEI, M. KAMAEE, S. RAMALINGAM, e S. M. SHARIFKHANI. "Single crystal structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹H NMR, ¹³C NMR) studies, physico-chemical properties and theoretical calculations of 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-nitrophenyl) triazene." *Spectrochim. Acta Part A*, 2012: 193-201.

FOUDA, M. F. R., M. M. ABD-ELZAHER, R. A. ABDELSAMAIA, e A. A. LABIB. "On the medicinal chemistry of ferrocene." *Appl. Organometal. Chem.*, 2008: 139-147.

GAGNÉ, R. R., C. A. KOVAL, e G. C. LISENSKY. "Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements." *Inorganic Chemistry*, 1980: 2855-2857.

GOSWAMI, T. K., B. V. S. K. CHAKRAVARTI, M. ROY, A. A. KARANDE, e A. R. CHAKRAVARTY. "Ferrocene-Conjugated L-Tryptophan Copper(II) Complexes of Phenanthroline Bases Showing DNA Photocleavage Activity and Cytotoxicity." *Inorg. Chem.*, 2011: 8452-8464.

- GOSWAMI, T. K., S. GADADHAR, M. ROY, M. T. NETHAJI, A. A. KARANDE, e A. R. CHAKRAVARTY. "Ferrocene-Conjugated Copper(II) Complexes of L-Methionine and Phenanthroline Bases: Synthesis, Structure, and Photocytotoxic Activity." *Organometallics*, 2012: 301.
- HAHN, T. *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*. Edição: The International Union of Crystallography. Vols. A, D. Dordrecht: The International Union of Crystallography, 1987.
- . *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*. Edição: The International Union of Crystallography. Vol. A. Dordrecht: The International Union of Crystallography, 2002.
- HARTMANN, E., e J. STRÄHLE. "1,3-Bis(4-fluorphenyl)triazenido-Komplexe von Kupfer und Silber: Synthese und Kristallstruktur von [Cu(F-C₆H₄N₃C₆H₄-F)]₄, [Ag(F-C₆H₄N₃C₆H₄-F)]₄ und [Cu(F-C₆H₄N₃C₆H₄-F)(OCH₃)]₄." *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1990: 31-40.
- HAUBER, S.-O., J. W. SEO, e M. NIEMEYER. "Halogenomercury Salts of Sterically Crowded Triazenides – Convenient Starting Materials for Redox-Transmetallation Reactions." 2010: 750-757.
- HAUBER., S.-O., J. W. SEO, e M. NIEMEYER. "Halogenomercury Salts of Sterically Crowded Triazenides – Convenient Starting Materials for Redox-Transmetallation Reactions." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, 2010: 750-757.
- HE, X.-L., Y.-Q. WANG, e K.-Q. LING. "Synthesis of a novel bistriazene reagent 4,4'-bis[3-(4-phenylthiazol-2-yl)triazenyl]biphenyl and its highly sensitive color reaction with mercury(II)." *Talanta*, 2007: 747-754.
- HESS, A., J. SEHNERT, T. WEYHERMÜLLER, e N. METZLER-NOLTE. "Chiral ferrocene amines derived from amino acids and peptides: synthesis, solution and X-ray crystal structure and Electrochemical investigations." *Inorg. Chem.*, 2000: 5437-5443.
- HÖRNER, M, G. M. OLIVEIRA, V.F. GIGLIO, L. C. VISENTIN, F. BROCH, e J. BECK. "Bidimensional self-assembling of [HgII(RPhNNNPhRO)₂] (R = acetyl, R₀ = F) through metal-eta 4-arene pi-interactions and non classical C–H...O bonding: Synthesis and X-ray characterization of a bisdiaryl asymmetric-substituted triazenide complex polymer of H." *Inorganica Chimica Acta*, 2006: 2309-2313.
- HÖRNER, M. OLIVEIRA, G. M., E.G. KOEHLER, e L. C. VISENTIN. "Polymeric bidimensional self-assembling of [HgII(RC₆H₄NNNC₆H₄R)₂Py] (R=m-acetyl) through metal-g₂,g₂-arene p-interactions and non classical C–H...O bonding: Synthesis and X-ray characterization of a bis diaryl symmetric-substituted triazenide complex of H." *J. Organomet. Chem.*, 2006: 1311-1314.
- HÖRNER, M., A. J. BORTOLUZZI, J. BECK, e M. SERAFIN. "Synthesis and Crystal Structure of [(1-(Phenyltriazenido)-2-(phenyltriazeno)benzene)(nitrato)mercury(II)], {Hg[PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph](NO₃)}_a Complex with Weak Metal-Arene π-Interactions." *Z. Anor. Allg. Chem.*, 2002: 1104-1107.
- HÖRNER, M., G. M. O. OLIVEIRA, P. C. M. VILLIS, e L. C. VISENTIN. "Supramolecular Self-Assembling of [HgII(RC₆H₄NNNC₆H₄R)₂Py] [R = EtOC(O)] through Reciprocal Metal-η₂-arene π-Interactions

and Non Classical C–H···O Bonding: Synthesis and X-ray Characterization of a Bis Diaryl Symmetric-substituted Triazenide Complex Poly.” *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008: 1641-1645.

HÖRNER, M., G. M. OLIVEIRA, V.F. GIGLIO, L. C. VISENTIN, F. BROCH, e J. BECK. *Inorg. Chim. Acta*, 2006: 2309-2313.

HORNER, M., J. S. BONINI, H. FENNER, J. DANIELS, e J. BECK. “Crystal Structure of 1,3-Bis[(4-nitrophenyl)triazenido-k2-N1N3]-Bis(triphenylphosphine)copper(I), [CuO2NC6H4NNNC6H4NO2](C18H15P)2.” *Anal. Sci.*, 2006: 129-130.

HUSSAM, A. “Voltammetry: dynamic electrochemical techniques.” Em *Comprehensive Analytical Chemistry*, por S. AHUJA, & N. JESPERSEN, 661-689. Elsevier, 2006.

IUPAC, ed. “Glossary of terms used in physical organic chemistry.” *PAC IUPAC Recommendations 1994, 66, 1077*. Vol. 66(1077). 1994. 1123.

J. Inorg. Biochem. “VAJS, J.; STEINER, I.; BROZOVIC, A.; PEVEC, A.; AMBRIOVIC-RISTOV, A.; MATKOVIC, M.; PIANTANIDA, I.; URANKAR, D.;OSMAK, M.; KOŠMRLJ, J.” 2015: 42-48.

KEALY, T. J., e P. L. PAUSON. “A New Type of Organo-Iron Compound.” *Nature*, 1951: 1039-1040.

KÖSTER, S. D., et al. “Spectroscopic and Electrochemical Studies of Ferrocenyl Triazole Amino Acid and Peptide Bioconjugates Synthesized by Click Chemistry.” *Organomet.*, 2008: 6326-6332.

KRÄUTER, T., e B. NEUMÜLLER. “Triphenylphosphane complexes of copper(I): Structural and 31P NMR investigations.” *Polyhedron*, 1996: 2851-2857.

KUROSAWA, M., T. NANKAWA, T. MATSUDA, K. KUBO, M. KURIHARA, e H. NISHIHARA. “Synthesis of Azo-Bridged Ferrocene Oligomers and a Polymer and Electrochemical and Optical Analysis of Internuclear Electronic Interactions in Their Mixed-Valence States.” *Inorganic Chemistry*, 1999: 5113-5123.

LO, S.-I., P.-C. CHEN, C.-C. HUANG, e H.-T. CHANG. “Gold Nanoparticle–Aluminum Oxide Adsorbent for Efficient Removal of Mercury Species from Natural Waters.” *Environ. Sci. Technol.*, 2012: 2724-2730.

MAHMUDOV, K. T., M. N. KOPYLOVICH, M. F. C. G. SILVA, P. J. FIGIEL, Y. Y. KARABACH, e A. J. L. POMBEIRO. “New copper(II) dimer with 3-(2hydroxy-4-nitrophenylhydrazo)pentane-2,4-dione and its catalytic activity in cyclohexane and benzyl alcohol oxidations.” *J. Mol. Cat.*, 2010: 44-50.

MELARDI, M. H., H. R. K. GHAYDAR, M. BARKHI, e M. K. ROFOUEI. “Synthesis and Crystal Structure of a 1,3-Bis(2-cyanophenyl)triazene Hydrogen-Bonded Compound.” *ANALYTICAL SCIENCES*, 2008: 281-282.

MOHAMMADI, N., A. GANESAN, C. T. CHANTLER, e F. WANG. “Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy.” *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012: 51-59.

MOORE, D. S., e S. ROBINSON. *Catenated nitrogen ligands part I - transition metals derivatives of triazenes, tetrazenes, tetrazadienes, and pentazadienes*. Vol. 30, em *Advances in Inorganic*

- Chemistry and Radiochemistry*, por H. J EMELEUS, & A. G. SHARPE, 1-62. Orlando: Academic Press, 1986.
- MUKHOPADHYAY, U., D. CHOQUESILLO-LAZARTE, J. NICLÓS-GUTIÉRREZ, e I. BERNAL. "A critical look on the nature of the intra-molecular interligand p,p-stacking interaction in mixed-ligand copper(II) complexes of aromatic side-chain amino acidates and a,a'-diimines." *Cryst. Eng. Comm.*, 2004: 627–632.
- MÜLLER, P. *Twinning*. Vol. 8, em *Crystal Structure Refinement A Crystallografer's Guide to SHELXL*, 106-149. IUCr, 2006.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4. John Willey and Sons, 1986.
- NICHOLSON, R. S., e I. SHAIN. "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems." *Anal. Chem.*, 1964: 706-723.
- NOGGLE, J. H., e R. E. SCHIRMER. *The Nuclear Overhauser Effect: Chemical applications*. Nova Iorque e Londres: Academic Press, 2012.
- PARAGINSKI, G. L. "Mono-, Bis- E Tris-Triazenos, Tetrazeno E Complexos De Cu(I), Ag(I), Au(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II) E Cu(III): síntese, caracterização, estrutura cristalina, atividades antitumoral, antibacteriana e de clivagem do DNA in vitro. Tese de Doutorado." Santa Maria: UFSM, 2013.
- PARAGINSKI, G. L., et al. "ATIVIDADE ANTIBACTERIANA IN VITRO E TOXICIDADE FRENTE À *Artemia salina* Leach. DE ALGUNS COMPOSTOS TRIAZENOS." *Química Nova*, 2014: 1138-1144.
- PERSEPYKNA, E. V., e V. A. BLATOV. "Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds." *Acta Cryst. B*, 2000: 502-511.
- PLENIO, H., e D. BURTH. "Aminoferrocenes and Aminocobaltocenes as Redox-Active Chelating Ligands: Syntheses, Structures, and Coordination Chemistry." *Organometallics*, 1996: 4054-4062.
- POPP, F. D., e E. B. MOYNAHAN. "Ferrocene Studies. V. Potential Medicine Agents." *Journal of Medicinal Chemistry*, 1970: 1020-121.
- RAUSCH, M. D., e D. J. CIAPPENELLI. "Organometallic p-complexes XII. The metalation of benzene and ferrocene by n-butyllithium-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine." *J. Organomet. Chem.*, 1967: 127-136.
- REBIERE, F., O. SAMUEL, e H. B. KAGAN. "A Convenient Method for the Preparation of Monolithioferrocene." *Tetrahedron Letters*, 1990: 3121-3124.
- ROFOUEI, M. K., e T. HASHEMPUR. "Synthesis and Crystal Structure of Bis[1,3-bis(2-methoxyphenyl)triazene]-copper(I) Iodide." *Anal. Sci.*, 2008: 229-230.

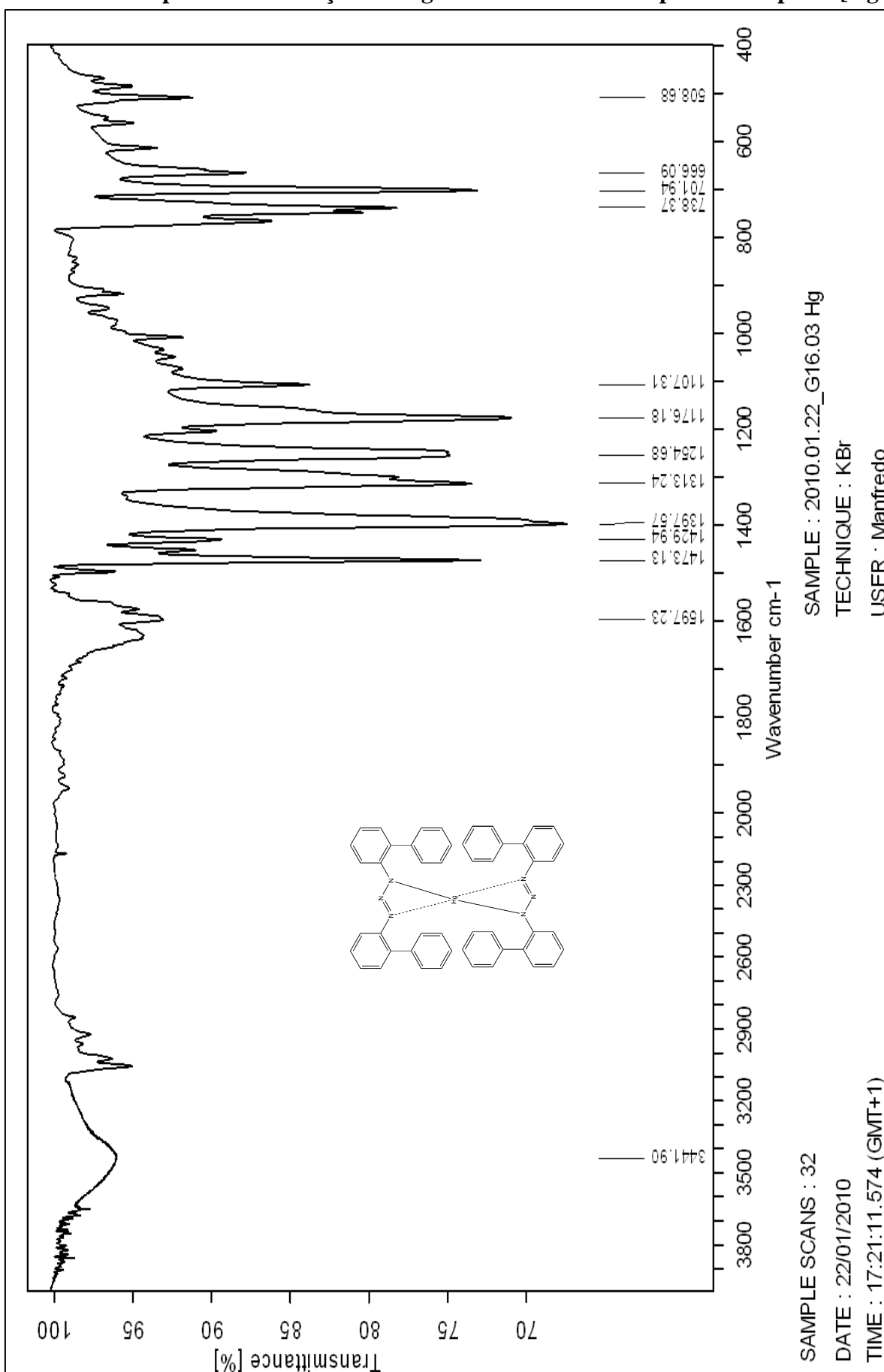
- ROFOUEI, M. K., J.A. GHARAMALEKI, E. FEREDUNI, A. AGHAEI, e G.RUDBARI, H. A. BRUNO. "Structural and Solution Studies of two Mercury(II) Complexes with [1,3-Bis(2-ethoxy)benzene]triazene." *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 2012: 220-223.
- ROFOUEI, M. K., Z. GHALAMI, J. A. GHARAMALEKI, V. GHOULIPOUR, G. BRUNO, e H. A. RUDBARI. "Synthesis, Structure, and Solution Study of a Mercury(II) Complex with the Ligand [1-(2-Methoxyphenyl)-3-(4-chlorophenyl)]triazene." *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 2012: 798-803.
- ROMERO, T., A. CABALLERO, A. TÁRRAGA, e P. MOLINA. "A Click-Generated Triazole Tethered Ferrocene-Pyrene Dyad for Dual-Mode Recognition of the Pyrophosphate Anion." *Org. Lett.*, 2009: 3466-3469.
- SAUVAGE, J.-P. *Transition metals in supramolecular chemistry: Perspectives in supramolecular chemistry*. Edição: Jean-Pierre Sauvage. Vol. 5. West Sussex: John Wiley and Sons, 1999.
- SHAFIR, A., M. P. POWER, G. D. WHITENER, e J. ARNOLD. "Synthesis, Structure, and Properties of 1,1'-Diamino- and 1,1'-Diazoferrocene." *Organometallics*, 2000: 3978-3982.
- SHELDRICK, G. M. "ShelXL." *Acta Cryst.*, 2008: 112-122.
- SILVA, A. "Investigação dos efeitos estruturais de ligantes 1,3-diariltriazenidos simétricos ortossustituídos em complexos de mercúrio(II)." *Dissertação de mestrado*. Santa Maria: UFSM, 26 de Janeiro de 2007. 127.
- SILVERSTEIN, R. M., G. C. BASSLER, e T. C. MORRIL. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5. Tradução: R. B., WIRCKER, L. F., SAN GIL, R. A. ALENCASTRO. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: LTC, 1994.
- SNEGUR, L., et al. "Ferrocenylalkyl azoles: bioactivity, synthesis, structure." *Appl. Organometal. Chem.*, 2008: 139-147.
- SOIBINET, M., et al. "Magnetic measurements, UV-Vis spectroscopy, and XAS of dinuclear nickel(II) complexes of bistetraazamacrocycles." *Polyhedron*, 2005: 143-150.
- STEINER, T. "The Hydrogen Bond in the Solid State." *Angewandte Chemie*, 2002: 48-76.
- TANDON, A., A. K. MUKERJI, P. S. VERMA, e S. K. MUKERJI. "Synthesis and Characterization of Some New Neutral Bis Chelates of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Zn(II) With Tridentate Triazene-1-Oxides." *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1991: 479-496.
- TEJEL, C., et al. "Crescent-Shaped Rhodium(I) Complexes with bis(o-carboxymethylphenyl)triazene." *Crescent-Shaped Rhodium(I) Complexes with bis(o-carboxymethylphenyl)triazene*. *Inorganic Chemistry*, 2004: 4719-4726.
- USON, R., J. FORNIES, e P. ESPINET. "Synthesis and reactivity of palladium complexes with N,N'-di-p-tolyl-formamidine, -triazene or -formamidinato ligands. Insertion of CNC, H, Me-p, CS, or CO, into a Pd-N bond." *J. Organomet. Chem.*, 1987: 399-408.
- VAN NIEKERK, J. N., e F. R. L. SCHOENING. "The Crystal Structures of Nickel Acetate, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O and Cobalt Acetate, Co(CH₃COO)₂·4H₂O." *Acta Cryst.*, 1953: 609-612.

WANNER, M. J., e G.-J. KOOMEN. "A new synthesis of temozolomide." *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002: 1877-1880.

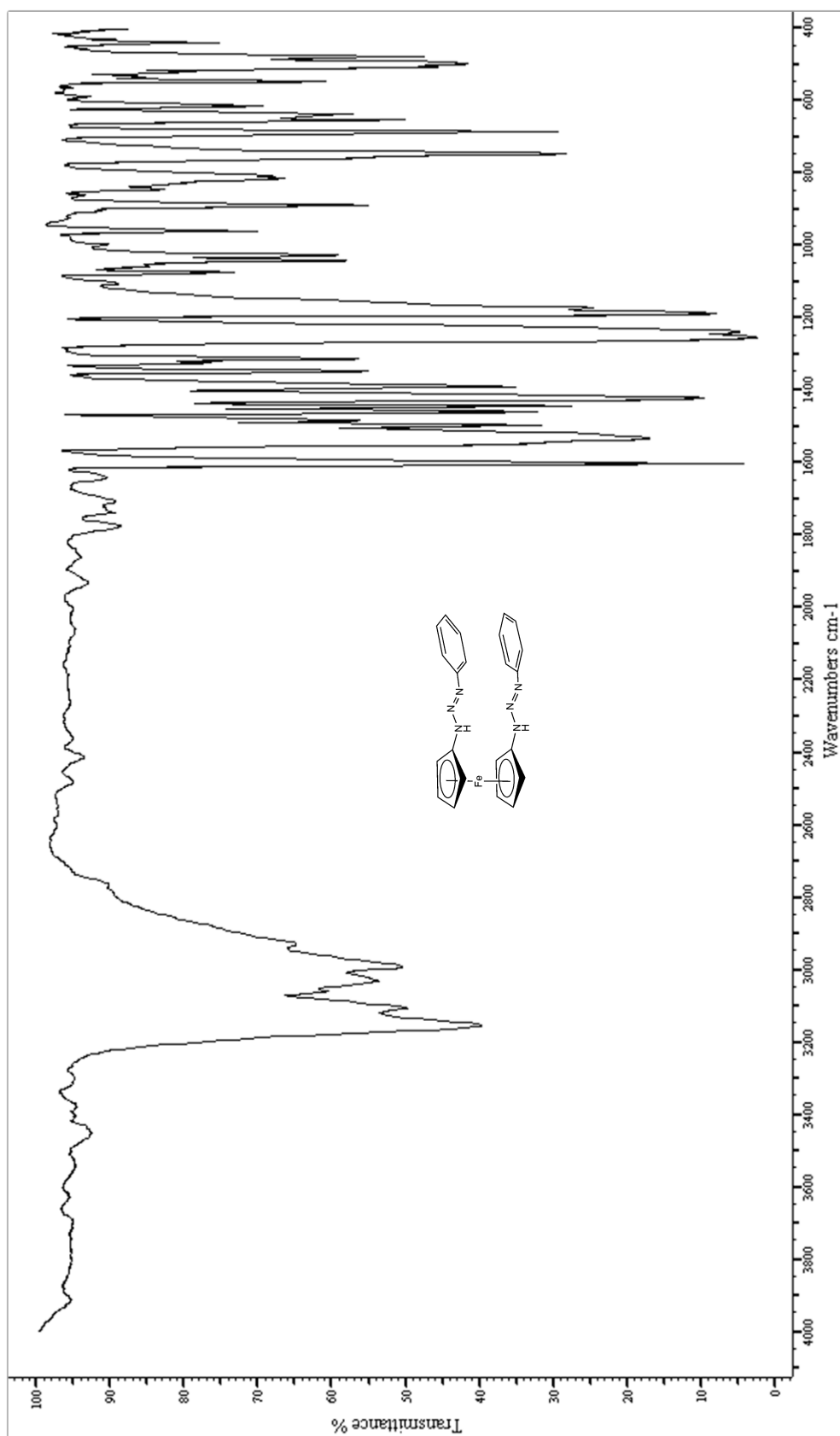
WEGNER, H. "At least 60 years of ferrocene: the discovery and redicovery of the sandwich complexes." *Angew. Chem.*, 2012: 6052-6058.

WOLFF, S.K., GRIMWOOD, D.J., MCKINNON, J. J., TURNER, M.J., JAYATILAKA, D., SPACKMAN, M.A. *Crystal Explorer (Versão 3.1)*. University of Western Australia, 2013.

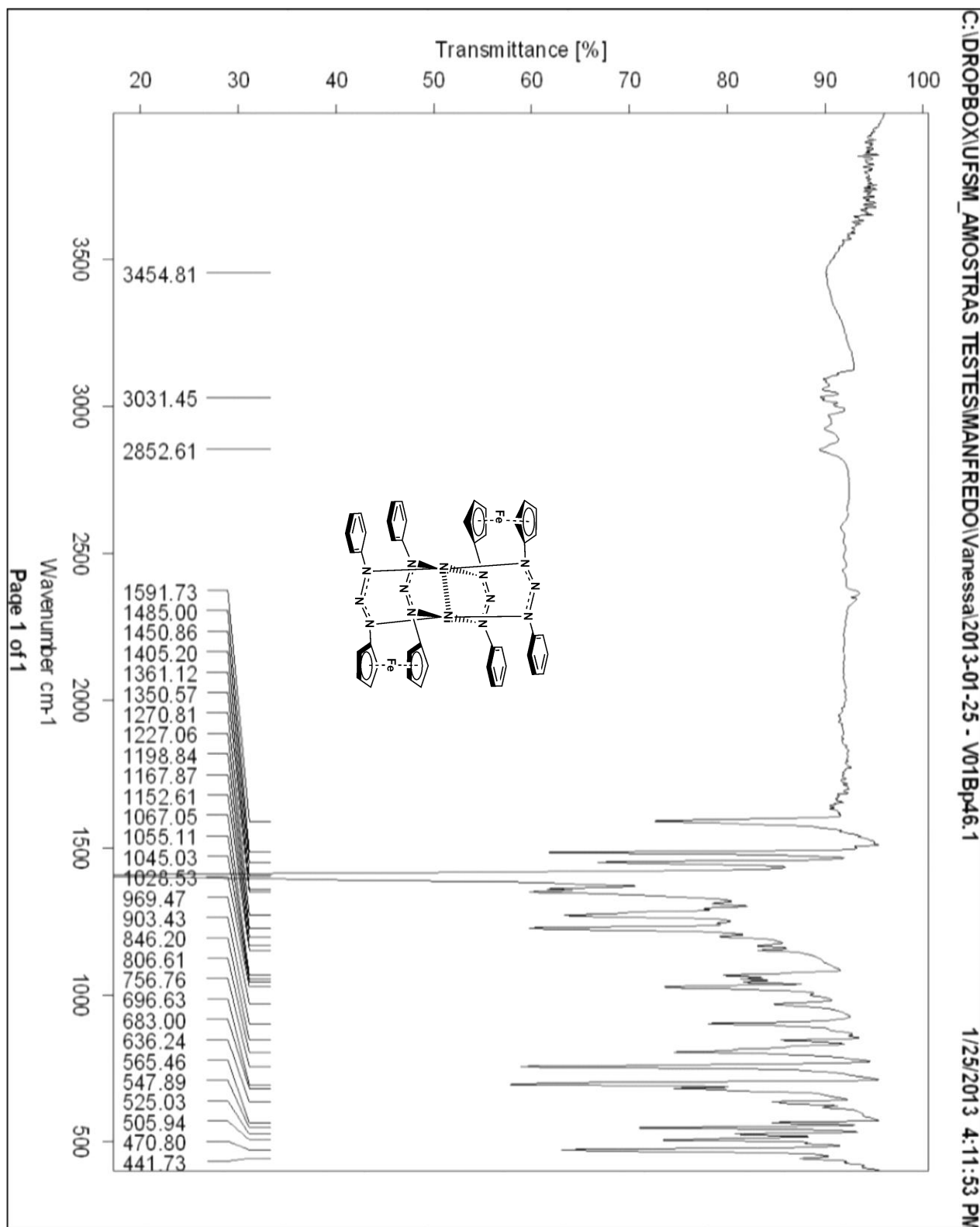
ANEXOS

ANEXO 1 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [HgL₂]

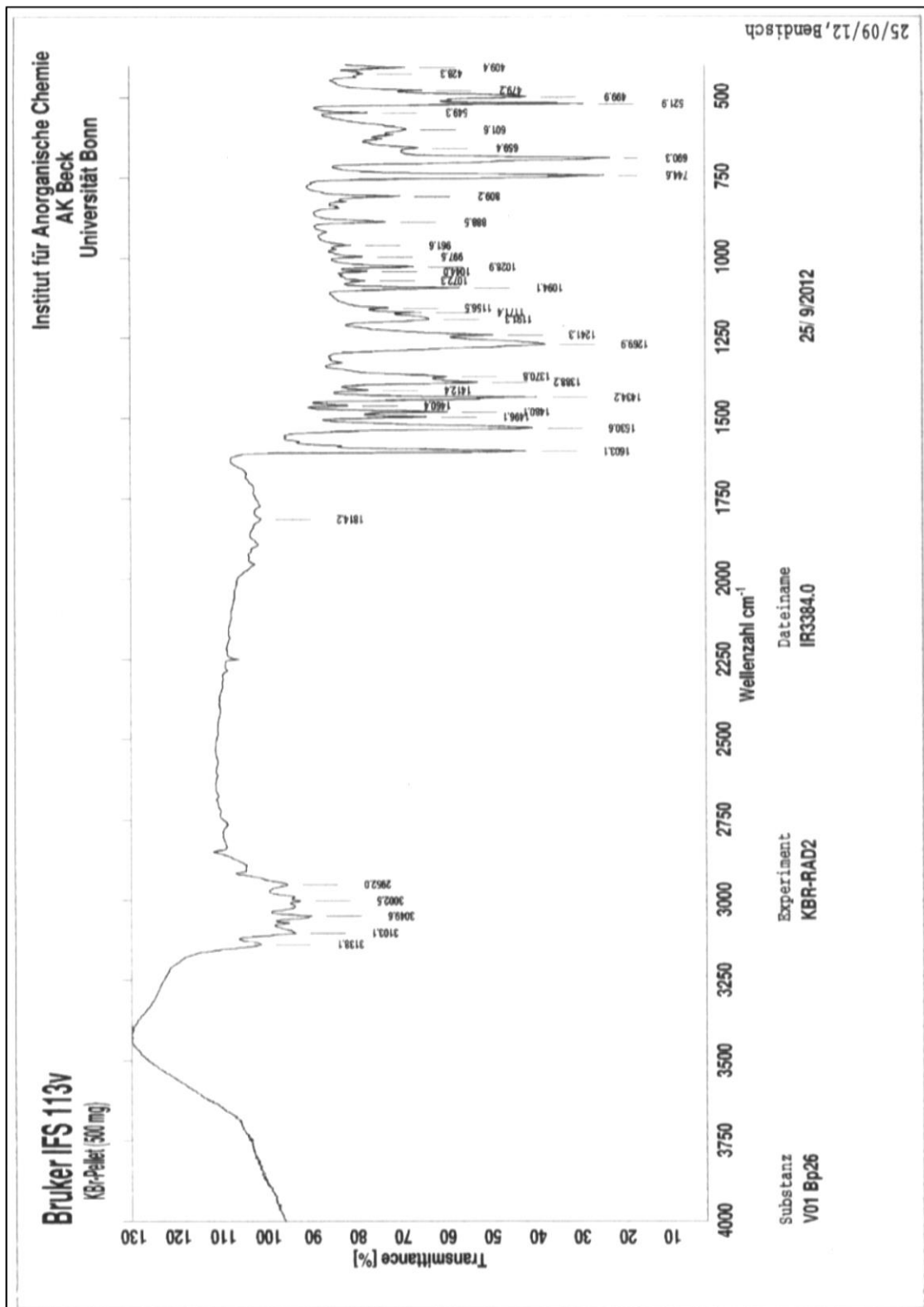
ANEXO 2 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 1



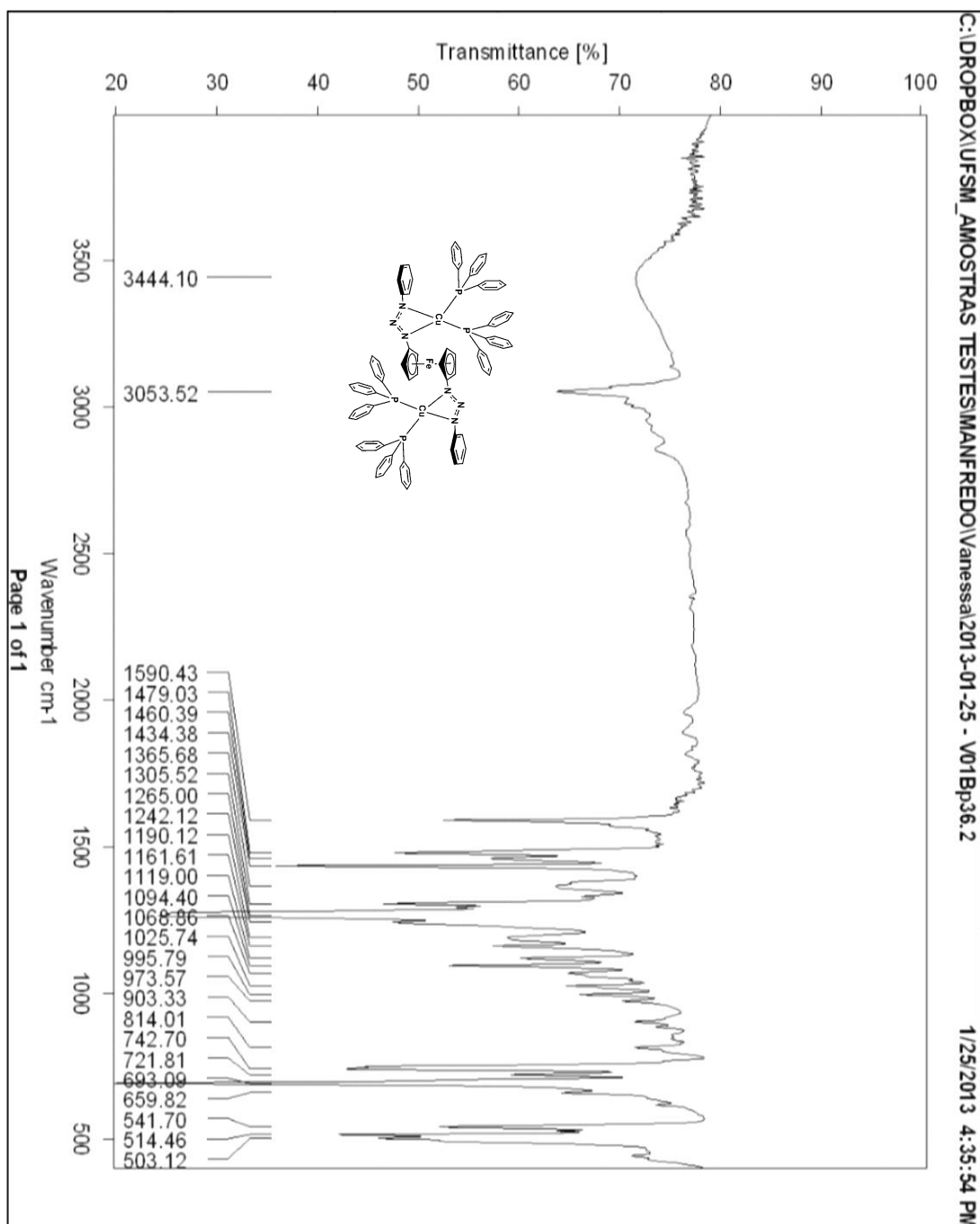
ANEXO 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 2



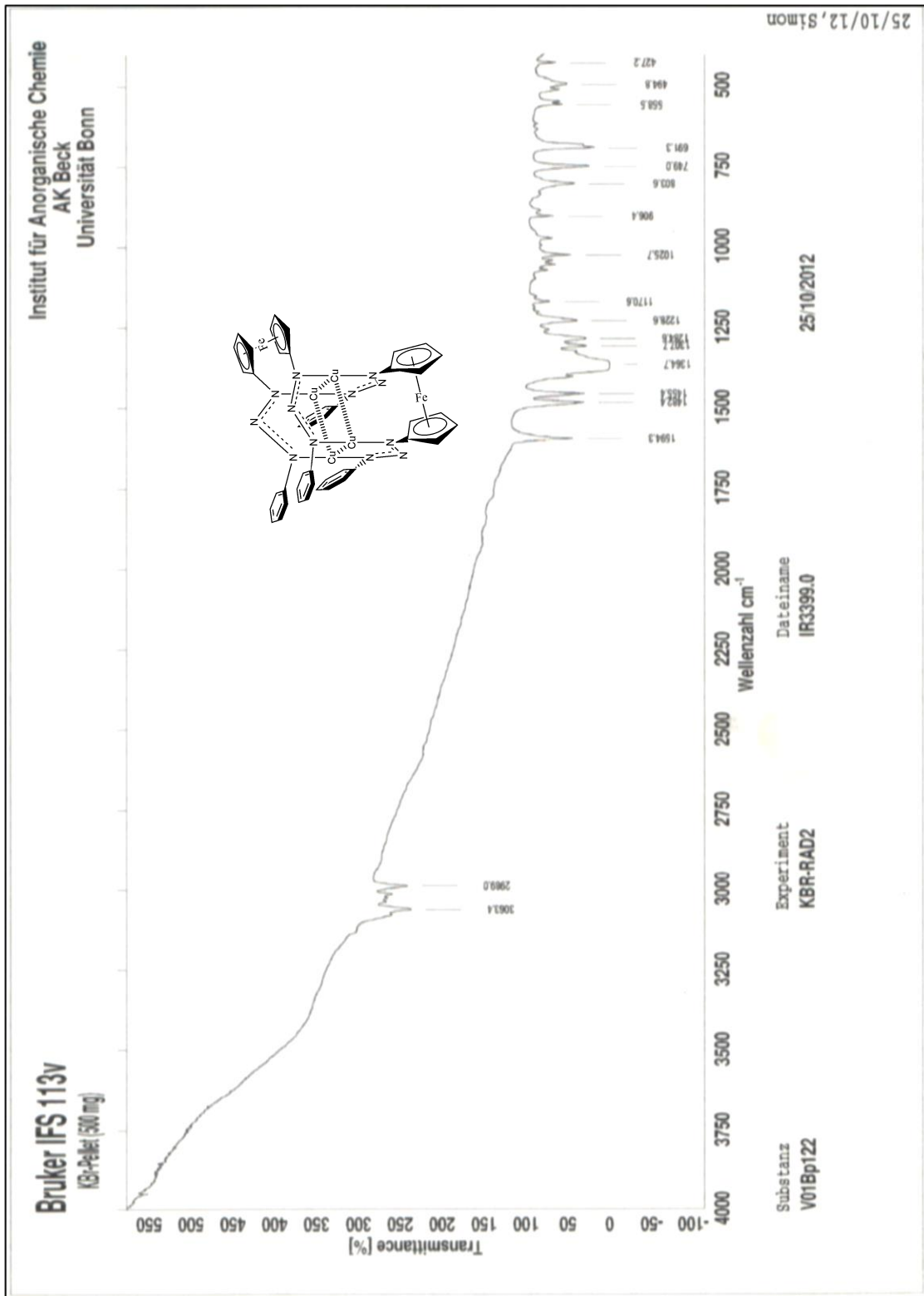
ANEXO 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 3



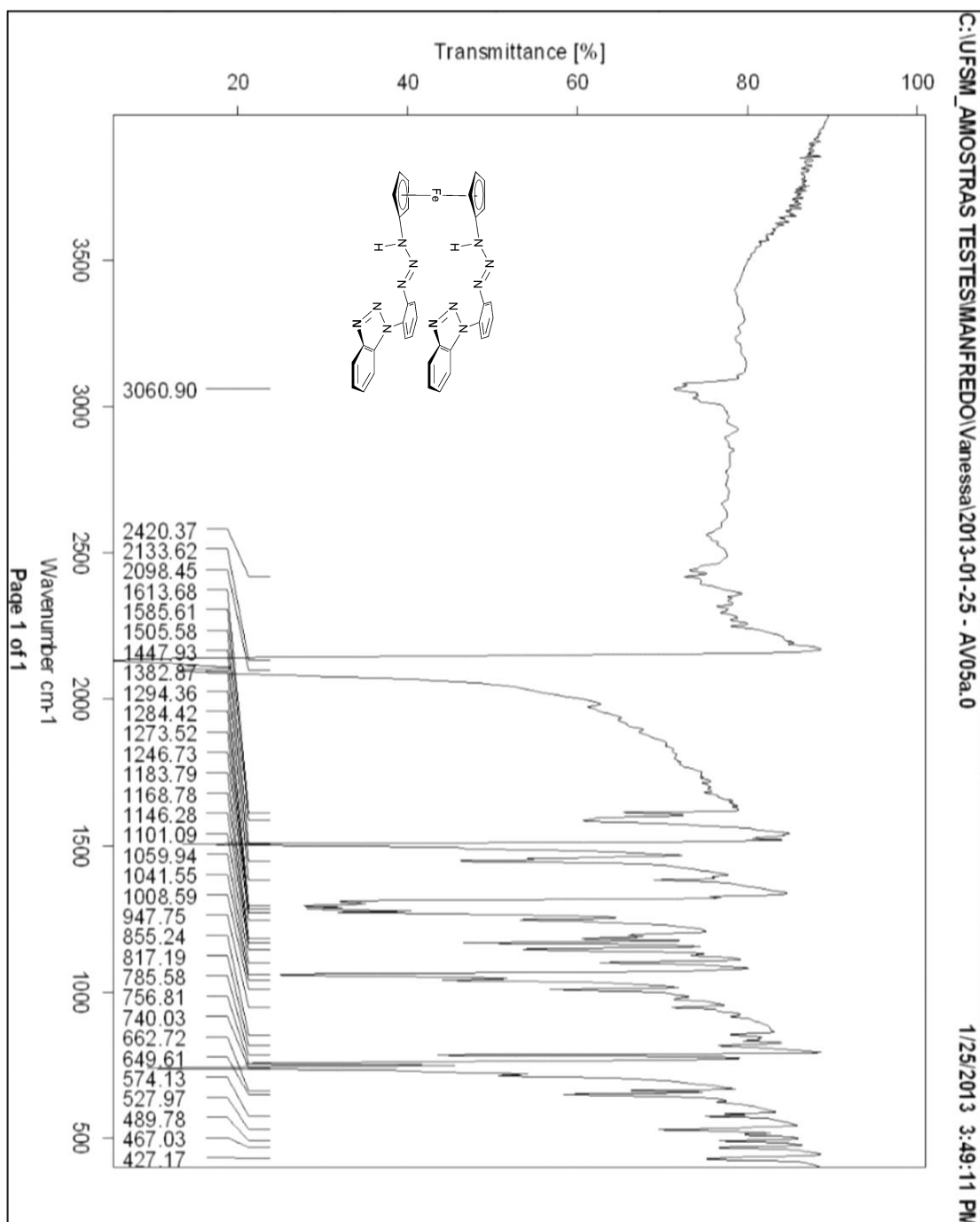
ANEXO 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 4



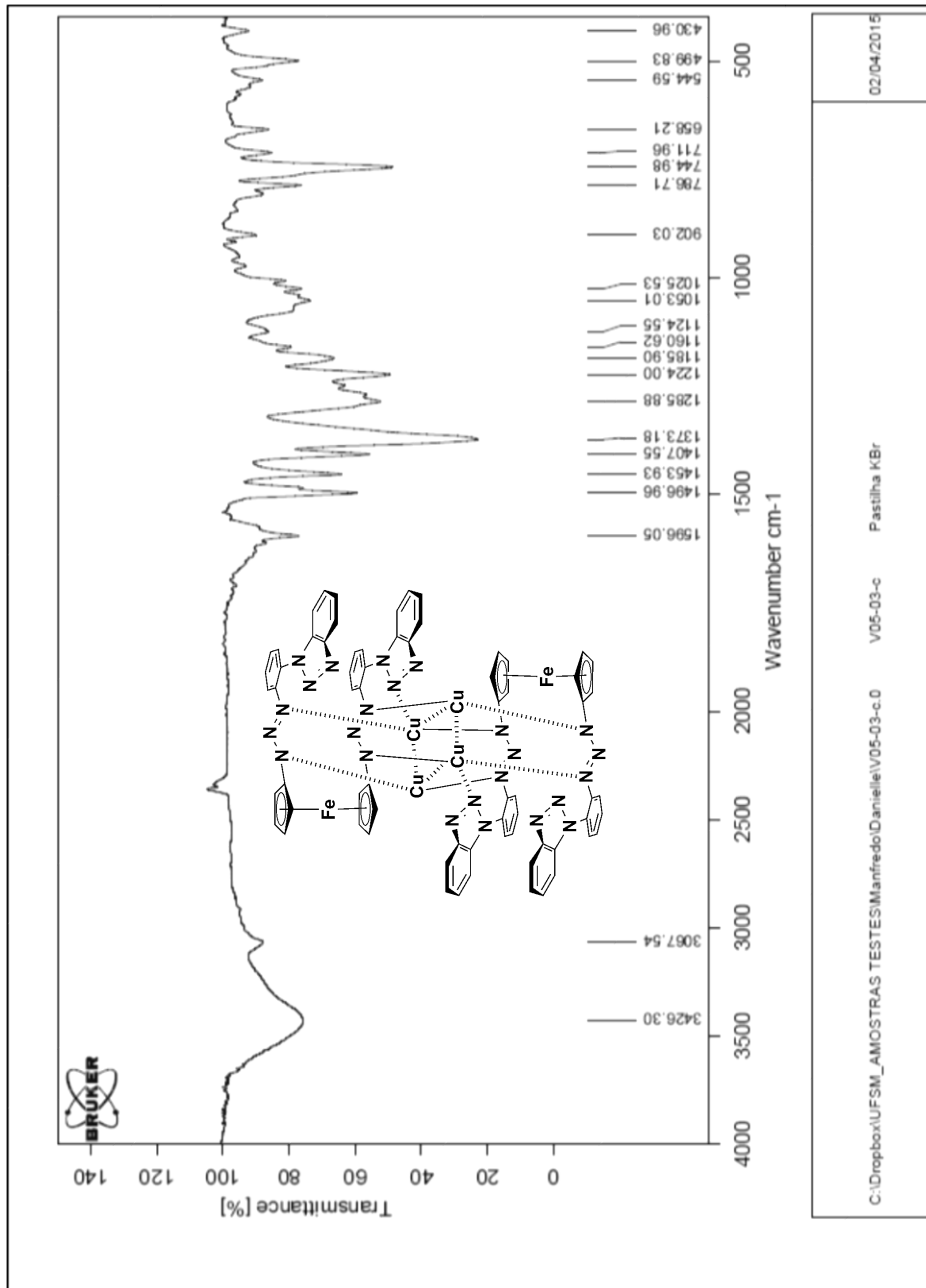
ANEXO 6 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 5



ANEXO 7 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 6



ANEXO 8 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o Composto 7

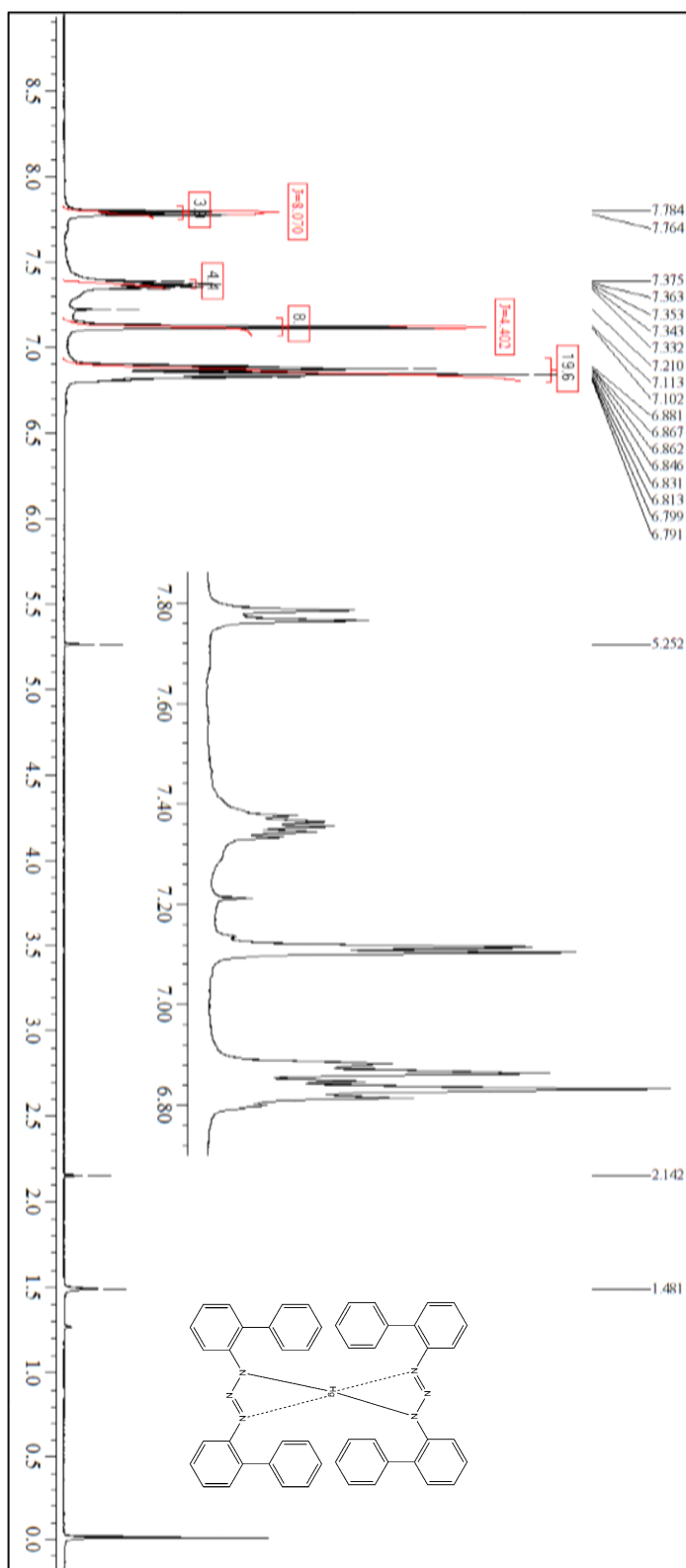


02/04/2018

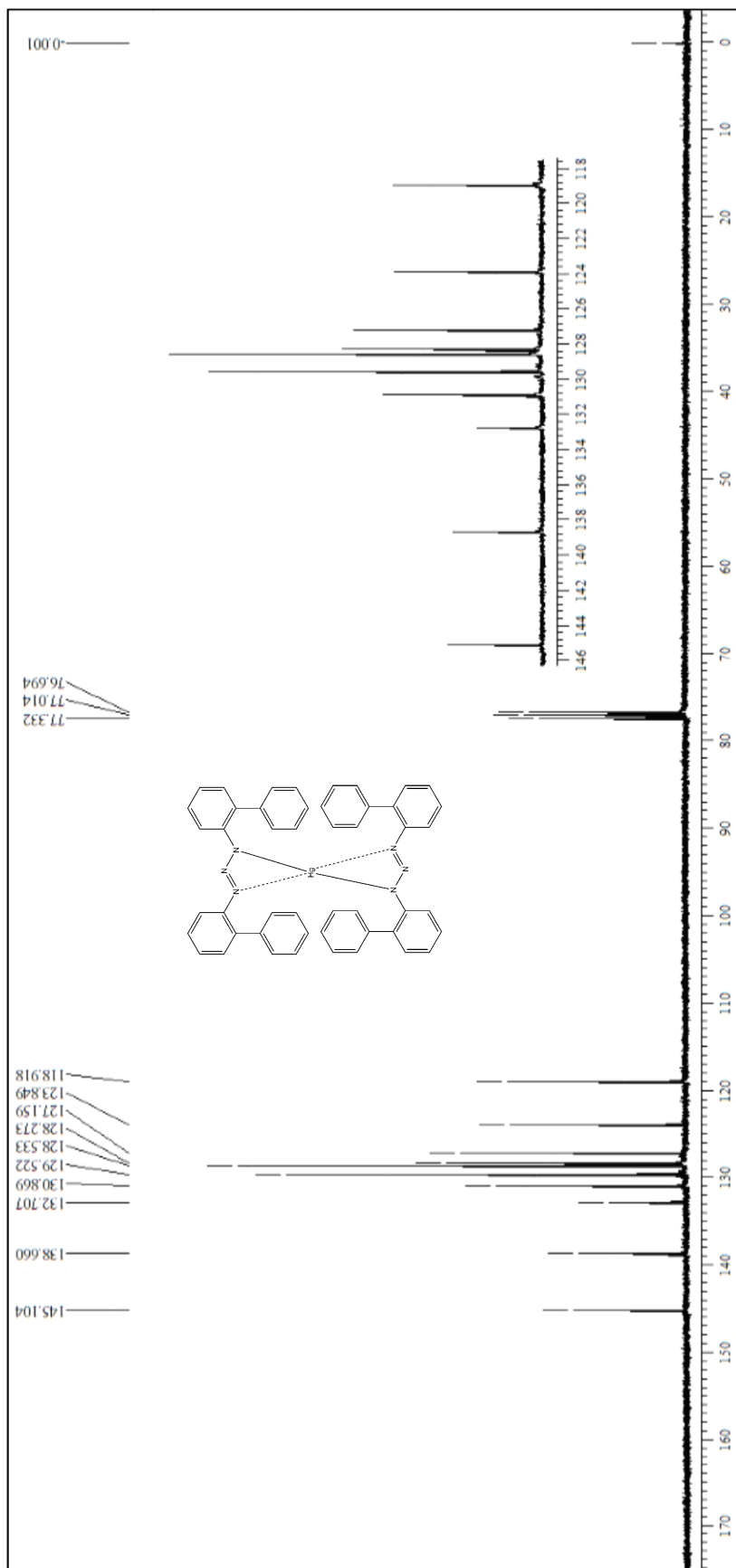
Pastilha KBr

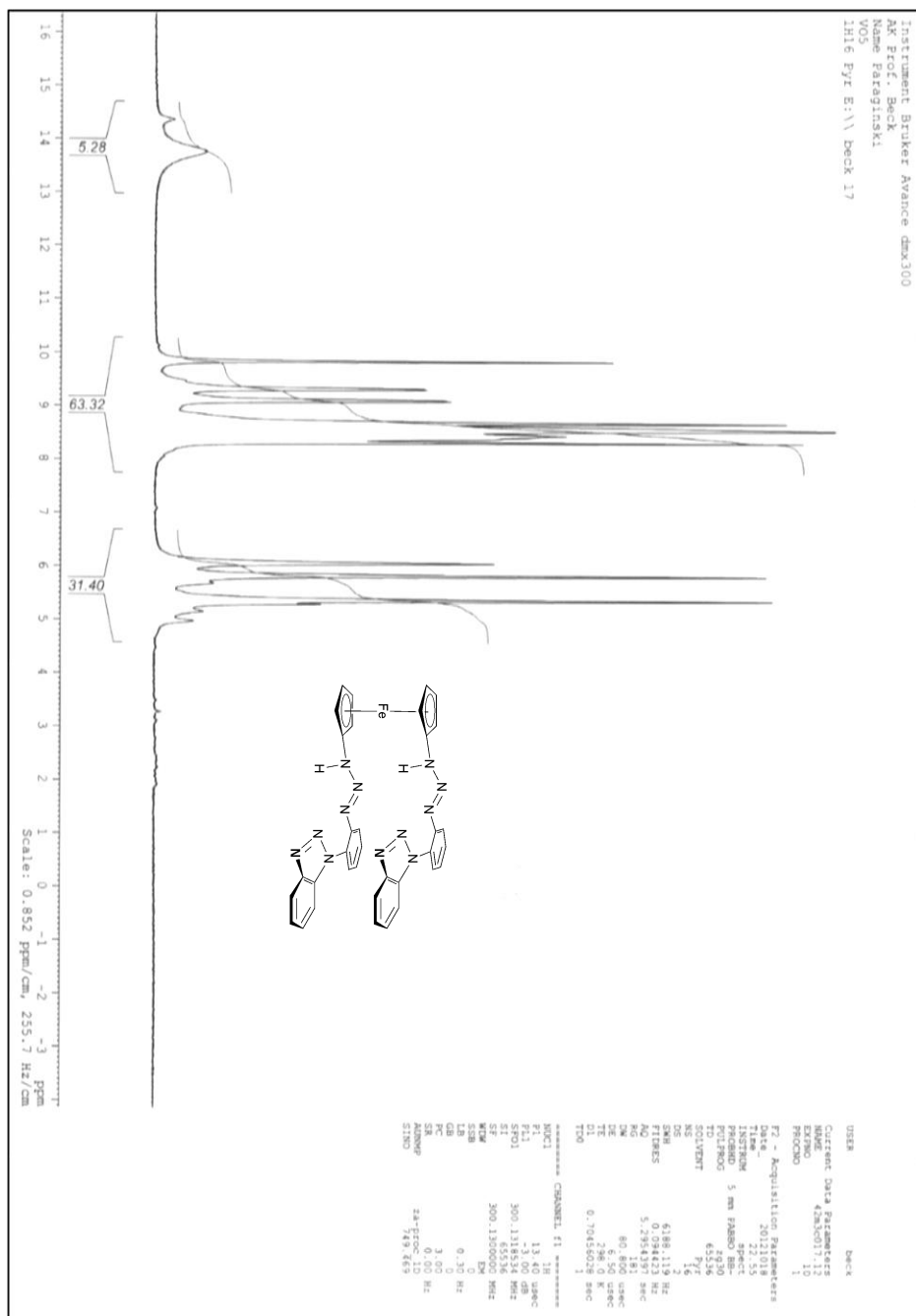
V05-03-c

C:\Dropbox\UFSM_AMOSTRAS TESTES\Manfredo\Danielle\V05-03-c.0

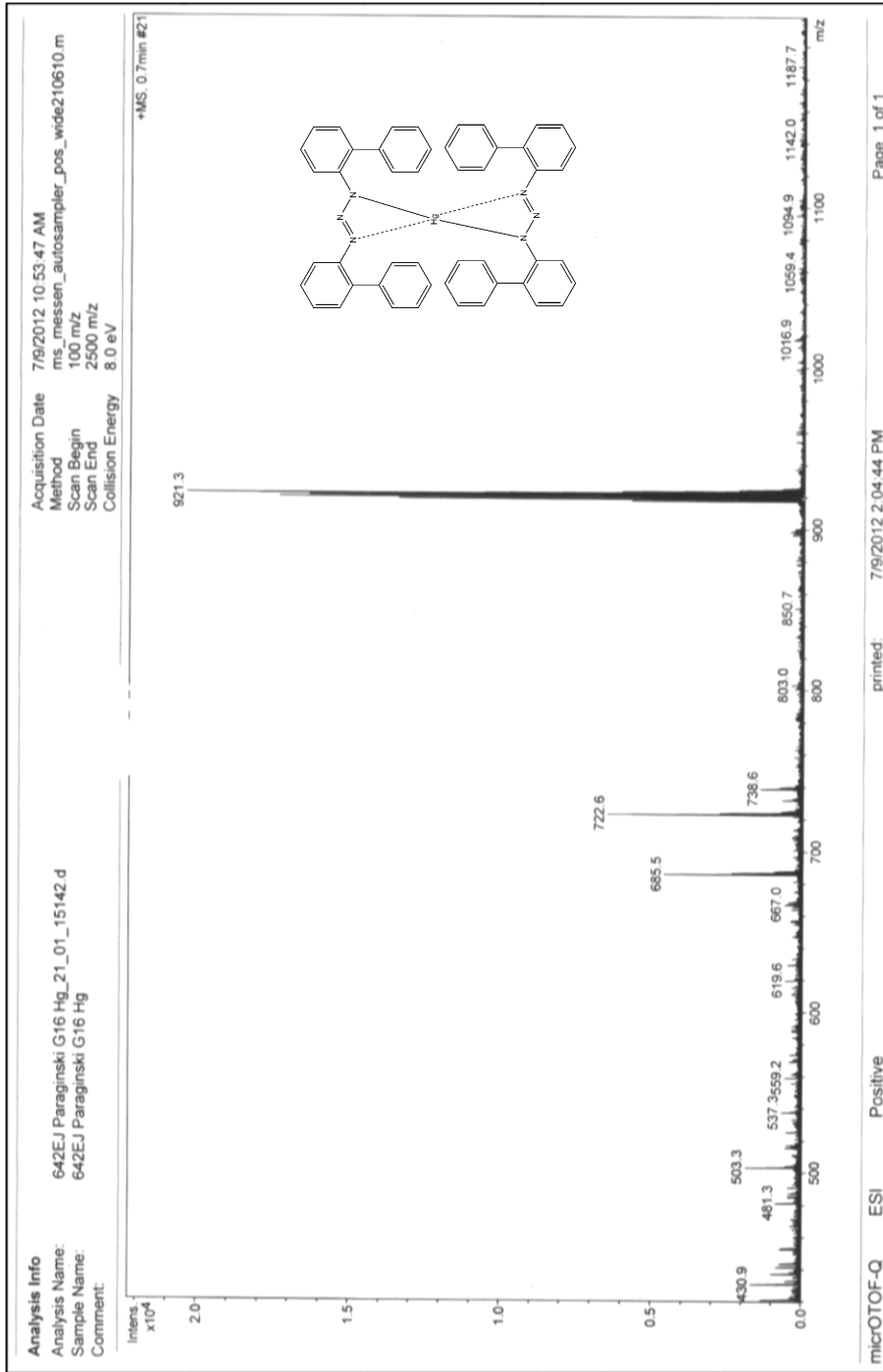
ANEXO 9 - Espectro de ^1H RMN do Complexo $[\text{HgL}_2]$ em CDCl_3 a 400 MHz

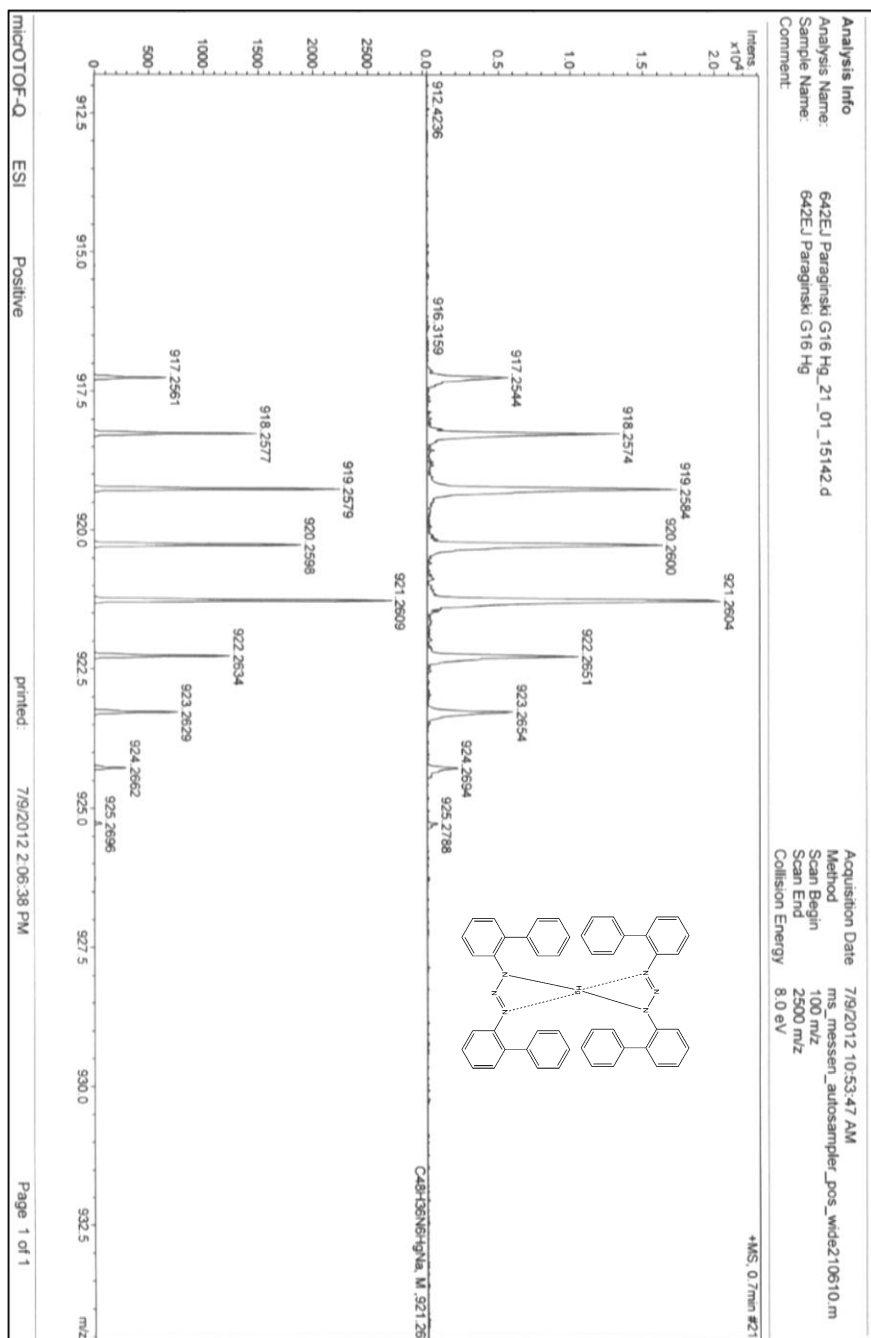
ANEXO 10 - Espectro de ^{13}C RMN do Complexo $[\text{HgL}_2]$ em CDCl_3 a 100 MHz



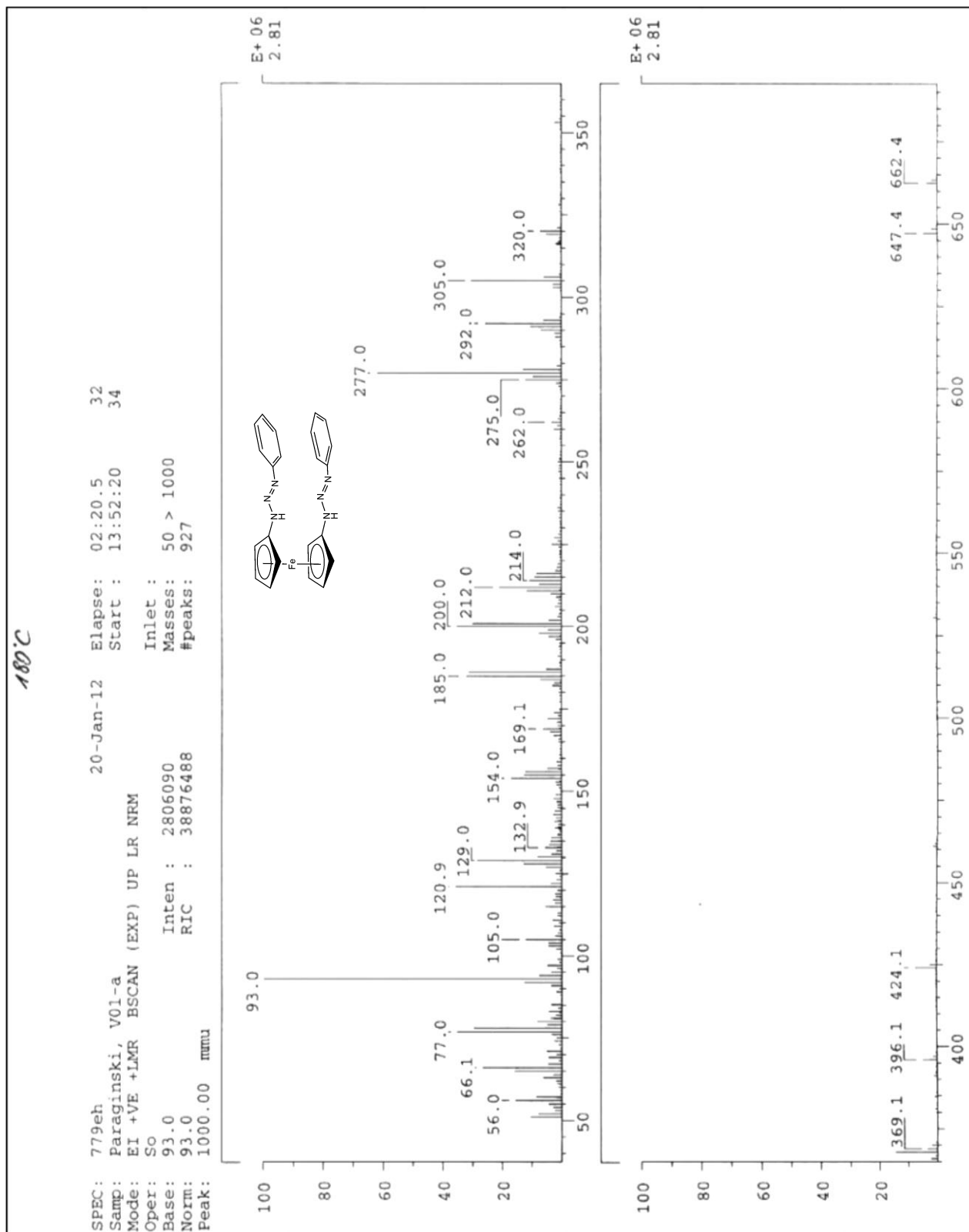
ANEXO 13 - Espectro de ^1H RMN do Composto 6 em piridina d_5 a 300 MHz

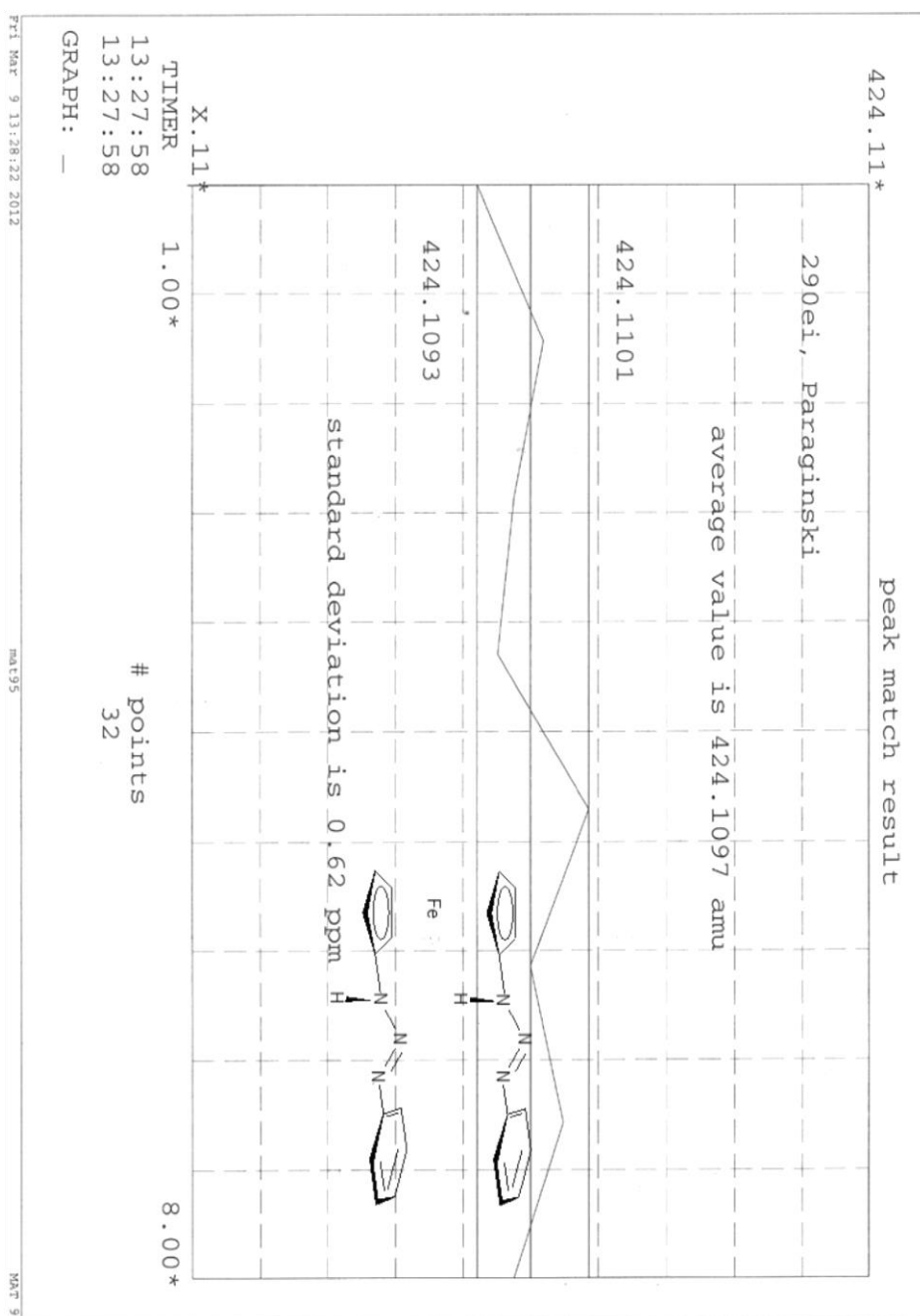
ANEXO 14 - Espectro de massas por ESI(+)/TOF do Complexo [HgL₂]



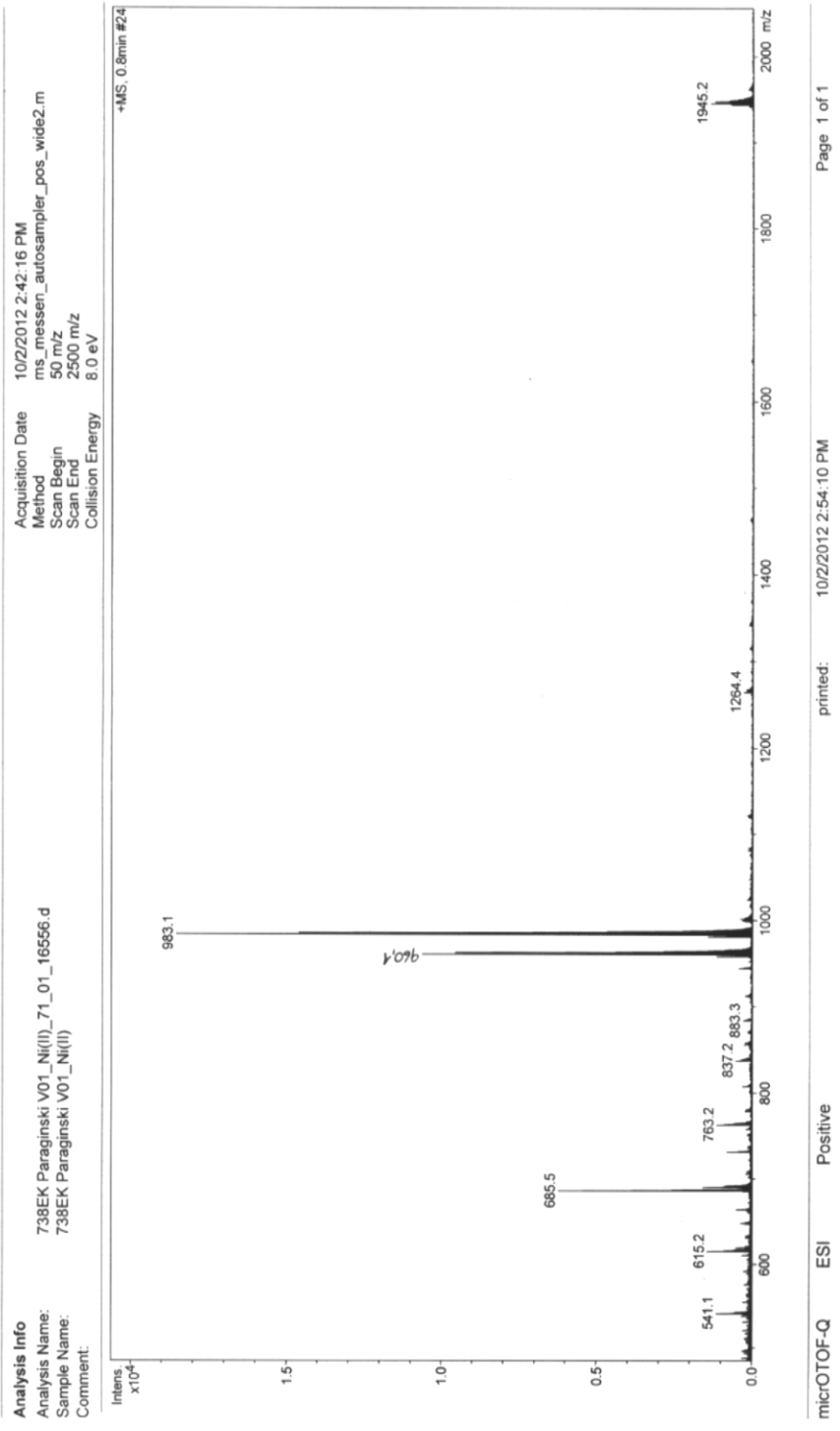
ANEXO 14 – Amplificação do espectro de massas por ESI(+)-TOF do Complexo [HgL₂]

ANEXO 15 – Espectro de massas por IE do Composto 1

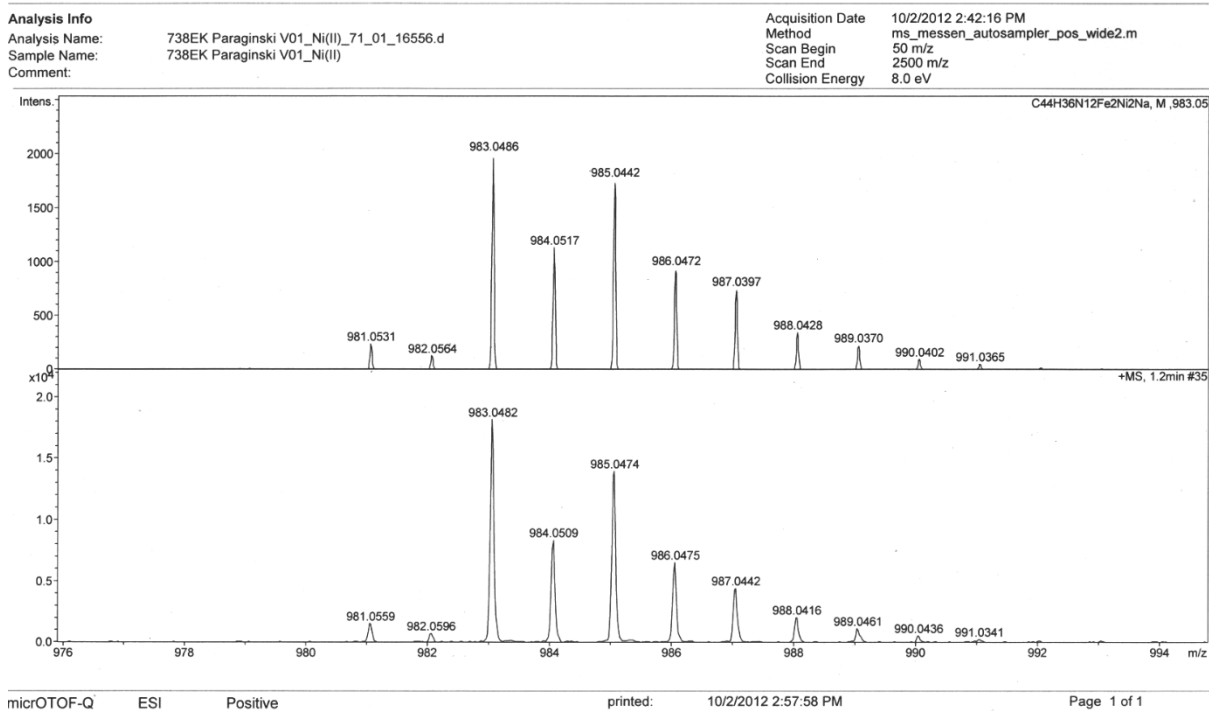


ANEXO 16 – Determinação da massa exata por espectrometria de massas por IE do Composto 1

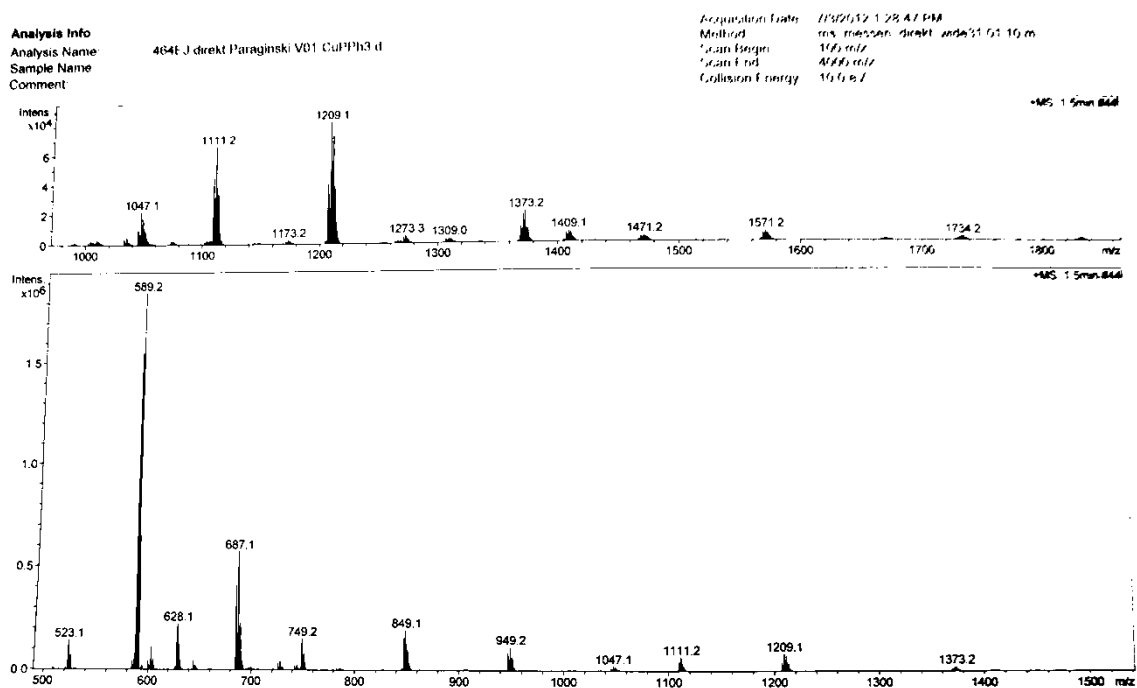
ANEXO 17 – Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 2



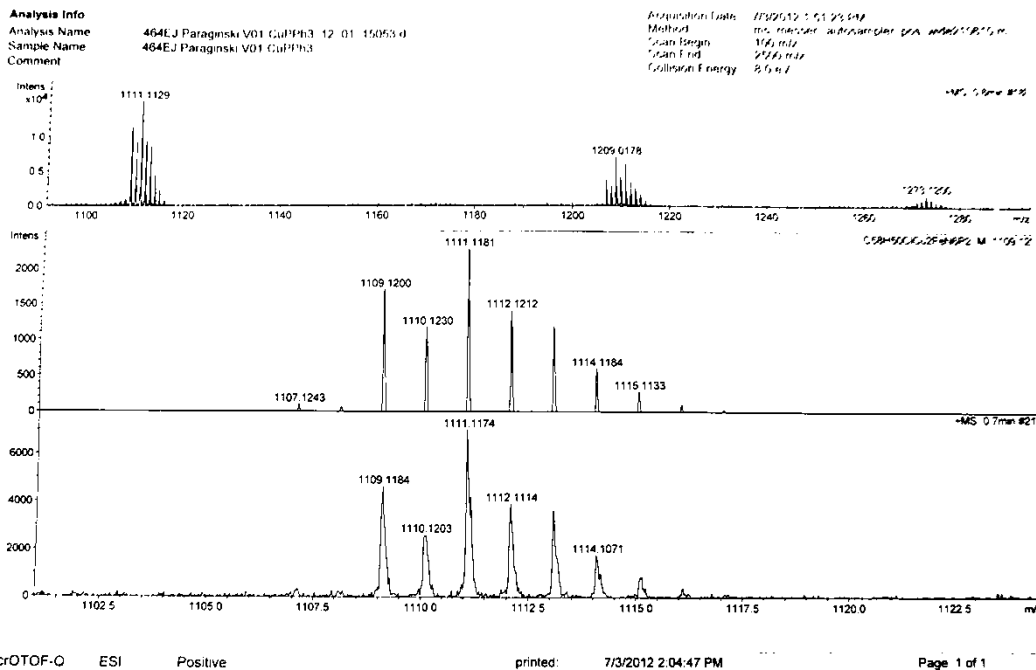
ANEXO 18 – Amplificação do espectro de massas por ESI(+)TOF do Composto 2



ANEXO 19 – Espectro de massas por ESI(+)TOF do Composto 3



ANEXO 20 – Amplificação do espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 3



ANEXO 21 – Espectro de massas por ESI(+)-TOF do Composto 4

