

UFSM

**Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE, PROPRIEDADES E AVALIAÇÃO DA AUTOASSOCIAÇÃO
MOLECULAR DE 1,3-DIARILTRIAZENOS E
COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II)**

Tese de Doutorado

Estela dos Reis Crespan

**Santa Maria, RS, Brasil
2009**

**SÍNTESE, PROPRIEDADES E AVALIAÇÃO DA AUTOASSOCIAÇÃO
MOLECULAR DE 1,3-DIARILTRIAZENOS E
COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II)**

por

Estela dos Reis Crespan

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

**Santa Maria, RS, Brasil
2009**

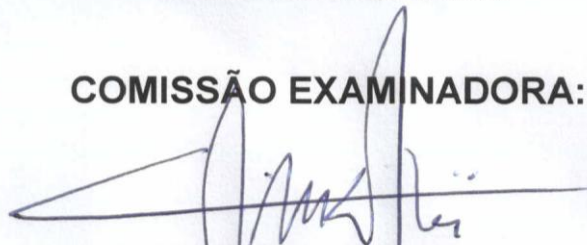
**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a tese de Doutorado

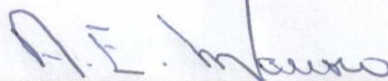
elaborada por
Estela dos Reis Crespan

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

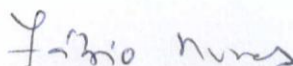
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Manfredo Hörner (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro (UNESP)



Prof. Dr. Fabio Souza Nunes (UFPR)



Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi (UFSC)



Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti (UFSM)

Santa Maria, 02 de setembro de 2009

Dedico e agradeço

Á meus pais Rosalino e Iolanda, e aos meus irmãos Rodrigo e Gabriel,
pelo amor, confiança, otimismo, pela presença constante em minha vida e ainda, por
me ensinarem a persistir sempre, mesmo com ventos contrários.

Família, este trabalho é por vocês e para vocês!

A meu noivo Carlos Eduardo, que como um anjo apareceu na minha vida
fazendo-me acreditar em coisas que eu julgava não mais possíveis.

Companheiro, compreensivo, paciente e meu maior incentivador.

Meu amor...

este trabalho também é para você!!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Manfredo Hörner pela oportunidade de participar do grupo NITriCO e por todos os conhecimentos transmitidos.

Aos amigos e colegas doutorandos Mariana Behm, Vinícius Giglio, Fernanda Broch e Aline Locatelli pela paciência, amizade e pelas contribuições em todos os momentos. Espero que nossa amizade vá além da UFSM, vocês estarão sempre no meu coração.

Aos demais colegas do grupo NITriCO: Prof. Dr. Davi Back, Renato Cezar, Juliana Fank, Aline Joana W. dos Santos, Gustavo Paraginski, Felipe Boz, Guilherme Moraes, Bruno Noschang e Leandro Simon pela amizade e pela ótima convivência.

Aos amigos e colegas vizinhos de laboratório: Andréa Morás, Rubia Siqueira, Juliano Vicenti, Vânia Schwade, Aline Machado e Tiago Bessega, por todos os momentos passados juntos e por todo o incentivo. Vocês são especiais e estarão sempre comigo!

Ao amigo Prof. Dr. Paulo Villis, por toda ajuda prestada mesmo estando distante.

Aos Prof. Drs. Antônio E. Mauro, Adailton J. Bortoluzzi, Marcos A. Villetti, Fábio S. Nunes e Fátima Squizani pela disponibilidade em participar da Banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Héرتون Fenner pela amizade e por todos os ensinamentos transmitidos desde a graduação até a conclusão deste trabalho.

As minhas cunhadas Adriana R. da Silva, Melina G. Broc e Danielle Vicentin pela amizade, carinho e pelo incentivo de sempre.

A minha pequenina sobrinha Isabella V. Crespan, que me trouxe de volta um pouco de inocência, titia te ama!

As amigas Maria de Fátima S. de Souza e Rosangela Gomes pelos momentos de alegria e também pelo apoio nos momentos mais difíceis.

As minhas amigas Luciana Tibola e Mariane Bonacho, por todo carinho e pelo ombro amigo todas as vezes que precisei.

Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Valéria e em especial ao Ademir.

A todos os meus familiares que estiveram sempre na torcida, seja com orações ou com palavras de carinho.

As minhas companheiras de todas as horas Lana e Mini!

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

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

SÍNTESE, PROPRIEDADES E AVALIAÇÃO DA AUTOASSOCIAÇÃO MOLECULAR DE 1,3-DIARILTRIAZENOS E COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II)

Autora: Estela dos Reis Crespan
Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Ligantes triazenidos estrategicamente substituídos por grupos arilas terminais na cadeia diazoamínica $[-N=N-N(H)-]$ contendo os substituintes $-NO_2$, $-CF_3$ e $-F$ em diferentes posições foram avaliados quanto à ocorrência de interações intermoleculares através de ligações secundárias não covalentes. A investigação baseou-se principalmente na difração de raios-X em monocristal para analisar estruturalmente a formação de arranjos supramoleculares no estado sólido. Este trabalho apresenta a síntese e a investigação da estrutura cristalina e molecular de doze moléculas inéditas na literatura: os pré-ligantes 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno, 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno e 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno, e os complexos mononucleares de Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II), *trans*-bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeni-do]bis(amin)Cobre(II) **(1)**, *trans*-{bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis(piridina)Cobre(II)}.Piridina **(2)**, bis[1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazenido]bis(piridina)Cobre(II) **(3)**, *trans*-{bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido]bis(piridina)Cobre(II)}**(4)**, *trans*-{bis[1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeni-do]bis(piridina)Cobre(II)} **(5)**, {[1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido]bis-(trifenilfosfina) Cobre(I)}.THF **(6)**, *trans*-bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis(piridina)Níquel(II) **(7)**, bis[1,3-*bis*(4-fluorometilfenil)triazenido]bis(piridina)Níquel(II) **(8)** e *trans*-bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido] bis(piridina)paládio(II) **(9)**. Além da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal, os compostos foram caracterizados pelo ponto de fusão e a espectroscopia de infravermelho. Adicionalmente, todos os pré-ligantes foram caracterizados por ressonância magnética nuclear H^1 e por espectroscopia do ultravioleta visível. O complexo **(1)** por ressonância paramagnética eletrônica. Especificamente os complexos **(7)** e **(8)** foram analisados quanto aos seus espectros eletrônicos ultravioleta-visível, modelagem molecular e cálculos semiempíricos para a correlação de espectros.

Palavras chaves: complexos triazenidos, difração de raios-X, arranjos supramoleculares.

ABSTRACT

PhD Thesis on Inorganic chemistry
Post-Graduate Chemistry Program
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

SYNTHESIS, PROPERTIES AND EVALUATION OF THE MOLECULAR AUTOASSOCIATION 1,3-DIARYLTRIAZENES AND TRIAZENIDES COMPLEXES CONTAINING Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II)

Author: Estela dos Reis Crespan
Academic supervisor: Prof. Dr. Manfred Höner

Triazenides ligands, strategically substituted by aril groups $[-N=N-N(H)-]$ chains and containing $-NO_2$, $-CF_3$ e $-F$ groups in different positions were evaluated in relation to the occurrence of intermolecular interactions through secondary non-covalent bonding. The research is based on the single crystal X-ray diffraction to analysis of arrangements performed in the solid state. This work presents the synthesis and the investigation of the crystalline and molecular structure of twelve new molecules in the literature: the pró-ligands 1-(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl)triazene, 1-(3-trifluorometilphenyl)-3-(3nitrophenyl)triazeno and 1,3-bis(3-trifluorometilphenyl)triazene, and the mononuclear complexes de Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II), *trans*-bis[1-(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl)triazenide]bis(amin) Copper(II) **(1)**, *trans*-{bis[1(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl)triazenide]bis(pyridina)Copper(II)}.Pyridina **(2)**, bis[1,3-bis(3-trifluorometilphenyl)triazenide]bis(pyridina)Copper(II) **(3)**, *trans*-{bis[1-(3-trifluorometilphenyl)-3-(3-nitrophenyl)triazenide]bis(pyridina)Copper(II)} **(4)**, *trans*-{bis[1-(2-fluorophenyl)-3-(3-trifluorometilphenyl)triazenide]bis(pyridina)Copper(II)} **(5)**, {[1,3-bis(3-nitrophenyl)triazenido] bis-(triphenylfosfine) Copper(I)}.THF **(6)**, *trans*-bis[1(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl) triazenide]bis(pyridina)Nickel(II) **(7)**, bis[1,3-bis(4-fluorometilphenyl)triazenide]bis(pyridina)Nickel(II) **(8)** e *trans*-bis[1-(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl) triazenide] bis(pyridina)Palladium(II) **(9)**. Beside the structural analysis the compounds were characterized by melting point and infrared spectroscopy. Additionally, all pre-ligands were characterized by nuclear magnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopies. The complex **(1)** by electronic paramagnetic resonance. Specifically the complex **(7)** and **(8)** were analyzed for their UV-visible electronic spectra, molecular modeling and semi-empirical calculations for the correlation of spectra.

Keywords: triazenide complexes, X-ray diffraction, supramolecular arrangement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Representação estrutural genérica de triazenos monocatenados.....	29
Figura 2.2:	Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, (a) 1,3-bis(fenil)triazeno, (b) 3-[(acilamino)acil]-1-cianoaril-3-metiltriazeno, (c) 1,3-bis(2-metiltetrazolil)triazeno e (d) 3-hidroxi-3-fenil-1- <i>o</i> -carboxifeniltriazeno.	30
Figura 2.3:	Modos de coordenação dos ligantes triazenidos: (a) coordenação monodentada aniônica; (b) bidentada quelante e (c) em ponte entre dois centros metálicos.	33
Figura 2.4:	Exemplos dos modos de coordenação dos ligantes triazenidos: (a) coordenação monodentada aniônica; (b) bidentada quelante e (c) em ponte entre dois centros metálicos.	33
Figura 2.5:	Modos de coordenação pouco comum dos ligantes triazenidos: (a) coordenação em ponte do tipo <i>syn syn</i> – $\eta^1:\eta^1:\mu^2$; (b) monodentado neutro e (c) coordenação pelo nitrogênio central da cadeia.	34
Figura 2.6:	Exemplos dos modos de coordenação dos ligantes triazenidos: (a) coordenação em ponte do tipo <i>syn syn</i> – $\eta^1:\eta^1:\mu^2$; (b) monodentado neutro e (c) coordenação pelo nitrogênio central da cadeia.	34
Figura 2.7:	Definição dos parâmetros geométricos <i>d</i> , <i>d'</i> , <i>r</i> , θ e Φ para a ligação de hidrogênio.	36
Figura 2.8:	Classificação das ligações de hidrogênio: (a) linear, (b) doador bifurcado com dois receptores, (c) receptor bifurcado com dois doadores e (d) doador trifurcado com três receptores.	36
Figura 2.9:	Ligações de hidrogênio do pré-ligante 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno.	37
Figura 2.10:	Representação das ligações de hidrogênio aromáticas.....	38
Figura 2.11:	Representação das ligações de hidrogênio aromáticas no composto 4-(4- <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-il)-2- <i>X</i> -fenilmetanimina (<i>X</i> = CH ₃ , Cl, Br).....	38
Figura 2.12:	Representação das ligações de hidrogênio aromáticas enfatizando as distâncias <i>d</i> (M) e <i>D</i> (M)	39
Figura 4.1:	Espectros na região do ultravioleta e visível para os pré-ligantes assimétricos 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (A) , 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno (B) e 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (C)	96
Figura 4.2:	Espectros na região do ultravioleta e visível para os pré-ligantes simétricos 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno (D) , 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno (E) e 1,3- bis(3-nitrofenil) triazeno (F)	97
Figura 4.3:	Espectros na região do ultravioleta e visível para os complexos triazenidos de cobre(II) (1) a (6)	98
Figura 4.4:	Espectro de EPR obtido da solução congelada do complexo <i>cis</i> -[Cu(FC ₆ H ₄ N	

	NNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂] em temperatura de 77K .	99
Figura 4.5:	Geometria otimizada dos complexos (7) e (8) .	101
Figura 4.6:	Espectros experimentais (a) e teóricos (b) obtidos para os complexos (7) e (8) .	102
Figura 4.7:	Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo [Ni(O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (7) .	106
Figura 4.8:	Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo Ni(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N)] (8) .	107
Figura 4.9:	Projeção da estrutura molecular de (A) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.	110
Figura 4.10	Projeção da estrutura molecular de (B) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.....	110
Figura 4.11:	Projeção da estrutura molecular de (D) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.....	110
Figura 4.12:	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> (-1) extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) Cella unitária triclinica do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (A) no plano <i>bc</i> .	111
Figura 4.13:	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> _{2₁/n extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>. (b) Cella unitária monoclinica do pré-ligante 1-(3-nitrofenil) -3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (B) no plano <i>ac</i>.....}	112
Figura 4.14:	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> _{2₁2₁2₁ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>. (b) Projeção da cela unitária ortorrômbica do pré-ligante 1,3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (D) no plano <i>bc</i>.....}	112
Figura 4.15:	Projeção em uma vista lateral das moléculas (A) , (B) e (D) .	114
Figura 4.16:	Projeção do conteúdo da cela elementar de (1) destacando as ligações de hidrogênio nos dímeros centrossimétricos.	116
Figura 4.17:	Projeção da formação dos dímeros centrossimétricos de (B) destacando as ligações de hidrogênio.	117
Figura 4.18:	Projeção da cadeia unidimensional infinita ao longo da direção cristalográfica [101] destacando as ligações de hidrogênio entre os dímeros centrossimétricos.	118
Figura 4.19:	Projeção da cadeia infinita ao longo da direção cristalográfica [100] destacando as ligações de hidrogênio N(13)–H13A···N11'.	119
Figura 4.20:	Projeção da estrutura molecular do complexo (1) . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	121
Figura 4.21:	Projeção da estrutura molecular do complexo (2) . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	121
Figura 4.22:	Projeção da estrutura molecular dos complexos (1) e (2) . Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z.	122
Figura 4.23:	Projeção da estrutura molecular do complexo (3) . Elipsóides térmicos	

	representados com um nível de probabilidade de 50%.....	123
Figura 4.24:	Projeção da estrutura molecular do complexo (4) . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	123
Figura 4.25:	Projeção da estrutura molecular do complexo (5) . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	124
Figura 4.26:	Projeção da estrutura molecular do complexo (6) . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	124
Figura 4.27:	Pictograma para o grupo espacial C_2/c retirado da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária do complexo (1) no plano cristalográfico ac	125
Figura 4.28:	Pictograma para o grupo espacial $Pccn$ retirado da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária ortorrômbica do complexo (2) no plano ac	126
Figura 4.29:	Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ retirado da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária monoclinica do complexo (3) no plano ac	127
Figura 4.30:	Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária triclinica do complexo (4) no plano ab	128
Figura 4.31:	Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária triclinica do complexo (5) no plano bc	128
Figura 4.32:	Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷⁴ e projeção da cela unitária triclinica do complexo (6) no plano ab	129
Figura 4.33:	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu(II) apresentando a geometria quadrática planar distorcida: (a) complexo (1) [Código de simetria ('): 1- x, y, 3/2 - z] (b) complexo (2) [Código de simetria ('): 1/2-x, 1/2-y, z].	130
Figura 4.34:	Projeções estruturais parciais da esfera de coordenação do íon Cu(II): (a) no complexo (3) [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]; (b) no complexo (4) [Código de simetria ('): 2-x, 1-y, 1-z] e (c) no complexo (5)	131
Figura 4.35:	Projeções estruturais parciais da esfera de coordenação do íon Cu(II) apresentando a geometria octaédrica distorcida alongada axialmente: (a) complexo (1) [Código de simetria ('): 1- x, y, 3/2 - z]; (b) complexo (3) [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z] e (c) complexo (5)	132
Figura 4.36:	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon Cu(I) do complexo (6) ...	135
Figura 4.37:	Projeção da estrutura do complexo (1) e de um dos íons triazenidos [O ₂ NC ₆ H ₄ NNC ₆ H ₄ F] livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.	137

Figura 4.38:	Projeção da estrutura do complexo (1) , sem o solvato de cristalização piridina, e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.	138
Figura 4.39:	Projeção da estrutura do complexo (3) e de um dos íons triazenidos $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.	139
Figura 4.40:	Projeção da estrutura do complexo (4) e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.	139
Figura 4.41:	Projeção da estrutura do complexo (5) e de um dos íons triazenidos $[FC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.	140
Figura 4.42:	Projeção da estrutura do complexo (6) , sem o solvato de cristalização tetrahydrofurano, e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.....	141
Figura 4.43:	Projeção da estrutura do complexo $[Cu(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(NH_3)_2]$ (1) , com a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos.	142
Figura 4.44:	Representação das interações intermoleculares presentes no complexo (1) contidas no plano (010) vista na direção do eixo cristalográfico c	143
Figura 4.45:	Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional na direção [010].....	144
Figura 4.46:	Projeção da estrutura do complexo $[Cu(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]$ (2) , com a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos.....	145
Figura 4.47:	Projeção da cela unitária do complexo (2) incluindo o arranjo formado na direção cristalográfica [110].....	146
Figura 4.48:	Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio do tipo C–H...Ph no complexo (3) : C21–C26 / C21'–C26'	147
Figura 4.49:	Projeção do arranjo bidimensional formado pela associação das moléculas do complexo (3) , evidenciando as interações intermoleculares formando o arranjo paralelo a direção cristalográfica [011].	148
Figura 4.50:	Projeção da estrutura do complexo $[Cu(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]$ (4) , apresentando as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os anéis piridínicos.	149
Figura 4.51:	Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas do complexo (4) , evidenciando as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos formando o arranjo na direção cristalográfica [1 -1 1]	150
Figura 4.52:	Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio do tipo C–H...Ph no complexo (5) : (a) N51–C56 / C11'–C16' [<i>Código de simetria</i> ('): 1-x, 1-y, 1-z]; (b) N61–C66 / C31''–C36''	150
Figura 4.53:	Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas	

	do complexo (5) , evidenciando as interações intermoleculares que formam o arranjo na direção cristalográfica [0 1 -1]	151
Figura 4.54:	Projeção das moléculas de (6) relacionadas por translação que se associam em um arranjo unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 -2 0] a partir das ligações de hidrogênio não-clássicas C14–H14···O2'.	152
Figura 4.55:	Projeção estrutural do complexo (7) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.	154
Figura 4.56:	Projeção estrutural do complexo (8) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.	154
Figura 4.57:	Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ e projeção da cela unitária do complexo (7) no plano cristalográfico ac	155
Figura 4.58:	Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ e projeção da cela unitária do complexo (8) no plano cristalográfico ac	156
Figura 4.59:	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) nos complexos (7) (a) e (8) (b)	157
Figura 4.60:	Projeção da estrutura do complexo (7) e de um dos íons triazenidos [O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F] livre do íon Ni(II) indicando o desvio da planaridade global.	159
Figura 4.61:	Projeção da estrutura do complexo (8) e de um dos íons triazenidos [FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F] livre do íon Ni(II) indicando o desvio da planaridade global.	159
Figura 4.62:	Projeção da estrutura do complexo (7) , com a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos.	161
Figura 4.63:	Representação dos dímeros centrosimétricos do complexo (7) formados a partir das ligações de hidrogênio não clássicas C43–H43···O1'.....	161
Figura 4.64:	Representação do arranjo bidimensional (2-D) através do relacionamento das unidades diméricas do complexo (7) através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010].....	162
Figura 4.65:	Representação do arranjo bidimensional (2-D) através do relacionamento das unidades do complexo (8) através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010]	163
Figura 4.66:	Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional na direção [010].....	164
Figura 4.67:	Projeção estrutural do complexo (9) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.	165
Figura 4.68:	Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ e projeção da cela unitária do complexo (9) no plano cristalográfico ac	165
Figura 4.69:	Ambiente de coordenação do íon Pd(II), demonstrando somente os fragmentos da cadeia diazoamínica e os átomos de N do ligante piridina.....	167
Figura 4.70:	Projeção de um dos íons triazenidos [O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F] livre do íon Pd(II)	

	em (9) indicando a distorção da planaridade global.	167
Figura 4.71:	Estrutura do complexo (9) , com as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os co-ligantes Piridinas.....	168
Figura 4.72:	Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas do complexo (9) , evidenciando as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e formam a rede supramolecular na direção do eixo cristalográfico a [100]	169
Figura A.1.1:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno (A)	181
Figura A.1.2:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno (B)	181
Figura A.1.3:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil) triazeno (C)	182
Figura A.1.4:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(3-trifluorometilfenil) triazeno (D)	182
Figura A.1.5:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(4-fluorofenil) triazeno (E)	183
Figura A.1.6:	Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(3-nitrofenil) triazeno (F)	183
Figura A.2.1:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ (1)	184
Figura A.2.2:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2)	184
Figura A.2.3:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (3)	185
Figura A.2.4:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (4)	185
Figura A.2.5:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5)	186
Figura A.2.6:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ (6)	186
Figura A.3.1:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7)	187
Figura A.3.2:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (8)	187
Figura A.4.1:	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Pd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (9)	188
Figura B.1:	Espectro de RMN H^1 do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno (A)	190
Figura B.2:	Espectro de RMN H^1 do pré-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno (B)	190
Figura B.3:	Espectro de RMN H^1 do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil) triazeno (C)	190
Figura B.4:	Espectro de RMN H^1 do pré-ligante 1,3-bis(3-trifluorometilfenil) triazeno (D) ..	191

Figura B.5: Espectro de RMN H^1 do pré-ligante 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno (**E**)..... 191

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Dados referentes à revisão da literatura dos pré-ligantes trizenos monocatenados).....	40
Tabela 2.2:	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Cu(I) e Cu(I).....	43
Tabela 2.3:	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Ni(II).....	48
Tabela 2.4:	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Pd(II).....	52
Tabela 3.1:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos pré-ligantes (A) , (B) e (D)	70
Tabela 3.2:	Comprimentos e ângulos de ligação (Å, °) selecionados para as moléculas dos pré-ligantes (A) , (B) e (D)	72
Tabela 3.3:	Comprimentos e ângulos de ligação relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos pré-ligantes (A) , (B) e (D)	72
Tabela 3.4:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos de Cobre 1 a 3	73
Tabela 3.5:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos de Cobre 4 a 6	74
Tabela 3.6:	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (1) a (3) . Desvio padrão entre parênteses.	76
Tabela 3.7:	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (4) a (6) .Desvio padrão entre parênteses.	77
Tabela 3.8:	Comprimentos e ângulos de ligação relacionados às interações intra e intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexos (1) a (6)	77
Tabela 3.9:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos de Ni (7) e (8)	78
Tabela 3.10:	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (7) e (8)	80
Tabela 3.11:	Comprimentos e ângulos de ligação relacionados às interações intra e intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexos (7) e (8)	80
Tabela 3.12:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo de Pd (II) (9)	81
Tabela 3.13:	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados no complexo (9)	82
Tabela 3.14:	Comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares	

	existentes na estrutura cristalina do complexo (9)	83
Tabela 4.1:	Freqüências mais significativas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os pré-ligantes (A) a (F)	92
Tabela 4.2:	Freqüências mais significativas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os complexos (1) a (9)	93
Tabela 4.3:	Transições eletrônicas e comprimentos de onda dos pré- ligantes triazenos..	96
Tabela 4.4:	Transições eletrônicas e comprimentos de onda (λ) dos complexos triazenidos de cobre.	97
Tabela 4.5:	Parâmetros da simulação do espectro da solução congelada do complexo <i>cis</i> [Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂] em 77K.....	100
Tabela 4.6:	Composição dos orbitais moleculares (OM) para os complexos [Ni(FFtriazeno) ₂ (py) ₂] and [Ni(NO ₂ Ftriazeno) ₂ (py) ₂].....	104
Tabela 4.7:	Dados dos espectros UV-vis experimental e simulados pelo método ZINDO/S para os complexos [Ni(FFtriazeno) ₂ (py) ₂ (8) e [Ni(NO ₂ Ftriazeno) ₂ (py) ₂ (7)	105
Tabela 4.8:	Comparação entre as distâncias e os ângulos de ligação, teórico e experimental.	106
Tabela 4.9:	Dados de RMN-H ¹ dos pré-ligantes (A) a (F) . Deslocamentos em ppm.....	108
Tabela 4.10:	Substituintes dos anéis ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico.....	109
Tabela 4.11:	Comprimentos de ligação (Å) observados para as ligações N12–N13 e N12=N11 para as moléculas dos pré-ligantes (A) , (B) e (D)	113
Tabela 4.12:	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.....	114
Tabela 4.13:	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) entre os fragmentos para os pré-ligantes (A) , (B) e (D)	115
Tabela 4.14:	Comprimentos de ligação (Å) referentes distensão axial nos complexos (1) a (5)	131
Tabela 4.15:	Ângulos de ligação (°) referentes à coordenação ao Cu(II) nos complexos (3) a (5)	133
Tabela 4.16:	Ângulos de ligação (°) referentes aos fragmentos N12–N11–C11 e N12–N13–C21 nos complexos (3) e (4) , e ainda N22–N21–C31 e N22–N23–C41 para o complexo (5)	133
Tabela 4.17:	Comprimentos de ligação (Å) referentes à cadeia triazenídica nos complexos (1) a (5)	134
Tabela 4.18:	Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.....	134
Tabela 4.19:	Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.....	137
Tabela 4.20:	Ângulo interplanar (°) entre os fragmentos do complexo (1)	138

Tabela 4.21:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (2)	138
Tabela 4.22:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (3)	139
Tabela 4.23:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (4)	140
Tabela 4.24:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (5)	140
Tabela 4.25:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (6)	141
Tabela 4.26:	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio aromáticas, C–H \cdots C _{PH} , do complexo (3)	147
Tabela 4.27:	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio aromáticas, C–H \cdots C _{PH} , do complexo (5)	151
Tabela 4.28:	Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.....	158
Tabela 4.29:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (7)	159
Tabela 4.30:	Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (8)	160
Tabela 4.31:	Ângulos interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (9)	167

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 4.1:	Representação esquemática da reação de síntese dos pré-ligantes trizenos monocatenados com nitrito de sódio, sendo R = R' – Triazeno Simétrico e R ≠ R' – Triazeno Assimétrico.....	85
Esquema 4.2:	Representação do mecanismo genérico para reações de formação de sais de diazônio.....	86
Esquema 4.3:	Reação de obtenção dos pré-ligantes assimétricos.....	87
Esquema 4.4:	Reação de obtenção dos pré-ligantes simétricos.....	87
Esquema 4.5:	Representação das transições eletrônicas permitidas para as moléculas ligantes.....	95
Esquema 4.6:	Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos [Ni(O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (7) (a) e [Ni(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N)] (8) (b)	102

LISTA DE ANEXOS

Anexo A:

A.1. Espectroscopia de infravermelho dos pré-ligantes trizenos.....	181
A.2. Espectroscopia de infravermelho dos complexos trizenidos de cobre.....	184
A.3. Espectroscopia de infravermelho dos complexos trizenidos de níquel.....	187
A.4. Espectroscopia de infravermelho do complexo trizenido de paládio.....	188

Anexo B:

B.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear H^1 dos pré-ligantes trizenos.....	190
---	-----

ÍNDICE DE ABREVIATURA E SIGLAS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R_w</i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph	Grupo fenila
Py	Piridina
DMSO	Dimetilsulfóxido
ν	Estiramento de ligação
ν_s	Estiramento de ligação simétrico
ν_{as}	Estiramento de ligação assimétrico
δ	Deslocamentos químicos
ppm	Parte por milhão
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
Å	Ângstron (10^{-10} m)
°	Graus
DNA	Ácido desoxirribonucleico
RNA	Ácido ribonucléico
I.V.	Infravermelho
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
mmol	Milimol
<i>NITriCo</i>	Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos
N.C.	Número de coordenação
G.C.	Geometria de coordenação
τ	Parâmetro tau
dmba	N,N-dimetilbenzilamina

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ANEXOS

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... 26

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Triazenos..... 29

2.2. Química de coordenação..... 32

2.3. Ligações de hidrogênio..... 35

2.4. Pré-ligantes triazenos monocatenados..... 39

2.5. Complexos triazenidos de Cu(I) e Cu(II)..... 43

2.6. Complexos triazenidos de Ni(II)..... 48

2.7. Complexos triazenidos de Pd(II)..... 51

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Material e métodos 56

3.1.1. Reagentes e solventes 56

3.1.2. Ponto de fusão..... 56

3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... 56

3.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível..... 56

3.1.5. Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)..... 56

3.1.6. Modelagem molecular e cálculos semiempíricos..... 57

3.1.7. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear H^1 57

3.1.8. Análise elementar..... 57

3.1.9. Difração de raios-X em monocristal..... 58

3.2. Procedimento Experimental..... 58

3.2.1. Síntese e propriedades dos pré-ligantes 58

3.2.1.1. Pré-ligantes assimétricos (A) , (B) e (C)	59
3.2.1.2. Pré-ligantes simétricos (D) , (E) e (F)	60
3.2.2. Síntese e propriedades dos complexos de cobre.....	
3.2.2.1. Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazenido]bis(amin)cobre(II) (1)	61
3.2.2.2. Síntese do complexo <i>trans</i> -{bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazenido]bis(piridina)cobre(II)}·piridina (2)	62
3.2.2.3. Síntese do complexo bis[1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazenido] bis(piridina)cobre(II) (3)	63
3.2.2.4. Síntese do complexo <i>trans</i> -{bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido]bis(piridina) cobre(II)} (4)	64
3.2.2.5. Síntese do complexo <i>trans</i> -{bis[1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil) triazenido]bis(piridina)cobre(II)} (5)	65
3.2.2.6. Síntese do complexo {[1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazenido] bis(trifenilfosfina)cobre(I)} ·THF (6)	65
3.2.3. Síntese e propriedades dos complexos de níquel.....	66
3.2.3.1. Síntese do <i>trans</i> -bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis (piridina)níquel(II) (7)	66
3.2.3.2. Síntese do bis[1,3- <i>bis</i> (4-fluorometilfenil)triazenido]bis(piridina) níquel(II) (8)	67
3.2.4. Síntese e propriedades do complexo de paládio.....	68
3.2.4.1 Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis(piridina)paládio(II) (9)	68
3.3. Dados obtidos pela difração de raios-X em monocristal.....	69
3.3.1. Pré- ligantes (A) , (B) e (D)	70
3.3.2. Complexos de cobre (1) , (2) , (3) , (4) , (5) e (6)	73
3.3.3. Complexos de níquel (7) e (8)	78
3.3.4. Complexo de paládio (9)	81

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Método e mecanismo envolvido na síntese dos pré-ligantes triazenos.....	85
4.1.1. Reações dos pré-ligantes assimétricos (A) , (B) e (C)	86
4.1.2. Reações dos pré-ligantes simétricos (D) , (E) e (F)	87
4.2. Síntese dos triazenidos complexos de cobre (1) , (2) , (3) , (4) , (5) e (6)	88

4.2.1. Reações do complexo (1)	88
4.2.2. Reações dos complexos (2) , (3) , (4) e (5)	88
4.2.3. Reações do complexo (6)	89
4.3. Síntese dos triazenidos complexos de níquel (7) e (8)	90
4.3.1. Reações dos complexos (7) e (8)	90
4.4. Síntese do triazenido complexo de paládio (9)	90
4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	91
4.6. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	94
4.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	98
4.8. Modelagem molecular e cálculos semi-empíricos.....	100
4.9. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear H ¹	107
4.10. Análise estrutural dos pré-ligantes a partir de dados da difração de raios-X em monocristal.....	108
4.10.1. Estrutura cristalina dos pré-ligantes (A) , (B) e (D)	108
4.10.2. Arranjos supramoleculares: ligações de hidrogênio.....	115
4.11. Análise estrutural dos complexos de cobre a partir de dados da difração de raios-X em monocristal.....	119
4.11.1. Ligações de hidrogênio.....	142
4.12. Análise estrutural dos complexos de níquel a partir de dados da difração de raios-X em monocristal.....	153
4.12.1. Ligações de hidrogênio.....	160
4.13. Análise estrutural do complexo de paládio a partir de dados da difração de raios-X em monocristal.....	164
4.13.1. Ligações de hidrogênio.....	168
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	170
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	174
CAPÍTULO 7. ANEXO A.....	180
ANEXO B.....	189

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. Introdução e Objetivos

A química Inorgânica ao estudar os compostos de coordenação acaba também explorando através de novas moléculas pré-ligantes e de seus complexos derivados, compostos com propriedades químicas e físicas bastante específicas. Por exemplo, os complexos metálicos formados por ligantes nitrogenados que apresentam propriedades e aspectos estruturais bastante interessantes envolvendo interações intermoleculares e intramoleculares. Assim diversos produtos podem ser obtidos estrategicamente quando exploramos estas propriedades. Compostos que demonstram um forte potencial a formarem interações *via* ligações de hidrogênio não clássicas, podem proporcionar muitas vezes a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, podendo ainda impor novos modos de coordenação a diferentes centros metálicos ^{1,2,3}.

Desta forma, o estudo acadêmico nesta área se faz bastante importante, principalmente através do desenvolvimento de novas moléculas capazes de serem exploradas como pré-ligantes na síntese de complexos de coordenação de metais de transição. Em particular sintetizar moléculas com pares de elétrons livres aptos a coordenar sítios metálicos em diversos estados de oxidação são de interesse da química inorgânica para síntese de compostos de coordenação.

Dentre os compostos nitrogenados aptos a atuar como ligantes e que são alvos frequentes de estudos e publicações, assim como objeto de patentes nos últimos anos, principalmente pela diversidade de aplicações nas mais variadas áreas da química, está à classe de compostos triazenos. O conhecimento por suas propriedades é de fundamental importância na pesquisa química destes compostos. Entre as técnicas utilizadas para identificar e investigar tais materiais encontra-se a caracterização da estrutura cristalina e molecular a partir da difração de raios-X em monocristais, que se mostram como padrões de difração e podem ser interpretadas em termos da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária.

¹ HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; VISENTIN, L.C.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 1311, **2006**.

² HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; VISENTIN, L.C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2309, **2006**.

³ HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G.S.; BEHM, M.B.; FENNER, H.; *Z. Allg. Anorg.Chem.*, 632, 615, **2006**.

Em virtude da importância que os compostos triazenos apresentam atualmente, este trabalho tem por objetivo principal sintetizar e discutir estruturas cristalinas e moleculares inéditas de pré-ligantes triazenos e também de triazenidos complexos por difração de raios-X em monocristal, avaliando os seguintes aspectos:

I. Síntese de uma série de pré-ligantes estrategicamente substituídos nas posições areno terminais para avaliar possíveis efeitos eletrônicos dos mesmos;

II. Síntese de complexos mononucleares de Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II) com triazenidos ligantes, avaliando principalmente a formação de arranjos supramoleculares;

III. Investigação da química de coordenação dos ligantes triazenos sintetizados frente aos íons Cu(I), Cu(II), Ni(II) e Pd(II), enfocando possíveis interações intermoleculares e intramoleculares no estado sólido, via ligações de hidrogênio;

IV. Avaliação da influência dos grupamentos substituintes, flúor, nitro e trifluorometil nas posições *orto* e *meta* nos complexos obtidos.

V. Caracterização dos pré-ligantes sintetizados mediante a utilização da espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) e a análise estrutural cristalina e molecular, por difração de raios-X em monocristal para os pré-ligantes 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (**A**), 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (**B**) e 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno (**D**);

VI. Caracterização dos complexos metálicos sintetizados através da espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), modelagem molecular e cálculos semi-empíricos, além da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Triazenos

Compostos triazenos são compostos orgânicos pertencentes à família dos sistemas nitrogenados, caracterizados por uma cadeia alifática constituída de três átomos de nitrogênio ligados em sequência⁴, conforme mostra a **Figura 2.1**.

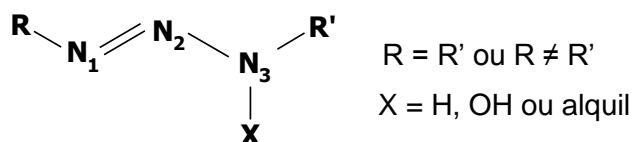


Figura 2.1: Representação estrutural genérica de triazenos monocatenados.

Estudos estruturais feitos a partir da difração de raios-X mostram que a cadeia de nitrogênios apresenta-se em configuração *trans* nestas moléculas⁴. A distância da ligação mais curta entre N₁ e N₂, pouco varia entre o valor 1,27 a 1,28 Å e a ligação mais longa pouco varia entre o valor 1,32 a 1,33 Å. Estes valores encontrados experimentalmente apresentam-se diferenciados dos valores padrões para uma ligação simples N–N (1,44 Å) e dupla N=N (1,24 Å) devido à deslocalização de elétrons π na molécula, denotando um caráter *sp*² para as ligações entre N₁, N₂ e N₃.

Compostos nitrogenados que contenham ligações duplas e simples alternadas, como os triazenos [–N=N–N(H)–], possuem baixa estabilidade, e esta pode ser atribuída à alta densidade eletrônica da cadeia nitrogenada. Uma forma de estabilizar estas espécies é a utilização de substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais da cadeia, que vão contribuir para a deslocalização da densidade eletrônica através de efeitos indutivos e/ou mesoméricos. Estes substituintes podem ser grupos alifáticos ou aromáticos que contenham substituintes como nitro, halogênios, carboxílicos, entre outros, nas diferentes posições *orto*, *meta* e *para*. O hidrogênio ligado ao nitrogênio *sp*² da cadeia pode ainda ser substituído pelo grupamento hidroxila, originando os chamados hidroxitriazenos, ampliando as possibilidades de investigação de suas propriedades e dos complexos por eles

⁴ MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1, 1986.

formados. A **Figura 2.2** mostra diferentes exemplos de compostos triazenos substituídos, assim como hidroxitriazenos⁵.

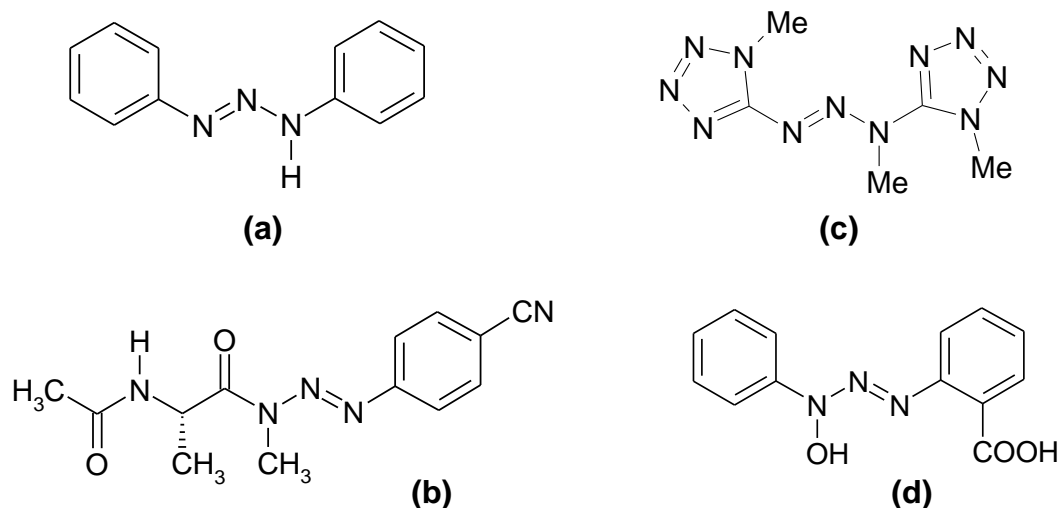


Figura 2.2: Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, **(a)** 1,3-bis(fenil)triazeno ⁶, **(b)** 3-[(acilamino)acil]-1-(4-cianofenil)-3-metiltriazeno ⁷, **(c)** 1,3-bis(2-metiltetrazolil)triazeno ⁸ e **(d)** 3-hidroxi-3-fenil-1-*o*-carboxifeniltriazeno ⁵.

No que se refere à obtenção dos compostos triazenos, três rotas sintéticas encontram-se descritas na literatura. Uma delas envolve o acoplamento de um sal de diazônio com uma amina aromática livre⁹, onde a reação ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática primária ou secundária em pH específico e a baixa temperatura, podendo gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas. Outra rota de síntese utilizando nitrito isoamílico¹⁰ é feita a temperatura ambiente com quantidades equivalentes da amina e de nitrito isoamílico dissolvidos em um solvente apolar, podendo originar compostos triazenos simétricos. Ainda é possível obter compostos triazenos a partir de uma reação de Grignard ¹¹, na qual a síntese ocorre entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de uma hidrólise, permitindo a formação dos triazenos biscatenados.

⁵ RESSALAN, S.; IYER, C.S.P.; *J. of Luminescence*, 111, 121, **2005**.

⁶ GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9: 594, **1859**.

⁷ PERRY, M.J.; CARVALHO, E.; ROSA, E.; ILEY, J.; *Eur. J. of Med. Chem.*, 1, **2008**.

⁸ KLAPÖTKE, T.M.; MINAR, N. K.; STIERSTORFEREX, J.; *Polyhedron*, 28, 13, **2009**.

⁹ HARTMAN, W.W.; DICKEY, J.B.; *Org. Synth; Coll.* 2, 163, **1943**.

¹⁰ VERNIN, G.; SIV, C.; METEZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.

¹¹ HÖRNER, M.; PEDROSO, A.G.; BORDINHAO, J.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622: 1177, **1996**.

O primeiro triazeno, 1,3-bis(fenil)triazeno, foi sintetizado em 1859 por Peter Griess⁶ a partir da anilina. Desde então a química inorgânica sintética busca derivados deste pré-ligante, principalmente por estes compostos nitrogenados apresentarem uma química estrutural bastante rica. Motivo este que tem impulsionado um crescimento considerável dos estudos voltados à aplicação de suas propriedades em áreas como a síntese orgânica em reações de esterificação, ciclizações^{12,13}, ligantes para catálise organometálica¹⁴, síntese orgânica em fase sólida¹⁵.

Na química analítica os triazenos também são muito empregados principalmente como reagentes complexantes em determinações de inúmeros cátions metálicos^{16,17} e por serem unidades cromóforas fotoquimicamente ativas têm sido incorporados a estruturas poliméricas originando fotopolímeros, que podem vir a ser utilizados na formação de materiais fotosensíveis¹⁸.

Entre as aplicações dos compostos triazenos, a que mais tem se difundido é o desenvolvimento de moléculas que apresentem atividade biológica antitumoral, sendo ativas frente ao DNA e RNA, viabilizando o estudo para o desenvolvimento de novos fármacos^{19,20,21}. O potencial terapêutico de uma variedade de triazenos, bem como, sua ação metabólica específica tem sido extensivamente explorado.

Em virtude de todas as possibilidades de aplicações, pesquisadores voltados para a química de triazenos têm buscado a obtenção de inúmeras patentes desde o ano de 1969 quando o inventor Ronald B. Ames desenvolveu o composto triazeno 3,3-dialquil-1-(nitrofenil)triazeno, patenteado por Uniroyal CIA., com propriedades

¹² BUTTLER, R.N.; SHELLY, D.P.; *J. Chem. Soc. Perkin Tran.*; 1101, **1986**.

¹³ ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBERLING, E.; GILLNER, A.; KÖBERLING, J.; *Tetrahedron Lett.*; 45, 2839, **2004**.

¹⁴ BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N.E.; SHARP, E.L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1849, **2002**.

¹⁵ LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron* 60, 121, **2004**.

¹⁶ CAO, Q.E.; ZHAO, Y.E.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Spectrochimica Acta Part A*; 56, 1319, **2000**.

¹⁷ CAO, Q.E.; ZHAO, Y.E.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Letters*; 34(5), 773, **2001**.

¹⁸ BURUIANA, E.C.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASHUHARA, H.; *J. Photochem. And Photobio A: Chem.*, 171, 265, **2005**.

¹⁹ CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; TPRTORELLI, G.; AVVISATI, G.; TORINO, F.; VECCHIS, L.; *Pharmacological Research*, 58, 275, **2007**.

²⁰ SANADA, M.; *DNA Repair*, 3, 413, **2004**.

²¹ ALMEIDA, V.L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C.A.; DONNICI, C.L.; *Química Nova*, 28(1), 1118, **2005**.

herbicidas, sendo usado no combate a ervas daninhas ²², até patentes recentes como a obtida em 2008 por FENG FENG e *col.* pelo desenvolvimento do bis-(8-quinolinadiazoamido)-bisfenil e estudo das suas propriedades cromogênicas²³.

Compostos polinitrogenados como os triazenos apresentam ainda destacada importância na química de coordenação, principalmente por atuarem como ligantes coordenados a centros metálicos, agindo como doadores de pares eletrônicos formando assim um número expressivo de diferentes complexos. Portanto, o estudo acadêmico se faz muito importante nesta área, através do desenvolvimento de novas moléculas capazes de serem exploradas como pré-ligantes na síntese de complexos de coordenação.

2.2. Química de coordenação

Um ponto bastante importante na síntese dos compostos de coordenação envolvendo o grupo de pré-ligantes triazenos relaciona-se com a desprotonação da cadeia nitrogenada, onde a retirada do próton acaba proporcionando um aumento na capacidade elétron-doadora do ligante. A formação do ânion fornece um forte caráter nucleofílico à espécie, e as unidades $[-N-N-N-]^-$ da molécula de triazeno acabam demonstrando uma versatilidade nos modos de coordenação viabilizada pela geometria molecular e presença de sítios doadores de elétrons.

A **Figura 2.3** mostra de maneira representativa os modos de coordenação mais comuns aos centros metálicos ^{4, 24}: **(a)** representa o modo de coordenação monodentado terminal com o ligante na sua forma aniônica, **(b)** representa a forma de coordenação bidentada do tipo quelante e **(c)** em ponte entre dois centros metálicos. Exemplos destes modos de coordenação podem ser visualizados a seguir, na **Figura 2.4** para **(a)**, **(b)** e **(c)** respectivamente.

²² UNITED STATES PATENTS, Ronald B. Ames. Miesel. Uniroyal, Inc.; a Corporation of New Jersey. *Method Controlling Weeds*. No. Drawing Filled. Ser. No. 591,442, Int. CL. A01n9/20, 7/00. Nov. 2. **1966**.

²³ EUROPEAN PATENT OFFICE. Feng F.; Cheng W.; Zezhong C.; Zhen L.; Shuangming M., Univ Shanxi Datong. *Bis(8-quinoline diazo amido)-biphenyl, preparation method and application thereof*, CN101270085 (A). **2008**.

²⁴ HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M., BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B.; *Inorg, Chim. Acta* 359: 4631, **2006**.

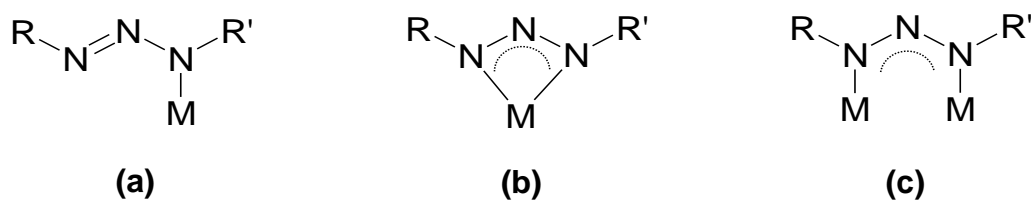


Figura 2.3: Modos de coordenação dos ligantes triazenidos: **(a)** coordenação monodentada aniônica; **(b)** bidentada quelante e **(c)** em ponte entre dois centros metálicos.

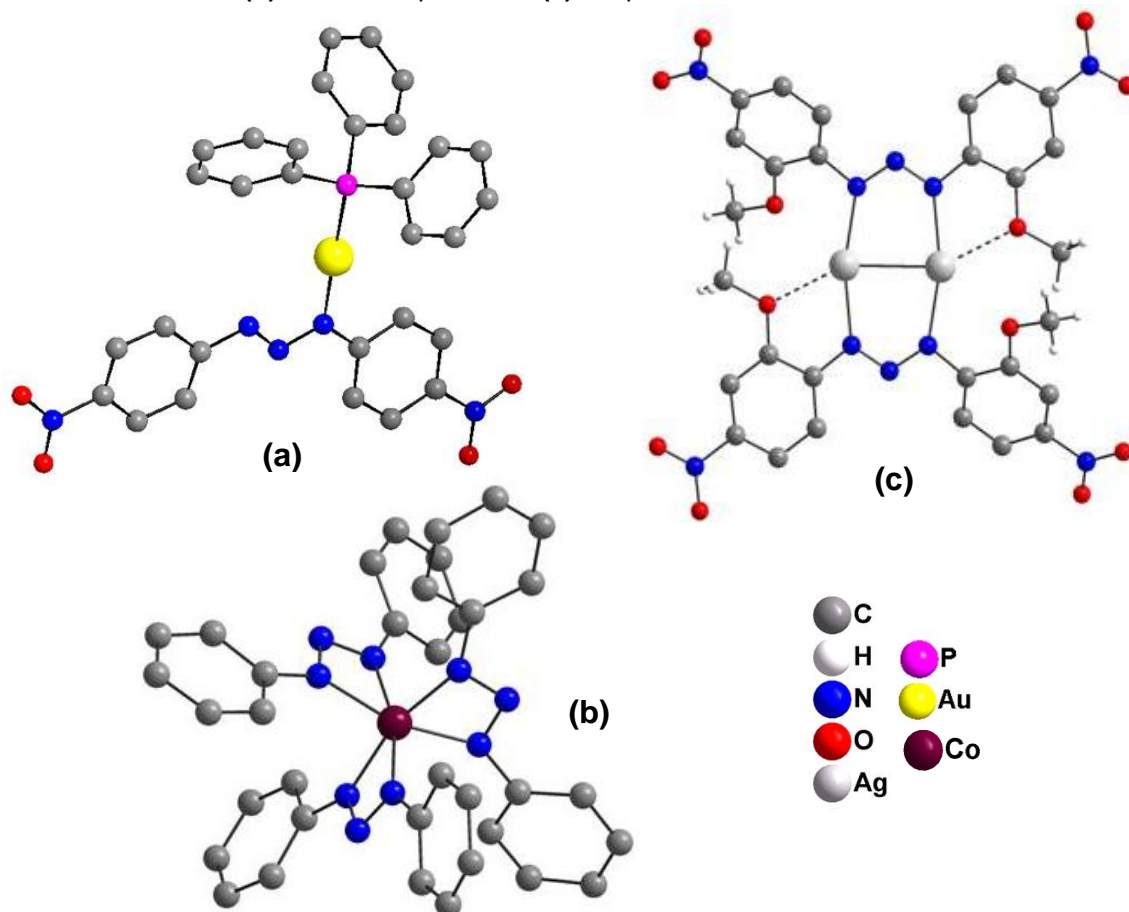


Figura 2.4: Exemplos dos modos de coordenação dos ligantes triazenidos: **(a)** coordenação monodentada aniônica²⁵; **(b)** bidentada quelante²⁶ e **(c)** em ponte entre dois centros metálicos²⁷.

Os ligantes triazenidos, de maneira não tão comum, também podem coordenar-se aos centros metálicos através de uma coordenação em ponte entre dois centros metálicos do tipo *syn syn* – $\eta^1:\eta^1:\mu^2$, monodentado neutro e ainda pelo nitrogênio central da cadeia, como podem ser vistos na **Figura 2.5** representados

²⁵ HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I.C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*; C59, m424, **2003**.

²⁶ CORBET, M.; HOSKINS, B.F.; *J. Am. Chem. Soc.*; 89, 1530, **1967**.

²⁷ VILLIS, P.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2007**.

em (a), (b) e (c). Exemplos destes modos de coordenação podem ser visualizados a seguir, na **Figura 2.6** para (a), (b) e (c) respectivamente.

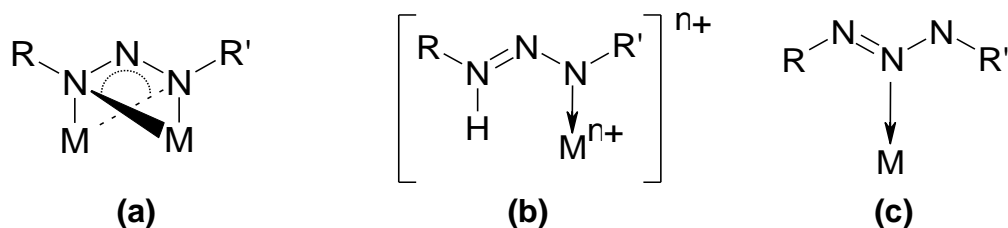


Figura 2.5: Modos de coordenação pouco comuns dos ligantes triazenidos: (a) coordenação em ponte do tipo *syn syn* – $\eta^1:\eta^1:\mu^2$; (b) monodentado neutro e (c) coordenação pelo nitrogênio central da cadeia.

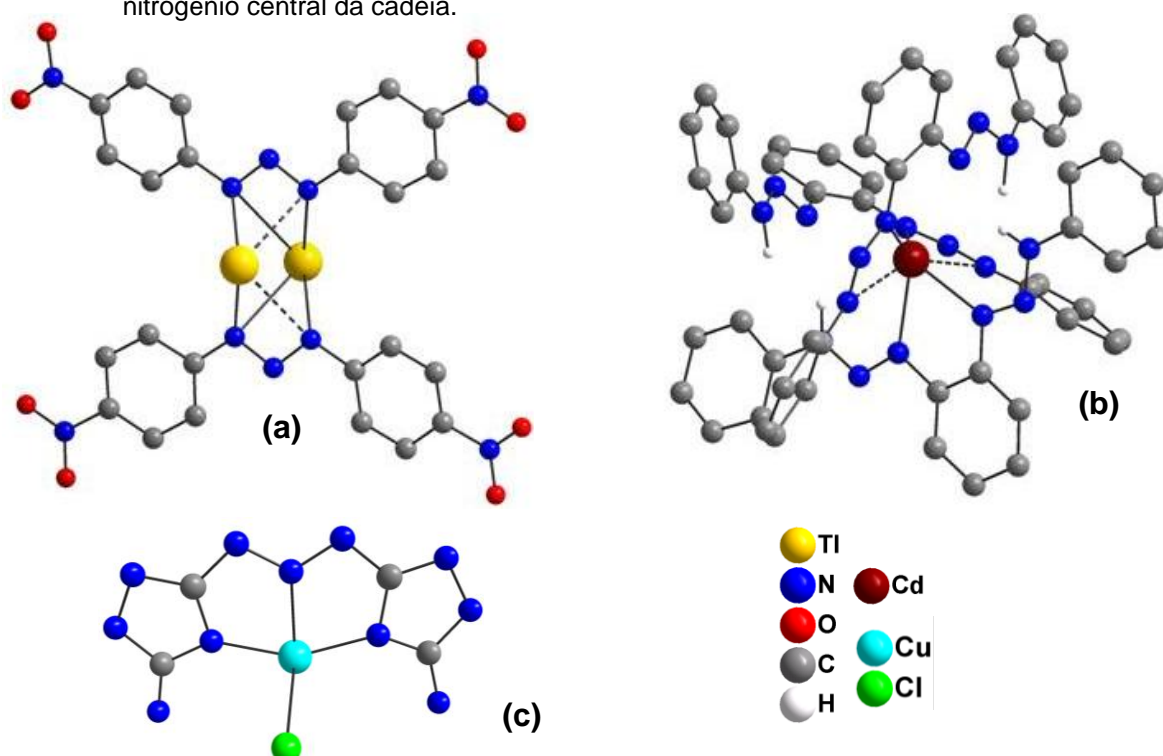


Figura 2.6: Exemplos dos modos de coordenação dos ligantes triazenidos: (a) coordenação em ponte do tipo *syn syn* – $\eta^1:\eta^1:\mu^2$ ²⁴ (b) monodentado neutro²⁸ e (c) coordenação pelo nitrogênio central da cadeia²⁹.

Ainda dentro do contexto da química estrutural dos triazenos, um aspecto bastante importante, e que tem atraído especial atenção dos pesquisadores é o que envolve a ocorrência de ligações de hidrogênio podendo levar a formação de

²⁸ HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; Z. *Annorg. Allg. Chem.*; 622, 1177, 1996.

²⁹ HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg. Chim. Acta* 256: 327, 1997.

arranjos supramoleculares cujo entendimento contribui, por exemplo, para a elucidação de questões relacionadas às propriedades dos materiais.

2.3. Ligações de Hidrogênio

As ligações de hidrogênio são interações de natureza eletrostática consideradas fracas, na ordem de 0,2 à 40kJ/mol³⁰. Podem ser intramoleculares (quando envolve átomos da própria molécula) ou intermoleculares (quando envolve átomos de moléculas diferentes), sendo esta de especial interesse por poder levar a formação de cadeias ou redes uni, bi ou tridimensionais^{31,32}. Estas ligações podem ainda ser classificadas como ligações de hidrogênio clássicas quando o doador e o receptor são elementos eletronegativos, como nitrogênio, oxigênio e halogênios, e ligações de hidrogênio não-clássicas quando o doador é um carbono (sp, sp² ou sp³) e o receptor é um elemento eletronegativo.

Em geral são constituídas por um grupo doador (D–H) e um grupo receptor (R), sendo referida como (D–H...R). A estabilidade das ligações de hidrogênio está diretamente relacionada à eletronegatividade e a polarizabilidade dos átomos doadores e aceptores. Desta forma, quanto maior a eletronegatividade dos átomos doadores, mais polarizada se encontrará a ligação D–H.

A **Figura 2.7** mostra uma representação da ligação de hidrogênio que pode ser descrita através dos parâmetros d , d' , θ e r . Entre os parâmetros, d , θ e r são independentes e d' é considerado como um parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro, Φ , que é descrito como ânguloceptor. O parâmetro r corresponde à distância entre doador e hidrogênio polarizado; θ é o ângulo entre doador e hidrogênio polarizado; d corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e receptor; e d' é a distância entre doador e o receptor³².

³⁰ LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*, Ed. Edgard Blücher Ltda; 4ªEdição, São Paulo, **1991**.

³¹ COOTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, USA, **1990**.

³² DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology*, Ed. Oxford University Press, **2001**.

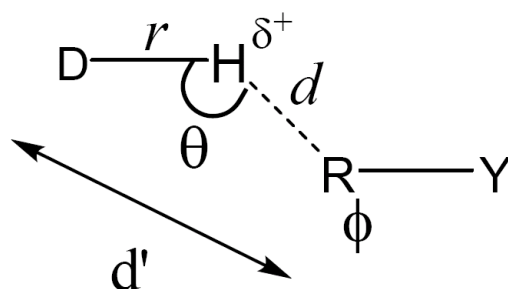


Figura 2.7: Definição dos parâmetros geométricos d , d' , r , θ e Φ para a ligação de hidrogênio³².

É possível observar, embora estes valores não se encontrem rigidamente estabelecidos, que para ligações de hidrogênio mais fracas à distância (d) $H\cdots R$ pode variar até $3,2\text{\AA}$. Algumas publicações discutem ligações de hidrogênio com distâncias (d') $D-H\cdots R$ chegando até $4,088\text{\AA}$ ^{33,34}.

A **Figura 2.8** mostra de maneira genérica a classificação das ligações de hidrogênio em linear **(a)**, doador bifurcado com dois receptores **(b)**, receptor bifurcado com dois doadores **(c)** e doador trifurcado com três receptores **(d)**.

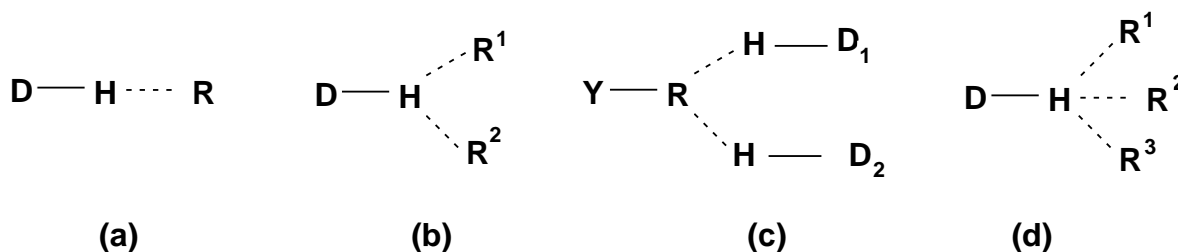


Figura 2.8: Classificação das ligações de hidrogênio: **(a)** linear, **(b)** doador bifurcado com dois receptores, **(c)** receptor bifurcado com dois doadores e **(d)** doador trifurcado com três receptores³².

As ligações de hidrogênio, algumas vezes responsáveis por propriedades como altos pontos de ebulição e fusão podem ser elucidadas através de métodos espectroscópicos que permitem avaliar as frequências de estiramento, no entanto um dos métodos mais satisfatórios é o que envolve a difração de raios-X, principalmente por permitir a determinação de uma expansão da estrutura no estado

³³ CIUNIK, Z.; DRABENT, K.; SZTERENBERG, L.; *J. of Molec. Struct.*, 641, 175, **2002**.

³⁴ STEINER, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48, **2002**.

sólido considerando o espaço tridimensional, onde se pode determinar a formação de arranjos supramoleculares, localizando os centros aceptores e doadores de elétrons na formação da ligação.

Um exemplo envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares incluindo trizenos e classificadas como uma ligação de hidrogênio linear foi descrito por Giglio³⁵ em sua *dissertação de mestrado*, e está representado na **Figura 2.9**. As moléculas de triazeno encontram-se relacionadas através das ligações de hidrogênio clássicas N–H...O. O átomo doador, neste caso, é o nitrogênio protonado da cadeia –N=N–N(H)–, enquanto que o receptor refere-se ao de oxigênio do grupo acetila e as moléculas acabam formando uma cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [100].

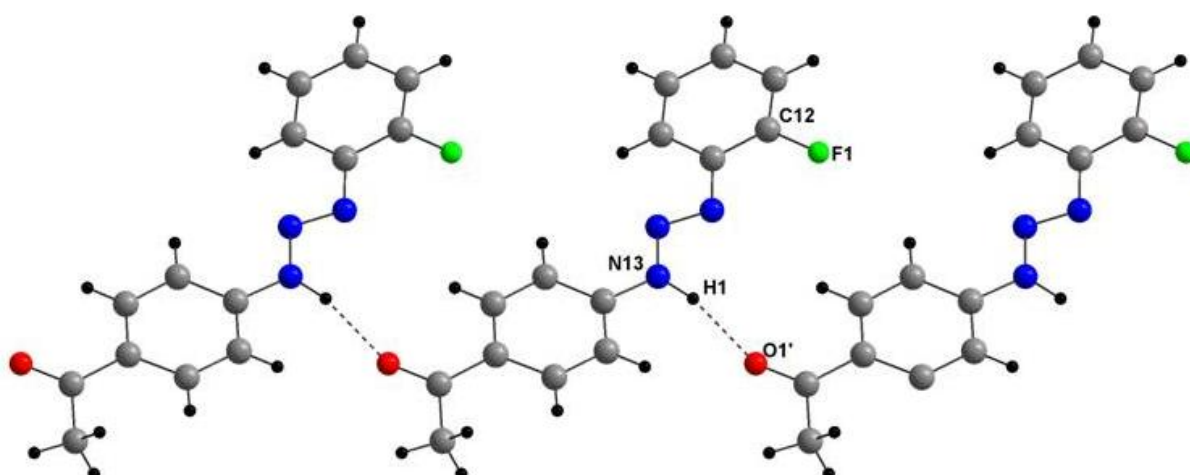


Figura 2.9: Ligações de hidrogênio do pré-ligante 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno³⁵.

Além dos tipos mais comuns de ligações de hidrogênio, outro tipo de ligações de hidrogênio ainda não discutidas em publicações envolvendo a análise estrutural cristalina e molecular de trizenos são as ligações de hidrogênio com π – aceptores como os anéis fenila, X–H...Ph, também conhecidas como ligações de hidrogênio aromáticas³². Grupamentos aromáticos como os fenila, estão presentes em uma grande variedade de substâncias químicas, que vão desde compostos organometálicos a moléculas biológicas, em função disso é interessante se entender

³⁵ GIGLIO, V. F.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006.

este tipo de interações. Para este tipo de ligação, o receptor será sempre um anel aromático, como mostra a **Figura 2.10**.

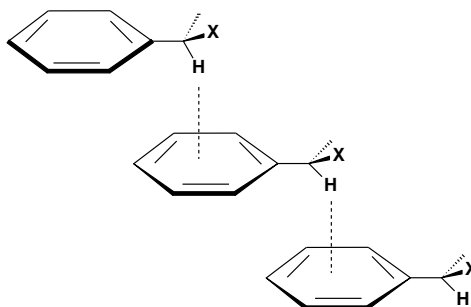


Figura 2.10: Representação das ligações de hidrogênio aromáticas³².

Ciunik e *col.*³³ em 2002 publicaram a avaliação destas ligações de hidrogênio em cristais do composto 4-(4-*H*-1,2,4-triazol-4-il)-2-X- fenilmetanimina onde X = CH₃, Cl, Br, conforme mostra a **Figura 2.11**. Mais recentemente, em 2008, Dilovic e *col.*³⁶ avaliaram as ligações C–H...Ph no composto 4-dietilamina-salicilaldeído-4-feniltiosemicarbazona que em função das suas propriedades estruturais mostrou forte interação com o DNA apresentando grande potencial antitumoral.

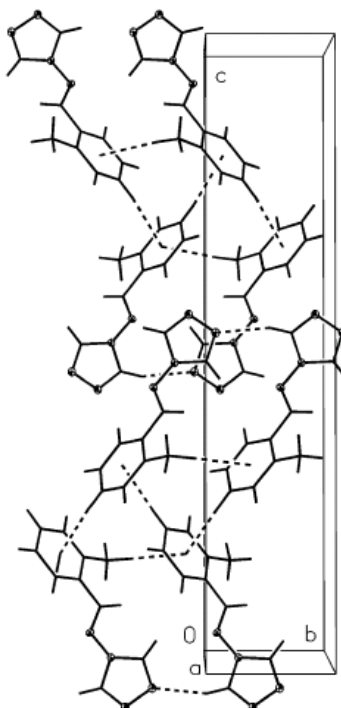


Figura 2.11: Representação das ligações de hidrogênio aromáticas no composto 4-(4-*H*-1,2,4-triazol-4-il)-2-X- fenilmetanimina (X = CH₃, Cl, Br).

³⁶ DILOVIC, I.; RUBCIC, M.; VRDOLJAK, V.; KRALJEVIC, S.P.; KRALJ, M.; PIANTANIDAB, I.; CINDRIC, M.; *Bioorg. & Med. Chem.* 16, 5189, **2008**.

Por convenção, denomina-se o centro aromático, ou seja, o centro do anel, de “M” e as distâncias respectivas a esse ponto de $d(M)$ e $D(M)$, onde $d(M)$ é a distância do hidrogênio ao centro do anel, $H\cdots M$, e $D(M)$ é a distância do átomo doador ligado ao hidrogênio, até o centro do anel, $X\cdots M$. A **Figura 2.11** exemplifica estas denominações.

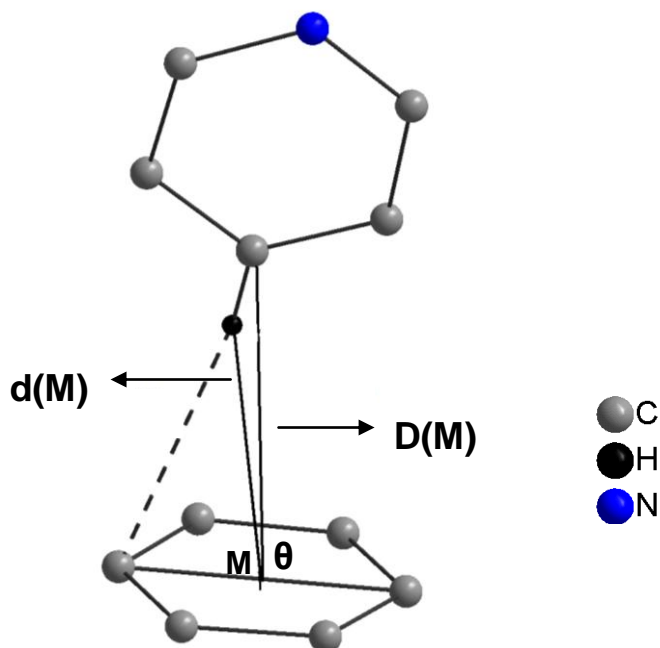


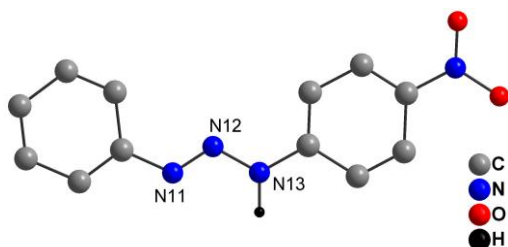
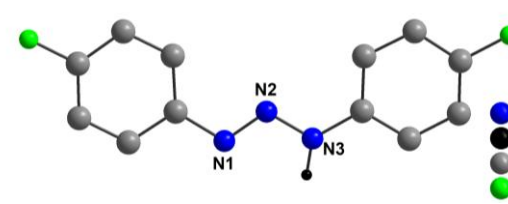
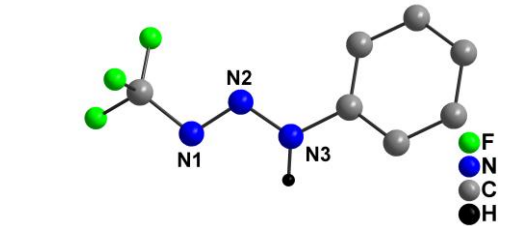
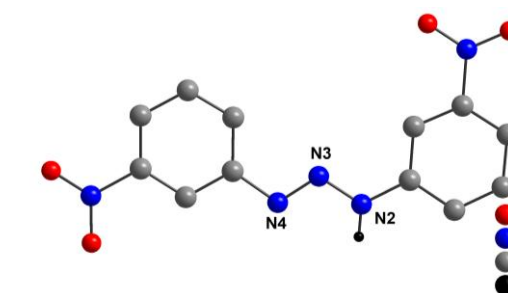
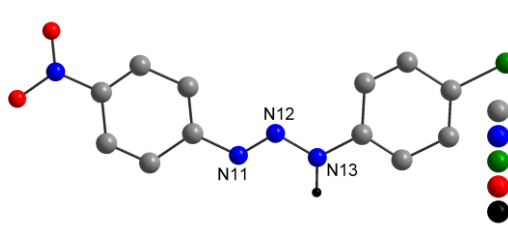
Figura 2.12: Representação das ligações de hidrogênio aromáticas enfatizando as distâncias $d(M)$ e $D(M)$ ³².

2.4. Pré-ligantes triazenos monocatenados

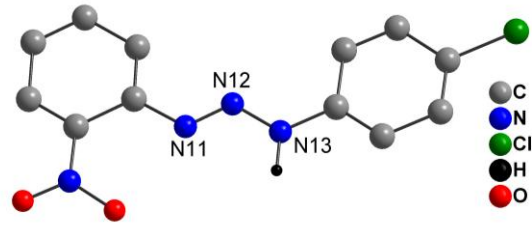
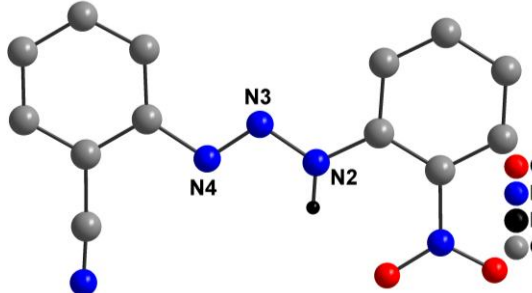
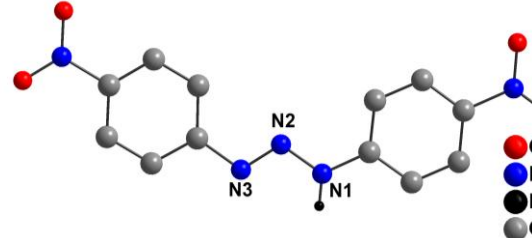
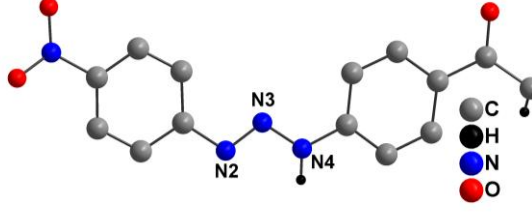
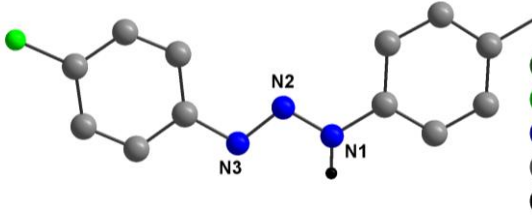
Este tópico concentra-se em apresentar cronologicamente, exemplos de compostos que mais se assemelham aos objetivos e a parte experimental deste trabalho. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*³⁷ e em dissertações e teses do Grupo NITriCo, utilizando como tema de busca os pré-ligantes triazenos monocatenados que apresentam os substituintes nitro ($-\text{NO}_2$), trifluorometil ($-\text{CF}_3$) e flúor ($-\text{F}$) em diferentes posições em relação a cadeia triazenídica. Estes pré-ligantes encontram-se concentrados na **Tabela 2.1** a seguir.

³⁷ CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC. Banco de Dados. Disponível em: www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html. Acesso em 2008.

Tabela 2.1: Dados referentes à revisão da literatura dos pré-ligantes triazenos monocatenados.

Ano ^{Ref.}	Representação Estrutural	Considerações importantes
1974 ³⁸		1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂) Triclínico / <i>P</i> 1 N11–N12 1,215 Å N12–N13 1,344 Å N11–N12–N13 117,92°
1997 ³⁹		1,3- <i>bis</i> (4-fluorofenil)triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₃ F ₂) Ortorrômico / <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ N1–N2 1,271 Å N2–N3 1,335 Å N1–N2–N3 112,9 °
1998 ⁴⁰		1-(trifluorometil)-3-(fenil)triazeno (C ₇ H ₆ N ₃ F ₃) Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> N1–N2 1,279 Å N2–N3 1,305 Å N1–N2–N3 113,9 °
1999 ⁴¹		1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₄) Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> N3–N4 1,261 Å N2–N3 1,326 Å N2–N3–N4 113,6 °
2000 ⁴²		1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil) triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₄ ClO ₂) Triclínico / <i>P</i> 1 N11–N12 1,219 Å N12–N13 1,358 Å

³⁸ KONDRASHEV, Y. A.; Zh. Strukt. Khim. (Russ.) J. Struct. Chem., 15: 517, **1974**.³⁹ ANULEWICZ, R.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 345, **1997**.⁴⁰ BRAUER, D. J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.* 595, **1988**.⁴¹ ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, 55: 102, **1999**.⁴² ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Chinese J. Struct. Chem.*, 20: 250, **2000**.

		N11–N12–N13	111,8 °
Continuação da Tabela 2.1			
2001 ⁴³		1-(2-nitrofenil)-3-(4-clorofenil) triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₄ ClO ₂) Triclínico / P 1	N11–N12 1,218 Å N12–N13 1,351 Å N11–N12–N13 111,8 °
2001 ⁴⁴		1-(2-cianofenil)-3-(2-nitrofenil) triazeno (C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₂) Triclínico / P (-1)	N3–N4 1,258 Å N2–N3 1,336 Å N2–N3–N4 111,8 °
2003 ⁴⁵		1,3-bis(4-nitrofenil) triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₄) Monoclínico / P ₂ ₁ /c	N2–N3 1,263 Å N1–N2 1,340 Å N1–N2–N3 111,8 °
2004 ⁴⁶		1-(4-nitrofenil)-3-(4-acetilfenil) triazeno (C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₃) Monoclínico / C ₂ /c	N2–N3 1,267 Å N3–N4 1,322 Å N2–N3–N4 111,7 °
2005 ⁴⁷		1-(4-clorofenil)-3-(4-fluorofenil) triazeno (C ₁₂ H ₉ N ₃ FCl) Monoclínico / P ₂ ₁ /n	N1–N2 1,317 Å N2–N3 1,321 Å N1–N2–N3 110,9 °

⁴³ FEI, Z.; ZHANG, D.; *Chinese J. Struct. Chem.*; **2001**.

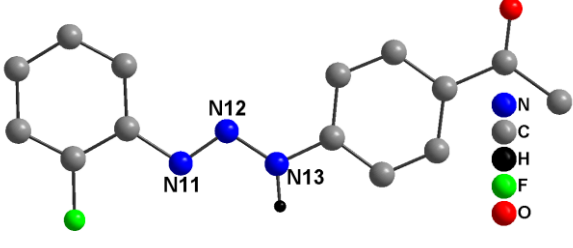
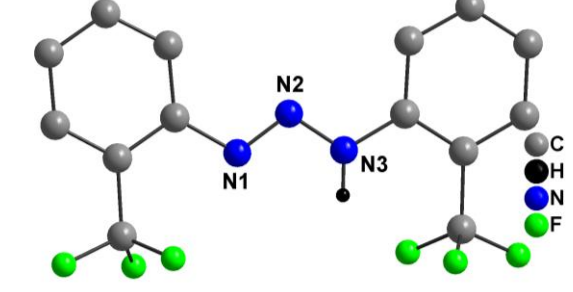
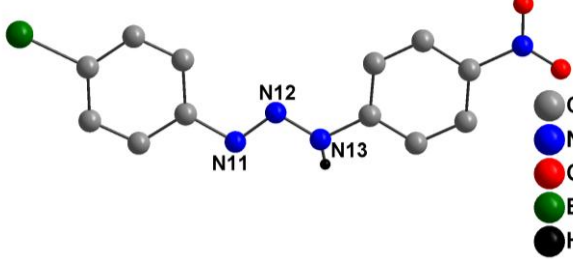
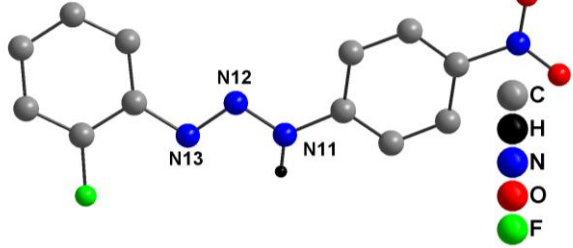
⁴⁴ O'BRIEN, J. G.; GROUSNICK, K. E.; BAUGHMAN, R.G.; *Acta Crystallogr. Sect. E: Cryst. Struct. Commun.*, E57: 919, **2001**.

⁴⁵ HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 59: 426, **2003**.

⁴⁶ HÖRNER, M.; BRANCHER, A.L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MOSSMER, C.M.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 60: 303, **2004**.

⁴⁷ NARADAKI, N.; CAKMAK, S.; ODABASUGLU, M.; BUYUKGUNGOR, O.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 61: 303, **2005**.

Continuação da Tabela 2.1

2006 ³⁵		<p>1-(2-fluorofenil)-3-(4-acetilfenil)triazeno (C₁₄H₁₂N₃FO)</p> <p>Triclínico / <i>P</i> (-1)</p> <p>N11–N12 1,271 Å</p> <p>N12–N13 1,326 Å</p> <p>N11–N12–N13 111,6 °</p>
2006 ⁴⁸		<p>1,3-bis(2-trifluorometilfenil)triazeno (C₁₄H₉N₃F₆)</p> <p>Monoclínico / <i>C2/c</i></p> <p>N1–N2 1,281 Å</p> <p>N2–N3 1,302 Å</p> <p>N1–N2–N3 111,8 °</p>
2006 ⁴⁹		<p>1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (C₁₂H₉N₄O₂Br)</p> <p>Otorrômbico / <i>Pbca</i></p> <p>N11–N12 1,259 Å</p> <p>N12–N13 1,334 Å</p> <p>N11–N12–N13 110,9 °</p>
2006 ⁴⁹		<p>1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (C₁₂H₉N₄FO₂)</p> <p>Triclínico / <i>P</i> (-1)</p> <p>N13–N12 1,307 Å</p> <p>N11–N13 1,326 Å</p> <p>N11–N12–N13 109,6 °</p>

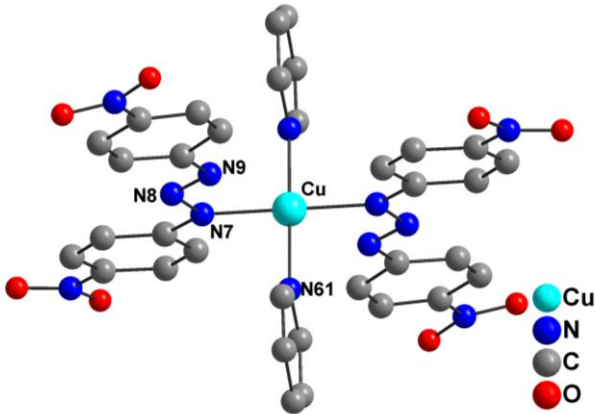
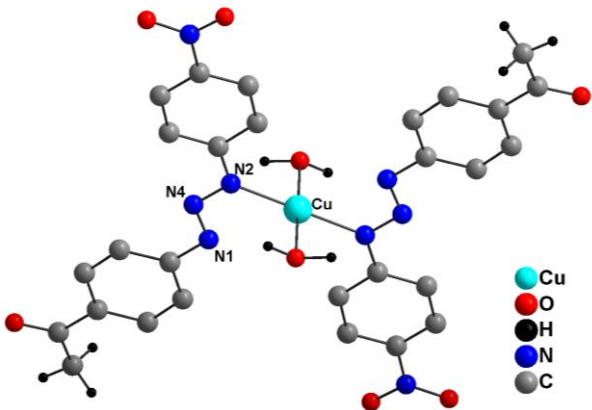
⁴⁸ HORNER, M.; SILVA, A.; FENNER, H.; *Anal.Sci.:X-Ray Struct.Anal.Online*; **22**, 295, 2006.

⁴⁹ VISENTIN, L.C.; *Tese de Doutorado UFSM*, 2006.

2.5. Complexos Triazenidos de Cobre (I) e (II)

A **Tabela 2.2** a seguir apresenta exemplos de complexos triazenidos de cobre. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*³⁷ e em no banco de Dissertações e Teses do Grupo NITriCo.

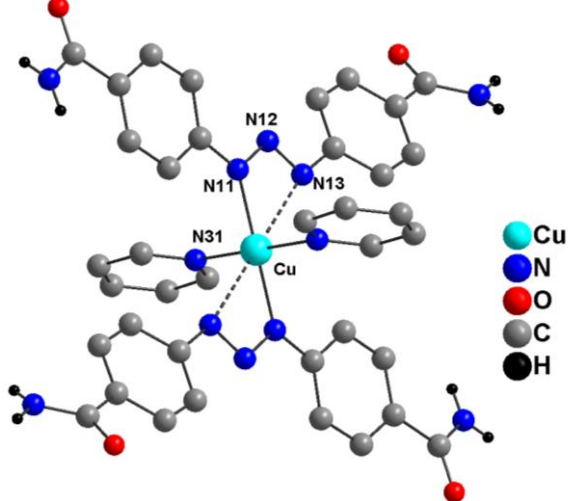
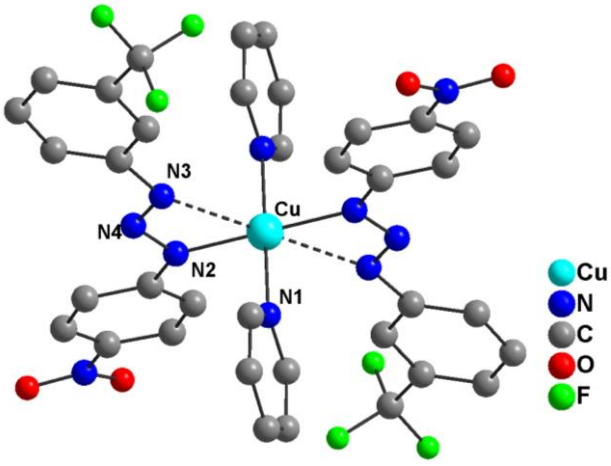
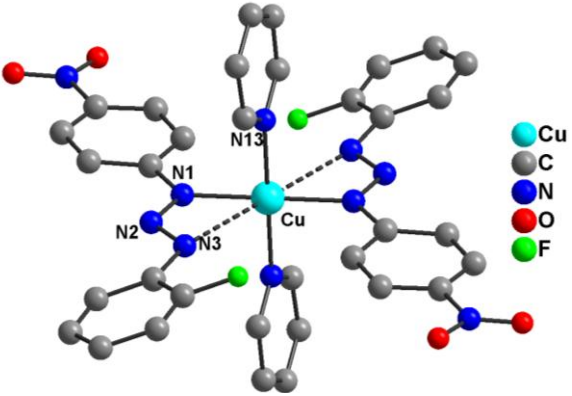
Tabela 2.2: Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Cu(I) e Cu(II).

Ano ^{Ref.}	Representação Estrutural	Considerações importantes
2000 ⁵⁰		<p>$C_{34}H_{26}N_{12}O_8Cu$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno</p> <p>Geometria quadrática planar</p> <p>Grupo espacial <i>P</i>(-1)</p> <p>Cu–N7 1,958(2) Å</p> <p>Cu–N61 2,022(2) Å</p> <p>N7–Cu–N61 89,896(7)°</p> <p>N7–N8–N9 109,16(13)°</p>
2002 ⁵¹		<p>$C_{28}H_{26}N_8O_8Cu$</p> <p>Ligante (4-nitrofenil)-3-(4-acetilfenil) triazeno</p> <p>Geometria quadrática planar</p> <p>Grupo espacial</p> <p>Cu–N2 2,008(1) Å</p> <p>N2–N4–N1 111,511(4)°</p>

⁵⁰ LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2000.

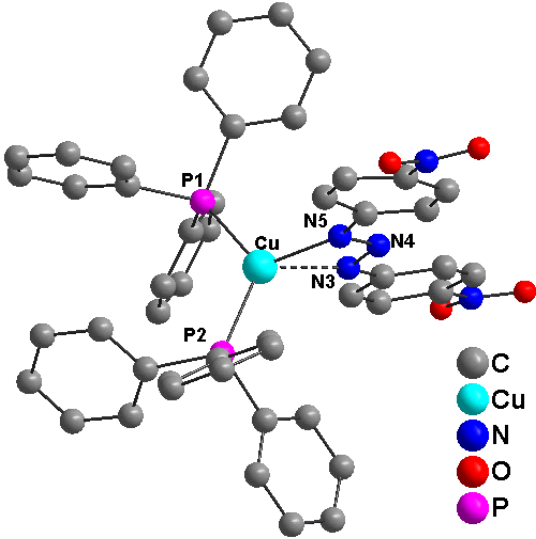
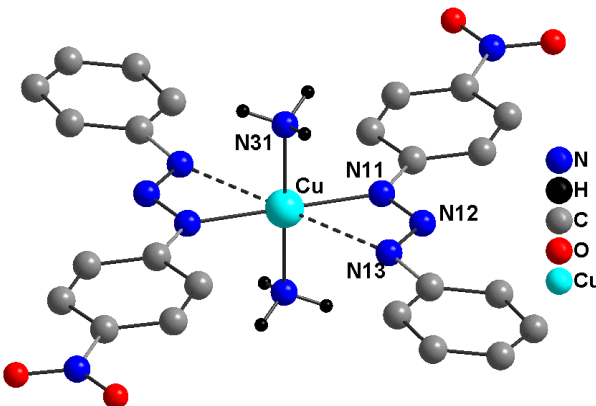
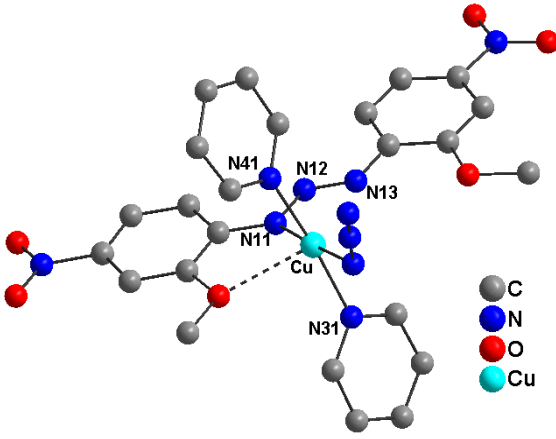
⁵¹ BRANCHER, A.L.; *Tese de Doutorado*, UFSM, 2002.

Continuação da Tabela 2.2

2003 ⁵²		<p>$C_{38}H_{30}N_{12}O_6Cu$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-aminocarbonylphenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida</p> <p>Triclínico / <i>P</i> (-1)</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N11</td> <td>1,981(1) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu...N13</td> <td>2,487(1) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N31</td> <td>2,043(1) Å</td> </tr> <tr> <td>N13–Cu–N11</td> <td>55,79(3)°</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>109,37(3)°</td> </tr> </table>	Cu–N11	1,981(1) Å	Cu...N13	2,487(1) Å	Cu–N31	2,043(1) Å	N13–Cu–N11	55,79(3)°	N13–N12–N11	109,37(3)°
Cu–N11	1,981(1) Å											
Cu...N13	2,487(1) Å											
Cu–N31	2,043(1) Å											
N13–Cu–N11	55,79(3)°											
N13–N12–N11	109,37(3)°											
2003 ⁵²		<p>$C_{36}H_{26}N_{10}O_4F_6Cu$</p> <p>Lig. 1-(4-nitrofenil)-3-(3-(trifluorometilfenil)- triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida</p> <p>Triclínico / <i>P</i> (-1)</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N2</td> <td>1,996(5) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu...N3</td> <td>2,554(4) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N1</td> <td>2,031(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N3–Cu–N2</td> <td>54,49(10)°</td> </tr> <tr> <td>N3–N4–N2</td> <td>110,613(2)°</td> </tr> </table>	Cu–N2	1,996(5) Å	Cu...N3	2,554(4) Å	Cu–N1	2,031(3) Å	N3–Cu–N2	54,49(10)°	N3–N4–N2	110,613(2)°
Cu–N2	1,996(5) Å											
Cu...N3	2,554(4) Å											
Cu–N1	2,031(3) Å											
N3–Cu–N2	54,49(10)°											
N3–N4–N2	110,613(2)°											
2003 ⁵²		<p>$C_{34}H_{26}N_{10}O_4F_2Cu$</p> <p>Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida</p> <p>Triclínico / <i>P</i> (-1)</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N1</td> <td>1,969(2) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N13</td> <td>2,043(2) Å</td> </tr> <tr> <td>Cu...N3</td> <td>2,727(4) Å</td> </tr> <tr> <td>N1–Cu–N3</td> <td>51,44(6)°</td> </tr> <tr> <td>N3–N2–N1</td> <td>110,88(10)°</td> </tr> </table>	Cu–N1	1,969(2) Å	Cu–N13	2,043(2) Å	Cu...N3	2,727(4) Å	N1–Cu–N3	51,44(6)°	N3–N2–N1	110,88(10)°
Cu–N1	1,969(2) Å											
Cu–N13	2,043(2) Å											
Cu...N3	2,727(4) Å											
N1–Cu–N3	51,44(6)°											
N3–N2–N1	110,88(10)°											

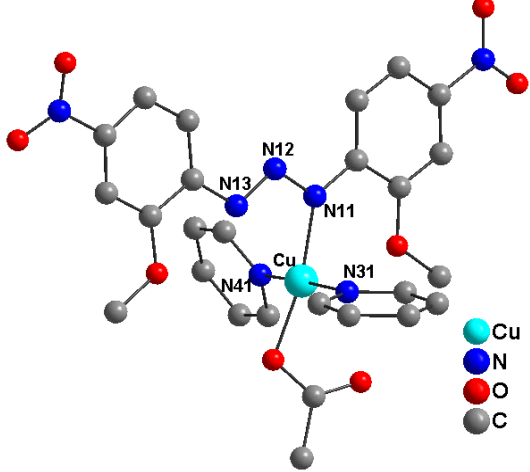
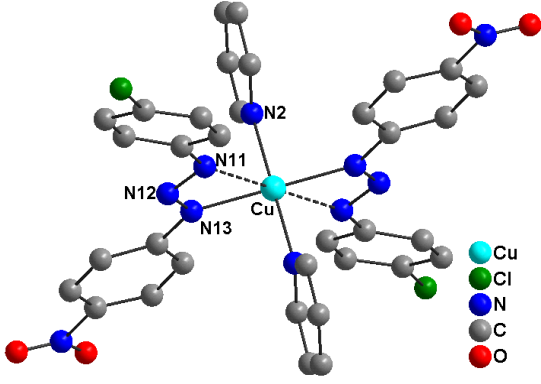
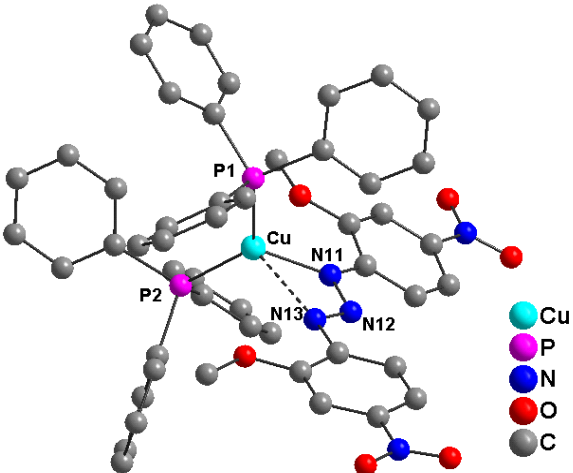
⁵² BRESOLIN, L.; Tese de Doutorado, UFSM, 2003.

Continuação da Tabela 2.2

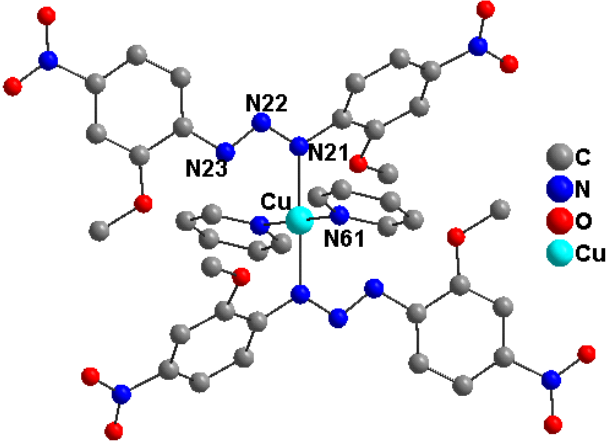
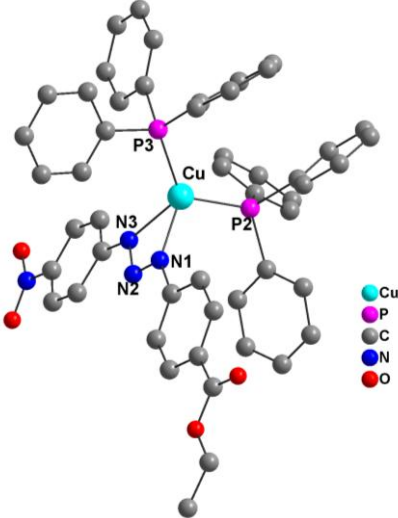
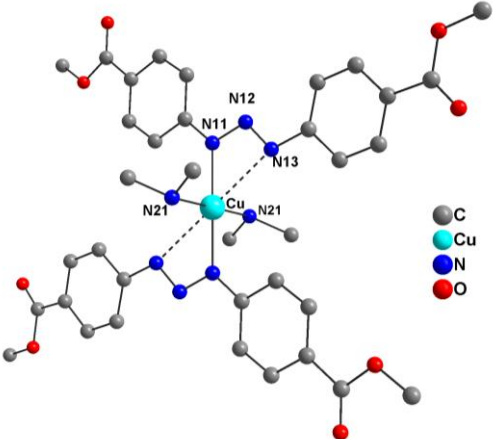
2006 ⁵³		<p>$C_{48}H_{38}N_5P_2O_4Cu$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno</p> <p>Geometria tetraédrica distorcida</p> <p>Monoclínico / $P2_1/c$</p> <table border="0"> <tr><td>Cu–N5</td><td>2,092(4)Å</td></tr> <tr><td>Cu...N3</td><td>2,237(4)Å</td></tr> <tr><td>Cu–P1</td><td>2,214(2)Å</td></tr> <tr><td>Cu–P2</td><td>2,249(2)Å</td></tr> <tr><td>P1–Cu–P2</td><td>121,472(4)°</td></tr> <tr><td>N5–Cu–N3</td><td>54,70(1)°</td></tr> <tr><td>N13–N12–N11</td><td>109,84(3)°</td></tr> </table>	Cu–N5	2,092(4)Å	Cu...N3	2,237(4)Å	Cu–P1	2,214(2)Å	Cu–P2	2,249(2)Å	P1–Cu–P2	121,472(4)°	N5–Cu–N3	54,70(1)°	N13–N12–N11	109,84(3)°
Cu–N5	2,092(4)Å															
Cu...N3	2,237(4)Å															
Cu–P1	2,214(2)Å															
Cu–P2	2,249(2)Å															
P1–Cu–P2	121,472(4)°															
N5–Cu–N3	54,70(1)°															
N13–N12–N11	109,84(3)°															
2007 ²⁷		<p>$C_{24}H_{24}N_{10}O_4Cu$</p> <p>Ligante 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida</p> <p>Ortorrômbico / $Pbcn$</p> <table border="0"> <tr><td>Cu–N11</td><td>2,009(1)Å</td></tr> <tr><td>Cu...N13</td><td>2,681(2)Å</td></tr> <tr><td>Cu–N31</td><td>2,017(1)Å</td></tr> <tr><td>N13–Cu–N11</td><td>53,69(3)°</td></tr> <tr><td>N13–N12–N11</td><td>111,20(5)°</td></tr> </table>	Cu–N11	2,009(1)Å	Cu...N13	2,681(2)Å	Cu–N31	2,017(1)Å	N13–Cu–N11	53,69(3)°	N13–N12–N11	111,20(5)°				
Cu–N11	2,009(1)Å															
Cu...N13	2,681(2)Å															
Cu–N31	2,017(1)Å															
N13–Cu–N11	53,69(3)°															
N13–N12–N11	111,20(5)°															
2007 ²⁷		<p>$C_{24}H_{22}N_{10}O_6Cu$</p> <p>Ligante 1-3-bis(2-metóxi-4-nitrofenil)triazeno</p> <p>Geometria piramidal de base quadrática</p> <p>Monoclínico / $P2_1/n$</p> <table border="0"> <tr><td>Cu–N11</td><td>1,975(1)Å</td></tr> <tr><td>Cu–N41</td><td>2,097(1)Å</td></tr> <tr><td>Cu–N31</td><td>2,050(1)Å</td></tr> <tr><td>N13–N12–N11</td><td>110,097(3)°</td></tr> </table>	Cu–N11	1,975(1)Å	Cu–N41	2,097(1)Å	Cu–N31	2,050(1)Å	N13–N12–N11	110,097(3)°						
Cu–N11	1,975(1)Å															
Cu–N41	2,097(1)Å															
Cu–N31	2,050(1)Å															
N13–N12–N11	110,097(3)°															

⁵³ HÖRNER, M.; BONINI, J. S.; *Analytical Science. The society for analytical chemistry*; 22, 129; 2006.

Continuação da Tabela 2.2

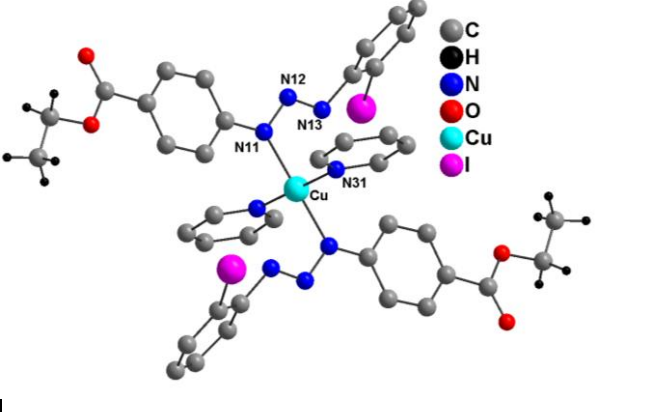
2007 ²⁷		<p>$C_{26}H_{25}N_7O_8Cu$</p> <p>Lig. 1-3-bis(2-metóxi-4-nitrofenil)triazeno</p> <p>Geometria piramidal de base quadrática distorcida</p> <p>Monoclínico / $C2/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N11</td> <td>1,990(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N41</td> <td>2,028(2)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N31</td> <td>2,022(3)Å</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>109,893(3)°</td> </tr> </table>	Cu–N11	1,990(1)Å	Cu–N41	2,028(2)Å	Cu–N31	2,022(3)Å	N13–N12–N11	109,893(3)°				
Cu–N11	1,990(1)Å													
Cu–N41	2,028(2)Å													
Cu–N31	2,022(3)Å													
N13–N12–N11	109,893(3)°													
2007 ²⁷		<p>$C_{34}H_{26}N_{10}O_4Cl_2Cu$</p> <p>Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida</p> <p>Monoclínico / $P2_1/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N13</td> <td>1,998(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu···N11</td> <td>2,558(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N2</td> <td>2,038(1)Å</td> </tr> <tr> <td>N13–Cu–N11</td> <td>54,13(3)°</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>109,895(3)°</td> </tr> </table>	Cu–N13	1,998(1)Å	Cu···N11	2,558(1)Å	Cu–N2	2,038(1)Å	N13–Cu–N11	54,13(3)°	N13–N12–N11	109,895(3)°		
Cu–N13	1,998(1)Å													
Cu···N11	2,558(1)Å													
Cu–N2	2,038(1)Å													
N13–Cu–N11	54,13(3)°													
N13–N12–N11	109,895(3)°													
2007 ²⁷		<p>$C_{50}H_{42}N_5P_2O_6Cu$</p> <p>Ligante 1-3-bis(2-metóxi-4-nitrofenil) triazeno</p> <p>Geometria tetraédrica distorcida</p> <p>Monoclínico / $P2_1/n$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N11</td> <td>2,029(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu···N13</td> <td>2,519(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–P1</td> <td>2,253(1)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–P2</td> <td>2,257(2)</td> </tr> <tr> <td>P1–Cu–P2</td> <td>130,369(2)°</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>109,843(2)°</td> </tr> </table>	Cu–N11	2,029(1)Å	Cu···N13	2,519(1)Å	Cu–P1	2,253(1)Å	Cu–P2	2,257(2)	P1–Cu–P2	130,369(2)°	N13–N12–N11	109,843(2)°
Cu–N11	2,029(1)Å													
Cu···N13	2,519(1)Å													
Cu–P1	2,253(1)Å													
Cu–P2	2,257(2)													
P1–Cu–P2	130,369(2)°													
N13–N12–N11	109,843(2)°													

Continuação da Tabela 2.2

2007 ²⁷		<p>$C_{36}H_{28}N_{12}O_8Cu$ Ligante 1-3-bis(2-metóxi-4-nitrofenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida Monoclínico / $C2/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N21</td> <td>2,009(0)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N61</td> <td>2,036(0)Å</td> </tr> <tr> <td>N21–N22–N23</td> <td>111,055(2)°</td> </tr> </table>	Cu–N21	2,009(0)Å	Cu–N61	2,036(0)Å	N21–N22–N23	111,055(2)°		
Cu–N21	2,009(0)Å									
Cu–N61	2,036(0)Å									
N21–N22–N23	111,055(2)°									
2007 ⁵⁴		<p>$C_{51}H_{41}N_5P_2O_6Cu$ Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno</p> <p>Geometria tetraédrica distorcida Triclínico / $P(-1)$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N1</td> <td>2,0501(13)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N3</td> <td>2,2762(13)Å</td> </tr> <tr> <td>N3–Cu–N1</td> <td>58,28(1)°</td> </tr> <tr> <td>N3–N2–N1</td> <td>107,98(17)°</td> </tr> </table>	Cu–N1	2,0501(13)Å	Cu–N3	2,2762(13)Å	N3–Cu–N1	58,28(1)°	N3–N2–N1	107,98(17)°
Cu–N1	2,0501(13)Å									
Cu–N3	2,2762(13)Å									
N3–Cu–N1	58,28(1)°									
N3–N2–N1	107,98(17)°									
2007 ⁵⁵		<p>$C_{36}H_{40}N_6O_8Cu$ Ligante 1,3-bis(4-metoxicarbonilfenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica distorcida Triclínico / $P(-1)$</p> <table border="0"> <tr> <td>Cu–N11</td> <td>2,025(2)Å</td> </tr> <tr> <td>Cu–N21</td> <td>2,061(16)Å</td> </tr> <tr> <td>N13–Cu–N11</td> <td>53,40(1)°</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>110,28(17)°</td> </tr> </table>	Cu–N11	2,025(2)Å	Cu–N21	2,061(16)Å	N13–Cu–N11	53,40(1)°	N13–N12–N11	110,28(17)°
Cu–N11	2,025(2)Å									
Cu–N21	2,061(16)Å									
N13–Cu–N11	53,40(1)°									
N13–N12–N11	110,28(17)°									

⁵⁴ AMARAL, C.H.O.; Dissertação de Mestrado, UFSM, 2007.⁵⁵ WESTPHALEN, A.B.; Dissertação de Mestrado, UFSM, 2007.

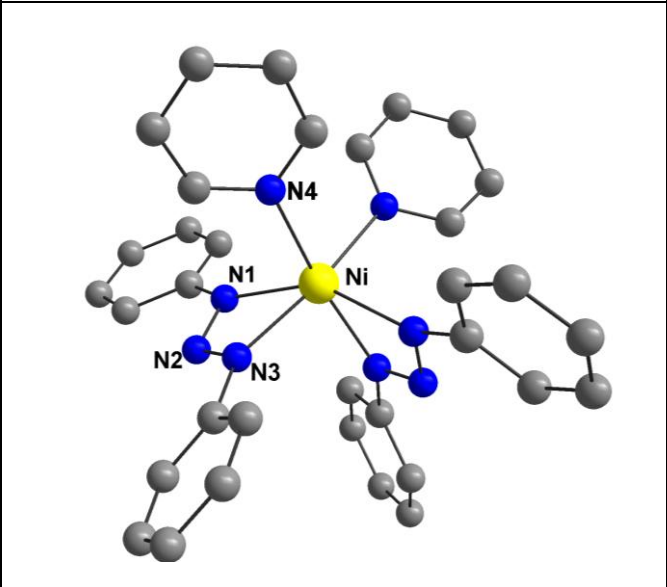
Continuação da Tabela 2.2

2008 ⁵⁶		<p>$C_{30}H_{36}N_8O_4I_2Cu$ Ligante 3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonil-fenil)triazeno Geometria quadrática planar Monoclínico / $P2_1/n$</p> <p>Cu–N11 1,980(0)Å Cu–N31 2,051Å N13–N12–N11 111,396(2)°</p>
--------------------	---	---

2.6. Complexos Triazenidos de Níquel (II)

A **Tabela 2.3** a seguir apresenta exemplos de complexos triazenidos de Níquel. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*³⁷ e em no arquivo de Dissertações e Teses do Grupo NITriCo.

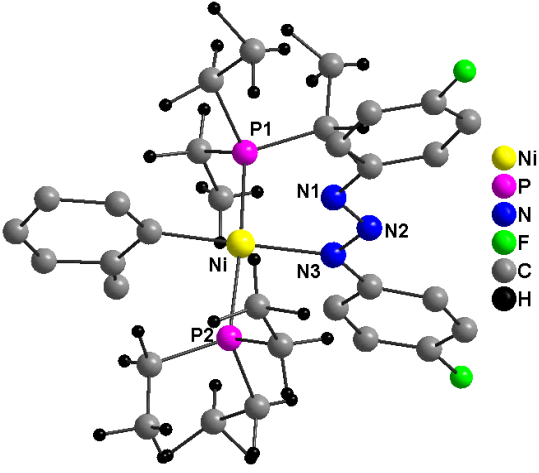
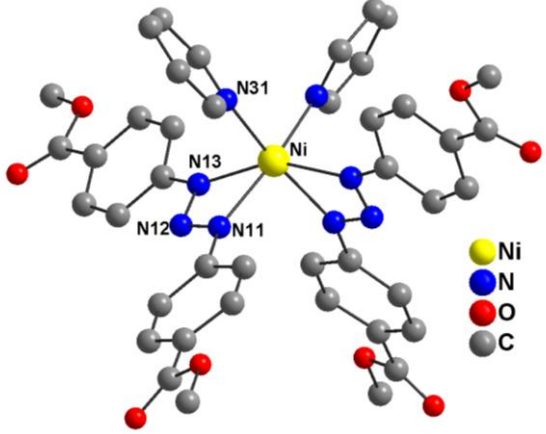
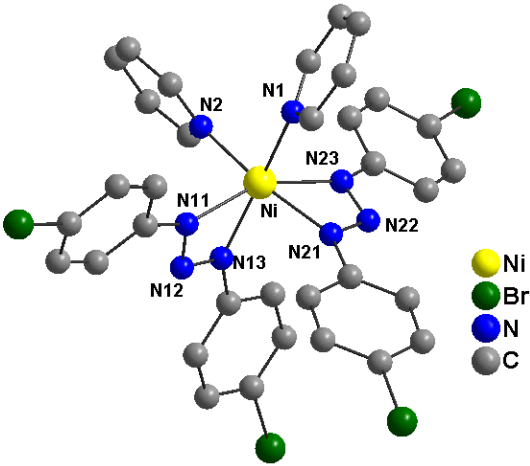
Tabela 2.3: Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Ni(II)

Ano ^{Ref.}	Representação Estrutural	Considerações importantes
1985 ⁵⁷		<p>$C_{34}H_{30}N_8Ni$ Ligante 1,3 bis-(fenil)triazeno Geometria octaédrica Ortorrômbico – $Iba2$</p> <p>Ni–N3 2,067(3)Å Ni–N1 2,164(3)Å Ni–N4 2,187(2)Å N1–N2–N3 107°</p>

⁵⁶ BROCH, F.; Dissertação de Mestrado, UFSM, 2008.

⁵⁷ XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*, 32, 1, 1985.

Continuação da Tabela 2.3

2000 ⁵⁸		<p>$C_{31}H_{46}N_3P_2F_2Ni$</p> <p>Lig. 1,3-bis(4-fluorofenil)triazeno</p> <p>Geometria quadrática planar</p> <p>Monoclínico – $P2_1/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Ni–N3</td> <td>1,943 Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–P1</td> <td>2,220 Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–P2</td> <td>2,221 Å</td> </tr> <tr> <td>N3–Ni–P1</td> <td>93,13°</td> </tr> <tr> <td>N1–N2–N3</td> <td>110,13 °</td> </tr> </table>	Ni–N3	1,943 Å	Ni–P1	2,220 Å	Ni–P2	2,221 Å	N3–Ni–P1	93,13°	N1–N2–N3	110,13 °
Ni–N3	1,943 Å											
Ni–P1	2,220 Å											
Ni–P2	2,221 Å											
N3–Ni–P1	93,13°											
N1–N2–N3	110,13 °											
2003 ⁵⁹		<p>$C_{42}H_{42}N_8O_8Ni$</p> <p>Ligante 1,3 bis(4-metoxicarbonilfenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica com distorção rômica</p> <p>Monoclínico – $C2/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Ni–N13</td> <td>2,103(2) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N11</td> <td>2,114(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N31</td> <td>2,074(2) Å</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>107,144 °</td> </tr> </table>	Ni–N13	2,103(2) Å	Ni–N11	2,114(3) Å	Ni–N31	2,074(2) Å	N13–N12–N11	107,144 °		
Ni–N13	2,103(2) Å											
Ni–N11	2,114(3) Å											
Ni–N31	2,074(2) Å											
N13–N12–N11	107,144 °											
2006 ⁶⁰		<p>$C_{34}H_{26}N_8Br_4Ni$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno</p> <p>Geometria octaédrica com distorção rômica</p> <p>Monoclínico – $P2_1/c$</p> <table border="0"> <tr> <td>Ni–N13</td> <td>2,086(1) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N11</td> <td>2,118(1) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N2</td> <td>2,074(2) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N1</td> <td>2,105(1) Å</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>107,332(3) °</td> </tr> </table>	Ni–N13	2,086(1) Å	Ni–N11	2,118(1) Å	Ni–N2	2,074(2) Å	Ni–N1	2,105(1) Å	N13–N12–N11	107,332(3) °
Ni–N13	2,086(1) Å											
Ni–N11	2,118(1) Å											
Ni–N2	2,074(2) Å											
Ni–N1	2,105(1) Å											
N13–N12–N11	107,332(3) °											

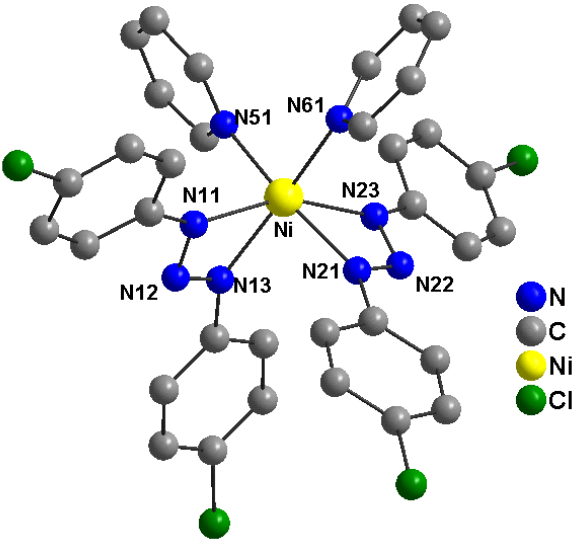
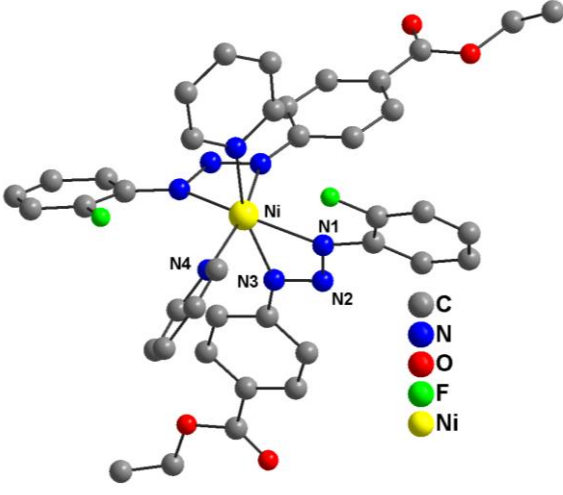
⁵⁸ PEREGUDOV, A.S.; KRAVTSOV, D.N.; DROGUNOVA, G.I.; STARIKOVA, Z.A.; YANOVSKY, A.I.; *Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.

⁵⁹ VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2003**.

⁶⁰ BEHM, M.B.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.

		N23–N22–N21 107,320(3) °																
Continuação da Tabela 2.3																		
2006 ³⁵		<p>$C_{38}H_{32}N_8F_2O_2Ni$</p> <p>Ligante 1-(4-acetilfenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica com distorção rômbrica</p> <p>Ortorrômbrico – <i>Pbcn</i></p> <table> <tbody> <tr> <td>Ni–N1</td> <td>2,064(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N3</td> <td>2,221(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N31</td> <td>2,086(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N3–N2–N1</td> <td>107,8(3) °</td> </tr> </tbody> </table>	Ni–N1	2,064(3) Å	Ni–N3	2,221(3) Å	Ni–N31	2,086(3) Å	N3–N2–N1	107,8(3) °								
Ni–N1	2,064(3) Å																	
Ni–N3	2,221(3) Å																	
Ni–N31	2,086(3) Å																	
N3–N2–N1	107,8(3) °																	
2006 ⁴⁹		<p>$C_{58}H_{46}N_{16}Ni$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-azofenil)triazeno</p> <p>Geometria octaédrica com distorção rômbrica</p> <p>Monoclínico – <i>C2/c</i></p> <table> <tbody> <tr> <td>Ni–N1</td> <td>2,092(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N3</td> <td>2,130(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N10</td> <td>2,110(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N8</td> <td>2,112(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N15</td> <td>2,088(3) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N16</td> <td>2,094(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N8–N9–N10</td> <td>107,84(3) °</td> </tr> <tr> <td>N3–N2–N1</td> <td>110,263(3) °</td> </tr> </tbody> </table>	Ni–N1	2,092(3) Å	Ni–N3	2,130(3) Å	Ni–N10	2,110(3) Å	Ni–N8	2,112(3) Å	Ni–N15	2,088(3) Å	Ni–N16	2,094(3) Å	N8–N9–N10	107,84(3) °	N3–N2–N1	110,263(3) °
Ni–N1	2,092(3) Å																	
Ni–N3	2,130(3) Å																	
Ni–N10	2,110(3) Å																	
Ni–N8	2,112(3) Å																	
Ni–N15	2,088(3) Å																	
Ni–N16	2,094(3) Å																	
N8–N9–N10	107,84(3) °																	
N3–N2–N1	110,263(3) °																	
2007 ²⁷		<p>$C_{30}H_{24}N_{14}O_4Ni$</p> <p>Ligante 1-(2-pirimidinil)-3-(4-nitrofenil) triazeno</p> <p>Geometria octaédrica</p> <p>Monoclínico / <i>P2₁/c</i></p> <table> <tbody> <tr> <td>Ni–N11</td> <td>2,096(17) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N13</td> <td>2,1238(18) Å</td> </tr> <tr> <td>Ni–N31</td> <td>2,0856(19) Å</td> </tr> <tr> <td>N13–N12–N11</td> <td>106,783(7) °</td> </tr> </tbody> </table>	Ni–N11	2,096(17) Å	Ni–N13	2,1238(18) Å	Ni–N31	2,0856(19) Å	N13–N12–N11	106,783(7) °								
Ni–N11	2,096(17) Å																	
Ni–N13	2,1238(18) Å																	
Ni–N31	2,0856(19) Å																	
N13–N12–N11	106,783(7) °																	

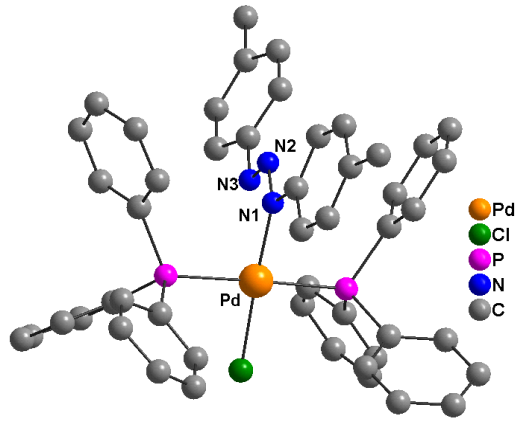
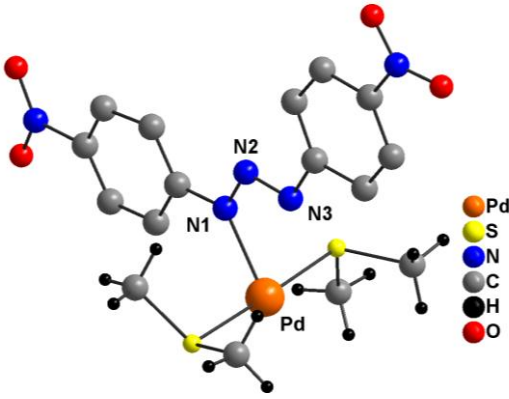
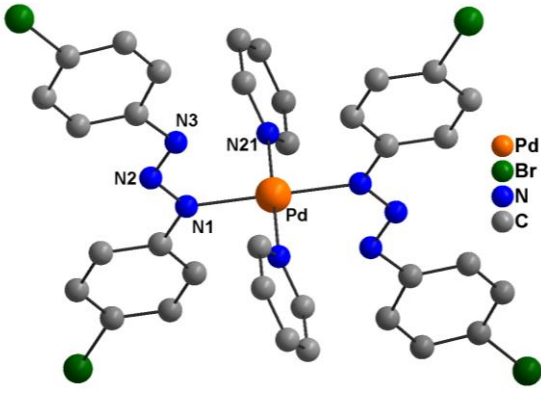
Continuação da Tabela 2.3

2007 ²⁷		<p>$C_{34}H_{26}N_8Cl_4Ni$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-clorofenil)triazeno</p> <p>Geometria tetragonal com distorção rômbrica</p> <p>Monoclínico / $P2_1/c$</p> <table border="0"> <tr><td>Ni-N11</td><td>2,107(2) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N13</td><td>2,073(2) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N51</td><td>2,092(2) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N21</td><td>2,073(2) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N23</td><td>2,103 (2) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N61</td><td>2,097(2) Å</td></tr> <tr><td>N23-N22-N21</td><td>107,07 °</td></tr> <tr><td>N13-N12-N11</td><td>106,9(2) °</td></tr> </table>	Ni-N11	2,107(2) Å	Ni-N13	2,073(2) Å	Ni-N51	2,092(2) Å	Ni-N21	2,073(2) Å	Ni-N23	2,103 (2) Å	Ni-N61	2,097(2) Å	N23-N22-N21	107,07 °	N13-N12-N11	106,9(2) °
Ni-N11	2,107(2) Å																	
Ni-N13	2,073(2) Å																	
Ni-N51	2,092(2) Å																	
Ni-N21	2,073(2) Å																	
Ni-N23	2,103 (2) Å																	
Ni-N61	2,097(2) Å																	
N23-N22-N21	107,07 °																	
N13-N12-N11	106,9(2) °																	
2008 ⁵⁶		<p>$C_{40}H_{36}N_8F_2O_4Ni$</p> <p>Ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno</p> <p>Geometria octaédrica</p> <p>Ortorrômbrico / $Pbcn$</p> <table border="0"> <tr><td>Ni-N1</td><td>2,123(5)Å</td></tr> <tr><td>Ni-N3</td><td>2,092(1) Å</td></tr> <tr><td>Ni-N4</td><td>2,074(5) Å</td></tr> <tr><td>N3-N2-N1</td><td>108,02(5) °</td></tr> </table>	Ni-N1	2,123(5)Å	Ni-N3	2,092(1) Å	Ni-N4	2,074(5) Å	N3-N2-N1	108,02(5) °								
Ni-N1	2,123(5)Å																	
Ni-N3	2,092(1) Å																	
Ni-N4	2,074(5) Å																	
N3-N2-N1	108,02(5) °																	

2.7. Complexos Triazenidos de Paládio(II)

A **Tabela 2.4** a seguir apresenta exemplos de complexos triazenidos de Paládio. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*³⁷ e em no arquivo de Dissertações e Teses do Grupo NITriCo.

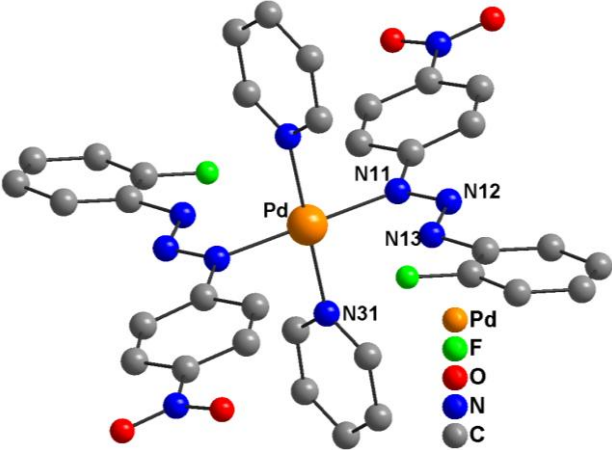
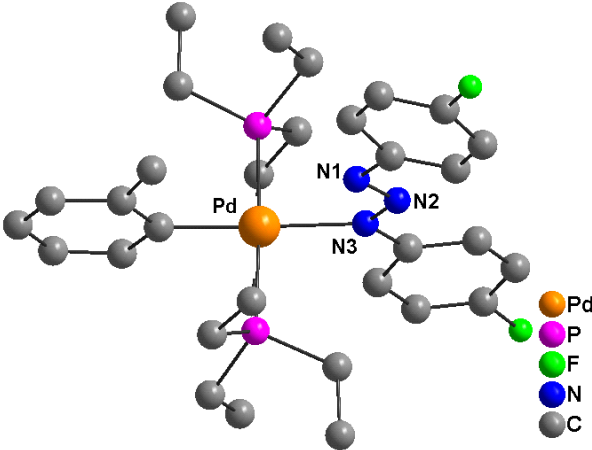
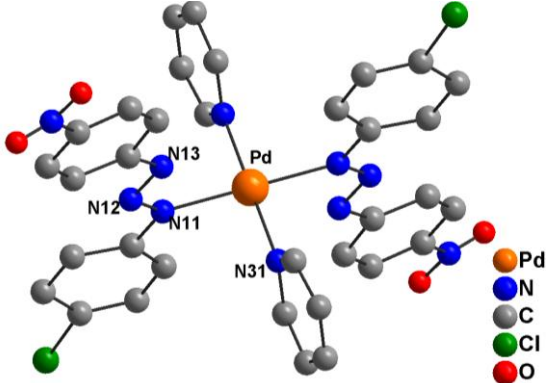
Tabela 2.4: Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Pd(II).

Ano ^{Ref.}	Representação Estrutural	Considerações importantes
1975 ⁶¹		<p>$C_{50}H_{44}N_3ClP_2Pd$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno</p> <p>Geometria quadrática planar</p> <p>Triclínico / P(-1)</p> <p>Pd–N1 2,123(5)Å</p> <p>N3–N2–N1 108,02(5)°</p>
2000 ⁶²		<p>$C_{16}H_{20}N_5S_2O_4Pd$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno</p> <p>Triclínico / P(-1)</p> <p>Pd–N1 2,092(8)Å</p> <p>N3–N2–N1 108,02(5)°</p>
2002 ⁵¹		<p>$C_{34}H_{26}N_8Br_4Pd$</p> <p>Ligante 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno</p> <p>Geometria quadrática planar</p> <p>Monoclínico – P2₁/c</p> <p>Pd–N1 2,039(2)Å</p> <p>Pd–N21 2,034(3)Å</p> <p>N3–N2–N1 113,646(11)°</p>

⁶¹ BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Acta Cryst.*, A31, S141, 1975.

⁶² CASAGRANDE, I.C.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2000.

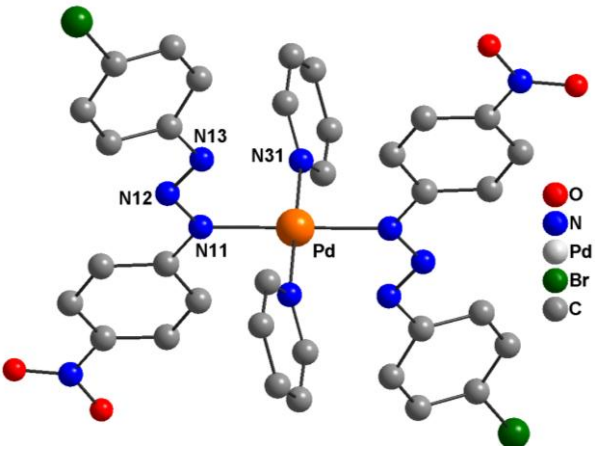
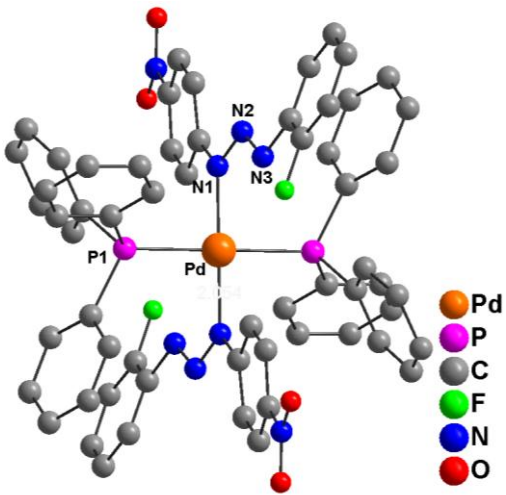
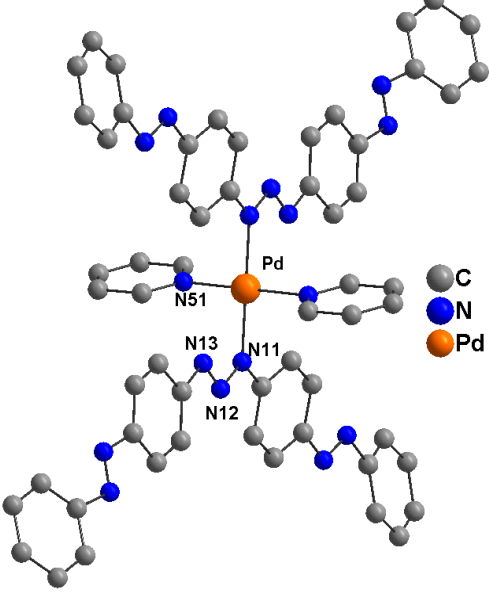
Continuação da Tabela 2.4

2002 ⁶³		<p>$C_{34}H_{26}N_{10}F_2O_4Pd$ Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno Geometria quadrática planar Triclínico / P(-1)</p> <p>Pd–N11 2,020 Å Pd–N31 2,039 Å</p> <p>N13–N12–N11 110,979 °</p>
2003 ⁶⁴		<p>$C_{31}H_{45}N_3F_2P_2Pd$ Ligante 1,3-bis(4-fluorofenil)triazeno Geometria quadrática planar Monoclínico – P₂/c</p> <p>Pd–N3 2,120 Å N3–N2–N1 111,597 °</p>
2006 ⁴⁹		<p>$C_{34}H_{26}N_{10}Cl_2O_4Pd$ Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil) triazeno Geometria quadrática planar Triclínico / P(-1)</p> <p>Pd–N11 2,034(6) Å Pd–N31 2,033(5) Å</p> <p>N13–N12–N11 110,7(6) °</p>

⁶³ HORNER, M.; VISENTIN, L. C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO, J.; *Acta Crystallographic*, C58, m286, **2002**.

⁶⁴ STARIKOVA, Z. A.; PEREGUDOV, A. S.; ANTIPIN, M. Y.; KRAVTSOV, D. N.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*; 48, 1857, **2003**.

Continuação da Tabela 2.4

2006 ⁴⁹		<p>$C_{34}H_{26}N_{10}Br_2O_4Pd$ Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-bromofenil) triazeno Geometria quadrática planar Monoclínico – $P2_1/n$ Pd–N11 2,042(5) Å Pd–N31 2,023(4) Å N13–N12–N11 112,0(5) °</p>
2006 ⁴⁹		<p>$C_{66}H_{58}N_8F_2O_4P_2Pd$ Ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil) triazeno Geometria quadrática planar Monoclínico – $P2_1/c$ Pd–N1 2,052(11) Å Pd–P1 2,36(7) Å N3–N2–N1 112,80(15) °</p>
2006 ⁴⁹		<p>$C_{58}H_{46}N_{16}Pd$ Ligante 1,3-bis(4-azofenil)triazeno Geometria quadrática planar Monoclínico – $C2/c$ Pd–N11 2,052(11) Å Pd–N51 2,36(7) Å N13–N12–N11 112,80(15) °</p>

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Reagentes e solventes

Os solventes das marcas *Vetec*[®], *Synth*[®] e *Merck*[®] e os reagentes das marcas *Merck*[®] e *Sigma Aldrich*[®], utilizados para a síntese dos pré-ligantes e dos complexos, encontram-se listados abaixo. Os solventes não receberam tratamento prévio. Os resíduos sólidos e líquidos resultantes foram armazenados de maneira adequada no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, sendo posteriormente recolhidos por uma empresa para o descarte dos mesmos.

3.1.2. Ponto de fusão

A análise do ponto de fusão e ou decomposição dos compostos foi realizada utilizando-se um aparelho do tipo MEL-TEMP II, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas das amostras com KBr, utilizando-se o Espectrofotômetro Bruker Tensor-27, com uma janela espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.4. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e do visível foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC *Shimadzu*, em solução de metanol, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.5. Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de RPE, em banda X, foram obtidos a partir de soluções congeladas, em solventes de grau espectroscópico e adequados às amostras, à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker ESP 300E, no LABEPR – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram tratados com o programa computacional WinEPR[®] e simulados com o programa SimFonia[®].

3.1.6. Modelagem molecular e cálculos semi-empíricos

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e do visível para os complexos de níquel foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis 2401-PC *Shimadzu*, em solução de CH₂Cl₂, localizado no LABEPR – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A modelagem molecular e os cálculos semi-empíricos foram realizados utilizando-se o programa *Hyperchem*[®] 7.5, da *Hypercube*[®]. Os cálculos mecânico-quânticos semi-empíricos foram realizados utilizando-se o método ZINDO/S.

3.1.7. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear H¹

Os espectros de RMN ¹H dos pré-ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-400, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em ppm. Para os dados de ¹H utilizaram-se tubos de 5,0mm, temperatura de 300K e concentração de 0,5 mol/L para amostras dos pré-ligantes **(A)**, **(C)**, **(D)** e **(E)** dissolvidas em clorofórmio deuterado e amostra do pré-ligante **(B)** dissolvida em acetona deuterada.

3.1.8. Análise elementar

As medidas de análise elementar foram obtidas pelo aparelho analisador CHN *Perkin-Elmer*, localizado na central analítica no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

Alguns complexos não foram realizadas as análises devido a dificuldade em reproduzir as amostras.

3.1.9. Difração de raios-X em monocristal

Monocristais das amostras foram fixados a um fio de vidro e submetidos à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20 – 22°C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)⁶⁵, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.2. Procedimento experimental

Entre os pré-ligantes sintetizados, o 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno (**D**) e o 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (**C**) são inéditos. Já os pré-ligantes 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (**A**) e 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (**B**) foram sintetizados e relatados por Hörner⁵³ e por Crespan⁶⁶, respectivamente. No entanto suas estruturas foram elucidadas por difração de raios-X em monocristal, neste trabalho.

Os pré-ligantes 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno (**E**) e 1,3- bis(3-nitrofenil)triazeno (**F**) foram sintetizados e tiveram suas estruturas determinadas por Anulewicz e *col.*³⁹ em 1997 e Rodriguez e *col.*⁶⁷ em 1999.

Os complexos triazenidos que constam neste trabalho são todos inéditos, e a obtenção dos monocristais adequados visando à difração de raios-X só foi possível após inúmeras reações terem sido realizadas, em função da dificuldade existente em se conhecer as condições ideais para a possível cristalização.

3.2.1. Síntese e propriedades dos pré-ligantes

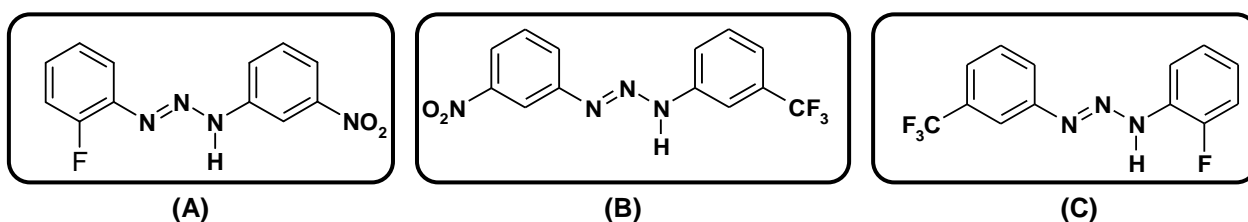
⁶⁵ Bruker. APEX2 (Version 1.0.22). COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A). Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2004**.

⁶⁶ CRESPIAN, E.R.; Dissertação de mestrado, **2005**.

⁶⁷ RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron.*, 18: 3051, **1999**.

3.2.1.1. Pré-ligantes assimétricos (A), (B) e (C)

- ◆ 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (**A**)
- ◆ 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (**B**)
- ◆ 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (**C**)



A síntese do pré-ligante (**A**) ocorreu a partir da adição da 2-fluoroanilina (1 mL, 10,4 mmol) em uma solução aquosa de ácido clorídrico 1:1 (40 mL), com posterior resfriamento da solução a 0°C. Uma solução aquosa de nitrito de sódio (0,715g, 10,4 mmol) foi adicionada lentamente e sob forte agitação. Posteriormente, uma solução da 3-nitroanilina (1,43 g, 10,4 mmol) em ácido acético (40 mL) foi adicionada lentamente ao meio de reação. Após 40 minutos de agitação constante e vigorosa, a baixa temperatura, a mistura resultante foi neutralizada com uma solução aquosa de acetato de sódio 10%. O produto resultante de coloração amarela foi isolado por filtração e seco à vácuo, sob pentóxido de fósforo. O mesmo método foi utilizado para a síntese dos pré-ligantes (**B**) e (**C**), porém, partindo-se da 3-nitroanilina (1,03g, 7,46 mmol), nitrito de sódio (0,51g, 7,46 mmol) com posterior adição da 3-trifluorometilanilina (0,93 mL, 7,46 mmol) para obtenção de (**B**) e, da 3-trifluorometilanilina (1 mL; 6,20 mmol), nitrito de sódio (0,51g, 7,46 mmol) com posterior adição da 2-fluoroanilina (0,59 mL 6,20 mmol) para (**C**). Os dois compostos de coloração amarela assim como (**A**), também foram isolados por filtração e secos a vácuo, sob pentóxido de fósforo.

Propriedades de (A): Ponto de Fusão = 117-119°C; Rendimento experimental = 90%. Análise elementar (%) $C_{12}H_9N_4FO_2$: C, 55,38; N, 21,53; H, 3,461; Experimental: C 55,12; N 21,35; H 3,35. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): $\nu(N-H) = 3302$; $\nu(N=N) = 1417$ e $\nu(N-N) = 1190$. RMN H^1 , Principais deslocamentos químicos (ppm) (**Anexo B**): $\delta N-H = 9,869$ (s)(1H) e δPh

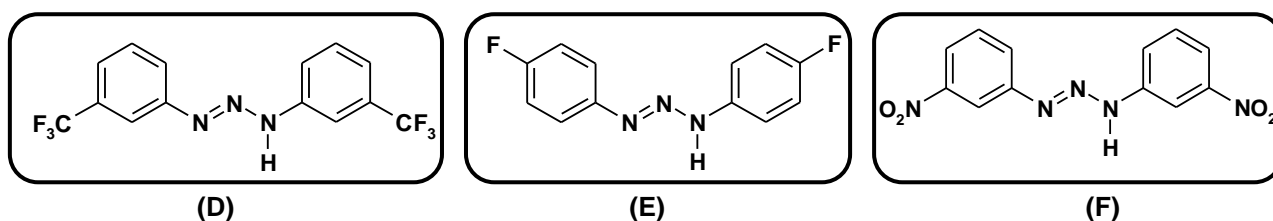
= 8,358 – 7,572 (m)(8H). UV-vis, principais absorções (λ nm): 345 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); 232 ($-N=N=N-$, $n \rightarrow \sigma^*$).

Propriedades de (B): Ponto de Fusão = 130-132°C; Rendimento experimental = 87%. Análise elementar (%) $C_{13}H_9N_4F_3O_2$: C 50,32; N 18,06; H 2,90; Experimental: C 50,12; N 17,95; H: 2,75. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): $\nu(N-H)$ = 3288; $\nu(N=N)$ = 1415 e $\nu(N-N)$ = 1172. RMN H^1 , principais deslocamentos químicos (ppm) (**Anexo B**): δ N-H = 11,25 (s)(1H) e δ Ph = 7,97 - 6,94 (m)(8H). UV-vis, principais absorções (λ nm): 345 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); 232 ($-N=N=N-$, $n \rightarrow \sigma^*$) e 297 ($\pi \rightarrow \sigma^*$, C-F).

Propriedades de (C): Ponto de Fusão = 115-117°C; Rendimento experimental = 74%. Análise elementar (%) $C_{13}H_9N_3F_4$: C 55,12; N 14,84; H 3,18; Experimental: C 55,08; N: 14,96; H: 3,11. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): $\nu(N-H)$ = 3243; $\nu(N=N)$ = 1469 e $\nu(N-N)$ = 1168. RMN H^1 , principais deslocamentos químicos (ppm) (**Anexo B**): δ N-H = 9,807 (s)(1H) e δ Ph = 7,752 - 7,49 (m)(8H). UV-vis, principais absorções (λ nm): 352 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); 234 ($-N=N=N$, $n \rightarrow \sigma^*$), 204 [(C=C)_{ar}, $\pi \rightarrow \pi^*$] e 297 ($\pi \rightarrow \sigma^*$, C-F).

3.2.1.2 Pré-ligantes simétricos (D), (E) e (F)

- ◆ 1,3- bis(3-trifluorometilfenil)triazeno (**D**)
- ◆ 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno (**E**)
- ◆ 1,3- bis(3-nitrofenil)triazeno (**F**)



A síntese do pré-ligante (**D**) ocorreu a partir da adição da (3-trifluorometilanilina (1,55 mL; 12,42 mmol)) em uma solução aquosa de ácido acético 1:1 (40 mL), com posterior resfriamento da solução a 0°C. Uma solução aquosa de nitrito de sódio (0,41g; 6,21 mmol) foi adicionada lentamente e sob forte agitação. Após 1 hora de agitação constante e vigorosa, a baixa temperatura, a mistura resultante foi neutralizada com uma solução aquosa de acetato de sódio 10%. O

produto resultante de coloração amarela foi isolado por filtração e seco a vácuo sob pentóxido de fósforo. O mesmo método foi utilizado para a síntese dos pré-ligantes **(E)** e **(F)**, partindo-se da 4-fluoroanilina (1 mL, (10,42 mmol)mmol) e de nitrito de sódio (0,359g, 5,206 mmol) para obtenção de **(E)**, e da 3-nitroanilina (1,38g; 10 mmol) e de nitrito de sódio (0,345g, 5 mmol) para obtenção **(F)**. Os dois compostos de coloração amarela assim como **(D)**, também foram isolados por filtração e secos a vácuo, sob pentóxido de fósforo.

Propriedades de (D): Ponto de Fusão = 113-115°C. Rendimento experimental = 80%. Análise elementar (%) $C_{14}H_9N_3F_6$: C 50,45; N 12,61; H 2,70; Experimental: C 50,29; N: 12,54; H: 2,63. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) **(Anexo A)**: $\nu(N-H) = 3199$; $\nu(N=N) = 1415$ e $\nu(N-N) = 1236$. RMN H^1 , principais deslocamentos químicos (ppm) **(Anexo B)**: $\delta N-H = 9,739$ (s) (1H) e $\delta Ph = 7,665-7,462$ (m)(8H). UV-vis, principais absorções (λ nm): 352 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); $n \rightarrow \pi^*$); 236 ($-N-N=N-$, $n \rightarrow \sigma^*$), 204 [(C=C)_{ar}, $\pi \rightarrow \pi^*$] e 295 ($\pi \rightarrow \sigma^*$, C-F).

Propriedades de (E): Ponto de Fusão = 109-111°C. Rendimento experimental = 73%. Análise elementar (%) $C_{12}H_9N_3F_2$: C 61,80; N 18,02; H 3,86; Experimental: C 61,74; N 17,97; H 3,67. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) **(Anexo A)**: $\nu(N-H) = 3186$; $\nu(N=N) = 1400$; $\nu(N-N) = 1155$. RMN H^1 , principais deslocamentos químicos (ppm) **(Anexo B)**: $\delta N-H = 9,514$ (s)(1H) e $\delta Ph = 7,407-7,260$ (m)(8H). UV-vis, principais absorções (λ nm): 352 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); 227 ($-N-N=N-$, $n \rightarrow \sigma^*$), 203 [(C=C)_{ar}, $\pi \rightarrow \pi^*$] e 284 ($\pi \rightarrow \sigma^*$, C-F).

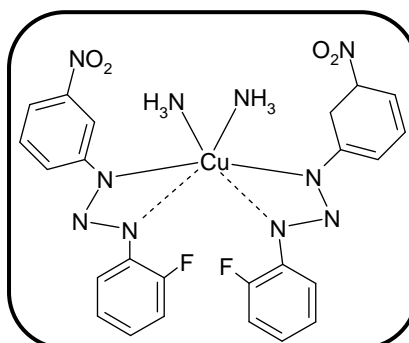
Propriedades de (F): Ponto de Fusão = 193-194°C. Rendimento experimental = 89%. Análise elementar (%) $C_{12}H_9N_6O_4$: C 47,84; N 27,90; H 2,99; Experimental: C 47,49; N 27,84; H 3,00. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) **(Anexo A)**: $\nu(N-H) = 3288$; $\nu(N=N) = 1415$; $\nu(N-N) = 1172$. UV-vis, principais absorções (λ nm): 328 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$); 227 ($-N-N=N-$, $n \rightarrow \sigma^*$).

3.2.2. Síntese e propriedades dos complexos de cobre

3.2.2.1. Síntese do complexo *cis*-bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis(amin)Cobre(II) (1)

A síntese de **(1)** ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (0,05g, 0,199 mmol) em THF (20 mL). Posteriormente adicionou-se NH_4OH a esta solução, constatando a alteração da cor da solução para um vermelho intenso. Uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,019g, 0,0995 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante desprotonado, observando-se a alteração da cor do meio de reação para castanho escuro. Após 2 horas de reação formou-se um precipitado marrom claro, que foi dissolvido em CH_3CN . Após três dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais castanhos apropriados para análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.

Propriedades de (1):



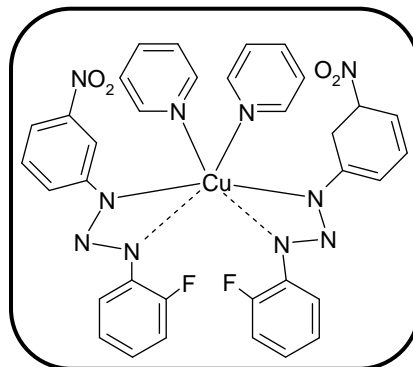
Ponto de Decomposição = 220°C. Rendimento experimental = 60%. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1261, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2$ = 1523, $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1488, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F})$ = 1305. UV-vis, principais absorções (λ nm): 351 ($\text{N}=\text{N}$, $n \rightarrow \pi^*$) e 224 ($-\text{N}-\text{N}=\text{N}$, $n \rightarrow \sigma^*$).

3.2.2.2. Síntese do complexo *cis*-{bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis(piridina)Cobre(II)}-Piridina (2)

A síntese de **(2)** ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (0,05g, 0,199mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um vermelho intenso. Uma solução de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,018 g, 0,0995 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de vermelho para castanho escuro, após 1 hora de reação observou-se a formação de um precipitado marrom escuro, que foi dissolvido em piridina (10 mL). Após vinte

dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais castanhos apropriados para análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.

Propriedades de (2):

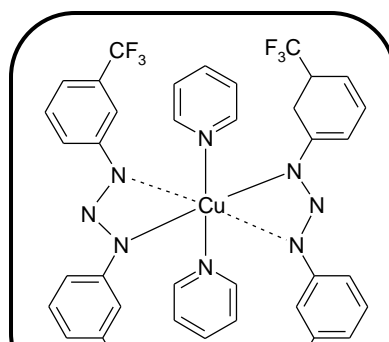


Ponto de Fusão = 118 °C. Rendimento experimental = 57%. Análise elementar (%) **C₃₄H₂₆N₁₀F₂O₄Cu**: C 55,20; N 18,94; H 3,51; Experimental: C 54,96; N 18,89; H 3,49. Infravermelho, principais absorções (cm⁻¹) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1278, ν_{as} (NO)₂ = 1523, ν (C=C) = 1525, ν (C_{ar}-F) = 1307. UV-vis, principais absorções (λ nm): 351 [$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)] e 232 [$n \rightarrow \sigma^*$ (-N=N=N)].

3.2.2.3. Síntese do complexo bis[1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazenido]bis(piridina)Cobre(II) (3)

A síntese de (3) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno (0,05, 0,150 mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para laranja. Uma solução de Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0,014 g, 0,075 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de laranja para castanho escuro, após algumas horas de reação observou-se a formação de um precipitado marrom escuro, que foi dissolvido em piridina(10 mL). Após treze dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais castanhos apropriados para análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.

Propriedades de (3):

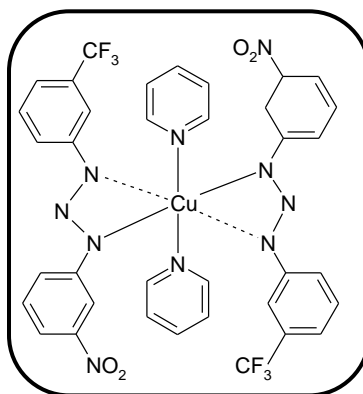


Ponto de Fusão = 215 °C. Rendimento experimental = 38%. Análise elementar (%) **C₃₈H₂₆N₈F₁₂Cu**: C 51,52; N 12,65; H 2,93; Experimental: C 51,34; N 12,23; H 2,86. Infravermelho, principais absorções (cm⁻¹) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1409, $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1573, $\nu(\text{C}-\text{F})$ = 1122, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F})$ = 1323. . UV-vis, principais absorções (λ nm): 342 [$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)] e 239 [$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)].

3.2.2.4. Síntese do complexo *trans*-{bis[1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazenido]bis(piridina) Cobre(II)} (4)

A síntese de (4) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (0,05g, 0,161 mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um vermelho intenso. Uma solução de Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0,014 g, 0,080 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de laranja para castanho escuro, após algumas horas de reação observou-se a formação de um precipitado marrom escuro, que foi dissolvido em piridina(10 mL). Após vinte dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais castanhos apropriados para análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.

Propriedades de (4):



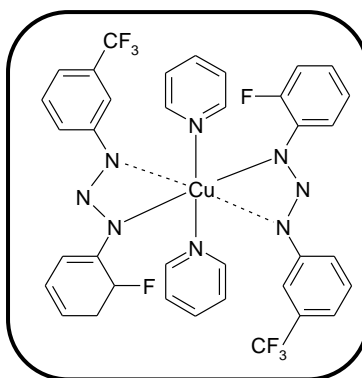
Ponto de Fusão = 137°C. Rendimento experimental = 63%. Análise elementar (%) **C₃₆H₂₆N₁₀F₆O₄Cu**: C 51,48; N 13,58; H 3,09; Experimental: C 51,34; N 13,45; H 3,01. Infravermelho, principais absorções (cm⁻¹) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1280, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2$ =

1525, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1606$, $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1120$. UV-vis, principais absorções (λ nm): 340 [$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)] e 230 [$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)].

3.2.2.5. Síntese do complexo *trans*-{bis[1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazenido]bis(piridina) Cobre(II)} (5)

A síntese de (5) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (0,05g, 0,176 mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um laranja. Uma solução de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,015 g, 0,088 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de laranja para castanho escuro, após 1 hora de reação observou-se a formação de um precipitado marrom escuro, que foi dissolvido em piridina (10 mL). Após dez dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais castanhos apropriados para análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.

Propriedades de (5):



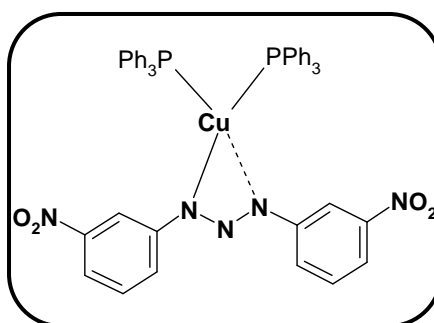
Ponto de Fusão = 153°C. Rendimento experimental = 46%. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}) = 1325$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1614$, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F}) = 1124$. UV-vis, principais absorções (λ nm): 351 [$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)] e 239 [$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)].

3.2.2.6. Síntese do complexo {[1,3-bis(3-nitrofenil)triazenido]bis(trifenilfosfina)-Cobre(I)}·THF (6)

A síntese de (6) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1,3-bis(3-nitrofenil)triazenido (0,05g, 0,179 mmol) em acetona (20 mL). Posteriormente

adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um vermelho bastante intenso. Uma solução de $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (0,15g, 0,179 mmol) em tetrahidrofurano (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de vermelho para laranja após três horas de reação observou-se a formação de um precipitado laranja-avermelhado, que foi dissolvido em uma mistura de tetrahidrofurano e acetonitrila 1:1. Após dez dias com a evaporação do solvente, observou-se a formação de cristais laranja-avermelhado apropriados para análise estrutural por difração de raios-X.

Propriedades de (6):



Ponto de Fusão = 161-163°C. Rendimento experimental = 74%. Análise elementar (%) $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{P}_2\text{O}_4\text{Cu}$: C 65,23; N 7,92; H 5,20; Experimental: C 64,98; N 7,73; H 5,13. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): $\nu_{\text{as}}(\text{NNN}) = 1271$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2 = 1521$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1608$. UV-vis, principais absorções (λ nm): 359 [$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)] e 235 [$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)].

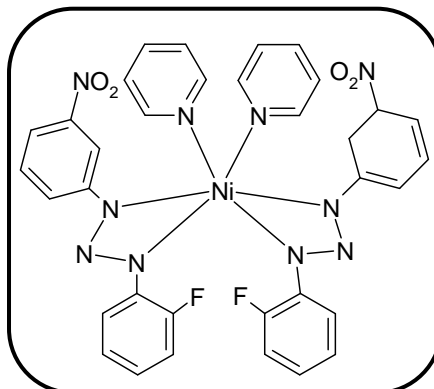
3.2.3. Síntese e propriedades dos complexos de níquel

3.2.3.1. Síntese do *cis*-bis[1(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]bis (piridina) Níquel(II) (7)

A síntese de (7) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (0,05g, 0,199 mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um vermelho bastante intenso. Uma solução de $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,047 g, 0,099 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de vermelho para castanho-avermelhado, com formação de precipitado. Adicionou-se

ainda piridina (10 mL), observando-se a dissolução do precipitado. Cristais vermelho-escuro aptos para a análise estrutural por difração de raios-X, foram obtidos após dez dias pela evaporação lenta do solvente.

Propriedades de (7):

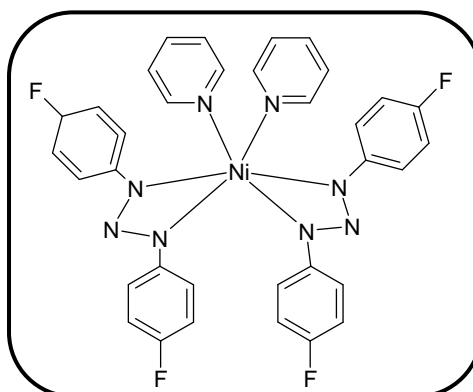


Ponto de Fusão = 236 °C. Rendimento experimental = 78%. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1265, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2$ = 1523, $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1521, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F})$ = 1311. UV-vis, principais absorções (λ nm): 230, 253, 282, 320, 366 (transições internas dos ligantes) e 420 [$d\pi\text{Ni}(\text{d}yz) \rightarrow \pi^*\text{triazenido}$].

3.2.3.2. Síntese do bis[1,3-bis(4-fluorofenil)triazenido]bis(piridina)Níquel(II) (8)

A síntese de (8) ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1,3-bis(4-fluorometilfenil)triazeno (0,05g, 0,223 mmol) em metanol (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução para um castanho claro. Uma solução de $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,026 g, 0,111 mmol) em metanol (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de castanho claro para castanho-avermelhado, com formação de precipitado. Adicionou-se ainda piridina (10 mL), observando-se a dissolução do precipitado. Cristais vermelho-escuro aptos para a análise estrutural por difração de raios-X em monocristais, foram obtidos após quinze dias pela evaporação lenta do solvente.

Propriedades de (8):



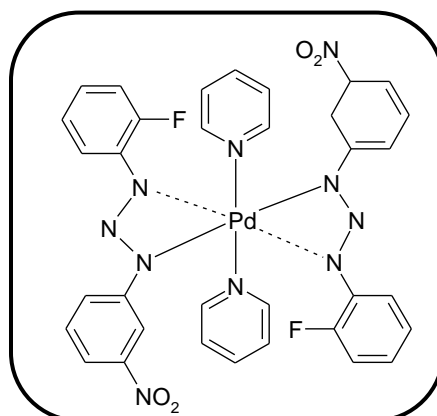
Ponto de Fusão = 238-240 °C. Rendimento experimental = 41%. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1271; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1600$, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F}) = 1303$. (**Anexo 1**); UV-vis, principais absorções (λ nm): 241, 257, 278, 293, 330, 360 (π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py) e 427 ($\text{dx}^2\text{-y}^2\text{Ni} \rightarrow \pi^*\text{py}$).

3.2.4. Síntese e propriedades do complexo de paládio

3.2.4.1 Síntese do complexo *trans*-bis[1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido] bis(piridina)paládio(II) (9)

A síntese de **(9)** ocorreu a partir da dissolução do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (0,0067g, 0,0269 mmol) em tetrahidrofurano (20 mL). Posteriormente adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de metóxido de potássio, constatando a alteração da cor da solução de vermelho para amarelo. Uma solução de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{Cl})_2]$ (0,15g, 0,0269 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada a solução do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para laranja. A esta solução adicionou-se gotas de piridina. Cristais laranja-avermelhado aptos para a análise estrutural por difração de raios-X em monocristais, foram obtidos após sete dias pela evaporação lenta do solvente.

Propriedades de **(9)**:



Ponto de Fusão = 213°C. Rendimento experimental = 20%. Infravermelho, principais absorções (cm^{-1}) (**Anexo A**): ν_{as} (NNN) = 1282, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2 = 1521$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1483$ e $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F}) = 1307$.

3.3. Dados obtidos pela difração de raios-X em monocristal

A técnica de difração de raios-X em monocristal permitiu a coleta dos dados e o refinamento das estruturas cristalinas para posterior análise da estrutura molecular dos pré-ligantes e dos complexos em estudo. A coleta de intensidades decorreu com a técnica de varredura θ e ω . A redução de dados e a correção de absorção envolveram os programas *SAINT*⁶⁵ e *SADABS*⁶⁸ respectivamente. As estruturas foram resolvidas *via* Métodos Diretos⁶⁹ e o refinamento dos dados incluiu fatores estruturais ao quadrado (F^2) e o método dos mínimos quadrados incluindo matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides.⁷⁰

Após a redução dos dados o grupo espacial foi determinado pelo programa *XPREP* (APEX II)⁶⁵. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados e refinamento das estruturas foram geradas com o programa *WinGX*⁷¹. As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*⁷².

As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidas geometricamente [$C(sp^2)$ -H = 0,93 Å], [$N(sp^2)$ - H = 0,86 Å] e [$N(sp^3)$ - H = 0,89 Å] e refinados na forma anexada aos respectivos átomos de carbono e nitrogênio, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{iso}(H)$ relacionados a $1.2U_{eq}Csp^2$, $1.2U_{eq}Nsp^2$ e $1.2U_{eq}Nsp^3$, respectivamente.

⁶⁸ SHELDRIK, G. M., *SADABS*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.

⁶⁹ BURLA, M. C. R.; CALIANDRO, M.; CAMALLI, B.; CARROZZINI, G. L.; CASCARANO, L.; DE CARO, C.; GIACOVAZZO, G.; POLIDORI, R.; SPAGNA, SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**: 381, **2005**.

⁷⁰ SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁷¹ FARRUGIA, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; *WinGX* – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Vers. 1.64.04.

⁷² BRANDENBURG, K. *DIAMOND*. **2004-2005**, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

3.3.1. Pré- ligantes (A), (B) e (D)

Cristais amarelos, vítreos, com *habitus* prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta dos solventes, dimetilsulfóxido para o pré-ligante (A), metanol e piridina para o pré-ligante (B) e piridina para o pré-ligante (D).

Os valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald para os pré-ligantes (A), (B) e (D), relacionados à região de varredura angular e refinados pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento dos pré-ligantes (A), (B) e (D) estão listados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos pré-ligantes (A), (B) e (D)

Parâmetros Cristalográficos	(A)	(B)	(D)
Fórmula Molecular	C ₁₄ H ₁₅ N ₄ FSO ₃	C ₁₃ H ₉ N ₄ F ₃ O ₂	C ₁₄ H ₉ N ₃ F ₆
Massa molecular (g)	338,36	310,24	333,24
Dimensões (mm)	0,03 X 0,10 X 0,32	0,06 X 0,09 X 0,38	0,19 X 0,25 X 0,62
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrômboico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1) (nº. 2)*	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (nº. 14)*	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (nº. 19)*
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 7,743(3) Å <i>b</i> = 10,453(1) Å <i>c</i> = 10,771(6) Å <i>α</i> = 88,002(1)° <i>β</i> = 68,985(2)° <i>γ</i> = 80,735(9)°	<i>a</i> = 14,264(8) Å <i>b</i> = 5,079(3) Å <i>c</i> = 19,333(2) Å <i>β</i> = 108,473(2)°	<i>a</i> = 4,792(6) Å <i>b</i> = 13,293(7) Å <i>c</i> = 21,701(3) Å
Volume	802,93(7) Å ³	1333,48(2) Å ³	1382,4 (3) Å ³
Z	2	4	4
Densidade (calculada)	1,400 mg/m ³	1,545 mg/m ³	1,601 mg/m ³
<i>F</i> (000)	352	632	672
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,232 mm ⁻¹	0,136 mm ⁻¹	0,155 mm ⁻¹
Região angular de varredura <i>θ</i>	2,03 a 25,50°	1,56 a 25,50°	1,80 a 24,98°
Região dos índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5
Continuação da Tabela 3.1	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-3 ≤ <i>k</i> ≤ 6	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Solução da Estrutura	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos

	(SIR-2004) SHELXL-97	(SIR-2004) SHELXL-97	(SIR-2004) SHELXL-97
Refinamento da Estrutura Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	12848	10603	12116
Reflexões independentes	2974 [$R_{(int)} = 0,0998$]	2477 [$R_{(int)} = 0,0356$]	2427 [$R_{(int)} = 0,0311$]
Reflexões observadas	1035	1435	1812
Dados / restrições / Parâmet. S, Índice de confiança incluindo F^2	2974 / 0 / 210 0,711	2477 / 0 / 204 1,153	2427 / 0 / 213 1,168
Final $R_{índices}$ [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0482$ $wR_2 = 0,0917$	$R_1 = 0,0846$ $wR_2 = 0,1232$	$R_1 = 0,0651$ $wR_2 = 0,1952$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,1074$ $wR_2 = 0,1710$	$R_1 = 0,1284$ $wR_2 = 0,2073$	$R_1 = 0,0867$ $wR_2 = 0,2159$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,155 e -0,195 e.Å ⁻³	0,806 e -0,362 e.Å ³	0,387 e -0,252 e.Å ³

**International Tables for Crystallography*, Volume A.⁷³

O total de 14458, 15132 e 15712 reflexões, envolveu a rejeição de 1610, 4529 e 3596, totalizando 12848, 10603 e 12116 reflexões respectivamente, que foram utilizadas pelo programa *XPREP*⁶⁵ para a determinação dos grupos espaciais destinados à solução das estruturas cristalinas e moleculares dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**, respectivamente.

Considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$, o número de átomos não-hidrogenóides levou à previsão de moléculas dos pré-ligantes com fórmulas moleculares empíricas mais próximas a $C_{14}N_4FSO_3$, $C_{13}N_4F_3O_2$ e $C_{14}H_9N_3F_6$, para **(A)**, **(B)** e **(D)** respectivamente. Após solução das estruturas com o programa *SIR-2004* e o refinamento completo das estruturas com o programa *SHELXL – 97*, as fórmulas moleculares resultantes foram $(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4F).(C_2H_6SO)$ para **(A)**, $(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)$ para **(B)** e $(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)$ para **(D)**.

O refinamento final das estruturas moleculares, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁶⁸, resultou nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os

⁷³ HAHN, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symetry, 2ªEd.; *The International Union of Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.

dados) e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu 1035, 1435 e 1812 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, com a equação de ponderação de **(A)** $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,0482P)^2+0,0000P]$, de **(B)** $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,2000P)^2+0,0000P]$ e de **(C)** $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,1382P)^2+0,0000P]$, onde $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$. A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.) observada para os três pré-ligantes foi 0,000.

Na **Tabela 3.2** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)** e na **Tabela 3.3** encontram-se os comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas destes pré-ligantes.

Tabela 3.2 Comprimentos e ângulos de ligação (Å, °) selecionados para as moléculas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**.

Pré-ligante (A)		Pré-ligante (B)		Pré-ligante (D)	
N(11)-N(12)	1,276(3)	N(11)-N(12)	1,266(4)	N(11)-N(12)	1,269(4)
N(12)-N(13)	1,341(3)	N(12)-N(13)	1,317(4)	N(12)-N(13)	1,328(4)
N(13)-H(13A)	0,8600	N(13)-H(13A)	0,86	N(13)-H13A	0,92
C(11)-N(11)	1,437(4)	C(11)-N(11)	1,422(5)	C(11)-N(11)	1,422(4)
C(21)-N(13)	1,385(3)	C(21)-N(13)	1,395(5)	C(21)-N(13)	1,409(4)
N(11)-N(12)-N(13)	111,3(3)	N(11)-N(12)-N(13)	113,9(3)	N(11)-N(12)-N(13)	113,7(2)
N(12)-N(13)-H(13A)	120,1	N(12)-N(13)-H(13A)	119,9	N(12)-N(13)-H13A	125,98
C(21)-N(13)-H(13A)	120,1	C(21)-N(13)-H(13A)	119,9	N(12)-N(11)-C(11)	112,4(2)
N(12)-N(11)-C(11)	111,8(3)	N(12)-N(11)-C(11)	112,2(3)	N(12)-N(13)-C(21)	120,2(3)
N(12)-N(13)-C(21)	119,9(3)	N(12)-N(13)-C(21)	120,5(3)		

Tabela 3.3: Comprimentos e ângulos de ligação (°) relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**.

	Doador - H...A	D - H	H...A	D...A	∠D - H...A
(A)	N(13) - H(13A)...O(1)'	0,86	1,99	2,829(4)	166
	C(1)' - H(1A)'...F	0,96	2,52	3,323(4)	142
	C(2)'' - H(2B)''...O(11)	0,96	2,53	3,272(5)	135
(B)	N(13) - H13A...O(2)'	0,78	2,32	3,029(4)	153
	C(22)'' - H22''...O(1)	0,93	2,71	3,378(4)	129
(D)	N(13) - H13A...N(11)'	0,94	2,31	3,231(4)	167

Código de Simetria : para (A) = ('): 1+x, y, z ; ("): -1+x, y, z e ('''): 1-x, 1-y, 1-z.
para (B) = ('): 1-x, -1-y, -z e ("): 1/2+x, -1/2-y, 1/2+z
para (C) = ('): -1/2+x, 1/2 -y, 1-z

3.3.2. Complexos de cobre (1), (2), (3), (4), (5) e (6)

Cristais castanho escuro dos complexos (1), (2), (3), (4), (5) e cristais laranja do complexo (6), vítreos, com *habitus* prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta dos solventes, THF / CH₃CN para o complexo (1), piridina para os complexos (2), (3), (4), (5) e THF para o complexo (6) respectivamente.

Os valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular e refinados pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e refinamento da estrutura cristalina e molecular dos complexos (1) a (6) estão listados nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos de Cobre 1 a 3.

Parâmetros Cristalográficos	(1)	(2)	(3)
Fórmula Molecular	C ₂₄ H ₂₂ N ₁₀ F ₂ O ₄ Cu	C ₃₉ H ₃₁ N ₁₁ F ₂ O ₄ Cu	C ₃₈ H ₂₆ N ₈ F ₁₂ Cu
Massa molecular (g)	616,06	819,29	886,21
Dimensões (mm)	0,07 X 0,08 X 0,30	0,13 X 0,16 X 0,31	0,03X 0,11X 0,45
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômbo	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c (nº. 15)*	Pccn(nº. 56)*	P2 ₁ /c(nº.14)*
Parâmetros de Cella Unitária	a = 14,449(3) Å b = 10,881 (2) Å c = 16,509 (3) Å β = 97,446 (10)°	a = 20,078(5) Å b = 11,614(3) Å c = 16,494 (3) Å	a = 8,969 (6) Å b = 10,032 (7) Å c = 21,004(2) Å β = 98,188(2)°
Volume	2573,55(9) Å ³	3846,19(2) Å ³	1870,9(2) Å ³
Z	4	4	2
Densidade (calculada)	1,590 mg/m ³	1,415 mg/m ³	1,573 mg/m ³
F(000)	1260	1684	894
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,917 mm ⁻¹	0,634 mm ⁻¹	0,685 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	2,84 a 24,99°	2,67 a 25,50°	1,96 a 25,50°
Região dos índices	-16 ≤ h ≤ 17 -12 ≤ k ≤ 12 -19 ≤ l ≤ 17	-24 ≤ h ≤ 24 -14 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24
Solução da Estrutura	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos

	(SIR-92) SHELXL-97	(SHELXS-86) SHELXL-97	(SHELXS-86) SHELXL-97
Refinamento da Estrutura	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Métodos de Refinamento			
Reflexões Coletadas	10769	29053	13665
Reflexões independentes	2272 [$R_{(int)} = 0,0350$]	3579 [$R_{(int)} = 0,0464$]	3286 [$R_{(int)} = 0,0350$]
Reflexões observadas	1850	2525	2587
Dados / restrições / Parâmet.	2272 / 0 / 187	3579 / 0 / 260	3286 / 0 / 269
S, Índice de confiança incluindo F^2	1,086	1,047	1,099
Final $R_{índices}$ [$ I > 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0,0401$ $wR_2 = 0,1077$	$R_1 = 0,0342$ $wR_2 = 0,0850$	$R_1 = 0,0564$ $wR_2 = 0,1651$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0524$ $wR_2 = 0,1150$	$R_1 = 0,0572$ $wR_2 = 0,0940$	$R_1 = 0,0721$ $wR_2 = 0,1799$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,267 e -0,392 e.Å ⁻³	0,222 e -0,264 e.Å ⁻³	0,904 e -0,332 e.Å ⁻³

*International Tables for Crystallography, Volume A.⁷³

Tabela 3.5: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos de Cobre 4 a 6.

Parâmetros Cristalográficos	(4)	(5)	(6)
Fórmula Molecular	C ₃₆ H ₂₆ N ₁₀ F ₆ O ₄ Cu	C ₃₆ H ₂₆ N ₈ F ₈ Cu	C ₅₂ H ₄₆ N ₅ P ₂ O ₅ Cu
Massa molecular (g)	840,20	786,19	946,42
Dimensões (mm)	0,07 X 0,08 X 0,24	0,04 X 0,07 X 0,30	0,14X 0,17 X 0,33
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	$P(-1)$ (nº. 2)*	$P(-1)$ (nº. 2)*	$P(-1)$ (nº. 2)*
Parâmetros de Cela Unitária	$a = 9,011(3)$ Å $b = 9,897(3)$ Å $c = 11,433(3)$ Å $\alpha = 66,808(2)^\circ$ $\beta = 81,461(2)^\circ$ $\gamma = 73,337(2)^\circ$	$a = 10,966(7)$ Å $b = 11,870(6)$ Å $c = 14,305(7)$ Å $\alpha = 92,56^\circ$ $\beta = 109,54^\circ$ $\gamma = 98,90^\circ$	$a = 11,5048(10)$ Å $b = 14,6206(2)$ Å $c = 15,7115(2)$ Å $\alpha = 75,020(10)^\circ$ $\beta = 82,185(10)^\circ$ $\gamma = 67,908(10)^\circ$
Volume	897,13(5) Å ³	1724,3(7) Å ³	2363,32(5) Å ³
Z	1	2	2
Densidade (calculada)	1,555 mg/m ³	1,514 mg/m ³	1,330 mg/m ³
$F(000)$	427	798	984
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _{α}	0,71073 Å / Mo-K _{α}	0,71073 Å / Mo-K _{α}
Coefficiente de absorção	0,696 mm ⁻¹	0,717 mm ⁻¹	0,583 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	2,86 a 25,00°	2,05 a 30,06°	2,38 a 29,99°
Região dos índices	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SHELXS-86)	Métodos Diretos (SIR-92)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos- quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2

Reflexões coletadas	15098	35456	34761
Reflexões independentes	3140 [R _(int) =0,0437]	10062 [R _(int) = 0,0489]	8286 [R _(int) = 0,0311]
Reflexões observadas	2713	3306	6536
Dados / restrições /Parâmet.	3140/ 0 / 241	10062 / 0 / 478	8286 / 0 / 587
S _i Índice de confiança incluindo a continuação da Tabela 3.5	1,483	0,935	1,081
Final R _{índices} [>2σ(I)]	R ₁ = 0,1065 wR ₂ = 0,2205	R ₁ = 0,0606 wR ₂ = 0,1706	R ₁ = 0,0367 wR ₂ = 0,1035
Índices finais de discordância (todas as refl.)	R ₁ = 0,1152 wR ₂ = 0,2300	R ₁ = 0,1675 wR ₂ = 0,2341	R ₁ = 0,0514 wR ₂ = 0,1179
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,768 e -0,403 e.Å ⁻³	0,684 e -0,509 e.Å ⁻³	0,288 e -0,255e.Å ⁻³

*International Tables for Crystallography, Volume A⁷³

O total de 14254, 38527 e 21154 reflexões para os complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** respectivamente, envolveu a rejeição de 3485, 9474 e 7489, totalizando 10769, 29053 e 13665 reflexões. E o total de 20526, 35470, 47770 reflexões para os complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente, envolveu a rejeição de 5428, 1480 e 13009 totalizando 15098, 35456 e 34761 reflexões, respectivamente para cada coleta. Estas reflexões resultantes foram utilizadas pelo programa *XPREP*⁶⁵ para a determinação dos grupos espaciais destinados à solução das estruturas cristalinas e moleculares destes complexos.

O número de átomos não-hidrogenóides, considerando-se um erro experimental de ±10%, levou à previsão de moléculas dos complexos com fórmulas moleculares empíricas mais próximas a C₂₄N₁₀F₂O₄Cu, C₃₉N₁₁F₂O₄Cu, C₃₈N₈F₁₂Cu, C₃₆N₁₀F₆O₄Cu, C₃₆N₈F₈Cu e C₅₂N₅P₂O₅Cu para **(1)** a **(6)** respectivamente. Após solução das estruturas com os programas *SIR-92* para os complexos **(1)** e **(6)**, *SHELXS-86* para os complexos **(2)**, **(3)** e **(5)**, *SIR-2004* para o complexo **(4)** e o refinamento completo das estruturas cristalinas e moleculares de todos os complexos, realizado com o programa *SHELXL-97*, as fórmulas moleculares resultantes foram [(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(NH₃)₂Cu] para **(1)**, [(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂Cu]·(C₅H₅N) para **(2)**, [(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄CF₃)₂(C₅H₅N)Cu] para **(3)**, [(O₂NC₆H₄NN-NC₆H₄CF₃)₂(C₅H₅N)Cu] para **(4)**, [(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)Cu] para **(5)** e [(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)(PC₁₈H₁₅)₂Cu]·(C₄H₈O) para **(6)**.

O refinamento final das estruturas moleculares, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-

hidrogenóides, e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁶⁸, resultou nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os dados) e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu 1850, 2525, 2587, 2713, 3306 e 8309 reflexões observadas, para **(1)** a **(6)** respectivamente, com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação de **(1)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,0613P)^2+1,6078P}]$, de **(2)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,0199P)^2+1,3037P}]$, de **(3)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,1116P)^2+1,0948P}]$, de **(4)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,2000P)^2+0,0000P}]$, de **(5)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,1099P)^2+0,0000P}]$ e de **(6)** $w=1/[\sqrt{s^2(Fo^2)+(0,0569P)^2+0,1220P}]$ onde $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$ para todas as equações. A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.) observada para os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(5)** e **(6)** foi 3,908; 0,757; 1,116; 1,060; 0,273, respectivamente, e 0,000 para o complexo **(4)**.

Nas **Tabelas 3.6** e **3.7**, encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos **(1)** a **(6)**. Na **Tabela 3.8** encontram-se os comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas destes complexos.

Tabela 3.6: Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos **(1)** a **(3)**. Desvio padrão entre parênteses.

Complexo (1)		Complexo (2)		Complexo (3)	
N(11)-Cu	2,047(2)	N(11)-Cu	2,002(2)	N(11)-Cu	1,974(3)
N(13) – Cu	2,364(2)	N(13) – Cu	2,537(2)	N(13) – Cu	2,561(3)
N(2)-Cu	2,024(3)	N(31)-Cu	2,030(3)	N(31)-Cu	2,146(3)
N(11)-N(12)	1,317(3)	N(11)-N(12)	1,317(2)	N(11)-N(12)	1,312(4)
N(12)-N(13)	1,292(3)	N(13)-N(12)	1,293(2)	N(13)-N(12)	1,291(4)
N(2)-Cu-N(11)	162,99(2)	N(11)-Cu-N(31)	89,33(7)	N(11)-Cu-N(31)	89,08(2)
N(12)-N(11)-Cu	103,88(2)	N(12)-N(11)-Cu	110,01(2)	N(31)'-Cu-N(31)	180,0(1)
N(11)-Cu-N(11)'	97,96(2)	N(11)''-Cu-N(11)	94,33(2)	N(12)-N(11)-Cu	111,2(2)
N(11)-N(12)-N(13)	109,2(2)	N(11)-N(12)-N(13)	110,12(2)	N(11)-Cu-N(11)'	180,00(1)
		N(11)''-Cu-N(31)	163,54(7)	N(11)-N(12)-N(13)	110,6(3)
		N(31)-Cu-N(31)'	91,68(10)	N(11)-Cu-N(31)'	90,92(2)

Código de simetria: para **(1)**: (')= 1-x,y,1,5-z; para **(2)**: (')=-x+1/2,-y+1/2,z; para **(3)**: (')=-x+2,-y,-z+2.

Tabela 3.7: Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (4) a (6). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo (4)		Complexo (5)		Complexo (6)	
N(11)-Cu	1,996(5)	Cu-N(21)	1,977(5)	Cu-N(11)	2,0368(15)
N(13)-Cu	2,613(7)	Cu-N(11)	1,979(5)	Cu-P(1)	2,2430(5)
N(31)-Cu	2,060(5)	Cu-N(13)	2,703(5)	Cu-P(2)	2,2551(5)
N(12)-N(11)	1,302(7)	Cu-N(23)	2,704(5)	N(11)-N(12)	1,308(2)
N(13)-N(12)	1,300(7)	Cu-N(51)	2,058(5)	N(12)-N(13)	1,298(2)
		Cu-N(61)	2,057(5)		
		N(11)-N(12)	1,320(6)		
		N(13)-N(12)	1,286(6)		
		N(21)-N(22)	1,327(6)		
		N(23)-N(22)	1,287(6)		
N(11)-Cu-N(31)	88,6(2)	N(21)-Cu-N(13)	179,8(3)	N(11)-Cu-P(1)	118,82(5)
N(11)-Cu-N(13)	180,0(3)	N(11)-Cu-N(51)	89,4(2)	N(11)-Cu-P(2)	114,67(5)
N(12)-N(11)-Cu	112,3(4)	N(21)-Cu-N(61)	89,0(2)	P(1)-Cu-P(2)	125,45(2)
N(11)-N(12)-N(13)	111,4(5)	N(51)-Cu-N(61)	179,7(3)	N(13)-Cu-N(11)	57,57(6)
		N(21)-N(22)-N(23)	111,2(5)	P(1)-Cu-N(13)	115,83(4)
		N(11)-N(12)-N(13)	111,6(5)	P(2)-Cu-N(13)	100,78(4)
				N(11)-N(12)-N(13)	108,82(15)

Código de simetria: para (4): (')=-x+2,-y+1,-z+1;

Tabela 3.8: Comprimentos e ângulos de ligação relacionados às interações intra e intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexos (1) a (6).

	Doador - H...A	D - H	H...A	D...A	∠D - H...A
(1)	C12-H12...N13'	0,93	2,61	3,457(4)	151
	N2-H2...O1''	0,89	2,50	3,377(4)	167
	N2-H2...O2''	0,89	2,57	3,284(4)	137
(2)	C12-H12...N13'	0,93	2,52	3,404(3)	139
	C42-H42...O1''	0,93	2,838	3,559	135
(3)	C24-H24...C26'		2,814(4)	3,736(6)	171
(4)	C32-H32...N13	0,93	2,55	3,184(9)	126
	C36-H36...N13'	0,93	2,60	3,239(11)	126
	C25-H25...O1''	0,93	2,56	3,335(14)	142
(5)	C54-H54...C15'		2,841(5)	3,752(5)	166
	C64-H64...C35''		2,841(5)	3,752(5)	165
(6)	C14-H14...O2'	0,93	3,153(5)	2,53	142

Código de Simetria : para (1) = ('): -x,y, 1/2-z e ("): -1/2-x,-1/2+y, 1/2-z;
para (2) = ('): 1/2-x, 1/2-y,z e ("): 1/2-x,y, -1/2+z;
para (3) = ('): 2-x, 1/2-y, 2,5-z

para (4) = ('): 1-x,-y,2-z e (''): 2-x,1-y,2-z
 para (5) = ('): 1-x,-y,2-z e (''): 1-x,1-y,1-z.

3.3.3. Complexos de níquel (7) e (8)

Cristais castanho avermelhado escuro dos complexos (7) e (8), vítreos, com *habitus* prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta dos solventes metanol / piridina. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald para (7) e (8), relacionados à região de varredura angular de e ainda refinados pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento dos complexos (7) e (8) estão listados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos de Ni (7) e (8).

Parâmetros Cristalográficos	(7)	(8)
Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ F ₂ O ₄ Ni	C ₃₄ H ₂₆ N ₈ F ₂ Ni
Massa molecular (g)	735,34	681,34
Dimensões (mm)	0,20 X 0,38 X 0,38	0,08 X 0,08 X 0,19
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i> (nº. x)*	<i>P2₁/c</i> (nº. 14)*
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 8,663(2) Å <i>b</i> = 21,391(6) Å <i>c</i> = 18,598(5) Å <i>β</i> = 102,524(2)°	<i>a</i> = 10,558(3) Å <i>b</i> = 17,448(4) Å <i>c</i> = 17,615(4) Å <i>β</i> = 92,113 (2)°
Continuação da Tabela 3.11		
Volume	3364,30(2) Å ³	3242,71(2) Å ³
Z	4	4
Densidade (calculada)	1,452 mg/m ³	1,396 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1512	1400
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,643 mm ⁻¹	0,659 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular <i>θ</i>	3,07 a 25,50°	1,64 a 28,31°
Região dos índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	33009	28420

Reflexões independentes	6255 [R _(int) = 0,0502]	7959 [R _(int) = 0,0308]
Reflexões observadas	4601	5381
Dados / restrições / Parâmet.	6255 / 0 / 449	7959 / 0 / 425
Continuação da Tabela 3.9. S, índice de confiança incluindo F ²	1,076	1,034
Final R _{índices} [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0454 wR ₂ = 0,1140	R ₁ = 0,0386 wR ₂ = 0,1138
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R ₁ = 0,0699 wR ₂ = 0,1242	R ₁ = 0,0676 wR ₂ = 0,1465
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,824 e -0,748 e.Å ³	0,359 e -0,205 e.Å ³

* *International Tables for Crystallography*, Volume A.⁷³

O total de 41912 e 28966 reflexões para os complexos **(7)** e **(8)**, envolveu a rejeição de 8903 e 556, totalizando 33009 e 28420 reflexões respectivamente, que foram utilizadas pelo programa *XPREP*⁶⁵ para a determinação dos grupos espaciais destinados à solução das estruturas cristalinas e moleculares destes complexos.

O número de átomos não-hidrogenóides, considerando-se um erro experimental de ±10%, levou à previsão de moléculas dos complexos com fórmulas moleculares empíricas mais próximas a C₃₄N₁₀F₂O₄Ni e C₃₄N₈F₂Ni, para **(7)** e **(8)** respectivamente. Após solução das estruturas com o programa *SIR-2004* e o refinamento completo das estruturas cristalinas e moleculares de todos os complexos, realizado com o programa *SHELXL-97*, as fórmulas moleculares resultantes foram [(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂Ni] para **(7)** e [(FC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)Ni] para **(8)**.

O refinamento final das estruturas moleculares, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁶⁸, resultou nos índices de discordância não-ponderado R₁(dados observados), R₁(todos os dados) e ponderado wR₂. O refinamento final incluiu 4601 e 5381 reflexões observadas, para **(7)** e **(8)** respectivamente, com [I > 2(σ(I))], a equação de ponderação de **(7)** $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0440P)^2+1,7513P]$ e de **(8)** $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0626P)^2+0,4172P]$, onde $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ para as duas equações. A razão máxima “deslocamento/desvio padrão estimado” (maximal shift/e.s.d.) observada para os complexos **(7)** e **(8)** foi 0,010 e 0,164, respectivamente.

Na **Tabela 3.10** encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os complexos **(7)** e **(8)**. Na **Tabela 3.11** encontram-se os comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas destes complexos.

Tabela 3.10: Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos **(7)** e **(8)**.

Complexo (7)		Complexo (8)	
Ni-N(11)	2,102(2)	Ni-N(11)	2,078(2)
Ni-N(13)	2,141(2)	Ni-N(13)	2,111(2)
Ni-N(21)	2,077(2)	Ni-N(21)	2,088(2)
Ni-N(23)	2,134(2)	Ni-N(23)	2,125(2)
Ni-N(61)	2,079(2)	Ni-N(51)	2,092(2)
Ni-N(51)	2,099(2)	Ni-N(61)	2,094(2)
N(11)-N(12)	1,310(3)	N(11)-N(12)	1,306(2)
N(13)-N(12)	1,311(3)	N(13)-N(12)	1,309(3)
N(21)-N(22)	1,308 (3)	N(21)-N(22)	1,304(2)
N(22)-N(23)	1,309 (3)	N(22)-N(23)	1,315(2)
N(13)-Ni-N(11)	59,70(8)	N(13)-Ni-N(23)	159,12 (7)
N(21)-Ni-N(11)	88,32(9)	N(11)-Ni-N(13)	60,23(7)
N(23)-Ni-N(21)	59,73(8)	N(21)-Ni-N(23)	60,05(7)
N(23)-Ni-N(13)	153,87(9)	N(11)-Ni-N(21)	88,40(8)
N(21)-Ni-N(61)	163,57(9)	N(21)-Ni-N(13)	103,18 (7)
N(21)-Ni-N(51)	93,89(9)	N(11)-Ni-N(23)	104,41 (7)
N(61)-Ni-N(51)	95,56(10)	N(21)-Ni-N(61)	165,33(7)
N(61)-Ni-N(11)	84,85(9)	N(11)-Ni-N(61)	89,02(7)
N(51)-Ni-N(11)	169,41(9)	N(61)-Ni-N(13)	87,99(7)
N(11)-N(12)-N(13)	107,3(2)	N(11)-Ni-N(51)	164,50(7)
N(21)-N(22)-N(23)	106,5(2)	N(51)-Ni-N(61)	94,58(7)
		N(11)-N(12)-N(13)	106,99(18)
		N(21)-N(22)-N(23)	107,20(17)

Tabela 3.11: Comprimentos e ângulos de ligação relacionados às interações intra e intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas dos complexos **(7)** e **(8)**.

	Doador - H...A	D - H	H...A	D...A	∠D - H...A
(7)	C32– H32...N11	0,93	2,58	3,384(2)	144
	C33– H33...O1'	0,93	2,56	3,345(2)	142
	C65– H65...O2''	0,93	2,55	3,250(2)	132

(8)	C(62) --H(62) ..F(4)	0,93	2,50	3,220(4)	135
	C(65) --H(65) ..F(3)	0,93	2,45	3,283(5)	149

Código de Simetria : para (7) = ('): 2-x,-y,1-z e ("): -1/2+x, 1/2-y,- 1/2+z
para (8) = ('): 2-x,- 1/2+y, 1/2-z e ("): 1-x, 1/2+y, 1/2-z

3.3.4. Complexo de paládio (9)

Cristais amarelos do complexo (9), vítreos, com *habitus* prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta da mistura de solventes metanol / piridina. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald para (9) relacionados à região de varredura angular e refinados pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento deste complexo estão listados na **Tabela 3.12**.

Tabela 3.12: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo de Pd (II)(9).

Parâmetros Cristalográficos	(9)
Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ F ₂ O ₄ Pd
Massa molecular (g)	783,05
Dimensões (mm)	0,03X 0,05X 0,13
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c (nº. 14)*
Parâmetros de Cella Unitária	a = 9,2893(2) Å b = 13,3397(4) Å c = 14,2569(4) Å β = 107,8370(10)°
Volume	1681,74 (8) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,546 mg/m ³
F(000)	792
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,618 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular e	2,14 a 23,96°
Região dos índices	-9 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-92)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97

Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	16588
Reflexões independentes	2614 [$R_{(int)} = 0,0566$]
Reflexões observadas	1868
Dados / restrições / Parâmet.	2614 / 0 / 233
Continuação da Tabela 3.12 S, Índice de confiança incluindo F^2	1,168
Final $R_{índices} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0428$ $wR_2 = 0,1064$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0670$ $wR_2 = 0,1347$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,514 e -0,531 e.Å ³

* *International Tables for Crystallography*, Volume A.¹³

O total de 17043 reflexões para o complexo **(9)** envolveu a rejeição de 455, totalizando 16588 reflexões, que foram utilizadas pelo programa *XPREP*⁶⁵ para a determinação do grupo espacial $P2_1/c$ (nº. 14 - *International Tables for Crystallography*, Volume A) destinado à solução da estrutura cristalina e molecular.

O refinamento final da estrutura molecular, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁶⁸, resultou nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados) de 4,28%, R_1 (todos os dados) de 13,47% e ponderado wR_2 de 6,70%. O refinamento final incluiu 1868 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação de $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0782P)^2+0,1557P]$ onde $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ e ainda, a razão máxima “deslocamento/desvio padrão estimado” (maximal shift/e.s.d.) foi 0,0000.

Na **Tabela 3.13** encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para o complexo **(9)** e Na **Tabela 3.14** encontram-se os comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares existentes nas estruturas cristalinas deste complexo.

Tabela 3.13: Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (º) selecionados no complexo **(9)**.

Complexo (9)

N(11)-Pd	2,041(4)	N(12)-N(11)-Pd	122,9(3)
N(31)-Pd	2,032(4)	N(31)-Pd-N(11)	90,84(15)
Pd-N(31)'	2,032(4)	N(31)-Pd-N(31)'	180,0(2)
N(11)-N(12)	1,322(5)	N(31)-Pd-N(11)'	89,16(15)
N(13)-N(12)	1,297(5)	N(11)'-Pd-N(11)	180,00(1)
		N(11)-N(12)-N(13)	111,4(4)

Código de simetria ('): 1-x,-y+2,-z

Tabela 3.14: Comprimentos e ângulos relacionados às interações intermoleculares existentes na estrutura cristalina do complexo **(9)**.

	Doador - H...A	D - H	H...A	D...A	∠D - H...A
(9)	C32-H32...N13	0,93	2,61	3,338(7)	136
	C36-H36...N13'	0,93	2,59	3,308(7)	134
	C35 - H35...O2''	0,93	2,59	3,196(7)	123

Código de simetria ('): 1-x,1-y,1-z e (") 1+x, y, z

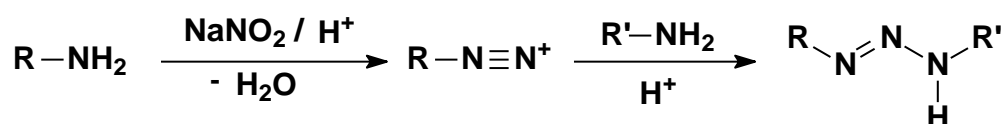
CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Método e mecanismo envolvido na síntese dos pré-ligantes trizenos

Para a obtenção dos pré-ligantes trizenos utilizou-se o método descrito por HARTMAN e *col.*⁹, onde ocorre a reação entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e à baixa temperatura.

O primeiro passo da rota sintética de compostos trizenos monocatenados é a diazotação, que consiste na transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. De um modo geral, a reação é conduzida à baixa temperatura (0° a -5°), principalmente para evitar que ocorra a hidrólise do sal de diazônio levando a formação de fenol e de nitrogênio molecular, evitando valores extremos de pH em função de que um meio fortemente ácido provoca total protonação da amina, impedindo a reação.

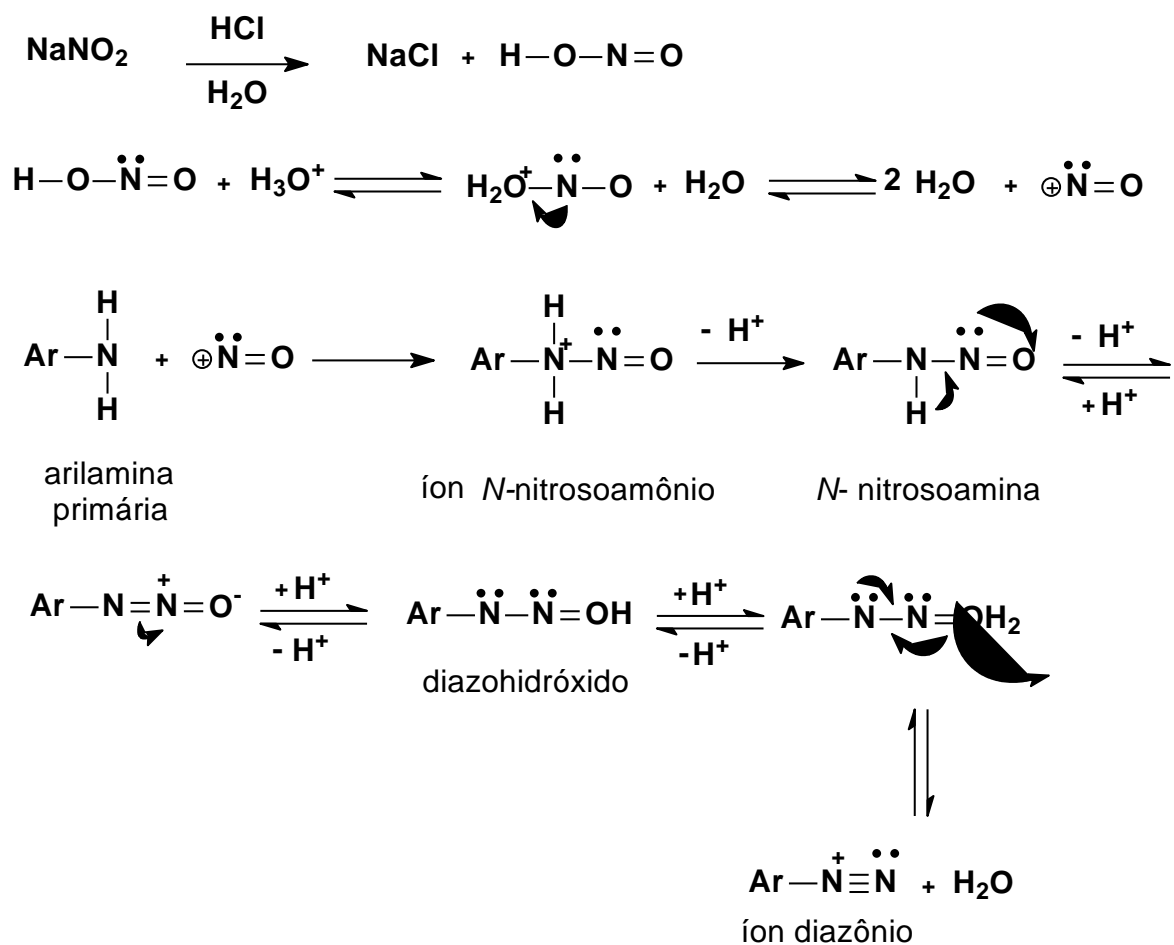
Após a diazotação realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, sendo que essa amina pode ser igual ou diferente da primeira, gerando dessa forma compostos simétricos ou assimétricos, respectivamente. O reagente utilizado para preparar o sal de diazônio, na síntese dos trizenos monocatenados pode ser o nitrito de sódio⁷⁴ ou o nitrito isoamílico¹⁰ (**Figura 4.1**)



Esquema 4.1: Representação esquemática da reação de síntese dos pré-ligantes trizenos monocatenados com nitrito de sódio, sendo R = R' – Triazeno Simétrico e R ≠ R' – Triazeno Assimétrico.

Na presença de ácido forte, o ácido nitroso se dissocia produzindo íons NO⁺. Estes íons então reagem com o nitrogênio da amina para formar íons N-nitrosoamônio, intermediários instáveis. Este intermediário perde um próton e forma uma N-nitrosamina que acaba tautomerizando-se em um diazohidróxido numa reação semelhante a da tautomerização ceto-enólica. Na presença de ácido, o diazohidróxido perde água para formar o sal de diazônio. (**Esquema 4.2**)

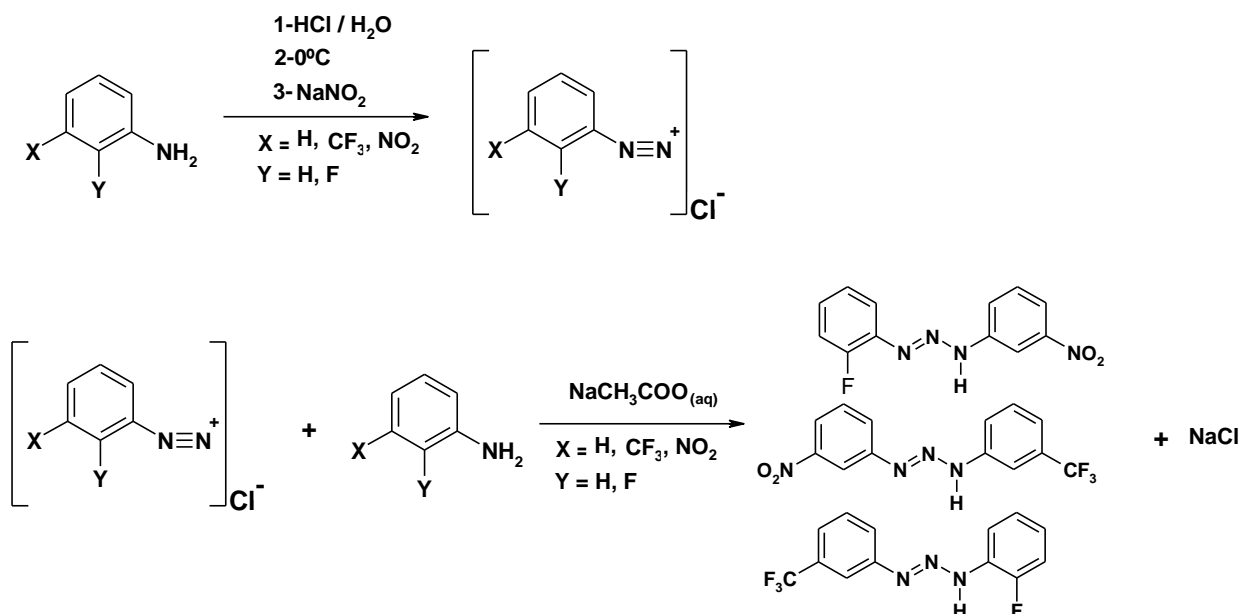
⁷⁴ CORBET, M.; HOSKINS, B.F.; MCLEOD, N.J.; O'DAY, B.P.; Aust. J. Chem.; 28, 2377, 1975.



Esquema 4.2: Representação esquemática do mecanismo genérico para reações de formação de sais de diazônio.

4.1.1. Reação dos pré-ligantes assimétricos (A), (B) e (C)

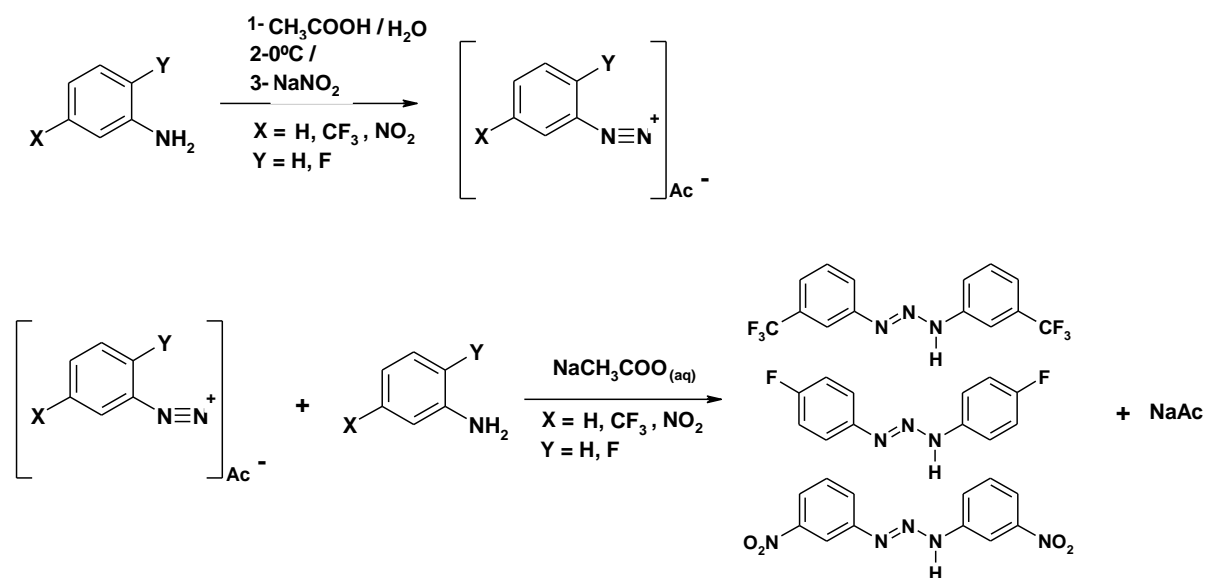
As sínteses ocorrem a partir da diazotação da 2-fluoroanilina para **(A)**, 3-nitroanilina para **(B)**, 3-trifluorometilanilina para **(C)**, com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, com relação estequiométrica 1:1 e posterior reação de acoplamento com a 3-nitroanilina, 3-trifluorometilanilina e 2-fluoroanilina respectivamente, conforme **Esquema 4.3**.



Esquema 4.3: Reação de obtenção dos pré-ligantes assimétricos.

4.1.2. Reação dos pré-ligantes simétricos (D), (E) e (F)

As sínteses ocorrem a partir da diazotação da 3-trifluorometilanilina para **(D)**, 4-fluoroanilina para **(E)**, 3-nitroanilina para **(F)**, com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, com relação estequiométrica 2:1 e posterior reação de autoacoplamento com amina em excesso, conforme **Esquema 4.4**.

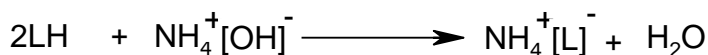


Esquema 4.4: Reação de obtenção dos pré-ligantes simétricos.

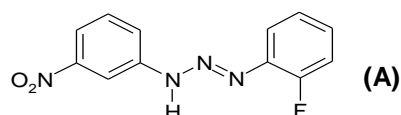
4.2. Síntese dos triazenidos complexos de cobre (1), (2), (3), (4), (5) e (6)

4.2.1. Reação do complexo (1)

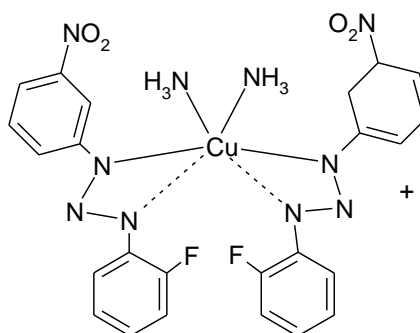
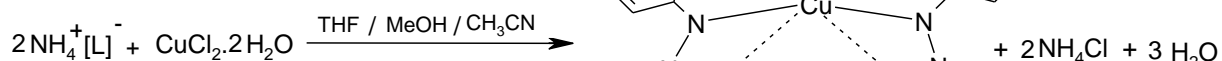
1ª Etapa:



Onde LH =

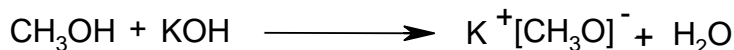


2ª Etapa:

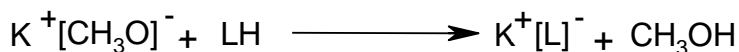


4.2.2. Reação dos complexos (2), (3), (4) e (5)

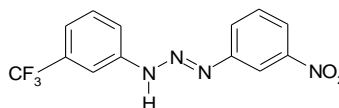
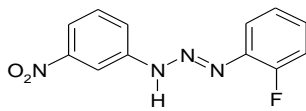
1ª Etapa:



2ª Etapa:

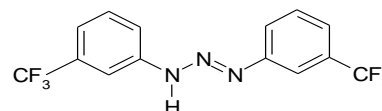
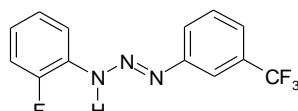


Onde LH =

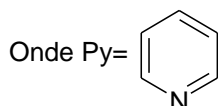
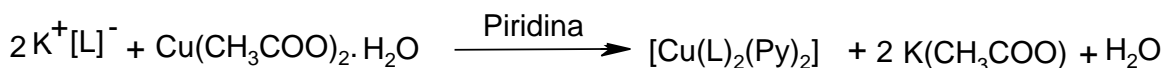


(A)

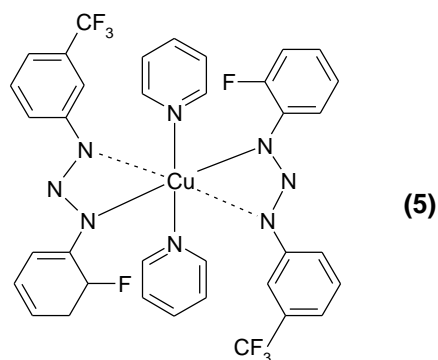
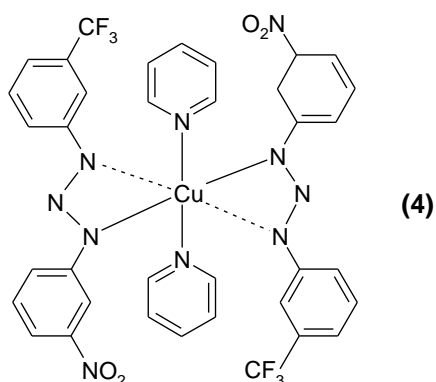
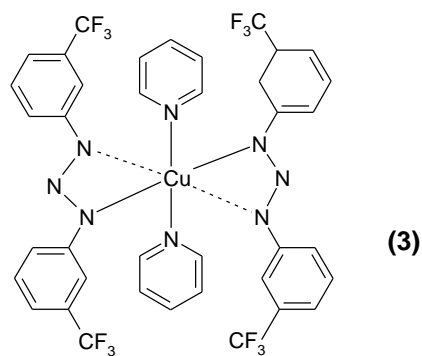
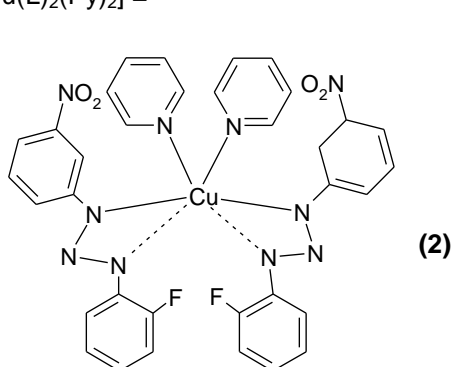
(B)



3ª Etapa:

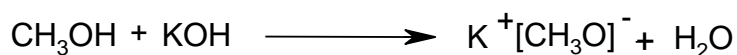


E [Cu(L)₂(Py)₂] =

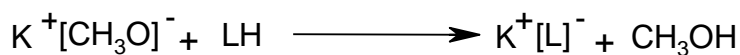


4.2.3. Reação do complexo (6)

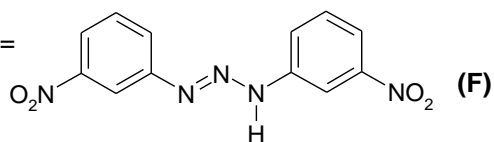
1ª Etapa:



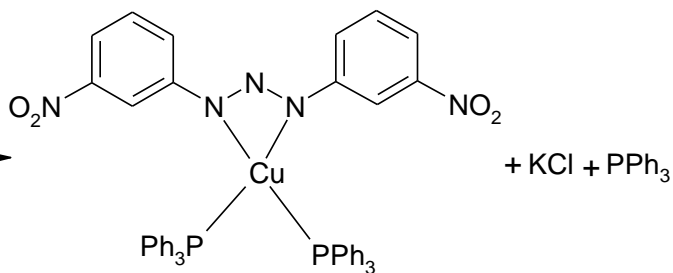
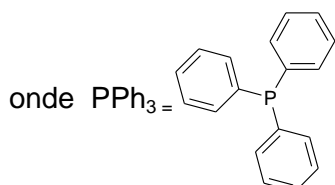
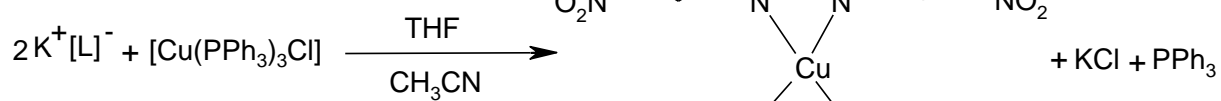
2ª Etapa:



Onde LH =



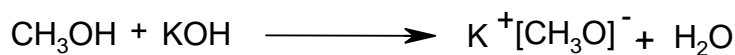
3ª Etapa:



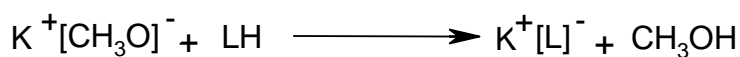
4.3. Síntese dos triazenidos complexos de níquel (7) e (8)

4.3.1. Reação dos triazenidos complexos de níquel (7) e (8)

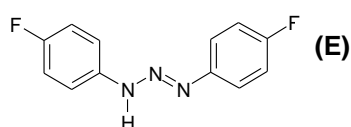
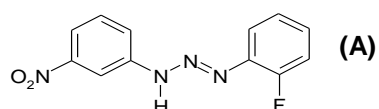
1ª Etapa:



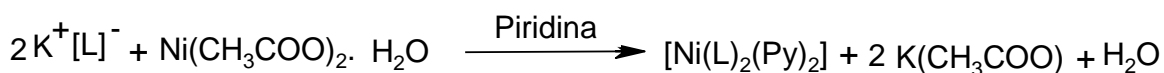
2ª Etapa:



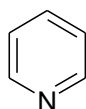
Onde LH =



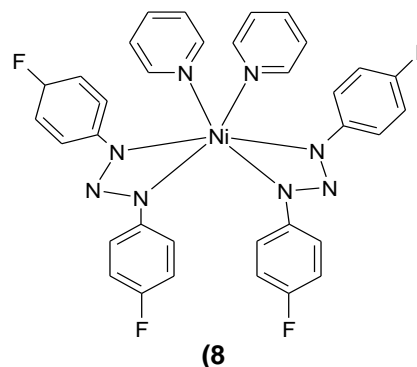
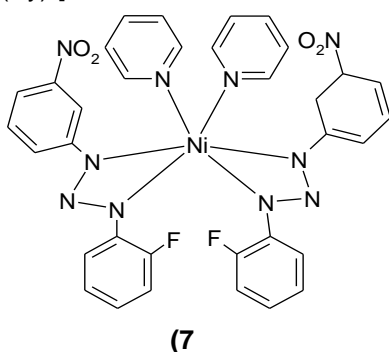
3ª Etapa:



Onde Py =

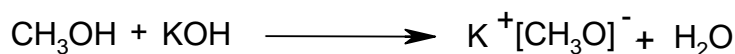


Onde $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{Py})_2]$ =

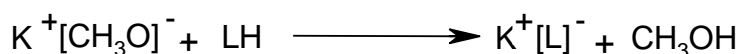


4.4. Síntese do triazenido complexo de paládio (9)

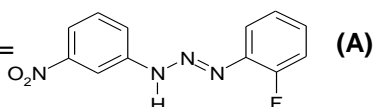
1ª Etapa:

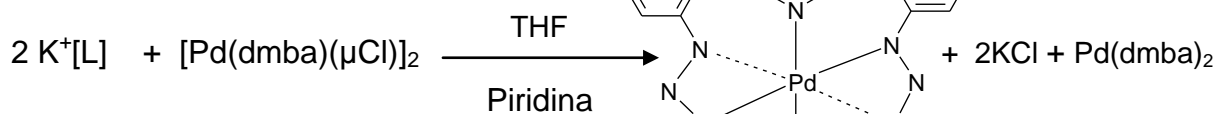


2ª Etapa:



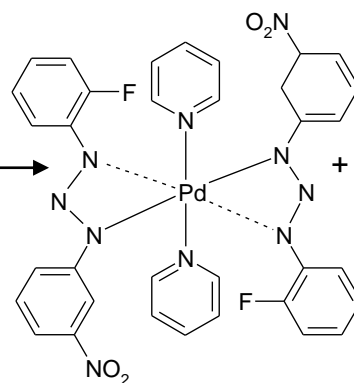
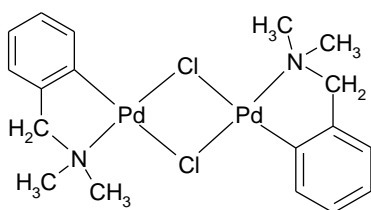
Onde LH =



3ª Etapa:

Onde Dmba = N,N-dimetilbenzilamina

E $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{Cl})_2] =$

**4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões visível e microondas. A região de maior interesse para o estudo de compostos triazenos está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} .

As análises por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos oferecem importantes informações relacionadas às bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada e para os substituintes existentes nos anéis fenílicos terminais, permitindo a caracterização destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes. Dessa forma, as principais frequências de absorção responsáveis pelas bandas que os compostos pré-ligantes 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno **(A)**, 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno **(B)**, 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno **(C)**, 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno **(D)**, 1,3-bis(4-fluorofenil)triazeno **(E)** e 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno **(F)** apresentam são consequência de estiramentos simétricos e antissimétricos, além de deformações apresentadas pelos grupos N=N, N-N, N-H, NO_2 , C=C, C-F e $\text{C}_{\text{ar}}\text{-F}$. Os espectros **(ANEXO A)** apresentam bandas de absorção que são consideradas

características dos grupos funcionais que determinam esta espécie química e estão condizentes com os dados da literatura.^{75,76,77}

Na **Tabela 4.1** são apresentadas as principais bandas que caracterizam os pré-ligantes triazenos **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)** e **(F)** na região espectral de infravermelho.

Tabela 4.1: Frequências mais significativas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os pré-ligantes **(A)** a **(F)**.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
ν (N=N)	1417	1415	1469	1415	1400	1415
ν (N-N)	1190	1172	1168	1236	1155	1172
ν (N-H)	3302	3288	3243	3199	3186	3288
δ (N-H)	1467	1463	1516	1467	1519	1463
ν_{as} NO ₂	1523	1525	—	—	—	1517
ν_{s} NO ₂	1353	1332	—	—	—	1332
ν (C=C)	1597	1600	1579	1602	1597	1600
ν (C-F)	—	1120	1122	1124	—	—
ν (C_{ar}-F)	1294	—	1332	—	1298	—

As bandas normalmente utilizadas na caracterização dos pré-ligantes triazenos pela espectroscopia de infravermelho são as que correspondem aos estiramentos (N=N) e (N-N) da cadeia nitrogenada, observando que a dupla ligação absorve a uma frequência ligeiramente maior por possuir uma maior ordem de ligação. Cabe lembrar que pela medida da frequência vibracional de uma molécula, que envolve a frequência (ou número de onda) na qual ela absorve radiação infravermelha, pode-se medir a força de suas ligações. A frequência de vibração entre dois átomos é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

onde k é a constante de força e μ a massa reduzida do grupo.

⁷⁵ SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Ident. Espect. de Comp. Organ.*; 5ªEd.; Edt LTC, São Paulo-SP; **1991**.

⁷⁶ NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Coord. Comp*; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1986**.

⁷⁷ COLTHUP, N.B.; DALY, L.H; WIBERLEY, S.E.; *Introd. to Infrared and spectros*; 3th Edition, Academic Press, Inv. USA, **1990**.

Os estiramentos de ligação ν_{NH} e deformações angulares δ_{NH_2} também são fundamentais na caracterização dos pré-ligantes triazenos, pois através destes é possível certificar-se se houve ou não a desprotonação do ligante na coordenação ao centro metálico.

É importante destacar que os substituintes $-\text{NO}_2$, $-\text{F}$ e $-\text{CF}_3$ exercem efeitos indutivos (-I) e mesoméricos (-M) sobre os anéis fenílicos terminais, removendo parcialmente a densidade eletrônica da cadeia diazoamínica, aumentando assim a acidez do hidrogênio imídico. Desta forma, os estiramentos $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu(\text{N}-\text{N})$ acabam sendo deslocados para uma região de menor frequência no espectro de absorção.

Especial atenção deve ainda ser dada para a banda referente ao $\nu(\text{N}-\text{H})$ no espectro de infravermelho dos pré-ligantes. Esta banda desaparece quando estes se coordenam a íons metálicos. A desprotonação dos triazenos gera um íon com carga formal -1, onde a densidade eletrônica encontra-se deslocalizada ao longo da cadeia nitrogenada, e em função disto os espectros dos complexos não apresentam as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{N}-\text{H})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu(\text{N}-\text{N})$ e sim a banda $\nu(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ com intensidade bastante forte e de frequência intermediária aos estiramentos $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu(\text{N}-\text{N})$, indicando a formação dos complexos. Os espectros de infravermelho obtidos para os complexos encontram-se no **Anexo A**. Na **Tabela 4.2** estão representadas as principais bandas que caracterizam os complexos **(1)** a **(9)**, na região espectral de infravermelho.

Tabela 4.2: Frequências mais significativas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os complexos **(1)** a **(9)**.

	$\nu(\text{N}-\text{N}-\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO})_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{F})$	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{F})$
(1)	1261	1523	1353	1488	—	1305
(2)	1278	1523	1353	1525	—	1307
(3)	1409	—	—	1573	1122	1332
(4)	1280	1525	1323	1606	1120	—
(5)	1325	—	—	1614	1124	—
(6)	1271	1521	1332	1608	—	—
(7)	1265	1523	1353	1521	—	1311
(8)	1271	—	—	1600	—	1303
(9)	1307	1521	1348	1483	—	1307

4.6. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

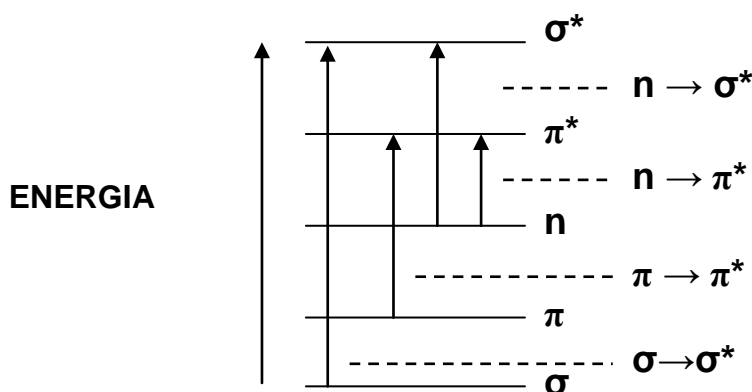
A espectroscopia eletrônica no UV/Vis é uma técnica bastante interessante para a caracterização de triazenos livres que apresentam diferentes grupos químicos absorvendo com comprimentos de onda (λ) na região entre 190 a 780 nm. O grupo diazoamínico, $-N=N-N(H)-$, tem em relação ao grupo azo ($-N=N-$), formador da cadeia, o seu cromóforo mais forte, com absorção máxima entre 330 - 400 nm. A absorção de radiação se deve ao fato das moléculas terem elétrons que podem vir a ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia. Cada transição eletrônica que ocorre, promove uma absorção específica e característica, assim, uma dada substância pode ter sua absorção afetada, em grande parte, pela presença de um cromóforo que tem um espectro de absorção característico na região do visível e ultravioleta.

Grupamentos com ligações duplas entre carbonos, sistemas conjugados, grupos nitro, azo, entre outros, incrementam as absorções de moléculas compostas por estes cromóforos. Se os cromóforos forem conjugados com outros idênticos, ou de espécie diferente, a absorção será realçada, podendo surgir outra banda de absorção em comprimento de onda maior, estas bandas acabam sobrepondo-se, causando então uma linha de absorção relativamente larga.

Os compostos triazenos são moléculas que promovem facilmente a deslocalização eletrônica por toda estrutura, sendo formados por cromóforos fortes que provocam bandas de absorção bem intensas e características, isto os torna pré-ligantes de interesse não só na química inorgânica, mas também na química analítica. Vários relatos na literatura envolvem estudos que tentam elucidar a estrutura destes compostos em solução. No ano de 2005 Masoud, M.S.⁷⁸ relata o efeito dos substituintes e dos solventes em derivados do 1-3-diariltriazenos, através da espectroscopia eletrônica no UV/Vis, observando mudanças na região onde os cromóforos absorvem quando ocorre a troca do solvente e a mudança do ligante. Uma variação nas interações triazeno/solvente pode então modificar a região de absorção dos cromóforos.

⁷⁸ MASOUD, M.S.; ALI, A.E.; SHAKER, M.A.; GHANI, M.A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 3102, 2005.

A discussão envolvendo os espectros eletrônicos no UV/Vis passa pelo entendimento da Teoria da Ligação pela Valência (TLV) e pela Teoria dos Orbitais Moleculares, onde para cada ligação prevista pela TLV será proposta a formação de um orbital molecular ligante preenchido com elétrons. Um orbital molecular antiligante não preenchido por elétrons, menos estável, de maior energia (σ e π) também será formado. Em função das restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas somente quatro transições são observadas e permitidas. Serão elas, as dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) e a de elétrons não ligados (orbitais atômicos) para orbitais antiligantes ($n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$)⁷⁹. O **Esquema 4.5** apresenta de forma resumida estas informações.



Esquema 4.5: Representação das transições eletrônicas permitidas para as moléculas ligantes⁷⁹.

Os compostos trizenos apresentam absorções típicas relativas às transições $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas ao grupo azoamínico ($N=N$), transições $n \rightarrow \sigma^*$ atribuídas à cadeia diazoamínica $-N-N=N(H)-$ além de transições características aos anéis aromáticos do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Trizenos em solução de solventes polares como metanol, etanol e tetrahidrofurano, formam soluções fortemente coloridas. Nos espectros dos pré-ligantes **(B)**, **(C)**, **(D)** e **(E)** ainda foram identificadas transições $\pi \rightarrow \sigma^*$. Os espectros de UV/Vis dos trizenos neste trabalho mostram absorções características dos seus grupos cromóforos e estão de acordo com a literatura⁸¹.

⁷⁹ FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*; Editora Átomo, Campinas, SP, 2005.

Os experimentos envolvendo os pré-ligantes trizenos deste trabalho utilizaram como solvente o metanol, em cubeta de quartzo de 1cm³. A **Tabela 4.3** e as **Figuras 4.1** e **4.2** mostram os dados referentes às absorções eletrônicas, assim como as atribuições em relação aos grupamentos.

Tabela 4.3: Transições eletrônicas e comprimentos de onda (λ) dos pré-ligantes trizenos.

	λ (nm) (1)	λ (nm) (2)	λ (nm) (3)	λ (nm) (4)
(A)	345	232		
(B)	345	232		297
(C)	352	234	204	297
(D)	352	236	204	295
(E)	352	227	203	284
(F)	328	227		
Atribuição Grupo	$n \rightarrow \pi^*$ N=N	$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)_{ar}	$\pi \rightarrow \sigma^*$ C_{ar}-F

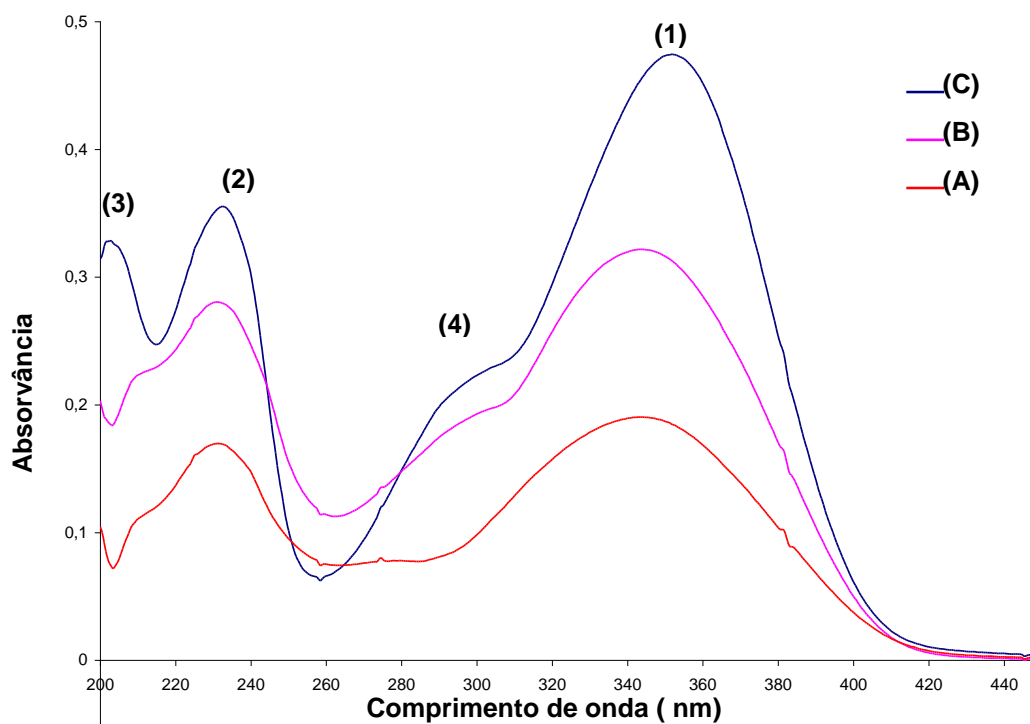


Figura 4.1: Espectros na região do ultravioleta e visível para os pré-ligantes assimétricos 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno **(A)**, 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno **(B)** e 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno **(C)**.

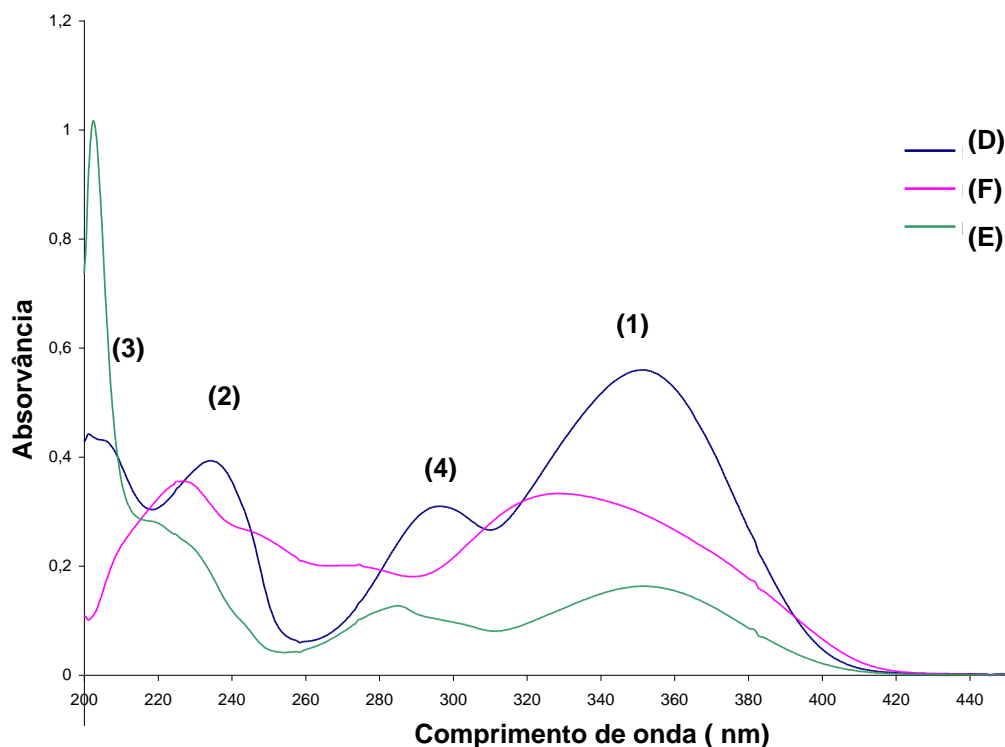


Figura 4.2: Espectros na região do ultravioleta e visível para os pré-ligantes simétricos 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno **(D)**, 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno **(E)** e 1,3- bis(3-nitrofenil)triazeno **(F)**.

O espectro absorção para o cobre(II) apresenta transições *d-d* proibidas por *Laporte* com coeficientes de absorvidade molar (ϵ) pequenos. Pode, ainda, apresentar na região de maior energia (<400 nm) transições de transferência de carga do tipo TCLM ou TCML, que são permitidas por *Laporte*, com um elevado coeficiente de absorção molar. Nos espectros de absorção dos complexos de cobre(II) descritos neste trabalho, embora tenham sido obtidos a partir de amostras extremamente concentradas e ainda tenha sido realizada a deconvolução dos espectros, não se observou a banda referente as transições *d-d*. As bandas identificadas são referentes a transições internas do ligante triazenido e as atribuições encontram-se reunidas na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4: Transições eletrônicas e comprimentos de onda (λ) dos complexos **(1)** a **(6)**.

Complexo	$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)	$n \rightarrow \sigma^*$ (-N-N=N)
	λ (nm)(A)	λ (nm) (B)
(1)	351	224
(2)	351	232
(3)	342	239
(4)	340	230
(5)	351	239
(6)	359	235

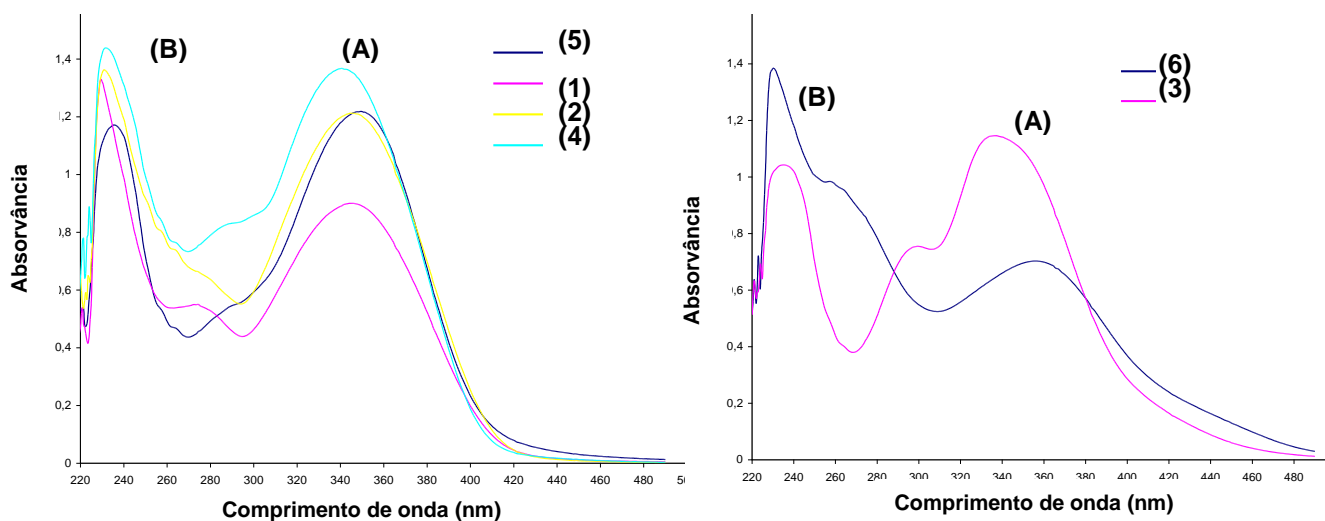


Figura 4.3: Espectros na região do ultravioleta e visível para os complexos triazenidos de cobre(II) (1) a (6).

4.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A técnica de EPR é uma importante ferramenta que descreve a estrutura eletrônica dos átomos. O espectro de EPR de cobre(II) fornece informações valiosas a respeito da estrutura eletrônica de espécies paramagnéticas, do estado de oxidação, tipo de ligante e simetria do composto em estudo. Para o cobre (^{63}Cu ou ^{65}Cu) tem spin nuclear $I = 3/2$, o qual dá origem ao desdobramento denominado hiperfino, entre o spin do elétron desemparelhado e o próprio núcleo. Assim, um espectro de EPR de complexos de Cu(II) consiste de quatro linhas largas. Mas para muitos compostos, os elétrons d estão deslocalizados, em uma considerável extensão, por sobre os ligantes e, assim, se os átomos dos ligantes tiverem, eles mesmos, um spin nuclear, então se pode esperar por padrões de desdobramento superhiperfino sobrepostos a estas linhas.

Os experimentos de EPR para o complexo *cis*- $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ (1) foram realizados na solução congelada (77K) do complexo em tetrahidrofurano (conforme indicação). Os valores das componentes do tensor- g , obtidos através da simulação do espectro de EPR do referido complexo (Figura 4.4), apontam para uma simetria axial distorcida para o

sítio de ligação do Cu(II), em acordo com a estrutura obtida por difração de raios-X, que será discutida posteriormente. Além disso, as componentes do tensor hiperfino também demonstram tal distorção, que é resultado da presença dos dois ligantes bidentados em posições *cis*.

O valor de A_z em função de g_z (**Tabela 4.5**) aponta para a coordenação de quatro núcleos de ^{14}N no plano equatorial da molécula, segundo os diagramas de Peisach e Blumberg⁸⁰, e a simulação da presença desses núcleos reproduz muito satisfatoriamente os desdobramentos hiperfinos observados no espectro experimental (**Figura 4.4**).

Os resultados obtidos da simulação do espectro de EPR mostram, através das distorções observadas no sítio do Cu(II) e da relação A_z/g_z , que a estrutura molecular do composto é mantida na solução de tetrahidrofurano.

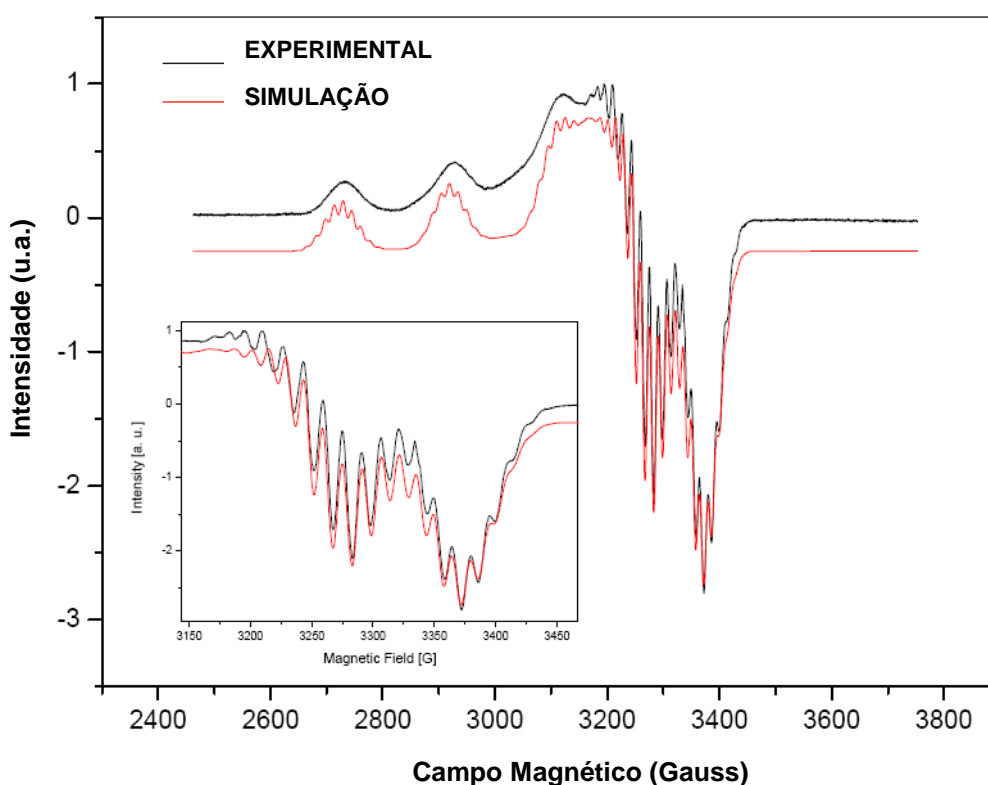


Figura 4.4: Espectro de EPR obtido da solução congelada do complexo *cis*-[Cu(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(NH₃)₂] em temperatura de 77K (—) e simulação (—). A inserção mostra a presença da interação hiperfina entre o spin eletrônico e os quatro núcleos de ^{14}N no plano equatorial.

⁸⁰ PEISACH, J. AND W.E. BLUMBERG,. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 165(2); 691; **1974**.

Tabela 4.5: Parâmetros da simulação do espectro da solução congelada do complexo *cis*[Cu(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(NH₃)₂] em 77K.

	Tensor hiperfino [MHz]				Tensor giromagnético				Largura de linha [mT]
	A _x	A _y	A _z	A _{iso}	g _x	g _y	g _z	g _{av} [*]	
Cu(II)	1,094	60,73	590,0	217,3	2,0367	2,0700	2,2128	2,1065	1,25
4 x ¹⁴N	45,2	38,3	47,6	43,7					

* Média Aritmética

4.8. Modelagem molecular e cálculos semi-empíricos

A Modelagem Molecular (MM) compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; usadas para descrever estruturas moleculares, propriedades do estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outras. Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis de átomos isolados a biomacromoléculas. Além de fornecer dados estruturais, os cálculos teóricos são usados também com interesse químico e farmacológico, como para computar calores de formação de moléculas, distâncias interatômicas, energias eletrônicas de HOMO e LUMO, energias de ionização, densidades eletrônicas atômicas, cargas atômicas líquidas, ordens de ligação, momentos dipolo, entre outros⁸¹.

É importante destacar que os cálculos realizados são válidos para complexos diamagnéticos. As análises de ressonância magnética nuclear mostraram para os complexos [Ni(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂] (**7**) e [Ni(FC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)] (**8**) traços de paramagnetismo, devido a isso, estas análises serão repetidas para fins de confirmação.

Os espectros eletrônicos experimentais, nas regiões do ultravioleta e do visível para os complexos [Ni(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂] (**7**) e [Ni(FC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)] (**8**), foram obtidos em solução de diclorometano e tetrahidrofurano respectivamente.

⁸¹ CAVICHILOLO, L. J.; Dissertação de Mestrado, UFPR, 2008.

A modelagem molecular e os cálculos semi-empíricos foram realizados utilizando-se o programa *Hyperchem*[®] 7.5 da *Hypercube*[®]. De forma a investigar a geometria mais estável, estudos de mecânica molecular (MM+) foram realizados. A **Figura 4.5** mostra a geometria otimizada para os complexos **(8)** e **(7)**.

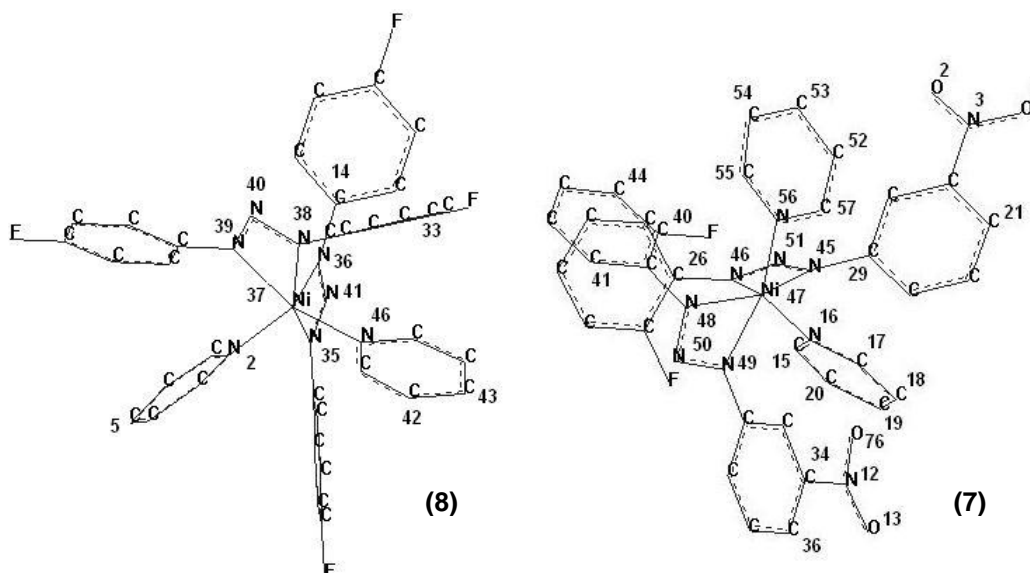


Figura 4.5: Geometria otimizada dos complexos **(7)** e **(8)**.

Os espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(7)** e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **(8)** apresentaram bandas em 230, 253, 282, 320, 366, 420 nm, indicadas respectivamente de 1 a 6 na **Figura 4.6 (7a)** e bandas em 241, 257, 278, 293, 330, 360, 427 nm, indicadas respectivamente de 1 a 7 na **Figura 4.6 (8a)** para o complexo **(8)**, bandas observadas após a realização da deconvolução dos espectros. As bandas de 1-6 para **(8)** e 1-5 para **(7)** foram atribuídas a transições internas dos ligantes $\pi \rightarrow \pi^*$. A banda 7 para o complexo **(8)** e 6 para o complexo **(7)** é uma transferência de carga do metal para o ligante.

Uma simulação do espectro de UV-VIS [**Figura 4.6. (7b) e (8b)**] baseada nos cálculos a partir do método ZINDO/S⁸², foi realizada para uma configuração com 260 e 240 elétrons ocupando 235 e 219 orbitais para os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(7)** e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **(8)** em um estado de spin-baixo para um centro de níquel (II) ($2S+1=1$). Um diagrama de orbital molecular quantitativo foi construído para os dois complexos como pode ser visto no **Esquema 4.6**.

⁸² RIDLEY, J.E.; ZERNER, M.C.; *Theor. Chim. Acta* 42, 223, 1976.

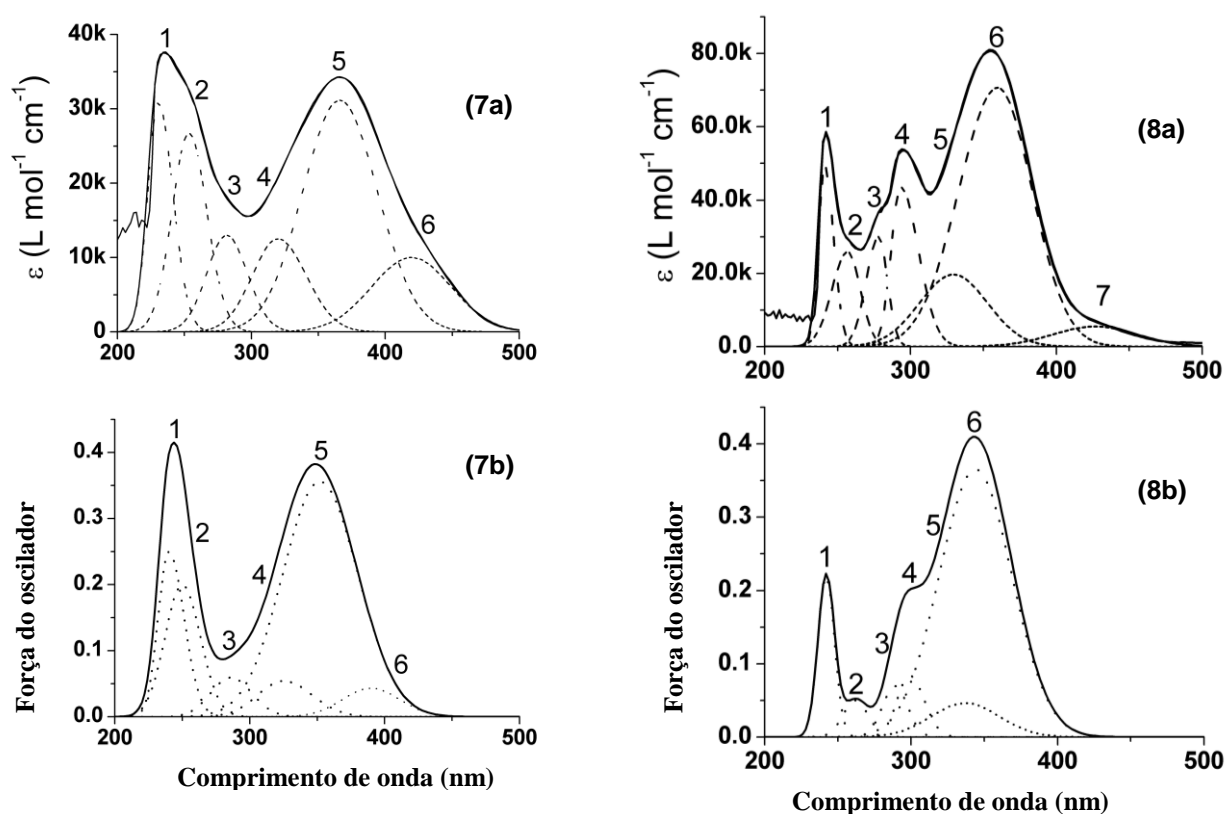
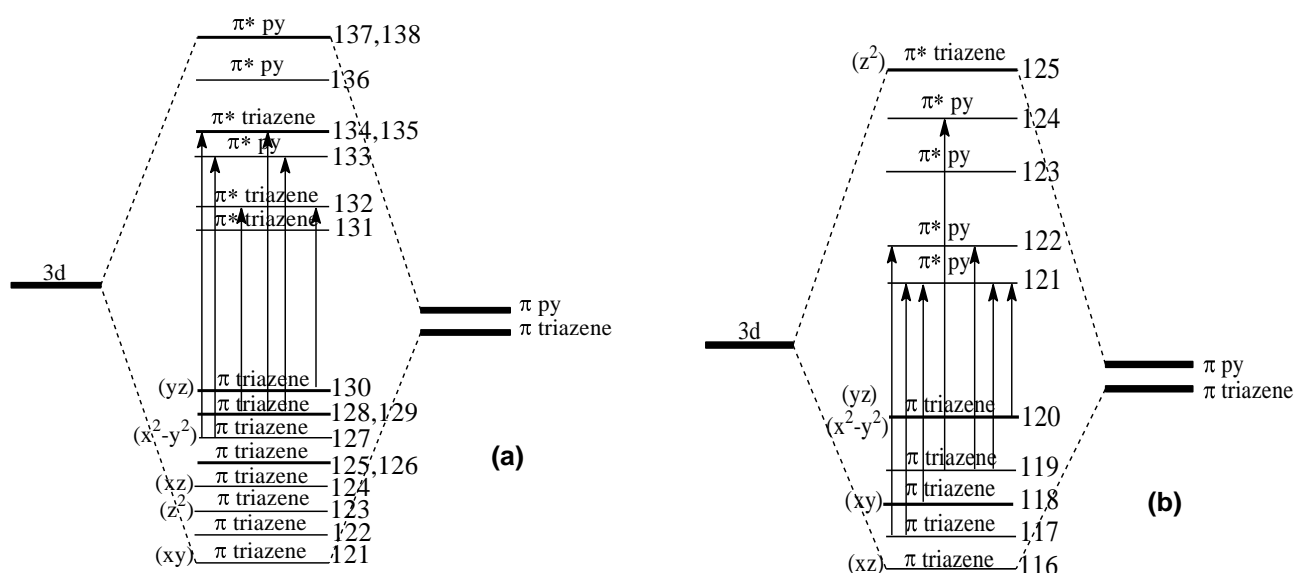


Figura 4.6: Espectros experimentais (a) e teóricos (b) obtidos para os complexos (7) e (8). A linha sólida apresenta a somatória das bandas, que, no espectro experimental foram deconvolvidas em bigaussianas.



Esquema 4.6: Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7) (a) e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (8) (b).

Para o complexo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**7**) a preferência pelas transições do metal ao triazenido ligante $[\text{TCML} - d\pi\text{Ni}(\text{d}yz) \rightarrow \pi^*\text{triazenido}]$ se deve ao efeito mesomérico do grupo $-\text{NO}_2$, co-planar ao anel aromático, que contribui para uma deslocalização eletrônica mais eficiente. Com isso os orbitais moleculares do ligante triazenido encontram-se estabilizados em um nível de energia mais baixo quando comparados aos orbitais moleculares da piridina, favorecendo a transição. Já para o complexo $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (**8**) o efeito indutivo do $-\text{F}$ não contribui para uma maior eficiência da deslocalização eletrônica no respectivo ligante triazenido, conseqüentemente, os orbitais moleculares da piridina se encontrarão estabilizados em um nível de energia mais baixo comparativamente aos do ligante triazenido, de forma que a preferência será pelas transições do metal ao ligante piridina $[\text{TCML} - d\pi\text{Ni}(\text{d}x^2-y^2) \rightarrow \pi^*\text{py}]$.

Na **Tabela 4.6** são apresentadas as contribuições (em %) para a construção dos orbitais moleculares (OM). Nos orbitais moleculares 125, 126, 128,129,131, 132 para o complexo (**7**) podemos observar a grande participação do ligante triazenido, com valores de coeficiente variando de 88,18 % a 99,65 %. Já nos orbitais moleculares 117-119, 125 para o complexo (**8**) podemos observar a grande participação do ligante triazenido, com valores de coeficiente variando de 89,40 % a 97,31 %. Em contraste, para o ligante piridina a maior contribuição é de 83,05% para o OM 124 para (**8**) e 90,84% para o OM 137 para (**7**).

A maior contribuição do metal para o complexo $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**7**) foi observada para os orbitais moleculares (coeficiente em %): 130 d_{yz} (40,75); 127 $d_{x^2-y^2}$ (12,93); 124 d_{xz} (10,86); 123 d_{z^2} (34,63) and 121 d_{xy} (17,32). Para o complexo e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (**8**), a maior contribuição do metal foi observada para os orbitais moleculares (coeficiente em %): 120 $d_{x^2-y^2}$ e d_{yz} (34,18); 118 d_{xy} (4,32) e 116 d_{xz} (17,91).

O orbital ocupado de mais alta energia, HOMO, apresenta maior contribuição do ligante triazenido para os dois complexos, é composto, principalmente, pelos orbitais do ligante triazenido de caráter π . O orbital vazio de mais baixa energia,

LUMO, tem uma maior contribuição do ligante piridina para o complexo **(8)** e maior contribuição do ligante triazenido para o complexo **(7)**.

Tabela 4.6: Composição dos orbitais moleculares (OM) para os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(7)** e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **(8)**

OM	Energia (a.u.) ^a	%Ni	%triazeno	%py
$[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7)				
121	-0,34807	17,32	76,52	6,151
122	-0,34224	0,674	83,21	16,11
123	-0,34195	34,63	55,29	10,08
124	-0,33242	10,86	78,00	11,14
125	-0,32501	2,436	88,18	9,38
126	-0,3216	9,911	83,48	6,604
127	-0,31496	12,93	72,33	14,73
128	-0,30897	5,236	93,36	1,407
129	-0,27358	4,081	93,59	2,331
130	-0,18671	40,75	42,54	16,71
131	-0,06918	$4,13\text{e}^{-3}$	99,63	0,358
132	-0,05804	$3,99\text{e}^{-3}$	99,65	0,343
133	-0,02375	1,267	35,12	63,613
134	-0,01319	4,672	86,62	8,703
135	-0,01103	1,245	62,05	36,70
136	-0,00686	0,790	12,38	86,82
137	-0,00372	0,265	08,89	90,84
138	-0,00318	0,987	45,16	53,85
$[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (8)				
116	-0,32129	17,91	77,74	4,34
117	-0,30671	8,59	89,40	2,01
118	-0,28181	4,32	93,99	1,69
119	-0,26759	1,57	97,31	1,11
120	-0,18677	34,18	59,66	6,15
121	-0,02664	3,03	32,71	64,25
122	-0,02399	2,74	27,29	69,96
123	-0,01438	0,895	26,06	73,04
124	-0,00822	0,985	15,97	83,05
125	-0,00466	2,55	92,48	4,97

^aUnidades Atômicas

De acordo com a composição dos orbitais moleculares (**Tabela 4.6**), as bandas 1 a 5 para o complexo **(7)** foram atribuídas às transições π triazenido $\rightarrow \pi^*$ triazenido (127 \rightarrow 134), π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py (127 \rightarrow 133), π triazenido $\rightarrow \pi^*$ triazenido (128 \rightarrow 132), (129 \rightarrow 134), π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py (129 \rightarrow 133) e a banda 6 devido à transição $d\pi\text{Ni}$ (dyz) $\rightarrow \pi^*$ triazenido (130 \rightarrow 132). As bandas 1 a 6 para o complexo **(8)** foram atribuídas às seguintes transições π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py (117 \rightarrow 122), (117 \rightarrow 121), (118 \rightarrow 121), (119 \rightarrow 124), (119 \rightarrow 122), (119 \rightarrow 121) e a banda

7 devido à transição $d\pi\text{Ni} (dx^2-y^2) \rightarrow (\pi^*py)$ (120→121). Dados dos espectros eletrônicos, experimental e teórico, são mostrados na **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7: Dados dos espectros UV-VIS experimental e simulados pelo método ZINDO/S para os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7) e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (8)

Banda #	Experimental ^a nm	ZINDO/S ^b nm	Atribuição	OM
$[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7)				
1	230 (4,49)	240 (0,25)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ triazenido (dx^2-y^2)	127 \rightarrow 134
2	253 (4,43)	250 (0,20)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py (dx^2-y^2)	127 \rightarrow 133
3	282 (4,11)	283 (0,0593)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ triazenido	128 \rightarrow 132
4	320 (4,10)	325 (0,0542)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ triazenido	129 \rightarrow 134
5	366 (4,49)	352 (0,0356)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	129 \rightarrow 133
6	420 (4,00)	390 (0,0432)	$d\pi\text{Ni} (dyz) \rightarrow \pi^*$ triazenido	130 \rightarrow 132
$[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (8)				
1	241 (4,69)	242 (0,22)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	117 \rightarrow 122
2	257 (4,41)	262 (0,050)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	117 \rightarrow 121
3	278 (4,48)	289 (0,070)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py (dxy)	118 \rightarrow 121
4	293 (4,64)	299 (0,084)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	119 \rightarrow 124
5	330 (4,29)	337 (0,046)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	119 \rightarrow 122
6	360 (4,85)	344 (0,366)	π triazenido $\rightarrow \pi^*$ py	119 \rightarrow 121
7	427 (3,74)	Não observ.	$d\pi\text{Ni} (dx^2-y^2) \rightarrow \pi^*$ py	120 \rightarrow 121

^a log ϵ entre parêntesis; ^b força do oscilador entre parêntesis;

Da composição dos orbitais moleculares, todas as bandas que poderiam ser atribuídas conforme demonstrado na **Tabela 4.7**, a banda particularmente mais importante é a banda de comprimento de onda maior que 400 nm, que está presente em ambos os complexos e ausentes no espectro dos ligantes livres triazenos. Esta banda foi atribuída as transições TCML, uma transferência de carga do metal para o ligante, $d\pi\text{Ni} (dyz) \rightarrow \pi^*$ triazenido e $d\pi\text{Ni} (dx^2-y^2) \rightarrow \pi^*$ py para os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7) e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (8) respectivamente.

Comparando todos os valores experimentais e teóricos, é possível observar uma correlação satisfatória entre grande parte dos dados experimentais e os dados fornecidos pelos cálculos. Deve-se salientar a boa concordância entre a estrutura cristalina obtida a partir dos dados da difração de raios-X e a estrutura otimizada para os complexos (7) e (8). Uma análise comparativa pode ser feita a partir das **Figuras 4.7 e 4.8** para (7) e (8) respectivamente. Assim como é possível observar uma correlação entre as distâncias e os ângulos de ligação, de acordo com o

apresentado na **Tabela 4.8**, lembrando que não foi possível efetuar uma modificação da nomenclatura dos átomos na estrutura otimizada, mas as ligações e os ângulos são equivalentes.

Tabela 4.8: Comparação entre as distâncias (Å) e os ângulos (°) de ligação, teórico e experimental.

[Ni(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂](7)			
Estrutura cristalina		Estrutura otimizada	
Ni-N(11)	2,077(2)	Ni-N49	1,8797
Ni-N(13)	2,134(2)	Ni-N48	1,8817
Ni-N(21)	2,102(2)	Ni-N45	1,8847
Ni-N(23)	2,141(2)	Ni-N46	1,8896
Ni-N(61)	2,079(2)	Ni-N56	1,8663
Ni-N(51)	2,099(2)	Ni-N16	1,8756
N(13)-Ni-N(11)	59,70(8)	N45-Ni-N46	57,14
N(23)-Ni-N(13)	88,32(9)		
[Ni(FC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)] (8)			
Estrutura cristalina		Estrutura otimizada	
Ni-N(11)	2,078(2)	Ni-N36	1,8805
Ni-N(13)	2,111(2)	Ni-N35	1,8820
Ni-N(21)	2,088(2)	Ni-N38	1,8758
Ni-N(23)	2,125(2)	Ni-N39	1,8844
Ni-N(51)	2,092(2)	Ni-N46	1,8741
Ni-N(61)	2,094(2)	Ni-N2	1,8758
N(11)-Ni-N(13)	60,23(7)	N36-Ni-N35	57,85
N(21)-Ni-N(23)	60,05(7)	N38-Ni-N39	57,56

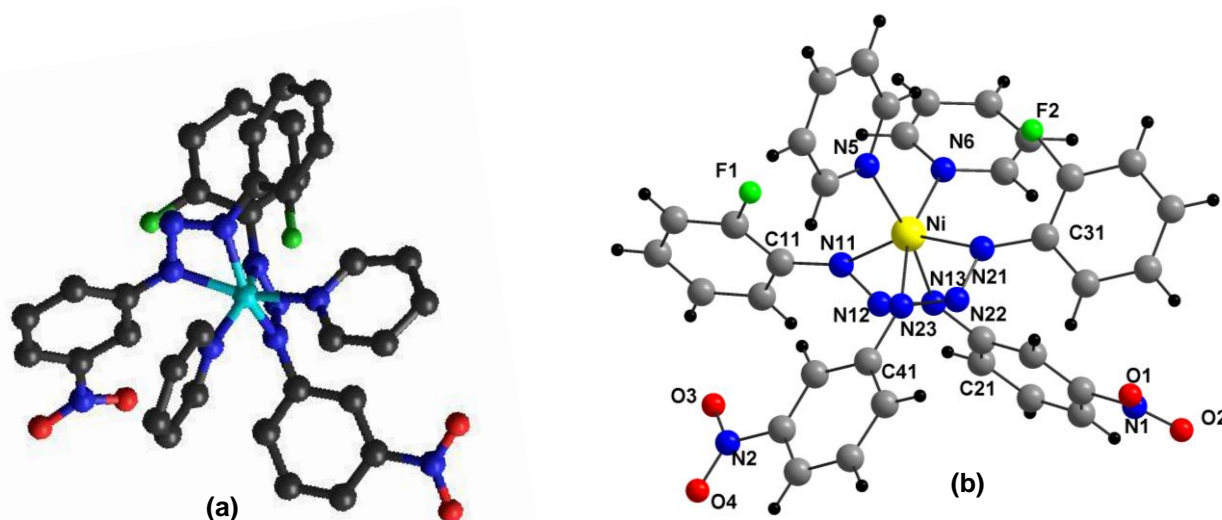


Figura 4.7: Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo [Ni(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂] (7).

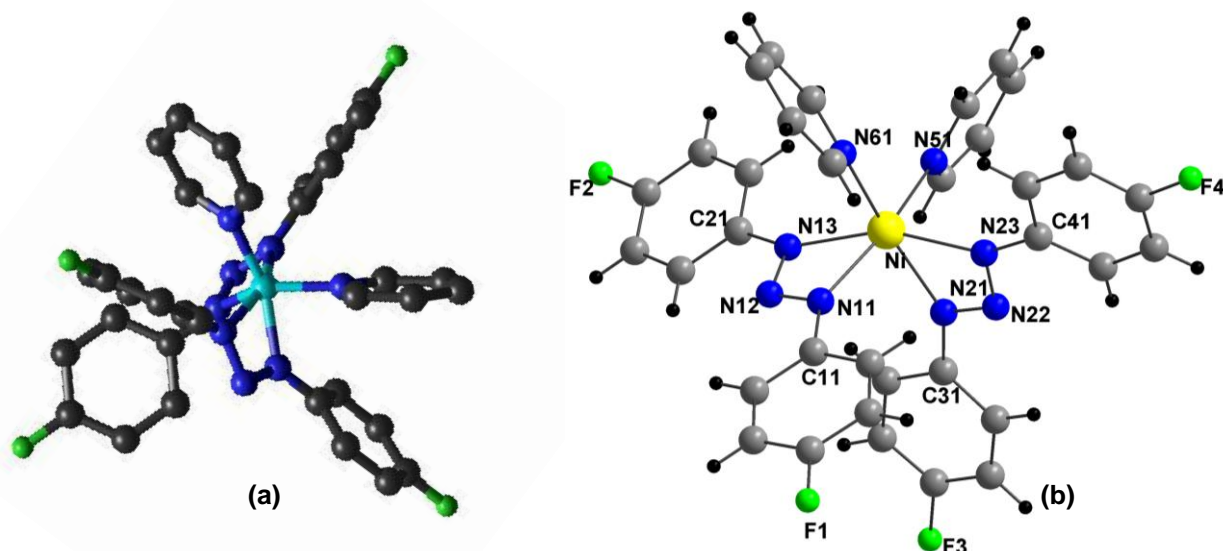


Figura 4.8: Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo $\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (**8**).

4.9. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear H^1

A espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho ou de ultravioleta. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf) em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. Esta absorção apresenta-se em função de determinados núcleos da molécula. Assim, o espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades⁷⁵.

Para a caracterização dos pré-ligantes envolvidos neste trabalho utilizou-se a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- H^1). Nos seis espectros (**Anexo B**) verifica-se a presença de multipletes na região entre 7 a 8 ppm indicando a presença dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos, como é característico aos triazenos. Deslocamentos na região próxima a $\delta -10,00$ ppm (singlete) referem-se ao próton ligado a cadeia diazoamínica de nitrogênios do triazeno.

Na **Tabela 4.9** pode-se observar os principais deslocamentos (ppm) observados nos espectros de RMN- H^1 para os pré-ligantes os pré-ligantes 1-(3-

nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno **(A)**, 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno **(B)**, 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno **(C)**, 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)-triazeno **(D)** e 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno **(E)**.

Tabela 4.9: Dados de RMN- H^1 dos pré-ligantes **(A)** a **(F)**. Deslocamentos em ppm.

Grupos	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
N-H	9,869	11,25	9,807	9,739	9,514
Ph	8,35 – 7,57	7,97- 6,94	7,75–7,49	7,66 – 7,46	7,40 –7,26

4.10. Análise estrutural dos pré-ligantes a partir de dados da difração de raios-X em monocristal

4.10.1. Estrutura Cristalina dos Pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**

Após a determinação estrutural das moléculas orgânicas **(A)**, **(B)** e **(D)** com o grupo funcional diazoamínico ($-N=N-N(H)-$), confirmou-se que a geometria em torno da dupla ligação ($-N=N-$) é *trans*. A coleta de dados para a determinação do grupo espacial de **(A)** levou a uma rede cristalina recíproca triclinica, cristalizando no grupo espacial $P(-1)$ ($n^{\circ} 2$ – *International Tables for Crystallography*)⁷³ com simetria de Laue (-1). Por não ter sido encontrada uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral nos dados coletados, deduz-se que a cela unitária do pré-ligante é tipo de Bravais P .

Já a coleta de dados para a determinação do grupo espacial de **(B)** levou a uma rede cristalina recíproca monoclinica. O pré-ligante **(B)** cristaliza no grupo espacial $P2_1/n$ ($n^{\circ} 14$ – *International Tables for Crystallography*)⁷³. Este grupo espacial é centrossimétrico com simetria de Laue $2/m$ incluindo quatro fórmulas elementares (Z) na cela unitária. Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral ($h k l$) não ocorre uma sistemática na condição de reflexão. Desta observação, deduz-se que a cela unitária do pré-ligante está atrelada ao tipo de Bravais P .

Para o pré-ligante **(D)**, a coleta de dados para a determinação do grupo espacial levou a uma rede cristalina ortorrômbica, cristalizando no grupo espacial

não centrossimétrico $P2_12_12_1$ (nº 19 – *International Tables for Crystallography*)⁷³, com simetria de Laue mmm , com quatro fórmulas elementares na cela unitária. A classe de reflexões ($h.k.l$) coletadas, não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um tipo de Bravais P para a cela unitária. O grupo espacial $P2_12_12_1$ é um grupo quiral e de acordo com o valor do Parâmetro de Flack (-0,7212 e esd 1,6253) a configuração representada da estrutura molecular do ligante envolve a opção correta, embora o cristal envolva a mistura racêmica do pré-ligante.

As moléculas destes pré-ligantes são formadas por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico e estes anéis apresentam os substituintes $-F$, $-NO_2$ e $-CF_3$ em diferentes posições em relação à cadeia $[-N=N-N(H)-]$, conforme mostra a **Tabela 4.10**.

Tabela 4.10: Substituintes dos anéis ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico

Pré-ligantes	X–Ar–N11	Y–Ar–N13
(A)	X = <i>orto</i> -F	Y = <i>meta</i> -NO ₂
(B)	X = <i>meta</i> -NO ₂	Y = <i>meta</i> -CF ₃
(D)	X = <i>meta</i> -CF ₃	Y = <i>meta</i> -CF ₃

Devido à presença destes substituintes ligados ao anel fenila, estruturas de ressonância se formam por conjugação com o anel. Este fragmento aromático contribui para a estabilidade da molécula, através de efeitos eletrônicos indutivos e mesoméricos, onde a carga formal δ^+ localizada no carbono aromático ligado ao nitrogênio N13 é estabilizada pelo par de elétrons livres do átomo de nitrogênio. A consequência é uma maior acidez do hidrogênio ligado ao nitrogênio N13, com hibridação sp^2 . Existe uma tendência maior para localização da carga δ^- sobre este nitrogênio N13 quando o triazeno é desprotonado, em função das estruturas de ressonância, tornando o íon triazenido um nucleófilo mais forte.

Nas **Figuras 4.9**, **4.10** e **4.11** estão representadas as projeções estruturais das moléculas **(A)**, **(B)** e **(D)** com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.

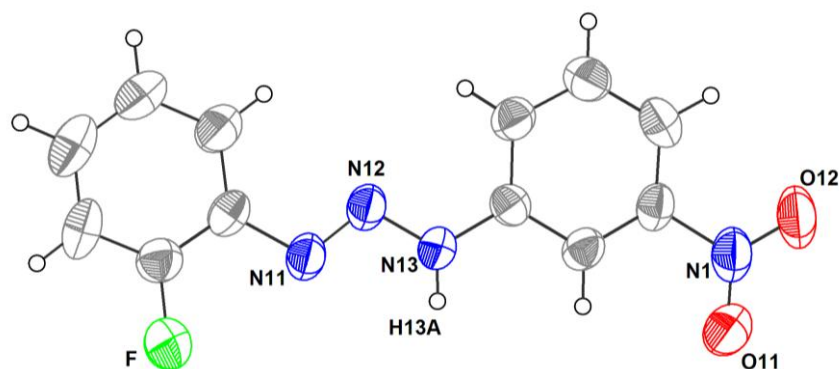


Figura 4.9: Projeção da estrutura molecular de **(A)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Projeção sem o solvato de cristalização dimetilsulfóxido.

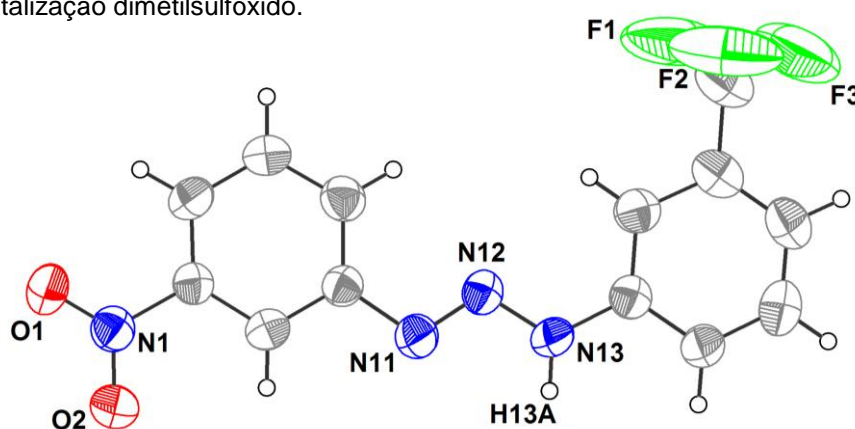


Figura 4.10: Projeção da estrutura molecular de **(B)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

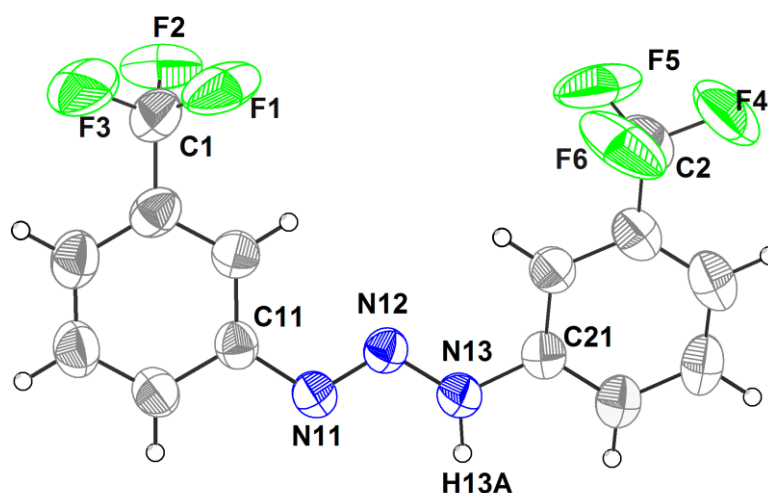


Figura 4.11: Projeção da estrutura molecular de **(D)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

Os hidrogênios imínicos para os três pré-ligantes foram encontrados experimentalmente através de sínteses de Fourier diferenciais no mapa de densidade eletrônica, tendo comprimento de ligação de 0,86 Å.

A cela unitária triclínica do pré-ligante **(A)** é constituída por duas fórmulas elementares. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise do operador de simetria contido no grupo espacial centrossimétrico $P(-1)$, conforme ilustra a **Figura 4.12 (a)**. Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*⁷³ com a projeção da cela de **(A)** na **Figura 4.12 (b)** é possível encontrar uma relação entre as figuras ao identificar os centros de inversão no centro da cela, nos centros das arestas e nos vértices.

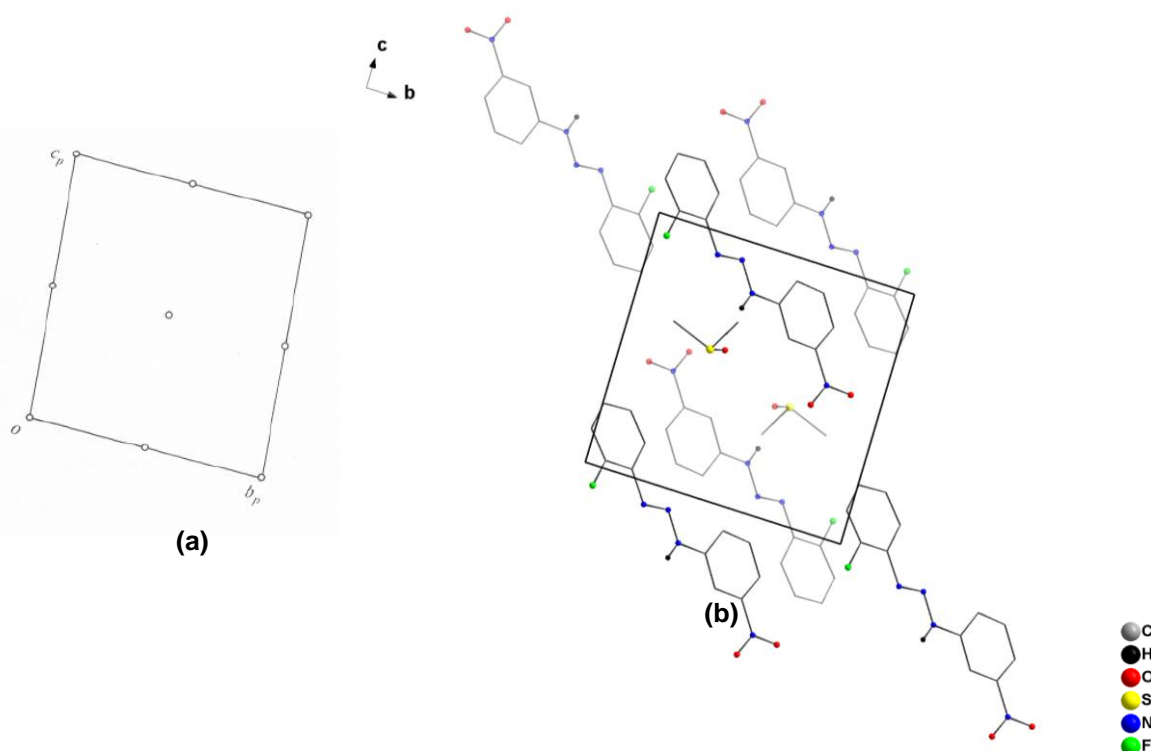


Figura 4.12: **(a)** Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³. **(b)** Cela unitária triclínica do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno **(A)** no plano bc . É possível observar os centros de inversão no centro da cela, nos centros das arestas e nos vértices.

A cela unitária monoclínica do pré-ligante **(B)** é constituída por quatro fórmulas elementares. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$, conforme ilustra a **Figura 4.13 (a)**. Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*⁷³ com a projeção da cela de **(A)** na **Figura 4.13 (b)** é possível encontrar uma relação entre as figuras e identificar os elementos de simetria: eixos helicoidais (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos a e c .

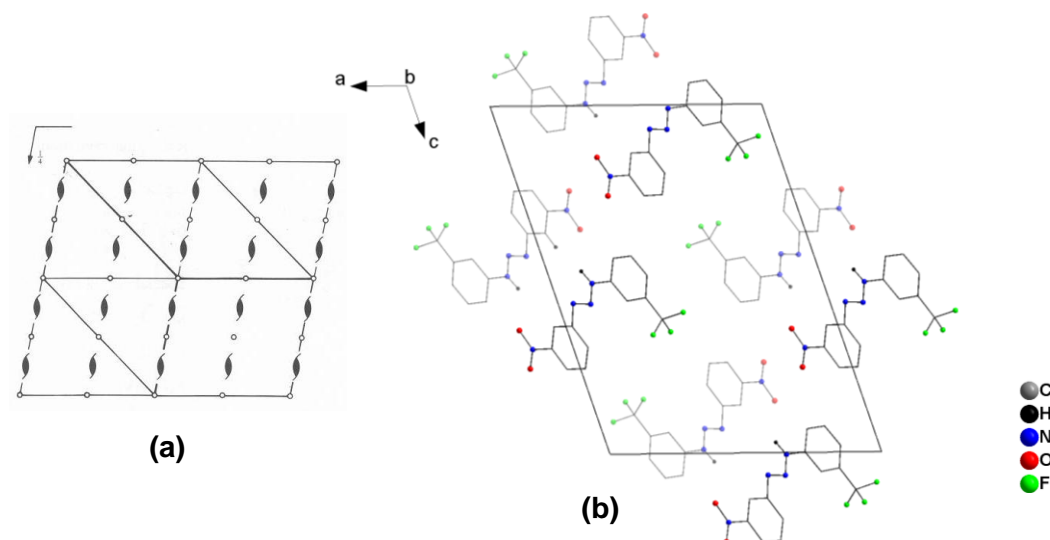


Figura 4.13: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³. (b) Cella unitária monoclinica do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (**B**) no plano ac .

A cela unitária ortorrômbica do pré-ligante (**D**) inclui quatro fórmulas elementares, que são relacionadas por três eixos de rotação-translação (2_1), ortogonais entre si. A reprodução do conteúdo de cela para o grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12_1$ pode ser vista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica conforme mostra a **Figura 4.14 (a)**. Na **Figura 4.14 (b)** tem-se a projeção do conteúdo da cela elementar em função dos eixos cristalográficos do sistema ortorrômbico.

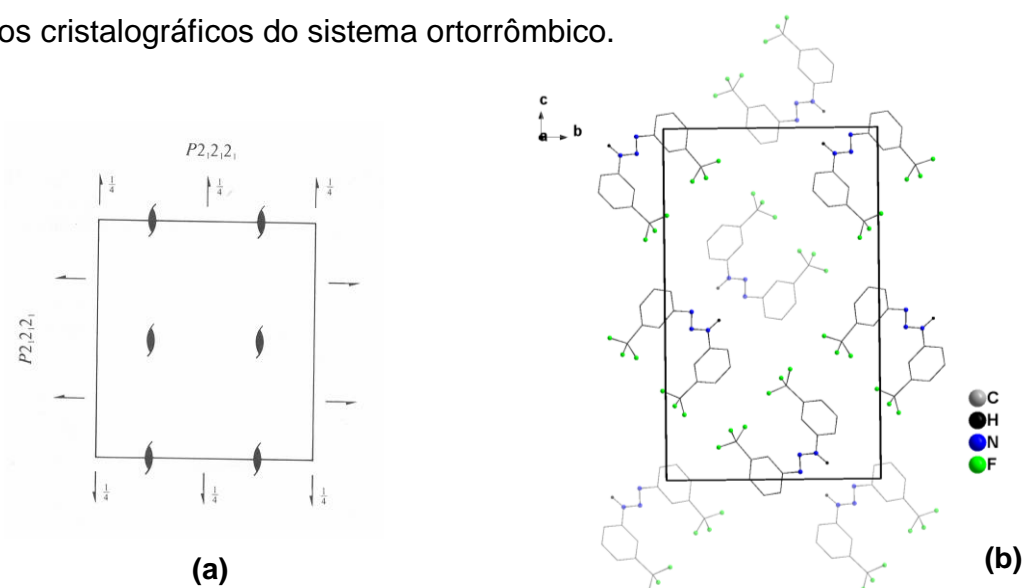


Figura 4.14: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_12_12_1$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³. (b) Projeção da cela unitária ortorrômbica do pré-ligante 1,3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (**D**) no plano bc . Para melhor visualização foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações são discutidos a seguir.

A **Tabela 4.11** apresenta os comprimentos de ligação observados para os nitrogênios da cadeia diazoamínica da ligação simples N12–N13 e da ligação dupla N12=N11 para as moléculas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)** e ainda os comprimentos de ligação C11–N11 e C21–N13. Para os três pré-ligantes os comprimentos de ligação N12–N13, são menores que o valor característico para uma ligação simples N–N ($1,44\text{Å}$)⁷³, enquanto que o comprimento de ligação N12–N11 é maior que o comprimento típico para uma dupla ligação N=N ($1,24\text{Å}$)⁷³. Já as ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas do que o esperado para ligações simples C_{ar}–N ($1,452$ para aminas secundárias NRH₂, com R envolvendo carbono sp^2) nas moléculas dos três pré-ligantes. Todos os valores observados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π nas cadeias triazenídicas desprotonadas na direção dos substituintes terminais.

Tabela 4.11: Comprimentos de ligação (Å) observados para as ligações N12–N13 e N12=N11 para as moléculas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**.

Pré-Ligante	N12–N13	N12=N11	C11–N11	C21–N13
(A)	1,341(3)	1,276(3)	1,437(4)	1,385(4)
(B)	1,317(4)	1,266(4)	1,422(5)	1,402(5)
(D)	1,328(4)	1,269(4)	1,422(4)	1,409(4)

A cadeia N11=N12–N13 apresenta um ângulo de $111,3(3)^\circ$ para **(A)**, $113,9(3)^\circ$ para **(B)** e $113,7(2)^\circ$ para **(D)**. Analisando estes ângulos e também os comprimentos de ligações nas moléculas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**, observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura e apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho (**Tabela 4.12**).

Tabela 4.12: Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura^{41,48, 49}.

C11–N11=N12–N13–C21 Autor ^{Ref}	Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)
	N11=N12	N12–N13	
ZHANG, D. ⁴¹	1,261	1,326	113,6
HORNER, M. ⁴⁸	1,281	1,302	111,8
VISENTIN, L.C. ⁴⁹	1,307	1,326	109,6

Em relação aos desvios da planaridade das estruturas dos pré-ligantes, pode-se dizer que na estrutura de **(A)** observa-se que na molécula [O₂NC₆H₄NNN(H)C₆H₄F] a acidez π do substituinte nitro (*m*-NO₂) determina que este se encontre praticamente coplanar aos anéis fenila não contribuindo para o desvio da planaridade global do pré-ligante. Conseqüentemente a deslocalização eletrônica entre o grupo 3-nitrofenila e a cadeia nitrogenada, favorece a planaridade deste fragmento no íon ligante triazenídico. Fragmentos aromáticos que fazem parte da estrutura molecular através de efeito de ressonância devem contribuir para uma coplanaridade total entre os anéis fenila terminais.

Nas estruturas de **(B)** e **(D)** pode-se observar que as moléculas [O₂NC₆H₄NNN(H)C₆H₄CF₃] e [CF₃C₆H₄NNN(H)C₆H₄CF₃], respectivamente, a menor acidez π dos substituintes trifluorometil (*m*-CF₃) e flúor (*o*-F) contribui para um leve desvio da planaridade. Outro fator que também pode vir a contribuir para o desvio da planaridade global dos íons triazenidos é a ocorrência ou não de interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio, onde as moléculas associam-se levando a formação de arranjos supramoleculares. Na **Figura 4.15** estão representadas em uma vista lateral, as moléculas dos pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**.

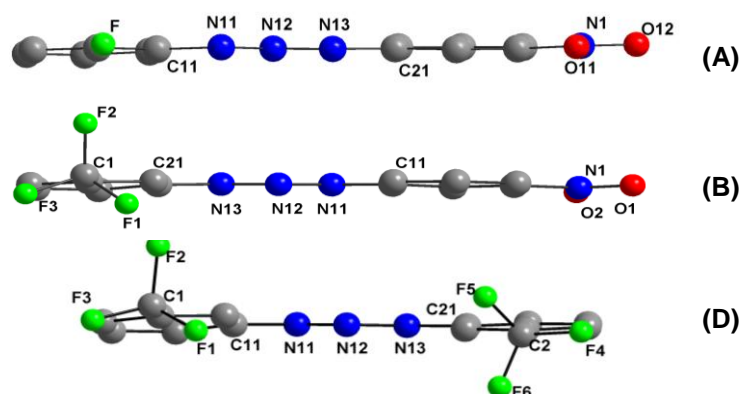


Figura 4.15: Projeção em uma vista lateral das moléculas **(A)**, **(B)** e **(D)**.

O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos nas moléculas **(A)**, **(B)** e **(D)** estão representados nas **Tabelas 4.13**.

Tabela 4.13: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) entre os fragmentos para os pré-ligantes **(A)**, **(B)** e **(D)**.

Pré-ligante	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(A)	C11–C16/N11,N12,N13,H13A	0,0068 / 0,0054	1,42(2)
	C21–C26/N11,N12,N13,H13A	0,0040 / 0,0054	1,41(2)
	C11–C16/ C21–C26	0,0068 / 0,0040	0
	C21–C26/N1,O1,O2	0,0068 / 0	0,27(2)
(B)	C11–C16/N11,N12,N13,H13A	0,0064 /	2,53(4)
	C21–C26/N11,N12,N13,H13A	0,0114 /	1,94 (6)
	C11–C16/ C21–C26	0,0064 / 0,0114	1,62 (2)
	C11–C16/N1,O1,O2	0,0064 / 0	0
	C21–C26/C1,F1,F2,F3	0,0119 / 0,2327	2,46(3)
(D)	C11–C16/N11,N12,N13,H13A	0,0071 / 0,0025	7,21 (2)
	C21–C26/N11,N12,N13,H13A	0,0041 / 0,0025	8,99(6)
	C11–C16/ C21–C26	0,0071 / 0,0041	4,53(2)
	C11–C16/C1,F1,F2,F3	0,0071 / 0,2230	7,21(2)
	C21–C26/ C2,F4,F5,F6	0,0041 / 0,2205	12,73(2)

4.10.2. Arranjos Supramoleculares: Ligações de Hidrogênio

Considerando o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio terminal da cadeia diazoamínica e os substituintes existentes nos anéis fenílicos, foi possível verificar, seguindo os critérios utilizados pelo programa *Platon*⁸³, a existência de interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio para as moléculas dos três pré-ligantes triazenos, sendo que estas moléculas encontram-se associadas através destas ligações.

Para o pré-ligante **(A)** observou-se a ocorrência de ligações de hidrogênio clássicas como N–H...O e não clássicas como C–H...F e C–H...O, principalmente em função da molécula de dimetilsulfóxido presente como solvato de cristalização. Os átomos doadores neste caso referem-se ao átomo de nitrogênio N13, da cadeia diazoamínica e aos átomos de carbono do solvato de cristalização dimetilsulfóxido.

⁸³ SPEK, A.L.; PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.

A **Figura 4.16** mostra o conteúdo da cela elementar de **(A)** prevista grupo espacial $P(-1)$, onde pares de dímeros centrossimétricos, estão relacionados entre si através de um centro de inversão localizado no centro geométrico da cela. Cada dímero apresenta ligações de hidrogênio entre as moléculas de triazeno e as de dimetilsulfóxido: ligações clássicas $N13-H13A...O1'$ e não clássicas $C1-H1A...F''$, $C2-H2B...O11'''$. Destacam-se os seguintes parâmetros geométricos: $N13...O1' = 2,829(4)$ (Å), $H13A...O1' = 1,99$ (Å) e $N13-H13A...O1' = 166^\circ$; $C1...F'' = 3,323(4)$ (Å), $H1A...F'' = 2,52$ (Å) e $C1-H1A...F'' = 142^\circ$; $C2...O11''' = 3,272(5)$ (Å), $H2B...O11''' = 2,53$ (Å) e $C2-H2B...O11''' = 135^\circ$. Códigos de simetria: (') $1+x, y, z$; (") $-1+x, y, z$; ("") $1-x, 1-y, 1-z$.

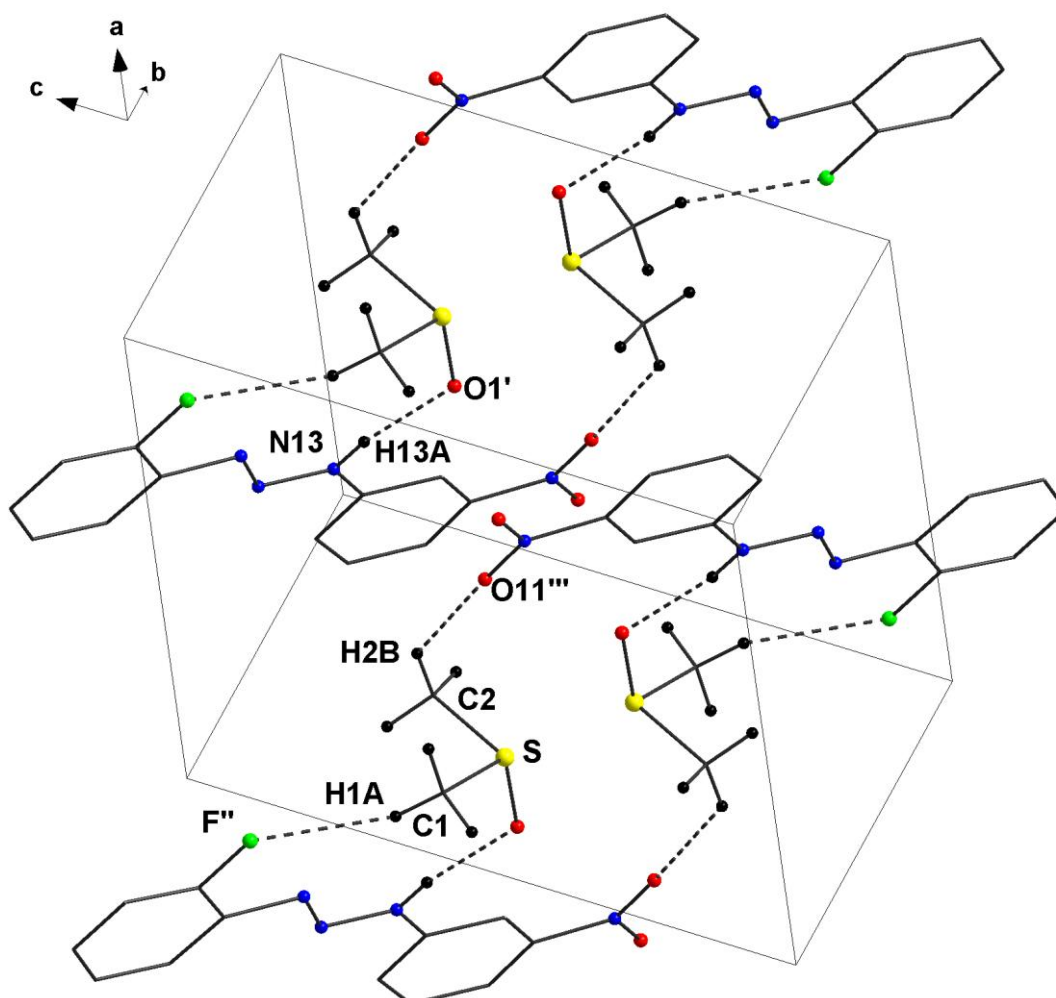


Figura 4.16: Projeção do conteúdo da cela elementar de **(A)** destacando as ligações de hidrogênio nos dímeros centrossimétricos. Os hidrogênios não envolvidos nas ligações não clássicas foram omitidos para uma melhor visualização. [Códigos de simetria (') $1+x, y, z$; (") $-1+x, y, z$; ("") $1-x, 1-y, 1-z$].

Para o pré-ligante **(B)** observou-se a ocorrência de ligações de hidrogênio clássicas como N–H...O e não clássicas como C–H...O. Os átomos doadores neste caso referem-se ao átomo de nitrogênio N13, da cadeia diazoamínica e ao átomo de carbono do anel fenila.

A **Figura 4.17** mostra a formação de dímeros centrossimétricos de **(B)** a partir da ligação de hidrogênio clássica N(13)–H13A...O2'. Na cela elementar pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ estes dímeros relacionam-se a partir de um eixo de rotação-translação (2_1) paralelo a **c** através da ligação de hidrogênio não clássica C22–H22...O1'' (**Figura 4.18**), ocasionando a formação de uma cadeia unidimensional infinita ao longo da direção cristalográfica [101]. Destacam-se os seguintes parâmetros geométricos: N13...O2' = 3,029(4)(Å), H13A...O2' = 2,32(Å) e N13–H13A...O2' = 153°; C22...O1'' = 3,378(5)(Å), H22...O1'' = 2,71(Å) e C22–H22...O1'' = 135°. *Códigos de simetria* (') 1-x, -1-y, -z; (") $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

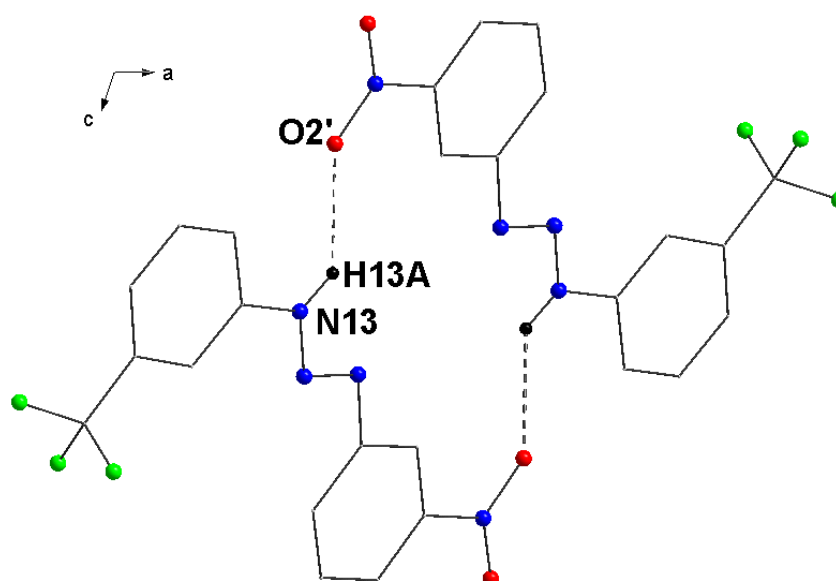


Figura 4.17: Projeção da formação dos dímeros centrossimétricos de **(B)** destacando as ligações de hidrogênio. Os hidrogênios não envolvidos nas ligações não clássicas foram omitidos para uma melhor visualização. [Códigos de simetria ('):1-x, -1-y, -z].

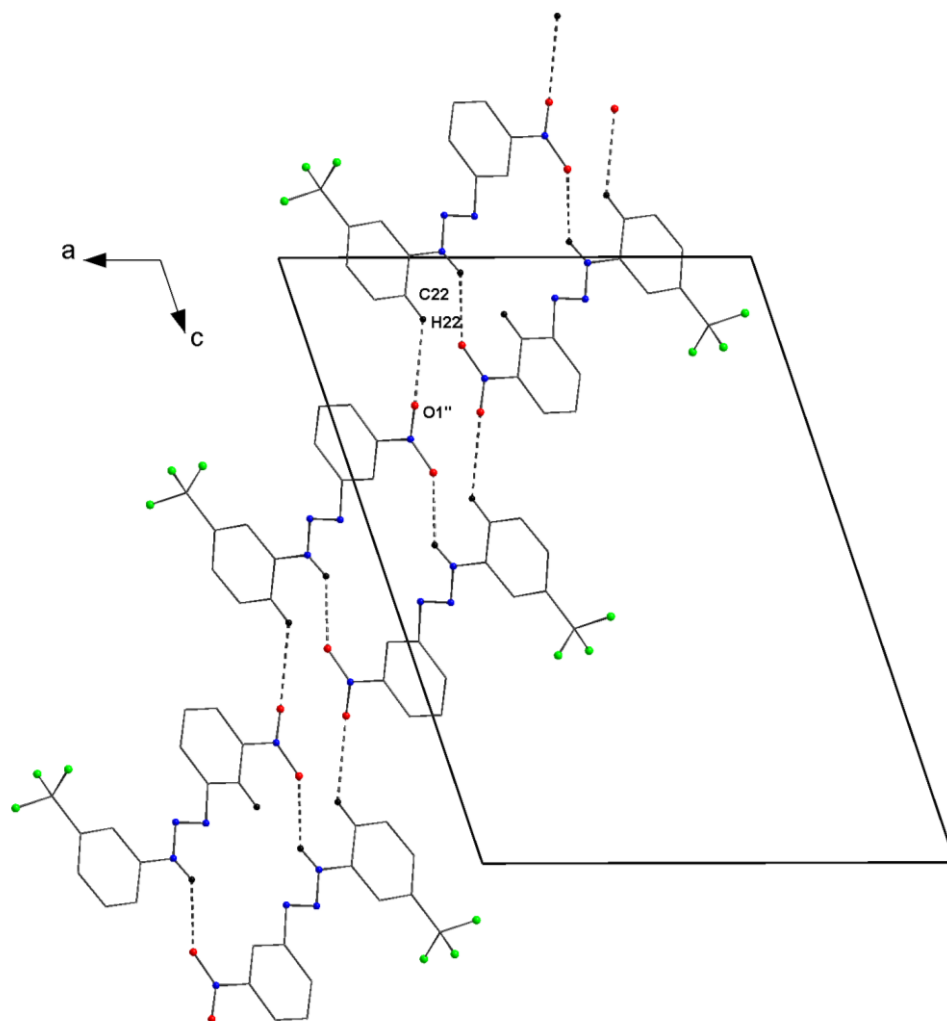


Figura 4.18: Projeção da cadeia unidimensional infinita ao longo da direção cristalográfica [101] destacando as ligações de hidrogênio entre os dímeros centrossimétricos. Os hidrogênios que não participam das ligações não clássicas foram omitidos para uma melhor visualização. [Códigos de simetria: (") $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

Para o pré-ligante **(D)** observou-se a ocorrência de ligações de hidrogênio clássicas como N–H...N. Os átomos doadores neste caso referem-se ao átomo de nitrogênio N13, da cadeia diazoamínica.

A **Figura 4.19** mostra a associação de moléculas de **(D)** em função da ligação de hidrogênio clássica N(13)–H13A...N11', formando uma cadeia infinita ao longo da direção cristalográfica [100]. Na cela elementar pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$, as moléculas se relacionam a partir de um eixo de rotação-translação (2_1) paralelo a **a** e perpendicular ao plano **bc**. Destacam-se os seguintes parâmetros geométricos: N13...N11' = 3,233(3) (Å), H13A...N11' = 2,32(4) (Å) e N13–H13A...N11' = 168° . Código de simetria: (') $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$.

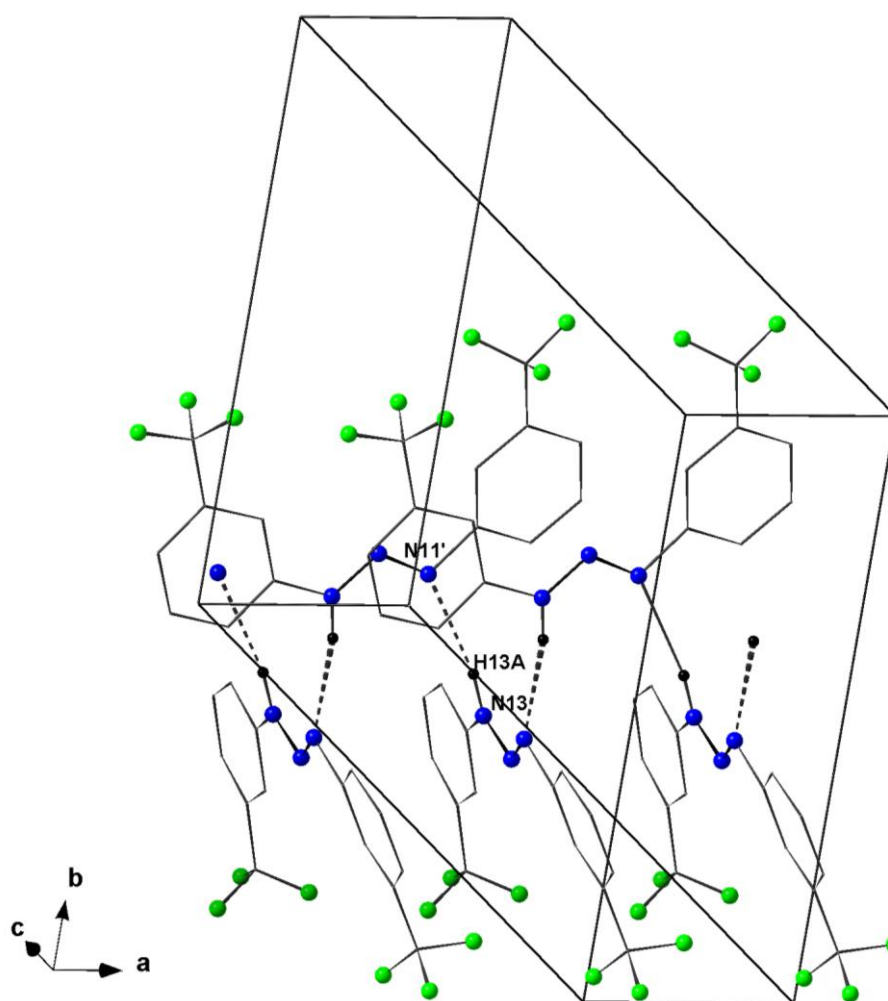


Figura 4.19: Projeção da cadeia infinita ao longo da direção cristalográfica [100] destacando as ligações de hidrogênio N(13)–H13A···N11'. Os hidrogênios que não participam das ligações N–H···N' foram omitidos para uma melhor visualização. [Códigos de simetria: (') $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$].

4.11. Análise estrutural dos complexos de cobre a partir de dados da difração de raios-X em monocristal

As estruturas cristalinas dos complexos **(1)** a **(5)** são constituídas de moléculas de complexos mononucleares neutros de Cu(II), onde o íon metálico apresenta número de coordenação igual a quatro, com geometria de coordenação quadrática-plana, que posteriormente é expandida para octaédrica distorcida com expansão do número de coordenação para seis ao se incluir ligações Cu-N polarizadas, bem como o efeito da distorção de Jahn-Teller. Em **(2)** a estrutura

cristalina apresenta ainda moléculas de piridina atuando como solvato de cristalização.

Já a estrutura cristalina do complexo **(6)** é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Cu(I), no qual o íon metálico possui número de coordenação igual a três com geometria de coordenação trigonal-plana, que posteriormente é expandida para tetraédrica distorcida com o número de coordenação expandindo-se para quatro ao se incluir a ligação Cu-N polarizada. A estrutura apresenta ainda moléculas de tetrahidrofurano atuando como solvato de cristalização.

Para **(1)** o Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu: 0,5000; 0,3627; 0,7500], correspondentes a uma simetria pontual local C_2 (simetria cristalográfica 2). Esta posição especial no grupo espacial $C2/c$ ocupada pelo metal determina que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos assimétricos $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e duas moléculas neutras de amônia (NH_3) simetricamente dependentes entre si através de um eixo de rotação de 180° localizado sobre o Cu(II). Observa-se que as moléculas de amônia (NH_3) estão coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra. Para o complexo **(2)** o íon Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu: $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; 0,2462], e esta posição especial no grupo espacial $Pccn$ ocupada pelo metal determina que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos assimétricos $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e duas moléculas neutras de piridina simetricamente dependentes entre si também através de um eixo de rotação de 180° localizado sobre o Cu(II). Observa-se que as moléculas de piridina estão coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra.

As **Figuras 4.20** e **4.21** representam as moléculas dos complexos $[Cu(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(NH_3)_2]$ **(1)** e $[Cu(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]$ **(2)** respectivamente, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

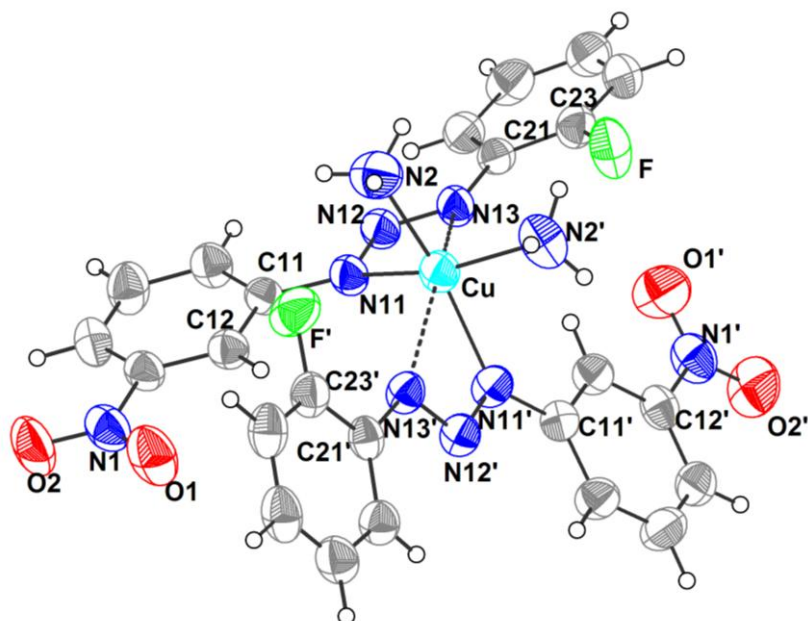


Figura 4.20: Projeção da estrutura molecular do complexo **(1)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50% [Código de simetria ('): $1 - x, y, 3/2 - z$].

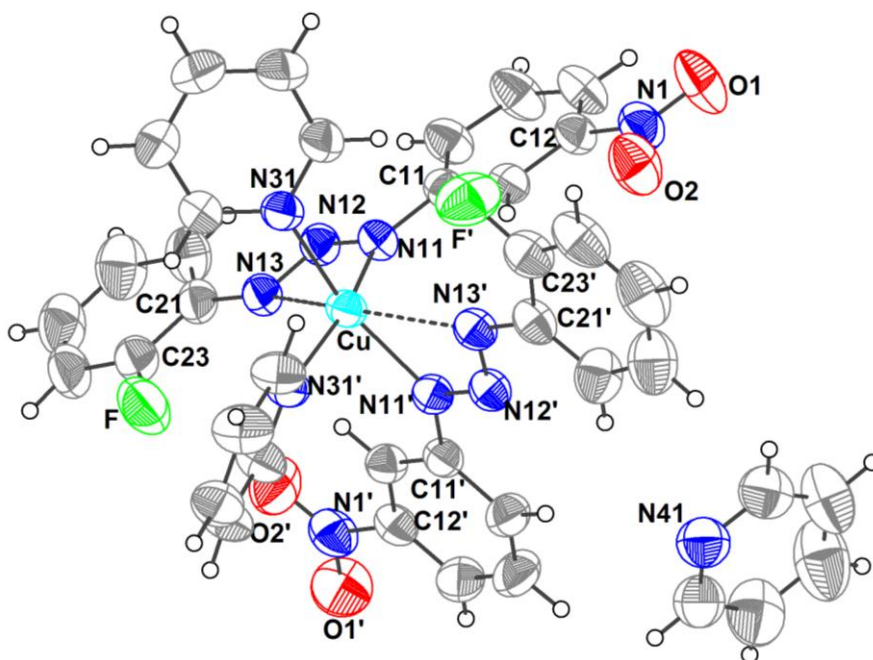


Figura 4.21: Projeção da estrutura molecular do complexo **(2)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50% [Código de simetria ('): $1/2 - x, 1/2 - y, z$].

A **Figura 4.22** mostra a projeção da molécula dos complexos **(1)** e **(2)** evidenciando o eixo de rotação de 180° localizado sobre o Cu(II) que transforma as coordenadas dos átomos componentes dos ligantes na parte assimétrica para os átomos equivalentes por simetria, completando a geometria de coordenação do íon Cu(II).

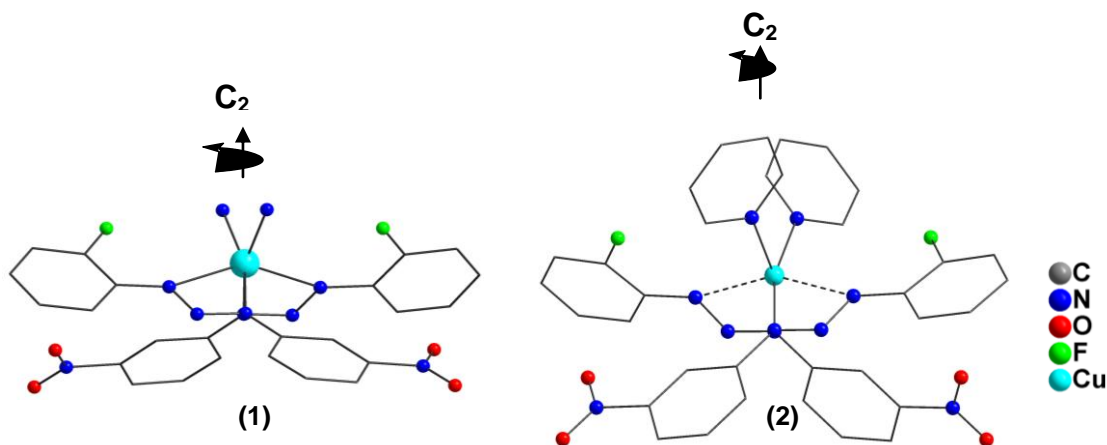


Figura 4.22: Projeção da estrutura molecular dos complexos **(1)** e **(2)**. Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para uma melhor visualização.

Para o complexo **(3)** o íon Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu: 1; 0; 1], correspondentes a uma simetria local $2/m$. Esta posição especial no grupo espacial $P2_1/c$ ocupada pelo metal determina que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos simétricos $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ e duas moléculas neutras de piridina, simetricamente dependentes entre si através de um centro de inversão. Observa-se que as moléculas de piridina estão coordenadas em geometria *trans* ao completar a esfera de coordenação do Cu(II). Para **(4)**, o íon Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu:1; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$] correspondente a simetria local (-1), de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos assimétricos $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e duas moléculas neutras de piridina geometricamente em *trans*, simetricamente dependentes entre si através de um centro de inversão localizado no íon Cu(II).

Para o complexo **(5)** o íon Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu: 0,5001; 0,2499; 0,7499] de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos assimétricos $[FC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ e duas moléculas neutras de piridina em geometria *trans* completam a esfera de coordenação.

As **Figuras 4.23, 4.24 e 4.25** representam as moléculas dos complexos $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**4**) e $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**5**) respectivamente, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

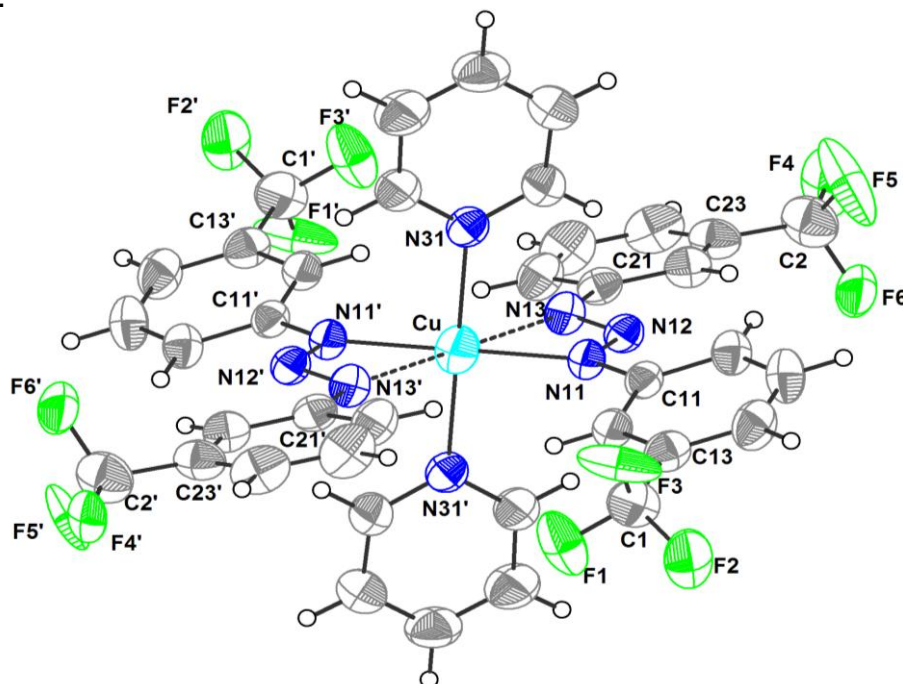


Figura 4.23: Projeção da estrutura molecular do complexo (**3**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): $-x, 2-y, -z$].

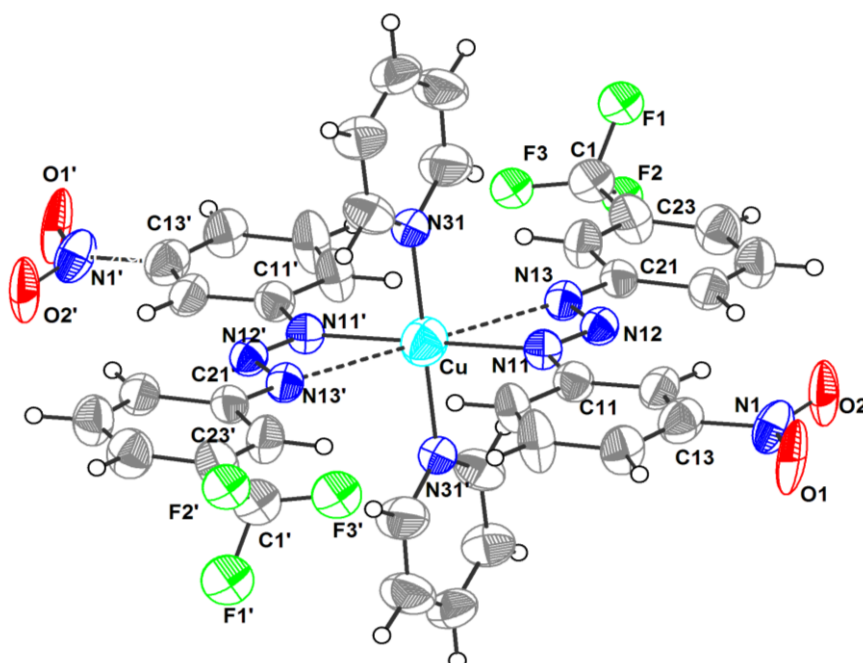


Figura 4.24: Projeção da estrutura molecular do complexo (**4**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50% [Código de simetria ('): $2-x, 1-y, 1-z$].

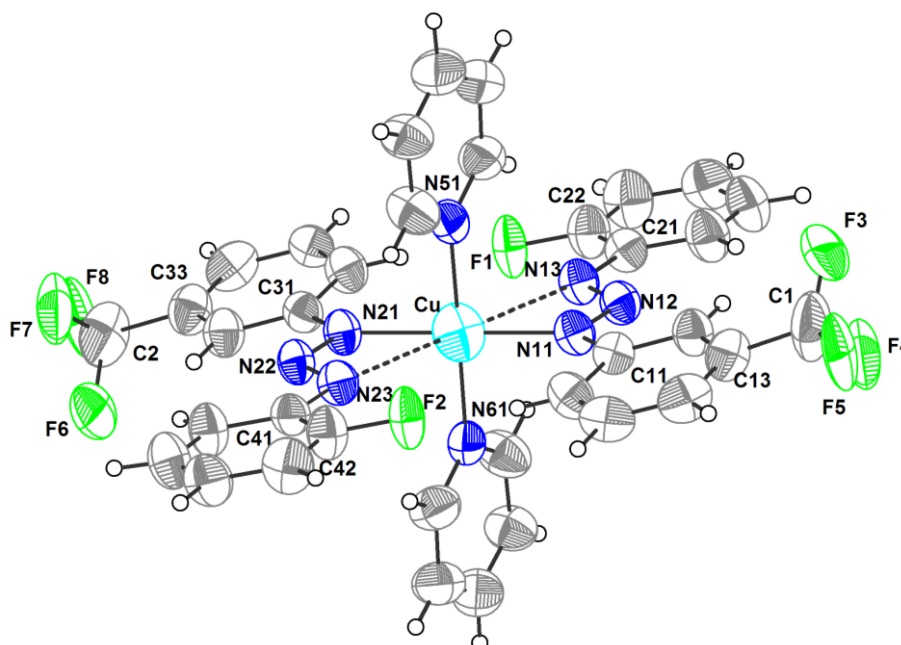


Figura 4.25: Projeção da estrutura molecular do complexo **(5)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Para o complexo **(6)** o íon Cu(I) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Cu: 0,5035; 0,2773; 0,7801], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante triazenido simétrico $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$, e duas moléculas neutras de trifetilfosfina completando a esfera de coordenação. A **Figura 4.26** representa a molécula do complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{PC}_18\text{H}_{15})_2]$ **(6)** onde os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

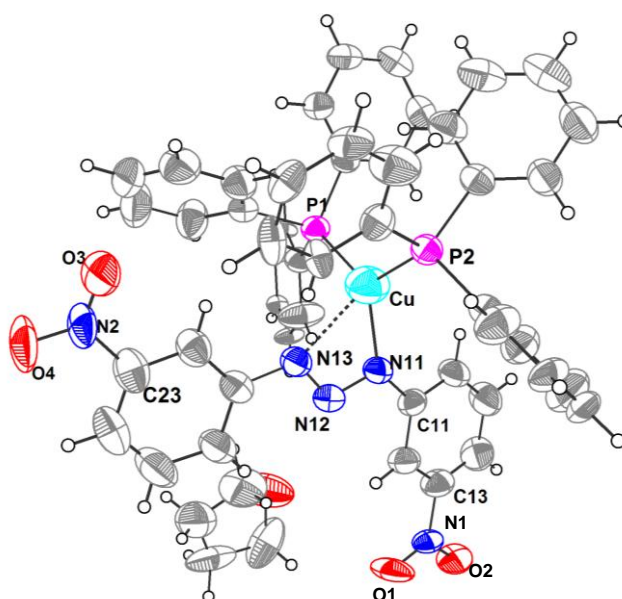


Figura 4.26: Projeção da estrutura molecular do complexo **(6)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Quanto à representação da cela unitária dos complexos **(1)** a **(6)**, estas estão sendo ilustradas nas figuras a seguir, juntamente com os pictogramas correspondentes dos elementos de simetria dos grupos espaciais C_2/c , $Pccn$, $P2_1/c$ e $P(-1)$ oriundos da *International Tables for Crystallography*⁷³.

O complexo $[Cu(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(NH_3)_2]$ **(1)** cristaliza no sistema *monoclínico* pertinente ao grupo espacial centrossimétrico C_2/c (nº 15 – *International Tables for Crystallography*)⁷³. A cela unitária corresponde ao tipo de Bravais *C* neste grupo espacial, dado que as faces encontram-se centradas na direção cristalográfica $[001]$. A centralização *C* é reconhecida nos dados de difração coletados, em função da condição de reflexão $h+k=2n$ para as reflexões integrais hkl . A simetria dos dados de difração centrossimétrica corresponde ao grupo de Laue $2/m$, equivalente à classificação do grupo espacial C_2/c como centrossimétrico. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores (-1) , 2 e 2_1 , e ainda por um plano de espelhamento-translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. A **Figura 4.27** apresenta uma relação entre o pictograma com os operadores de simetria e a projeção da cela pra o complexo **(1)**.

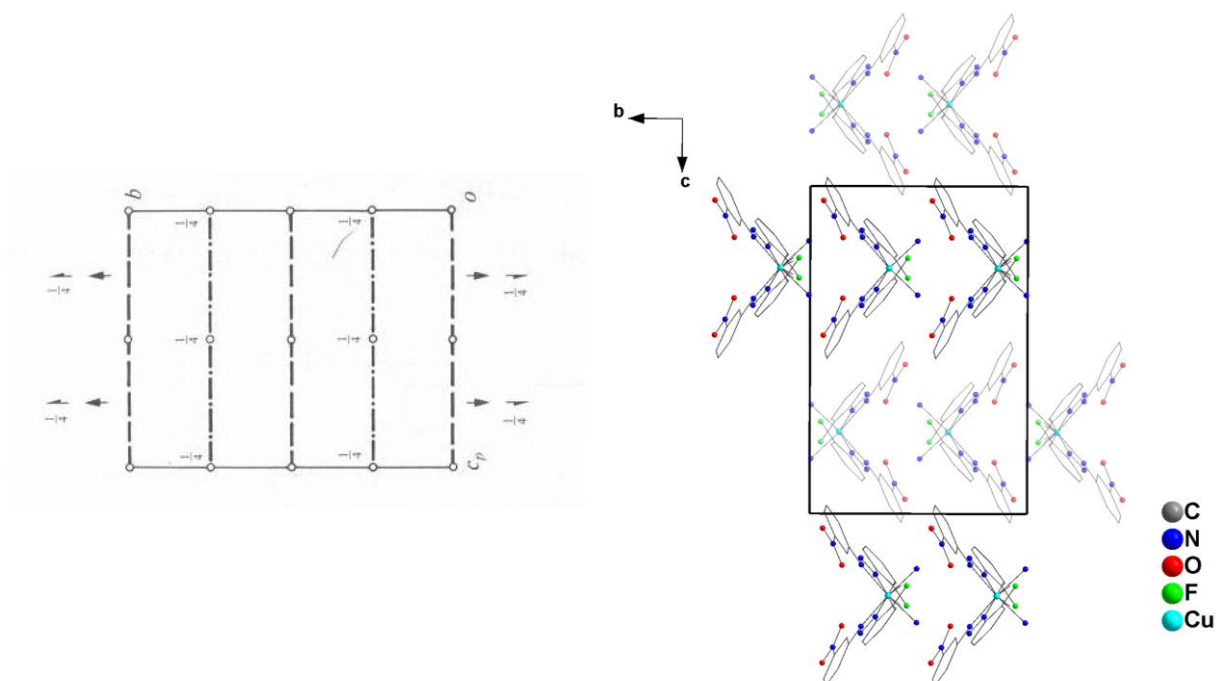


Figura 4.27: Pictograma para o grupo espacial C_2/c retirado da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária do complexo **(1)** no plano cristalográfico ac . Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Já o complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**2**) cristaliza no sistema *ortorrômbico* e a solução da estrutura foi obtida com o grupo espacial centrossimétrico *Pccn* ($n^\circ 56$ – *International Tables for Crystallography*)⁷³, com simetria dos dados de difração correspondente ao grupo de Laue *mmm*, pertinente a este grupo espacial. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (*hkl*) confirma o Tipo de Bravais *P* para uma rede cristalina tridimensional. O conteúdo total da cela de (**2**) é gerado pelos operadores (-1) , 2 , 2_1 , c e n , incluindo as combinações $2_1/c$ e $2/n$.

A **Figura 4.28** apresenta uma relação entre o pictograma com os operadores de simetria e a projeção da cela pra o complexo (**2**) destacando que as moléculas de piridina encontram-se relacionadas através dos eixos de rotação axiais de ordem 2, enquanto que o complexo de simetria local 2 apresenta o mesmo eixo C_2 que passa sobre o metal, paralelos a direção $[001]$ situados respectivamente em $3/4a$, $1/4a$ e $1/4b$, $3/4b$. Considerando-se a direção cristalográfica $[110]$ (diagonal dos eixos a e b), observa-se que as moléculas do complexo se relacionam através de um plano de espelhamento-translação n com a componente de translação $1/2$ paralela a direção cristalográfica $[0 01]$. O mesmo acontece com as moléculas de piridina.

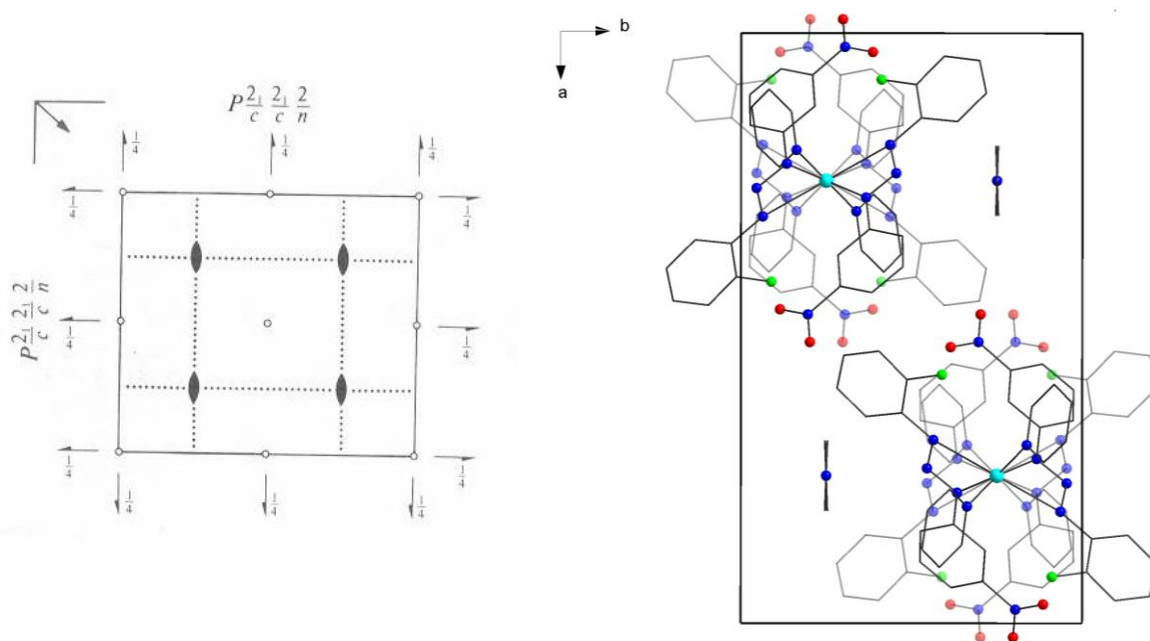


Figura 4.28: Pictograma para o grupo espacial *Pccn* retirado da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária ortorrômbica do complexo (**2**) no plano **ac**. Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

O complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3**) cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)⁷³ em uma rede primitiva, tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores (-1) , 2 , 2_1 e o plano de espelhamento-translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. A simetria dos dados de difração centrossimétrica corresponde ao grupo de Laue $2/m$, equivalente à classificação do grupo espacial $P2_1/c$ como centrossimétrico. A **Figura 4.29** apresenta uma relação entre o diagrama com os operadores de simetria e a projeção da cela pra o complexo (**3**).

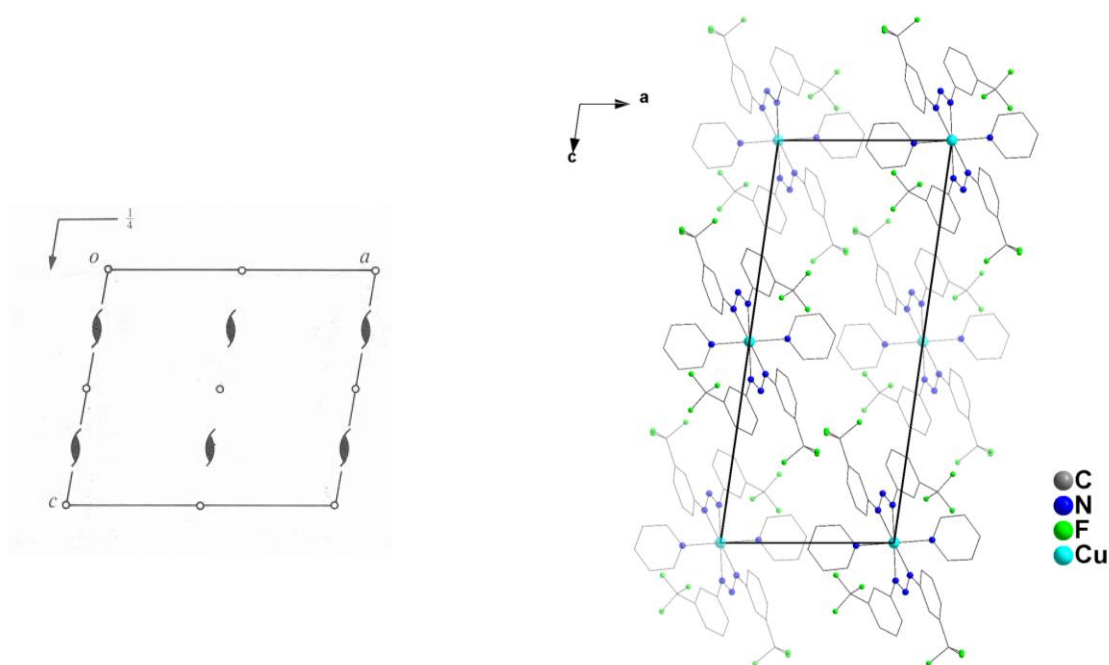


Figura 4.29: Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ retirado da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária monoclinica do complexo (**3**) no plano ac . Para melhor visualização foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Para os complexos $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**5**) e $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ (**6**) a coleta de dados para a determinação do grupo espacial levou uma rede cristalina recíproca *triclínica*. Os complexos cristalizam no grupo centrossimétrico $P(-1)$ (Nº2- “*International Tables for Crystallography*”) ⁷³ com a simetria dos dados de difração correspondente ao grupo de Laue (-1) . Por não ter sido encontrada uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral nos dados coletados, deduz-se que a

cela unitária do pré-ligante é tipo de Bravais P . O conteúdo total de cela é gerado através de oito operadores (-1) distribuídos na parte assimétrica da cela elementar. As **Figuras 4.30, 4.31 e 4.32** apresentam uma relação entre o pictograma contendo o operador de simetria e a projeção da cela pra o complexo **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente.

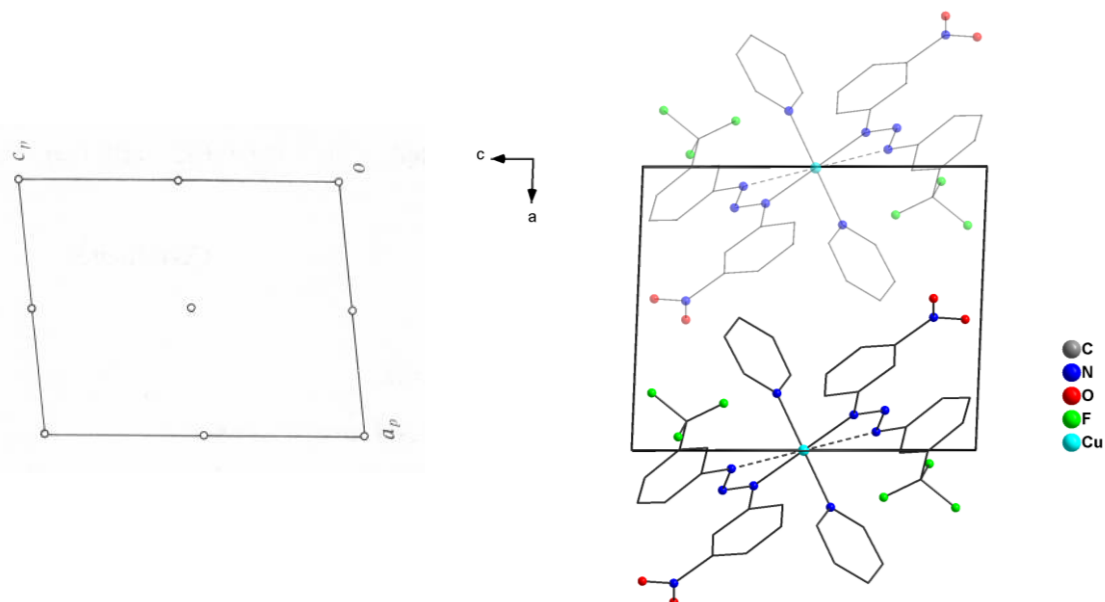


Figura 4.30: Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária triclinica do complexo **(4)** no plano ab . Para melhor visualização foram excluídos os átomos de hidrogênio.

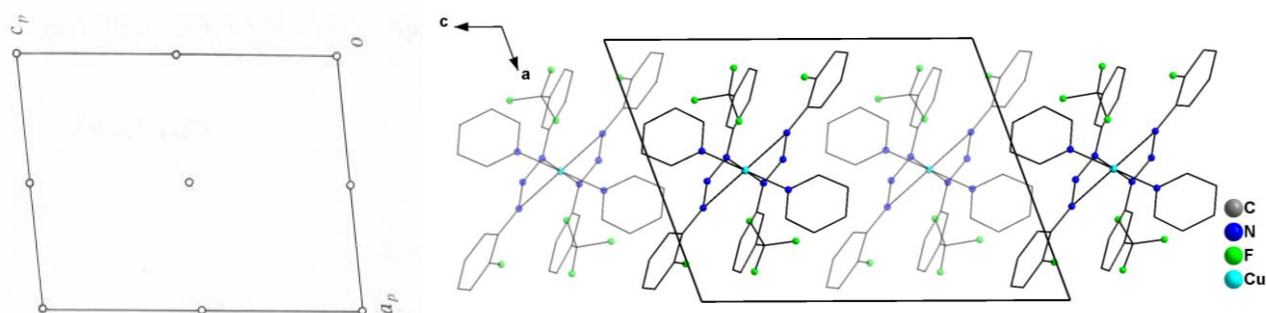


Figura 4.31: Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária triclinica do complexo **(5)** no plano bc . Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

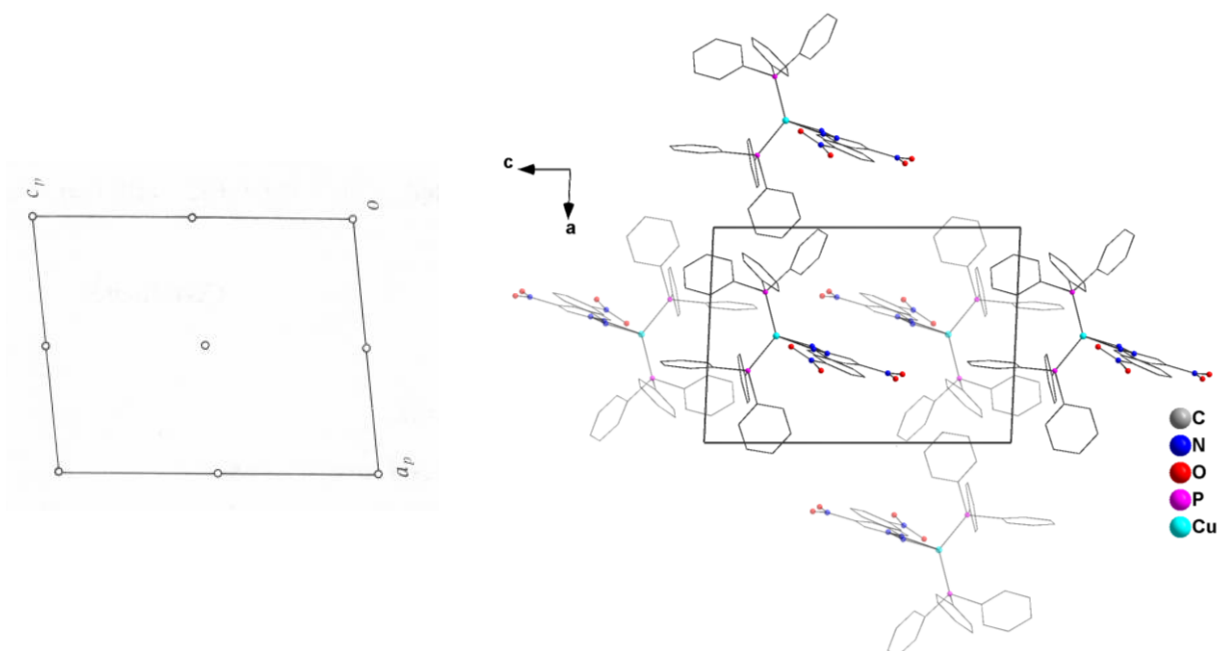


Figura 4.32: Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁷³ e projeção da cela unitária triclinica do complexo **(6)** no plano ab . Para melhor visualização foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Para os quatro primeiros complexos o ligante triazenido coordena-se de modo monodentado ao centro metálico, através do átomo N11 da cadeia diazoamínica desprotonada e o átomo correspondente N11' gerado por simetria. Para o complexo **(5)** o ligante triazenido coordena-se de modo monodentado ao centro metálico através dos átomos N11 e N21 da cadeia diazoamínica desprotonada dos ligantes simetricamente independentes. A cadeia nitrogenada desprotonada, confere uma carga formal -1 para cada molécula ligante que contrabalança a carga positiva oriunda do Cu(II). A neutralidade dos complexos é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Para o complexo **(6)** a eletroneutralidade é satisfeita quando a carga formal negativa da cadeia $[-N=N=N]^-$ contrabalança a carga positiva oriunda do Cu(I).

O íon Cu(II) no complexo **(1)** encontra-se coordenado pelos dois ânions 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido e por duas moléculas neutras de NH_3 geometricamente em *cis*, através das ligações Cu–N11 [2,047(2) Å] e Cu–N2 [2,024(3) Å] e as correspondentes geradas pela inversão Cu–N11' e Cu–N2'. [Código de simetria ('): 1- $x, y, 3/2 - z$], resultando inicialmente em uma geometria quadrática-planar distorcida. Esta mesma geometria é observada para o complexos

(2) com dois ânions 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido e com duas moléculas neutras de piridina geometricamente em *cis*, coordenados ao íon Cu(II) através das ligações Cu–N11 [2,002(2)Å] e Cu–N31 [2,030 (2)Å] e as correspondentes geradas pela inversão Cu–N11' e Cu–N31'. [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$]. A **Figura 4.33 (a)** e **4.33 (b)**, utilizando do ambiente de coordenação do íon Cu(II) em (1) e em (2) respectivamente, apresenta a geometria quadrática-planar distorcida.

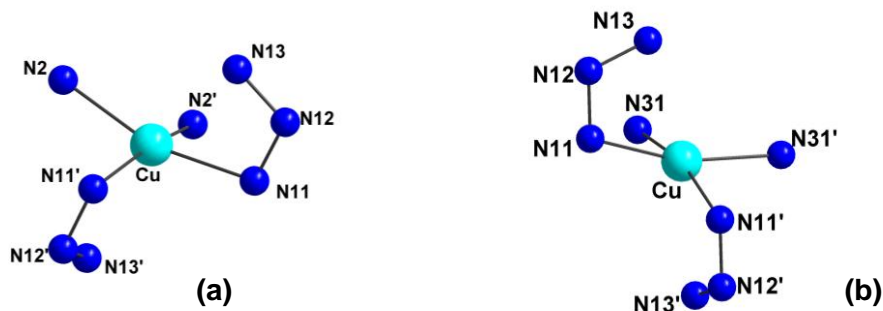


Figura 4.33: Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu(II) apresentando a geometria quadrática planar distorcida: **(a)** complexo (1) [Código de simetria ('): $1-x, y, 3/2-z$] **(b)** complexo (2) [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$].

No complexo (3) o íon Cu(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-(3-trifluorometilfenil)triazenido e por duas moléculas neutras de piridina geometricamente em *trans* através das ligações Cu–N11 [1,974(3)Å] e Cu–N31 [2,146(3)Å] e as correspondentes geradas pela inversão Cu–N11' e Cu–N31'. [Código de simetria ('): $2-x, -y, 2-z$], resultando inicialmente em uma geometria quadrática - planar. Esta mesma geometria é observada para o complexos (4) e (5) com dois ânions 1,3-(3-trifluorometilfenil)triazenido e 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido respectivamente, e por duas moléculas neutras de piridina coordenadas ao íon Cu(II) através das ligações Cu–N11 [1,996(5)Å] e Cu–N31 [2,060(5)Å] e as correspondentes geradas pela inversão Cu–N11' e Cu–N31'. [Código de simetria ('): $-x+2, -y+1, -z+1$] para (4) e Cu–N11 [1,979(5)Å], Cu–N21 [1,977(5)Å], Cu–N51 [2,058(5)Å] e Cu–N61 [2,057(5)Å] para o complexo (5). A **Figura 4.34** apresenta a geometria quadrática – planar, mostrando apenas o ambiente de coordenação do íon Cu(II) nos complexos (3) a (5),

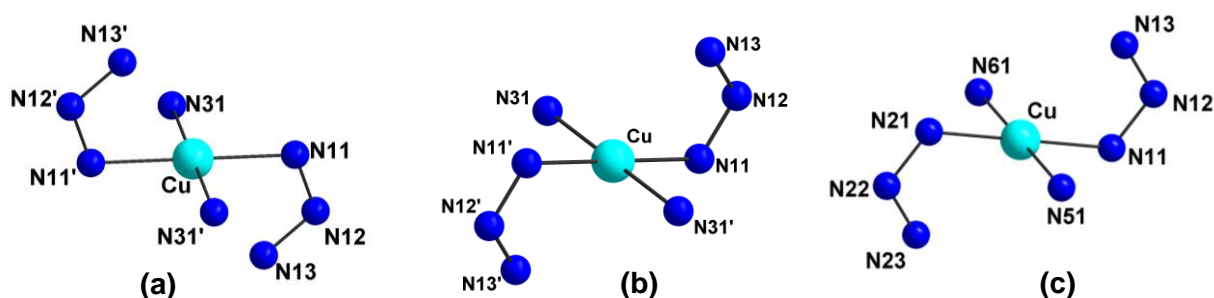


Figura 4.34: Projeções estruturais parciais da esfera de coordenação do íon Cu(II): **(a)** no complexo **(3)** [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]; **(b)** no complexo **(4)** [Código de simetria ('): 2-x, 1-y, 1-z] e **(c)** no complexo **(5)**.

Considerando a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio é 1,98Å (Cu 1,28 e N 0,70Å) e o comprimento das ligações Cu...N13 e as geradas por inversão, Cu...N13' para os complexos **(1)** a **(4)**, e o comprimento das ligações Cu...N13 e Cu...N23 para o complexo **(5)** reunidos na **Tabela 4.14**, pode-se constatar a existência de uma interação polarizada entre o nitrogênio terminal da cadeia triazenídica e o centro metálico.

Tabela 4.14: Comprimentos de ligação (Å) referentes distensão axial nos complexos **(1)** a **(5)**.

Complexo	Cu...N13	Cu...N23
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂] (1)	2,613(7)	–
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (2)	2,537(2)	–
[Cu(F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (3)	2,561(3)	–
[Cu(F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (4)	2,613(7)	–
[Cu(F ₃ C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5)	2,703(5)	2,704(5)

Nota-se ainda, que nos complexos **(1)** a **(5)** a manifestação da distorção de Jahn-Teller acaba determinando uma expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) para octaédrica distorcida alongada axialmente, conforme apresenta a **Figura 4.35**, através da projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu(II) nos complexos **(1)**, **(3)** e **(5)**. A distensão axial se caracteriza pelas ligações Cu...N13 e a correspondente gerada pelo centro de inversão Cu...N13' nos complexos **(1)** a **(4)**, e pelas ligações Cu...N13 e Cu...N23 no complexo **(5)**. Os

comprimentos de ligação Cu(II)–N axiais são significativamente mais longos quando comparados aos equatoriais, indicando ligações secundárias, polarizadas e mais fracas, entretanto, mesmo fracas, estão aptas para estabilizar uma interação Cobre(II) –Nitrogênio.

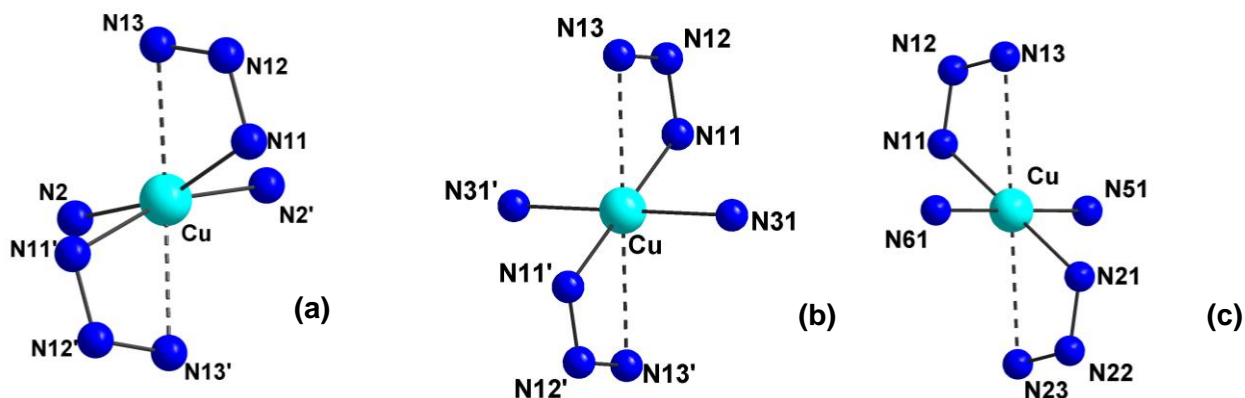


Figura 4.35: Projeções estruturais parciais da esfera de coordenação do íon Cu(II) apresentando a geometria octaédrica distorcida alongada axialmente: **(a)** complexo **(1)** [Código de simetria ('): 1- x, y, 3/2 – z]; **(b)** complexo **(3)** [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z] e **(c)** complexo **(5)**.

Quando se compara os complexos **(2)** à **(5)** nota-se a diferença no modo de coordenação dos ligantes piridina. Em **(2)** estão geometricamente em *cis* e em **(3)** a **(5)** encontram-se geometricamente em *trans*, coordenados ao íon Cu(II). Acredita-se que a coordenação em *trans* se deve pelo efeito estérico imposto pelo substituinte trifluorometil (–CF₃) presente no ligante triazenido. Isto explica também porque em **(2)** as piridinas encontram-se geometricamente em *cis*, já que neste complexo os ligantes triazenidos apresentam o substituinte flúor (–F) que não apresenta nenhum impedimento quando comparado ao (–CF₃).

Quanto aos ângulos de ligação, em **(1)** os que se referem ao plano definido como equatorial apresentam-se próximos de ângulos retos ideais, N11–Cu–N2' = 88,30(2)°, N11–Cu–N13' = 97,96(2)°, N2–Cu–N31' = 90,17(2)°. O ângulo do plano definido como axial [N13–Cu–N13' = 149,02(2)°] desvia do ângulo reto ideal de 180°. O mesmo é observado para o complexo **(2)** ao analisar os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como equatorial N11–Cu–N31 = 89,08(7)°, N11–Cu–N11' = 94,33(7) ° e N31–Cu–N31' = 91,68(7) °, no plano definido como axial [N13–Cu–N13' = 156,25(6)°]. Os ângulos dos fragmentos N(12)–N(11)–C(11) e N(12)–N(13)–C(21) para o complexo **(1)** são de 115,5(2)° e 114,7(2)° respectivamente, para

o complexo **(2)** são de $114,17(2)^\circ$ e $112,92(2)^\circ$ respectivamente, atribuindo o caráter sp^2 dos átomos N11 e N13, resultado da deslocalização da carga formal para os grupos arila terminais.

Os ângulos de ligação nos complexos **(3)** a **(5)** que se referem ao plano definido como equatorial também se apresentam próximos de ângulos retos ideais. Já os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como axial, são ideais e iguais a 180° para estes complexos. Os ângulos dos fragmentos N12–N11–C11 e N12–N13–C21 também atribuindo o caráter sp^2 dos átomos N11 e N13. Os valores referentes a estes ângulos nos complexos **(3)** a **(5)** encontram-se reunidos nas Tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.15: Ângulos de ligação ($^\circ$) referentes à coordenação ao Cu(II) nos complexos **(3)** a **(5)**.

Complexo	N11–Cu–N31	N31–Cu–N11'
$[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (3)	89,08(12)	90,92(12)
$[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (4)	88,6(2)	91,4(2)
	N21–Cu–N61	N21–Cu–N51
$[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5)	89,01(2)	90,69(3)

Tabela 4.16: Ângulos de ligação ($^\circ$) referentes aos fragmentos N12–N11–C11 e N12–N13–C21 nos complexos **(3)** e **(4)**, e ainda N22–N21–C31 e N22–N23–C41 para o complexo **(5)**

Complexo	N12–N11–C11	N12–N13–C21
$[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (3)	116,2(3)	114,0(3)
$[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (4)	116,9(5)	115,3(5)
$[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5)	115,6(5)	113,1(5)
	N22–N21–C31	N22–N23–C41
$[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5)	113,0(5)	115,0(5)

Como consequência do modo de coordenação monodentado do ligante triazenido os comprimentos das ligações N11–N12 e N12–N13 são diferenciados. Os comprimentos das ligações N11–N12 e N12–N13 são menores que o valor característico para uma ligação simples N–N ($1,44 \text{ \AA}$)⁷³ e, maiores que o comprimento de ligação N=N ($1,24 \text{ \AA}$)⁷³. Da mesma forma, as ligações N13–C21 e

N11–C11 são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N–C_{aril} (1,45 Å) para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*². Todos os valores indicados na **Tabela 4.17** a seguir mostram ligações com caráter parcial de ligações duplas, evidenciando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N=N=N desprotonada na direção dos substituintes terminais mesmo com comprimentos de ligação diferenciados.

Tabela 4.17: Comprimentos de ligação (Å) referentes à cadeia triazenídica nos complexos (1) a (5).

Complexo	N13–N12	N12–N11	N11–C11	N13–C21
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂] (1)	1,292(3)	1,317(3)	1,399(4)	1,404(3)
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (2)	1,293(2)	1,317(2)	1,403(3)	1,413(3)
[Cu(F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (3)	1,291(4)	1,312(4)	1,404(4)	1,408(5)
[Cu(F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (4)	1,300(7)	1,302(7)	1,391(8)	1,378(8)
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5)	1,286(6)	1,320(6)	1,382(7)	1,414(7)
	N23–N22	N22–N21	N21–C31	N23–C41
[Cu(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5)	1,287(6)	1,327(6)	1,381(8)	1,419(7)

Tanto os valores de comprimentos, como os ângulos de ligação encontrados nos complexos (1) a (5), assim como a geometria de coordenação ao centro metálico estão de acordo com os encontrados na literatura como os compostos [Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] [Cu(C₆H₅NNNC₆H₄NO₂)₂(NH₃)₂] [Cu(CF₃C₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] e [Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂(C₅H₅N)₂] discutidos por Ledesma⁵⁰, Villis²⁷ e Bresolin⁵² respectivamente, cujos valores encontram-se reunidos na **Tabela 4.18** a seguir.

Tabela 4.18: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.

VILLIS ²⁷		LEDESMA ⁵⁰		BRESOLIN ⁵²		BRESOLIN ⁵²	
Cu–N11	[2,009(1)]	Cu–N7	[1,958(2)]	Cu–N2	[1,996(5)]	Cu–N1	[1,969(2)]
Cu–N13	[2,681(2)]	Cu–N61	[2,022(2)]	Cu–N3	[2,554(4)]	Cu–N3	[2,043(2)]
Cu–N31	[2,017(1)]	N7–Cu–N61	[89,89(7)]	Cu–N1	[2,031(3)]	Cu–N13	[2,727(4)]
N11–Cu–N13	[53,7(3)]			N31–Cu–N2	[54,49(9)]	N1–Cu–N3	[51,47(3)]

Em relação à geometria de coordenação do íon Cu(I), a mais comum encontrada é a geometria tetraédrica^{31, 84}. No complexo **(6)**, o íon Cu(I) encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido através do átomo N11, [Cu–N11 = 2,040(2)Å] e de duas moléculas de trifenilfosfina [Cu–P1 = 2,255(6) Å e Cu–P2 = 2,243(6)Å]; resultando em uma geometria de coordenação trigonal-planar [P1–Cu–P2 = 125,45(2)°; P1–Cu–N11 = 114,71(6)°; P2–Cu–N11 = 118,77(6)°].

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio são de 1,98 Å (Cu=1,28 e N= 0,70 Å) e que o comprimento das ligações [Cu...N13 = 2,331(2)Å], pode-se constatar a existência de interação fraca polarizada entre o ligante triazenido e o centro metálico, conforme a **Figura 4.36**. Assim, observa-se no complexo **(6)**, que a geometria de coordenação do íon Cu(I) se expande da trigonal- planar para uma geometria tetraédrica distorcida. Os eixos que formam o tetraedro regular no complexo **(6)** são formados pelas ligações Cu–N11, Cu–P1, Cu–P2 e Cu...N13.

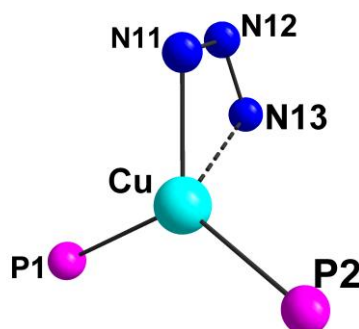


Figura 4.36: Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon Cu(I) do complexo **(6)**.

Os diferentes comprimentos das ligações Cu–N11 [2,040(2)Å] e Cu...N13 [2,331(2)Å], demonstram uma coordenação assimétrica no ânion triazenido [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂][–] no complexo **(6)**. Embora o comprimento da ligação Cu...N13 seja maior que o comprimento da ligação Cu–N11, a constatação da existência da interação polarizada faz com que o ligante triazenido atue fracamente de forma bidentada em **(6)**, quando comparada ao complexo [Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(PC₁₈H₁₅)₂] discutido por Hörner⁵² onde Cu...N = 2,237 Å.

Quanto aos ângulos de ligação da coordenação tetraédrica, estes se

⁸⁴ SHIRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; Química Inorgânica, 3ª Edição – Porto Alegre, Edt. Bookman, 2003.

encontram próximos dos ângulos ideais: P1–Cu–N13 = 100,78(5)^o e P2–Cu–N11 = 118,77(6)^o. Já as distorções tetraédricas são observadas nos ângulos de ligações P1–Cu–P2 = 125,45(2)^o e N11–Cu–N13 = 57,65(7)^o. O ângulo aberto P–Cu–P observado em **(6)**, pode ser atribuído ao efeito estérico do ligante 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido sobre o ligante trifenilfosfina na esfera de coordenação do íon Cu(I). Também, o ângulo fechado N–Cu–N observado, pode ser atribuído ao efeito quelante do ânion ligante bidentado, 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido, na esfera de coordenação do íon Cu(I).

O modo de coordenação bidentado do ligante triazenido, aliado ao ângulo agudo N11–Cu–N13 [57,65(7)^o] em **(6)**, indica uma significativa tensão no anel de quatro membros N13–N12–N11–Cu. Provavelmente esta tensão explique o alongamento da ligação Cu–N13 em comparação com o comprimento da ligação Cu–N11.

Dado ao modo de coordenação bidentado do ligante triazenido no complexo **(6)**, os comprimentos das ligações N13–N12 [1,299(3)Å] e N12–N11 [1,310(3)Å] são praticamente semelhantes, assim como nos complexos anteriores. Os comprimentos das ligações N11–N12 e N12–N13 são menores que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å)⁷³e, maiores que o comprimento de ligação N=N (1,24 Å)⁷³. Da mesma forma, as ligações N11–C11 [1,401(3)Å] e N13–C21 [1,414(3)Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N–C_{aril} (1,45 Å) para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*². Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, indicando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N11–N12=N13 desprotonada, na direção do substituinte nitro.

Tanto os valores de comprimentos, como os ângulos de ligação encontrados no complexo **(5)** assim como a geometria de coordenação ao centro metálico estão de acordo com os encontrados na literatura nos compostos [Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)(PC₁₈H₁₅)₂] e [Cu(O₂NCOC₆H₃NNNC₆H₃OCNO₂)(PC₁₈H₁₅)₂] discutidos por Hörner⁵³ e por Willis²⁷, cujos valores encontram-se reunidos na **Tabela 4.19** a seguir.

Tabela 4.19: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.

HÖRNER ⁵³		VILLIS ²⁷	
Cu–N11	[2,237(2)]	Cu–N11	[2,021(3)]
Cu–N13	[2,092(3)]	Cu–N13	[2,512(3)]
Cu–P1	[2,25]	Cu–P1	[2,254(3)]
Cu–P2	[2,24]	Cu–P2	[2,258(3)]
N11–Cu–N13	[58,06(11)]	N11–Cu–N13	[54,7(4)]
P1–Cu–P2	[121,47]	P1–Cu–P2	[130,36(2)]

Analisando agora apenas um dos ligantes triazenidos separado do ambiente de coordenação do íon de Cu(II) nos complexos **(1)** a **(5)** e de coordenação do íon de Cu(I) no complexo **(6)**, nota-se para os complexos **(1)**, **(2)** e **(4)** um leve desvio da planaridade global dos anéis fenilas terminais. Para os complexos **(3)**, **(5)** e **(6)** este desvio dos anéis fenilas terminais é um pouco mais significativo. As **Figuras 4.37 a 4.42** mostram um dos íons triazenidos isolados do ambiente de coordenação para cada complexo, indicando o desvio da planaridade global do mesmo.

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.37**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.20**.

- (1): [C21–C26]; r.m.s = 0,0009 Å
 (2): [C11–C16]; r.m.s = 0,0060 Å
 (3): [N11–N12–N13]
 (4): [N1–C11–C16]; r.m.s = 0,0056 Å
 (5): [todos os átomos não hidrogenóides do ligante triazenido]; r.m.s = 0,1110 Å

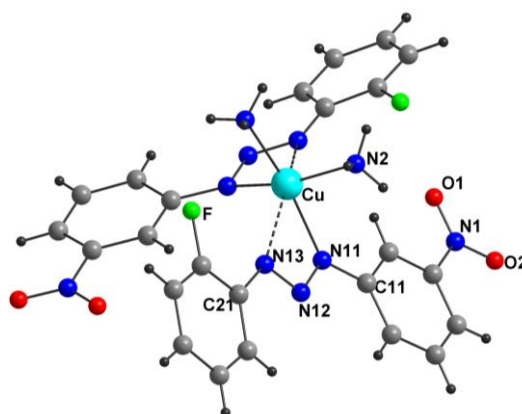
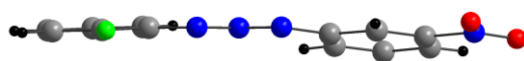


Figura 4.37: Projeção da estrutura do complexo **(1)** e de um dos íons triazenidos $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.20: Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (1).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^{\circ}$)
1 e 3	8,52(2)
2 e 3	12,47(2)
1 e 2	0,78(2)
3 e 4	0,27(2)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.38**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.21**.

- (1): [C21–C26]; rms = 0,0115 Å
 (2): [C11–C16]; rms = 0,0029 Å
 (3): [N11–N12–N13]
 (4): [N1–C11–C16]; rms = 0,0235 Å
 (5): [todos os átomos não hidrogenóides do ligante triazenido]; rms = 0,0640 Å

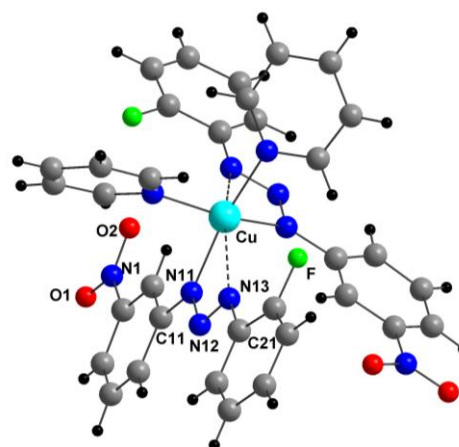
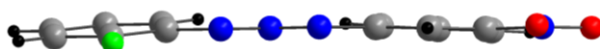


Figura 4.38: Projeção da estrutura do complexo (1), sem o solvato de cristalização piridina, e de um dos íons triazenidos $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$ livre do íon $\text{Cu}(\text{II})$ indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.21: Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (2).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^{\circ}$)
1 e 3	4,64(8)
2 e 3	3,08(2)
1 e 2	5,28(2)
3 e 4	6,52(2)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.39**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.22**.

- (1): [C21–C26]; rms = 0,0050 Å
 (2): [C11–C16]; rms = 0,0028 Å
 (3): [N11–N12–N13]

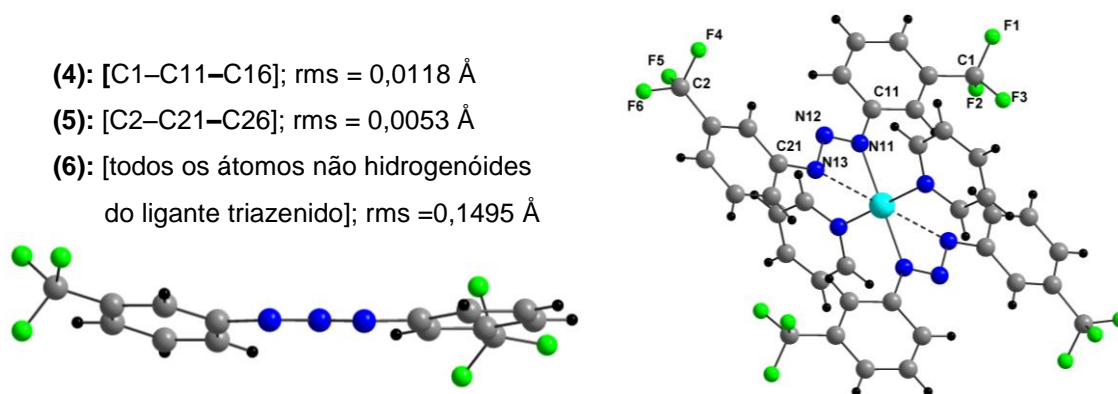


Figura 4.39: Projeção da estrutura do complexo (3) e de um dos íons triazenidos $[F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.22: Ângulo interplanar ($^\circ$) entre os fragmentos do complexo (3).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^\circ$)
1 e 3	8,20(2)
2 e 3	8,41(3)
1 e 2	5,85(2)
3 e 4	1,65(2)
3 e 5	14,00(2)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.40**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.23**.

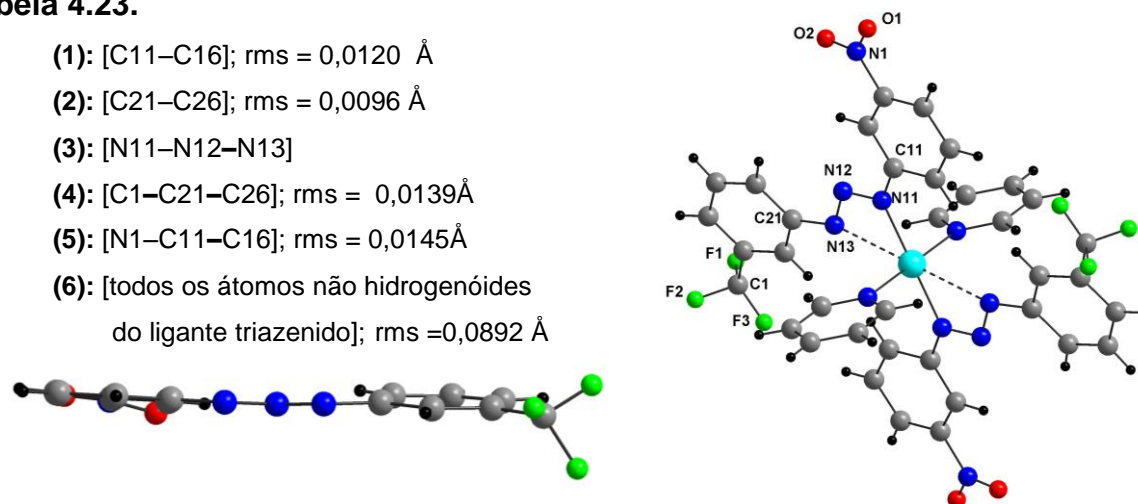


Figura 4.40: Projeção da estrutura do complexo (4) e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4CF_3]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.23: Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (4).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^{\circ}$)
1 e 3	4,84(3)
2 e 3	3,90(5)
1 e 2	3,75(5)
4 e 5	0,84(4)
4 e 6	0,79(3)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.41**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.24**.

(1): [C11–C16]; rms = 0,0081 Å

(2): [C21–C26]; rms = 0,0069 Å

(3): [N11, N12, N13, Cu]; rms = 0,0105 Å

(4): [N11–N12–N13]

(5): [F1–C21–C26]; rms = 0,0101 Å

(6): [C1–C11–C16]; rms = 0,0347 Å

(7): [todos os átomos não hidrogenóides do ligante triazenido]; rms = 0,0821 Å

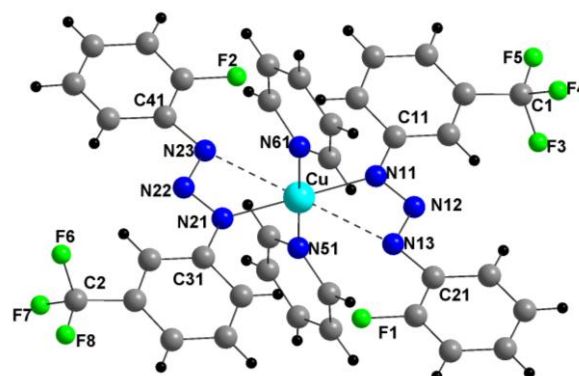
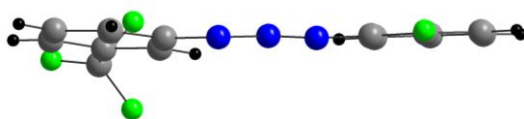


Figura 4.41: Projeção da estrutura do complexo (5) e de um dos íons triazenidos [FC₆H₄NNNC₆H₄CF₃]⁻ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.24: Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo (5).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^{\circ}$)
1 e 3	4,52(2)
2 e 3	0,00
1 e 2	9,71(3)
4 e 5	0,49(3)
4 e 6	8,96(2)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.42**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.25**.

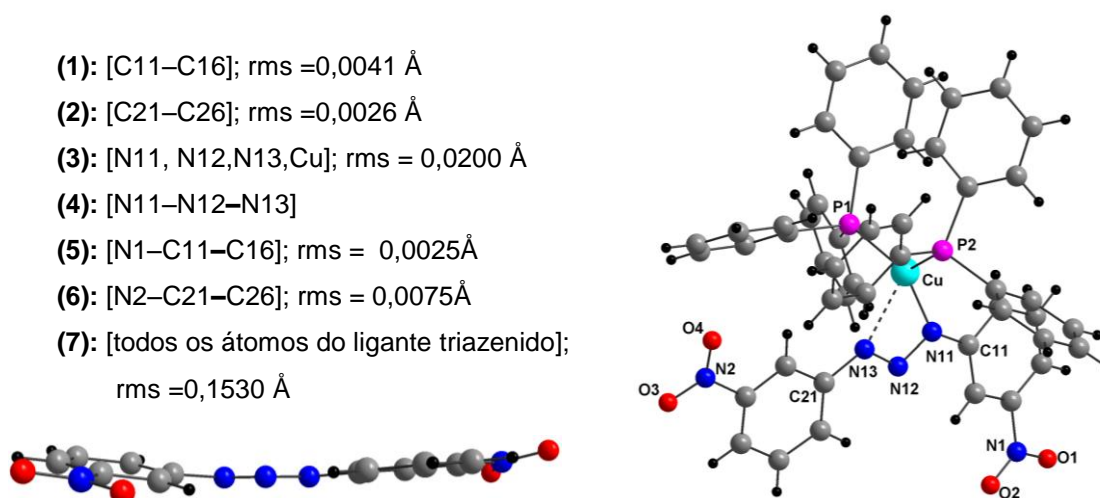


Figura 4.42: Projeção da estrutura do complexo (6), sem o solvato de cristalização tetrahidrofurano, e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4N NNC_6H_4NO_2]^-$ livre do íon Cu(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.25: Ângulo interplanar ($^\circ$) entre os fragmentos do complexo (6).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^\circ$)
1 e 3	0,00
2 e 3	15,05(3)
1 e 2	6,14(7)
4 e 5	1,07(2)
4 e 6	3,95(1)

A acidez π do substituinte nitro ($m\text{-NO}_2$) determina que este se encontre praticamente coplanar aos anéis fenila não contribuindo para um desvio da planaridade global nos complexos. Conseqüentemente a deslocalização eletrônica entre o grupo 3-nitrofenila e a cadeia nitrogenada, favorece a planaridade deste fragmento no íon triazenido ligante, bem como, favorece a deslocalização eletrônica na direção do grupo arila nitro-substituído.

Em contrapartida, a ausência da acidez π dos substituintes trifluorometil ($m\text{-CF}_3$) e flúor ($o\text{-F}$) nos íons ligantes triazenidos contribui para um desvio da planaridade global do mesmo. Outro fator que também pode vir a contribuir para o desvio da planaridade global dos íons triazenidos é a ocorrência ou não de interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio, onde as moléculas acabam associando-se levando a formação de arranjos supramoleculares.

4.11.1. Ligações de Hidrogênio

Todas as ligações de hidrogênio discutidas a seguir para os complexos de cobre (I) e (II) estão baseadas em modelos já existentes na literatura. Estas ligações foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*⁸³.

A estrutura do complexo **(1)** apresenta interações intramoleculares C–H...N envolvendo átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica de um dos ligantes triazenidos com átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais do outro ligante triazenido. Além das ligações intramoleculares a estrutura cristalina de **(1)** apresenta ainda interações intermoleculares N–H...O que ocorrem entre átomos de oxigênio (ligante triazenido) e átomos de hidrogênio dos substituintes NH₃.

Analisando os parâmetros geométricos para C–H...N no complexo **(1)**, foi observado uma distância entre o átomo doador C12 e o átomo aceitador N13' de 3,457(4) Å e a distância entre o H12 e o N13' de 2,612(2) Å. [Código de simetria ('): 1-x, y, ½-z]. O ângulo para a interação observada C12–H12...N13' é 151°, acima de 110°. A **Figura 4.43** demonstra esta interação.

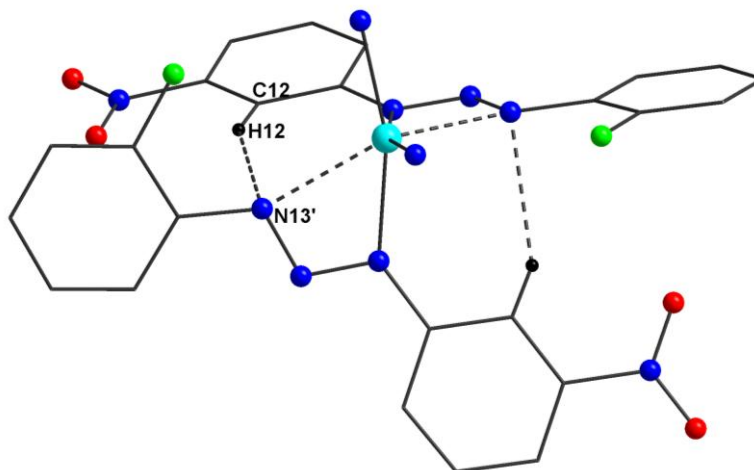


Figura 4.43: Projeção da interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos na estrutura do complexo [Cu(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(NH₃)₂] (**1**). [Código de simetria ('): 1-x, y, ½-z].

Quanto às interações intermoleculares N–H...O, analisando os parâmetros geométricos, pode-se observar a formação de um arranjo bidimensional na direção [110], onde as moléculas associam-se através de uma interação entre um doador bifurcado com dois receptores. A distância entre o átomo doador N2 e o átomo

acceptor O1'' de 3,377(4) Å e a distância entre N2 e o outro átomo acceptor O2' de 3,284(4) Å. A distância entre o H2 e O1'' de 2,501(2)Å e H2 e O2'' de 2,572(2) Å, [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1,5-z$]. Os ângulos para as interações observadas satisfazem a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio, este ângulo na interação N2–H2...O1'' é 167° e N2–H2...O2'' é 137°, acima de 110°.

É possível identificar a partir da **Figura 4.44** que as moléculas de **(1)** estão relacionadas por um eixo de rotação-translação $2_1 // \mathbf{b}$, situados a $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ no eixo \mathbf{a} , formando um arranjo polimérico bidimensional dos complexos associados pelas ligações de hidrogênio. O plano que contém esta associação bidimensional é (010).

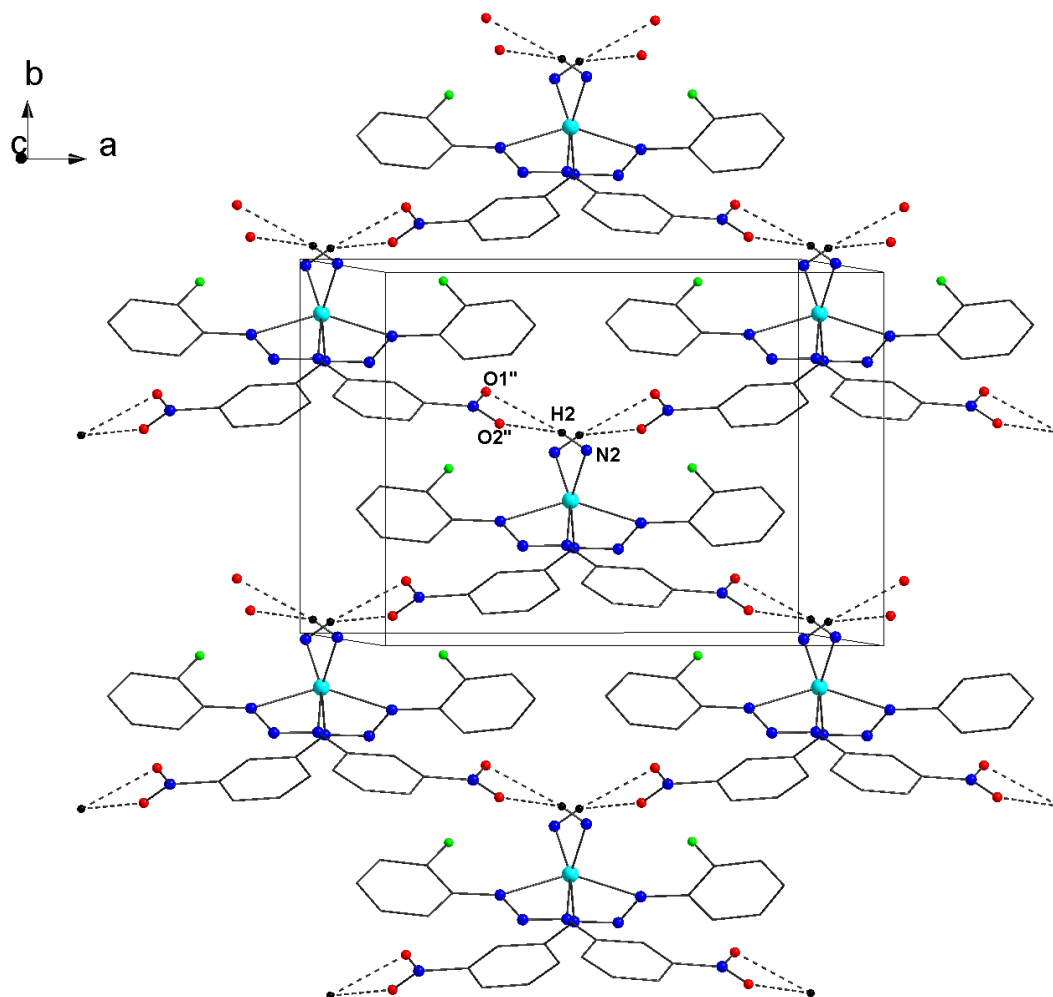


Figura 4.44: Representação das interações intermoleculares presentes no complexo **(1)** contidas no plano (010) vista na direção do eixo cristalográfico \mathbf{c} . Os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para maior clareza. [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1,5-z$].

Vista da direção do eixo cristalográfico **a** é possível observar a formação de uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional, formada pelas interações intermoleculares na direção [010], **Figura 4.45**.

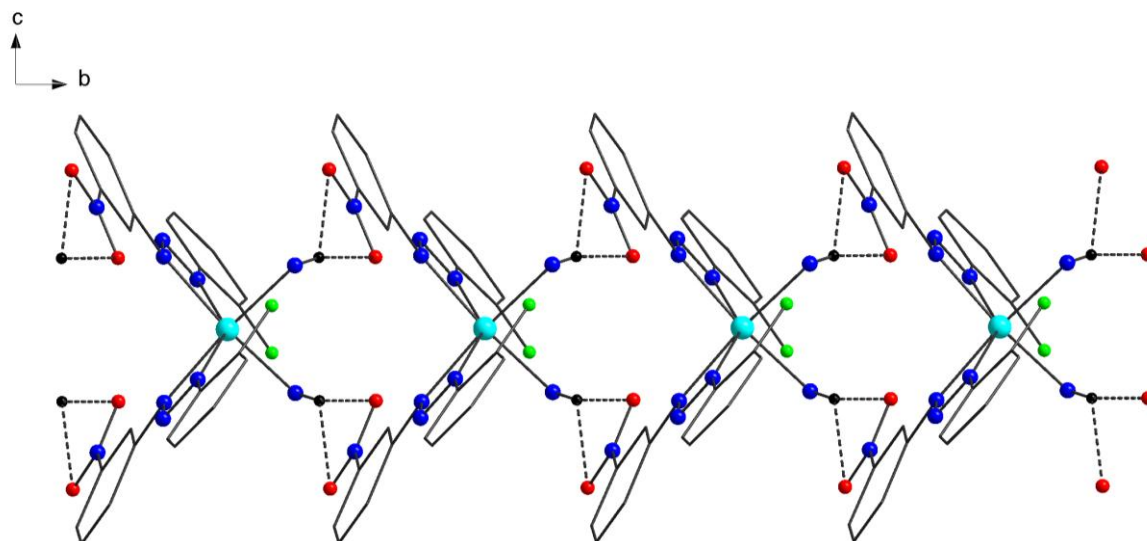


Figura 4.45: Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional na direção [010].

A estrutura do complexo **(2)** apresenta interações intramoleculares C–H...N envolvendo átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica de um dos ligantes triazenidos com átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais do outro ligante triazenido. Além das ligações intramoleculares a estrutura cristalina de **(2)** apresenta ainda interações intermoleculares entre átomos de oxigênio do ligante triazenido e hidrogênios da molécula de piridina que atua como solvato.

Analisando os parâmetros geométricos para C–H...N no complexo **(2)**, foi observado uma distância entre o átomo doador C12 e o átomo aceptor N13' de 3,403(3) Å e a distância entre o H12 e o N13' de 2,52(2) Å. [Código de simetria (')]: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$. O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica, este ângulo na interação C12–H12...N13' é 159°, acima de 110°. A **Figura 4.46** demonstra esta interação.

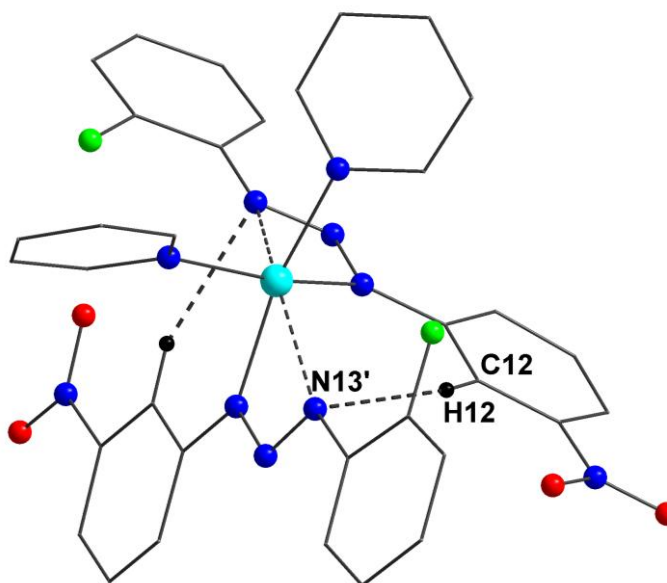


Figura 4.46: Projeção da estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**2**) com a interação intramolecular envolvendo os ligantes triazenidos. Os átomos de hidrogênio que não participam da interação foram omitidos para uma melhor visualização. [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$].

Na estrutura cristalina de (**2**) considerando a diagonal que corta o eixo **a** e **b** nas unidades que equivale ao plano cristalográfico (110), as moléculas de piridina encontram-se relacionadas aos pares através dos eixos de rotação axiais de ordem 2, enquanto que o complexo de simetria local 2 apresenta o mesmo eixo C_2 que passa sobre o metal, paralelos a direção [001] situados respectivamente em $\frac{3}{4}\mathbf{a}$, $\frac{1}{4}\mathbf{a}$ e $\frac{3}{4}\mathbf{b}$, $\frac{1}{4}\mathbf{b}$. Considerando-se a direção cristalográfica [110] (diagonal dos eixos **a** e **b**), observa-se que as moléculas do complexo se relacionam através de um plano de espelhamento-translação **n** com a componente de translação $\frac{1}{2}$ paralela a direção cristalográfica [001]. O mesmo acontece com as moléculas de piridina. A combinação destas operações de simetria define quatro átomos de cobre em um plano indexado como (-111). Destaca-se na formação do arranjo a ligação de hidrogênio não clássica $\text{C42}-\text{H42}\cdots\text{O1}''$, onde a distância entre o átomo doador C42 e o aceptor $\text{O1}''$ é de 3,487(3)Å e a distância entre H42 e $\text{O1}''$ é de 2,712 Å, [Código de simetria (''): $1-x, 1-y, 1-z$]. O ângulo para a interação observada na interação $\text{C42}-\text{H42}\cdots\text{O1}''$ é 141°. A **Figura 4.47** a seguir representa o arranjo formado para (**2**).

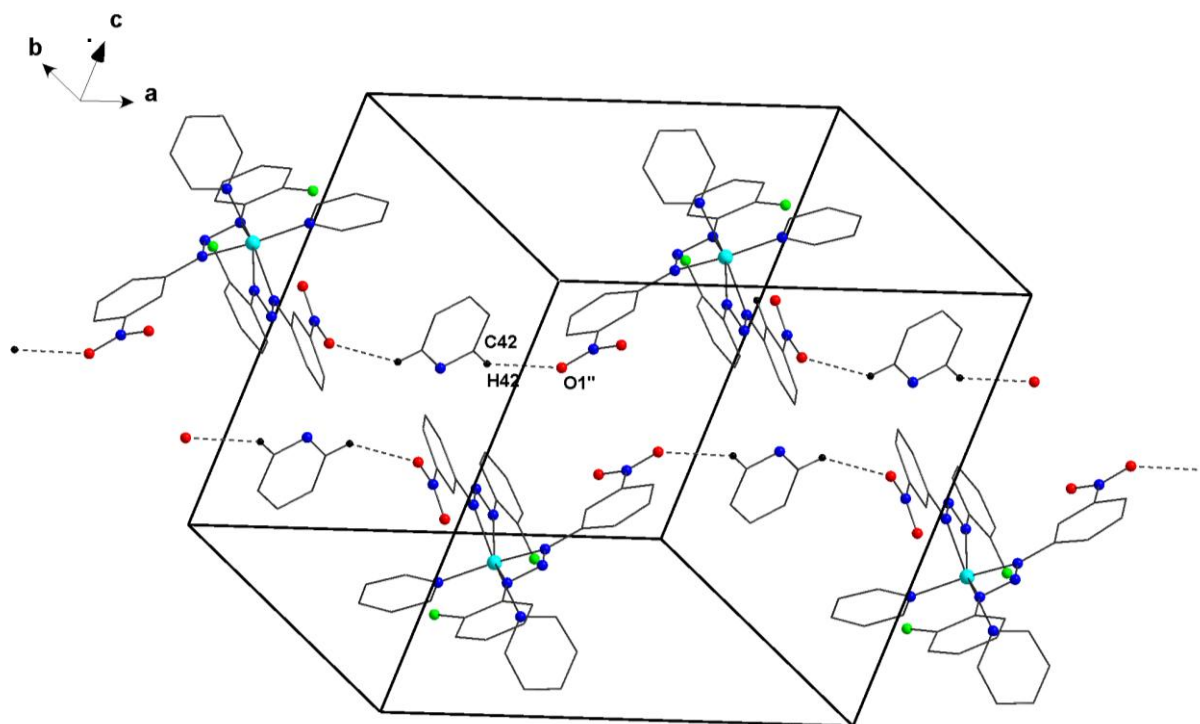


Figura 4.47: Projeção da cela unitária do complexo **(2)** incluindo o arranjo formado na direção cristalográfica [110], (Código de simetria ("') $1-x, 1-y, 1-z$), os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

A estrutura do complexo **(3)** apresenta interações intermoleculares do tipo C–H...Ph (ligações de hidrogênio aromáticas), envolvendo um átomo de hidrogênio polarizado de um grupo doador C–H de um anel fenila terminal do ligante triazenido de uma unidade molecular de um complexo e um anel fenila aceptor de outra unidade molecular de um complexo no arranjo supramolecular. É importante lembrar que se denomina o centro do anel, de “M” e as distâncias respectivas a esse ponto de $d(M)$ e $D(M)$, onde $d(M)$ é a distância do hidrogênio ao centro do anel, H...M, e $D(M)$ é a distância do átomo doador ligado ao hidrogênio, até o centro do anel, X...M. O fragmento que envolve a determinação destas interações são C21–C26 / C21'–C26' [Código de simetria ('') $2-x, 0,5-y, 2,5-z$]. A **Figura 4.48** apresenta este fragmento com as denominações necessárias para a realização dos cálculos necessários para a determinação destas interações.

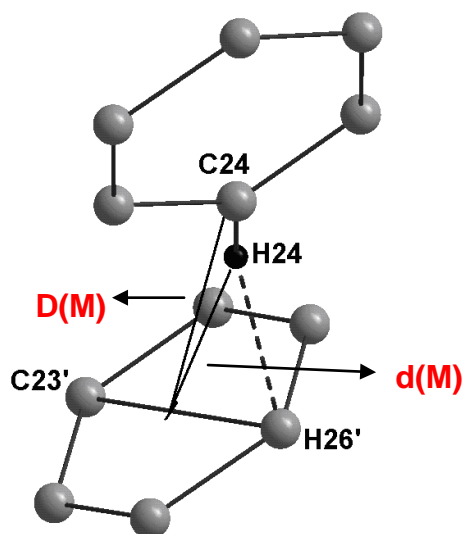


Figura 4.48: Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio do tipo C–H...Ph no complexo **(3)**: C21–C26 / C21'–C26' [Código de simetria ('): 2-x, 0,5-y, 2,5-z]. Os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização. M = Ponto centróide do anel aromático

Além de definir a distância entre o carbono e o centro do anel fenila do ligante triazenido D(M), é necessário a determinação de ângulos e outras distâncias entre estes dois anéis. Os valores obtidos para estas distâncias e ângulos encontram-se reunidos na **Tabela 4.26**.

Tabela 4.26: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio aromáticas, C–H...C_{Ph}' do complexo **(3)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	∠ D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	∠ C _{Ph} –H–M (°)
C24–H24...C26'	C24...C26' 3,736(6)	H24...C26' 2,814(4)	C24–H24...C26' 171,46	C24...M' 3,609(2)	H24...M' 2,703(6)	C24–H24–M' 168,2

M = Ponto centróide do anel aromático,
Códigos de Simetria ('): 2-x, 0,5-y, 2,5-z

A associação das moléculas do complexo **(3)** através de um eixo de rotação-translação 2_1 a partir das ligações de hidrogênio aromáticas centrossimétricas C24–H24–M' leva a formação de um arranjo supramolecular bidimensional na direção cristalográfica [011], conforme mostra a **Figura 4.49**.

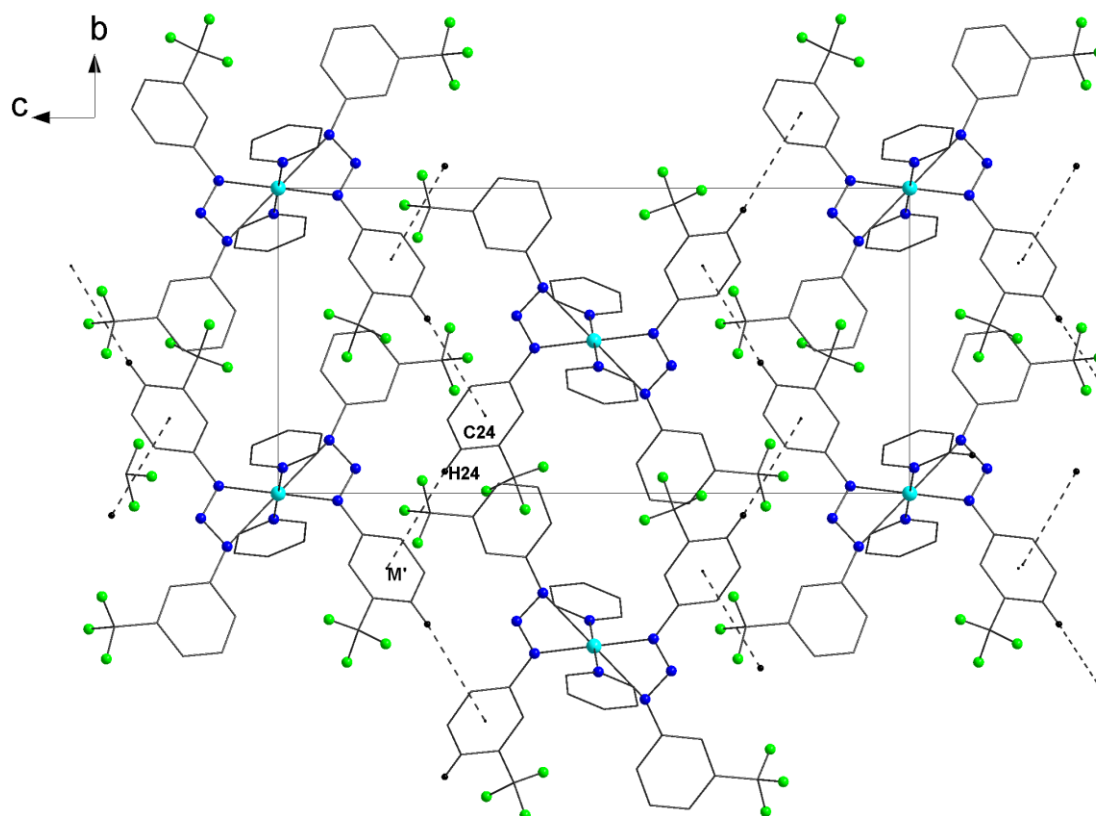


Figura 4.49: Projeção do arranjo bidimensional formado pela associação das moléculas do complexo **(3)**, evidenciando as interações intermoleculares formando o arranjo paralelo a direção cristalográfica [011] (Código de simetria $(')1-x,y,2-z$). Os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

A estrutura do complexo **(4)** apresenta interações intramoleculares C–H...N envolvendo átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica desprotonada dos ligantes triazenidos com átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais do outro ligante triazenido. Além das ligações intramoleculares a estrutura cristalina de **(4)** apresenta ainda interações intermoleculares C–H...O centrossimétricas que ocorrem entre o átomo de oxigênio de um dos ligantes triazenido e átomo de hidrogênio do anel fenila terminal do outro ligante triazenido. Estas interações intramoleculares favorecem a coplanaridade dos ligantes piridina com o eixo N...Cu...N (interações N...Cu polarizadas).

Analisando os parâmetros geométricos para C–H...N no complexo **(4)**, para a interação intramolecular C32–H32...N13, foi observado uma distância entre o átomo doador C32 e o átomo aceptor N13 de 3,184(9) Å e a distância entre o H32 e o N11 de 2,55 Å. Para a outra interação intramolecular C36–H36...N13' foi observado uma

distância entre o átomo doador C36 e o átomo aceitador N13' de 3,239(11)Å e a distância entre o H36 e o N13' de 2,60 Å, (*Código de simetria* ('): 2-x, 1-y, 1-z). O ângulo de 126° para as duas interações é maior que 110°, satisfazendo a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. A **Figura 4.50** apresenta estas interações, salientando que estas interações intramoleculares favorecem a coplanaridade dos ligantes piridina com o eixo N...Cu...N (interações N...Cu polarizadas).

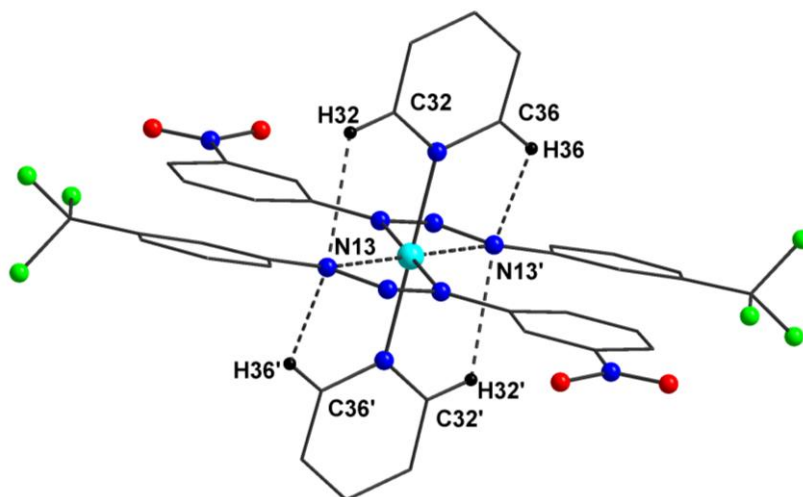


Figura 4.50: Projeção da estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**4**), apresentando as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os anéis piridínicos. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações não clássicas foram omitidos para uma melhor visualização. [*Código de simetria* ('): 1-x, y, $\frac{1}{2}$ -z].

A interação intermolecular C-H...O no complexo (**4**), envolve os átomos de O1'' e H25 do anel C21–C26. A distância entre o átomo doador C25 e o átomo aceitador O1'' é 3,335(14)Å e a distância entre o H25 e o O1'' é 2,56 Å (*Código de simetria* (") = -1+x, 1+y, -1+z). O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C25-H25...O1' é de 142°, acima de 110°. A **Figura 4.51** mostra a projeção de moléculas relacionadas por inversão que se associam em um arranjo unidimensional ao longo da direção cristalográfica [1 -1 1] *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C25–H25...O1''centrossimétricas.

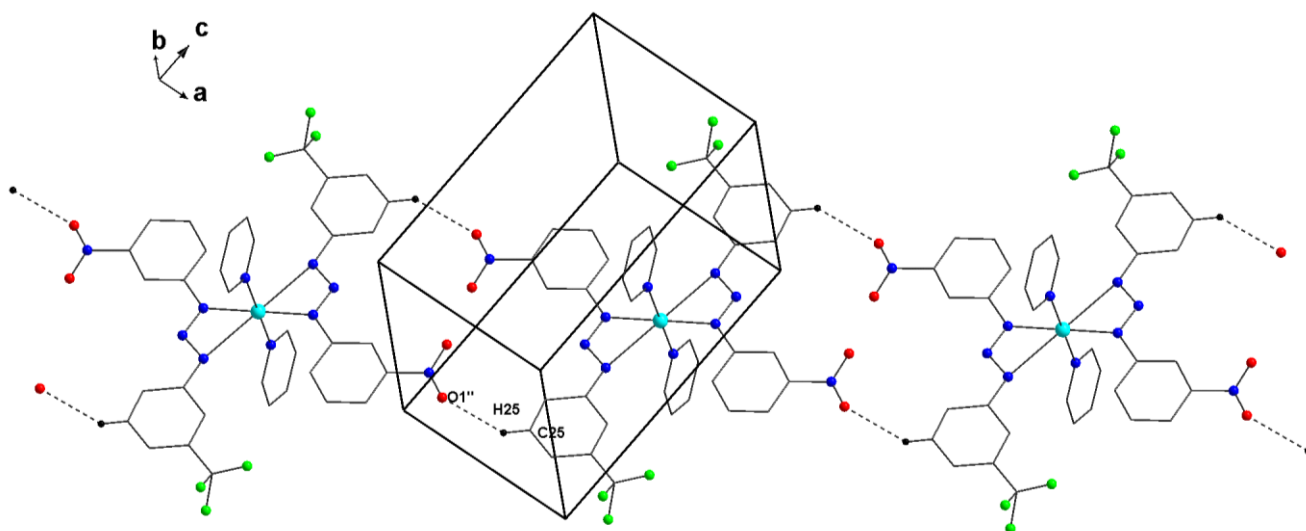


Figura 4.51: Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas do complexo **(4)**, evidenciando as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos formando o arranjo na direção cristalográfica $[1 -1 1]$, (Código de simetria ('') - $1+x, 1+y, -1+z$), os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

A estrutura do complexo **(5)** apresenta interações intermoleculares do tipo C–H...Ph envolvendo átomos de hidrogênio da piridina com anéis fenila terminais do ligante triazenido. Lembrando que como acceptor considera-se o ponto centróide do anel fenila. Os fragmentos que envolvem a determinação destas interações são N51–C56 / C11'–C16' e N61–C66 / C31''–C36'' [Código de simetria ('): $1-x, 1-y, 1-z$; ('''): $1-x, -y, 2-z$]. A **Figura 4.52** apresenta estes fragmentos com as denominações necessárias para a realização dos cálculos, visando à determinação destas interações.

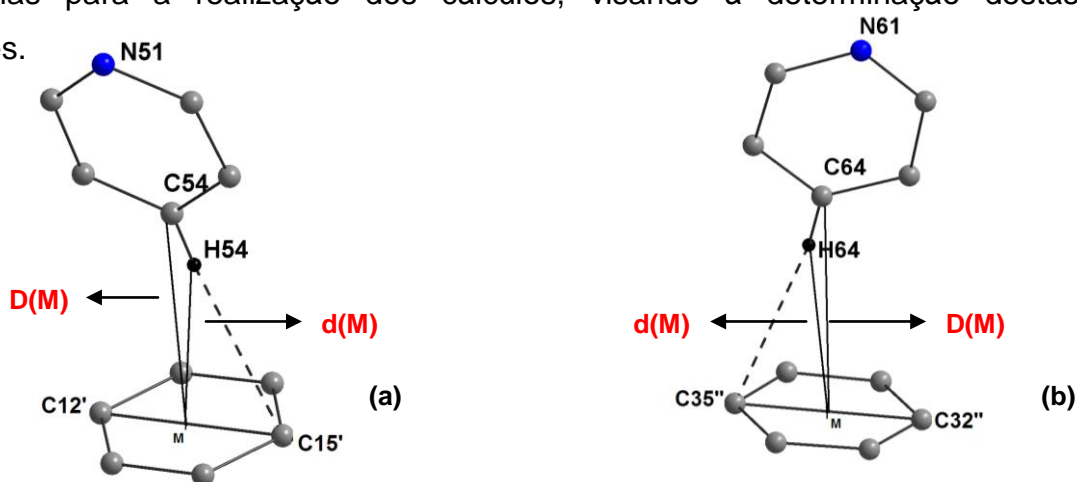


Figura 4.52: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio do tipo C–H...Ph no complexo **(5)**: **(a)** N51–C56 / C11'–C16' [Código de simetria ('): $1-x, 1-y, 1-z$]; **(b)** N61–C66 / C31''–C36'' [Código de simetria ('''): $1-x, -y, 2-z$]. M = Ponto centróide do anel aromático.

A análise das interações foi feita individualmente para cada fragmento. Os valores obtidos para estas distâncias e ângulos encontram-se reunidos na **Tabela 4.27**.

Tabela 4.27: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio aromáticas, C–H...C_{Ph}, do complexo (5).

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	∠ D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	∠ C _{Ph} –H–M (°)
C54–H54...C15'	C54...C15' 3,752(5)	C54...C15' 2,841(5)	C54–H54...C15' 166,96	C54...M' 3,582(7)	H54...M' 2,677(7)	C54–H54–M' 147,7
C64–H64...C35''	C64...C35'' 3,752(5)	C64...C35'' 2,841(5)	C64–H64...C35'' 165,16	C64...M'' 3,587(7)	H64...M'' 2,684(7)	C64–H64–M'' 146,28

M = Ponto centróide do anel aromático,
Códigos de Simetria ('): 1-x, 1-y, 1-z; (''): 1-x, -y, 2-z

Através destas interações então, as moléculas relacionam-se por inversão e se associam em um arranjo unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 1 -1] a partir das ligações de hidrogênio aromáticas centrossimétricas conforme mostra a **Figura 4.53**.

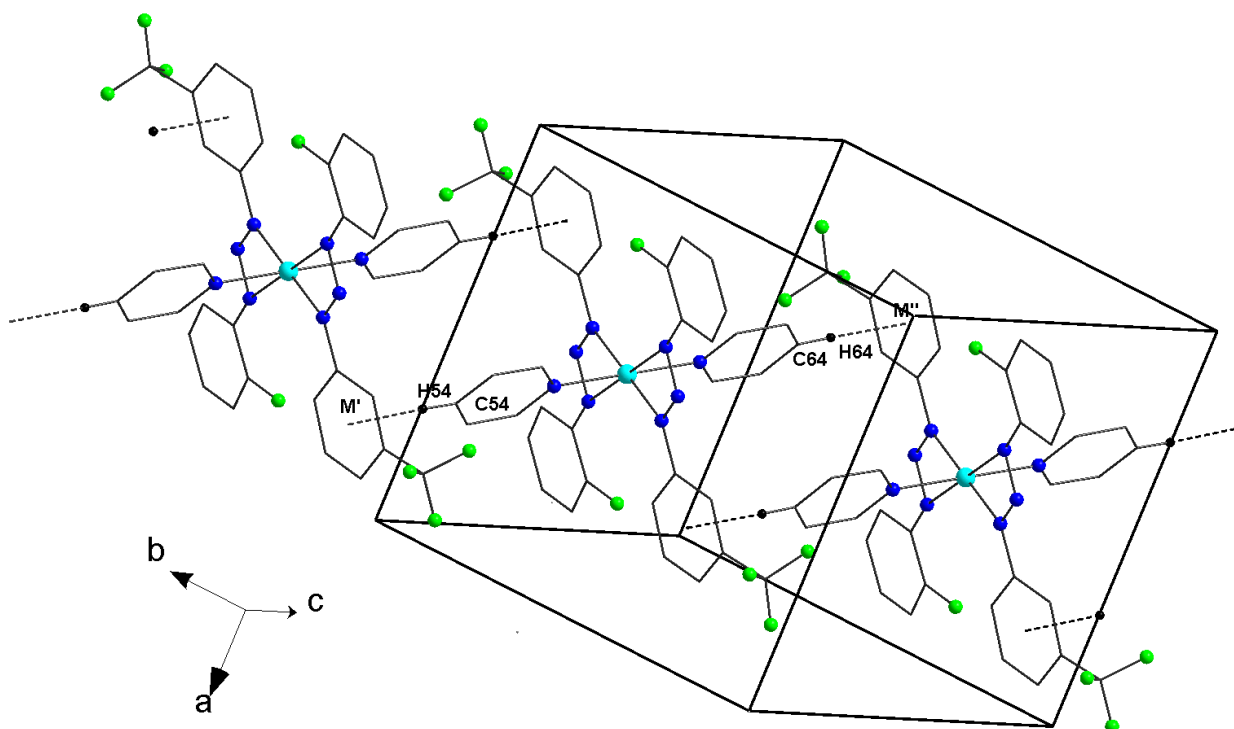


Figura 4.53: Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas do complexo (5), evidenciando as interações intermoleculares que formam o arranjo na direção cristalográfica [0 1 -1], (Código de simetria (')1-x, 1-y, 1-z e ('')1-x, -y, 2-z), os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

A estrutura cristalina do complexo **(6)** apresenta interações intermoleculares C–H...O envolvendo o átomo de oxigênio de um dos ligantes triazenido e um átomo de hidrogênio do anel fenila terminal do outro ligante triazenido. Analisando os parâmetros geométricos C–H...O em **(6)**, uma das interações envolve os átomos de O2' e H14 do anel C11–C16. A distância entre o átomo doador C14 e o átomo acceptor O2' é 3,153(5)Å e a distância entre o H14 e o O2' é 2,53 Å (Código de simetria ('): $x, -1+y, z$). O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C14–H14...O2' é de 124°, acima de 110°. A **Figura 4.54** mostra a projeção das moléculas de **(6)** relacionadas por translação que se associam em um arranjo unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 -2 0] a partir das ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O.

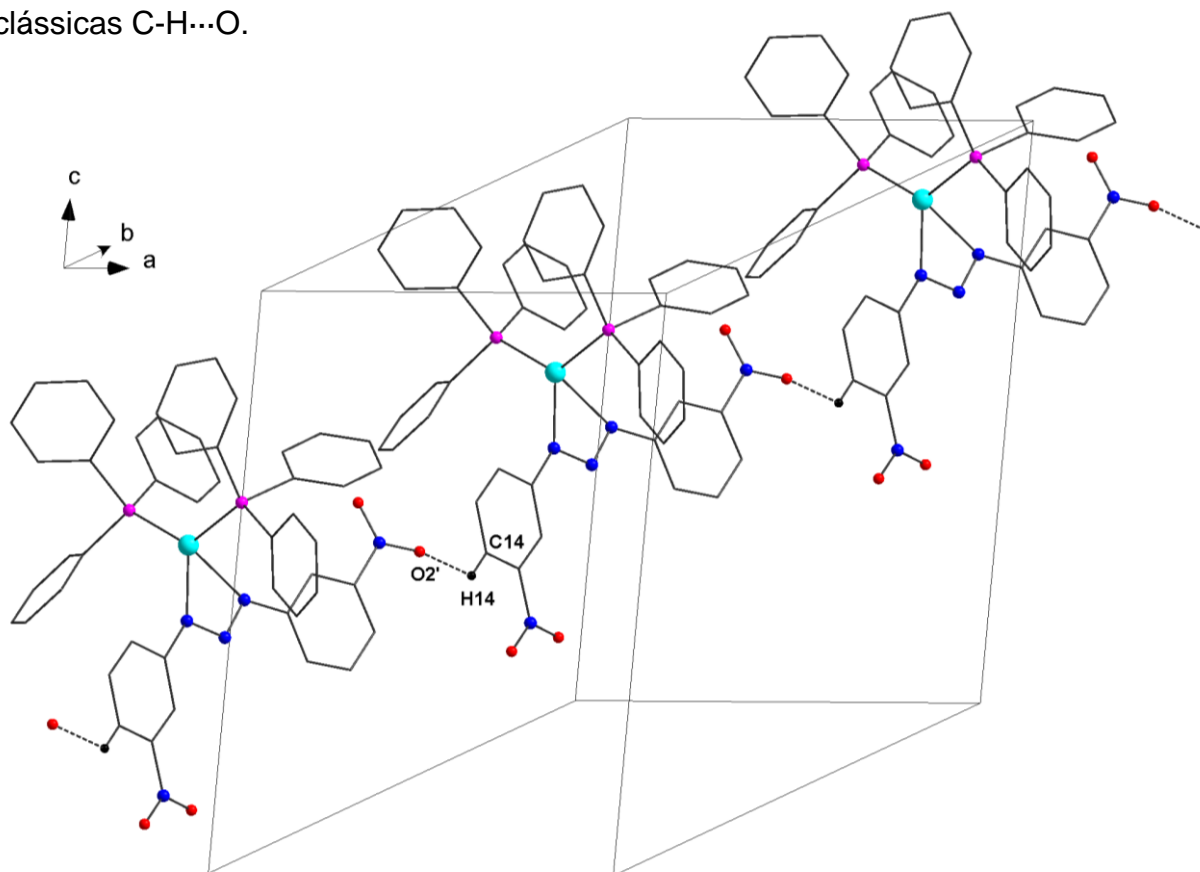


Figura 4.54: Projeção das moléculas de **(6)** relacionadas por translação que se associam em um arranjo unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 -2 0] a partir das ligações de hidrogênio não-clássicas C14–H14...O2'. (Código de simetria (') $x, -1+y, z$), os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

4.12. Análise estrutural dos complexos de níquel a partir de dados da difração de raios-X em monocristal

As estruturas cristalinas dos complexos $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**7**) e $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**8**) são constituídas de moléculas de complexos mononucleares neutros de Ni(II), no qual o íon metálico apresenta número de coordenação igual a seis com uma geometria octaédrica com distorção rômbrica.

Para o complexo (**7**) o Ni(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com coordenadas fracionárias [Ni: 0,4976, 0,0879, 0,2336], de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos assimétricos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$, simetricamente independentes entre si, e duas moléculas neutras de piridina completando a esfera de coordenação do metal. Para (**8**) o íon Ni(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com coordenadas fracionárias [Ni: 0,7173, 0,3097, 0,7629], e a molécula do complexo inclui dois íons ligantes triazenidos simétricos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$, simetricamente independente entre si, e duas moléculas neutras de piridina completam a esfera de coordenação. Observa-se que as moléculas de piridina para os dois complexos estão coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra.

Para os dois complexos o ligante triazenido coordena-se de modo quelato, formando dois anéis tensionados de quatro membros com o centro metálico, Ni–N11–N12–N13 e Ni–N21–N22–N23. As cadeias nitrogenadas do ligante encontram-se desprotonadas, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}-]^-$ contrabalança a carga positiva oriunda do Ni(II). A neutralidade dos complexos é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Nas **Figuras 4.55 e 4.56** estão representadas as projeções estruturais dos complexos (**7**) e (**8**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

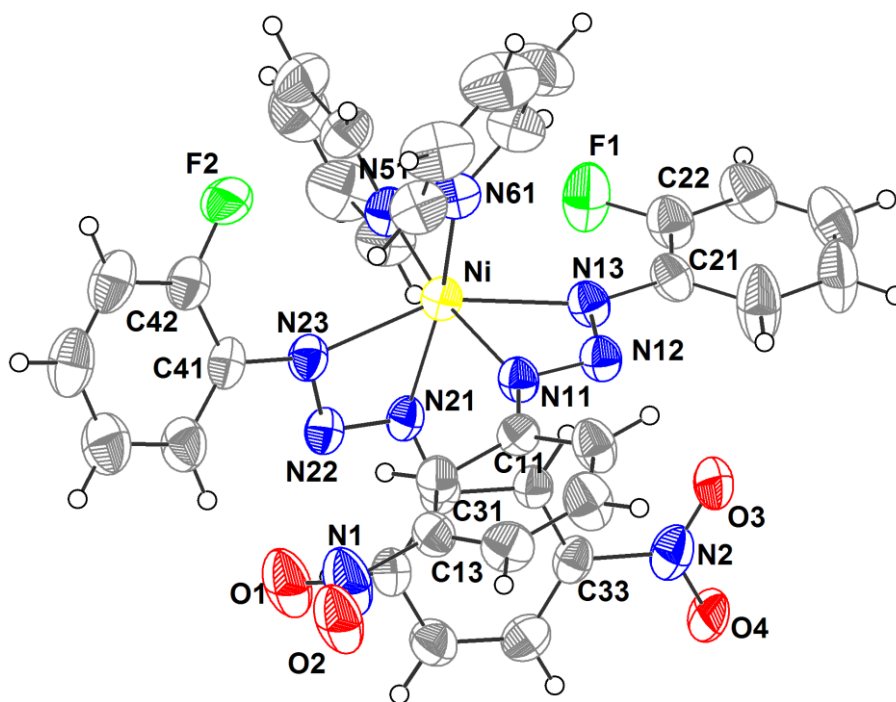


Figura 4.55: Projeção estrutural do complexo (7) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

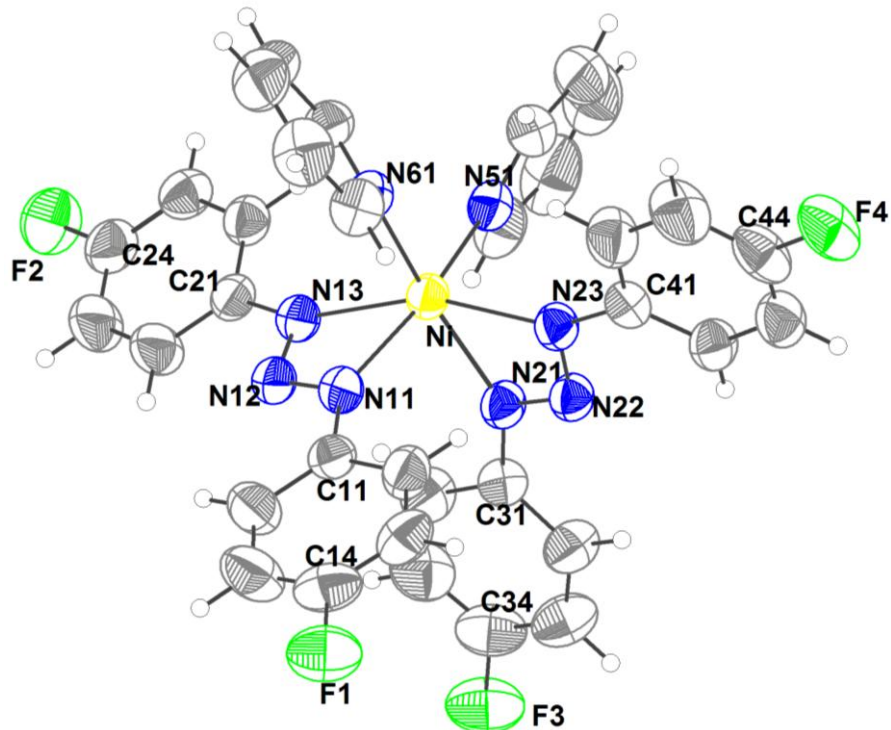


Figura 4.56: Projeção estrutural do complexo (8) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

No estado sólido o complexo **(7)** mononuclear cristaliza no sistema cristalino *monoclínico*, no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$ (N°14, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”) ⁷³. Este grupo espacial é centrossimétrico com a simetria dos dados de difração centrossimétrica corresponde ao grupo de Laue $2/m$, incluindo quatro fórmulas elementares (Z) na cela unitária. Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral (hkl) não ocorre uma sistemática na condição de reflexão. Desta observação, deduz-se que a cela unitária do pré-ligante está atrelada ao tipo de Bravais P . O grupo espacial $P2_1/n$ envolve uma transformação do grupo espacial padrão $P2_1/c$ com a troca dos eixos cristalográficos a e c . No grupo espacial $P2_1/n$ o eixo cristalográfico a corresponde a diagonal dos eixos cristalográficos ac do grupo espacial padrão $P2_1/c$. A escolha do grupo espacial a partir dos dados de difração, envolve a condição de reflexão serial $h0l$: $h+l=2n$. O conteúdo de cela é gerado pelos operadores (-1) , 2_1 , bem como, um plano de espelhamento-translação n paralelo ao plano ac . A representação da cela unitária do complexo **(7)** está sendo ilustrada na **Figura 4.57** a seguir, juntamente com os pictogramas correspondentes dos elementos de simetria do grupo espacial $P2_1/n$ oriundos da *International Tables for Crystallography* ⁷³.

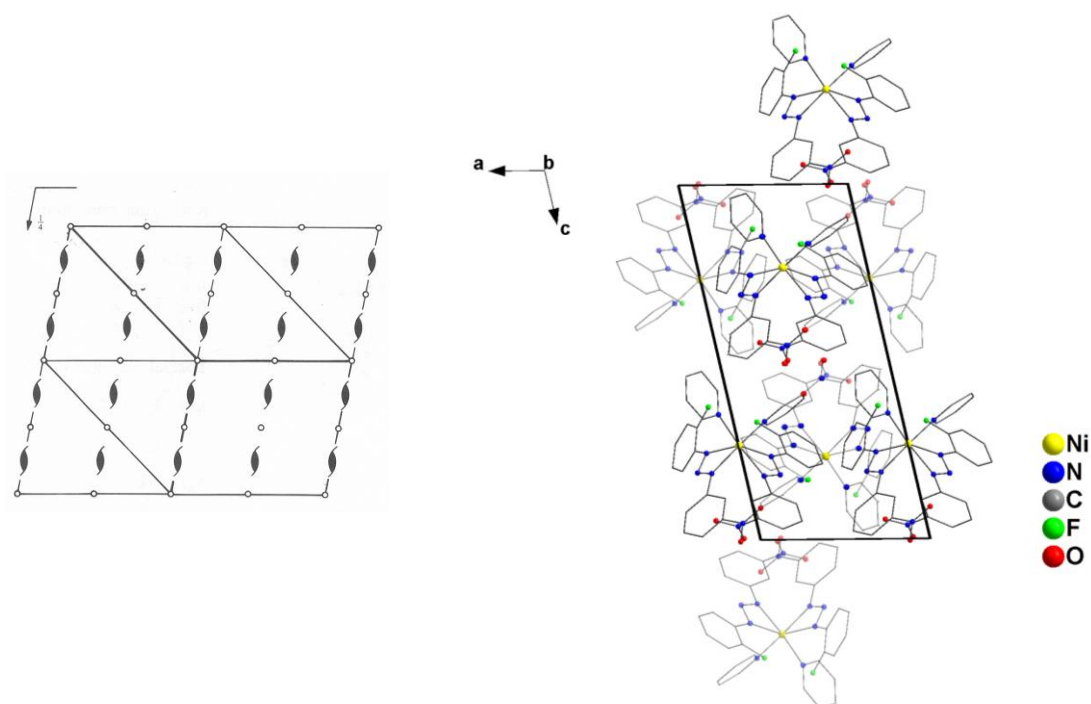


Figura 4.57: Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ e projeção da cela unitária do complexo **(7)** no plano cristalográfico ac . Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Para o complexo **(8)** cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)⁷³ em uma rede primitiva tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores (-1) , 2 , 2_1 e o plano de espelhamento-translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. A simetria dos dados de difração centrossimétrica corresponde ao grupo de Laue $2/m$, equivalente à classificação do grupo espacial $P2_1/c$ como centrossimétrico. A **Figura 4.58** apresenta uma relação entre o diagrama com os operadores de simetria e a projeção da cela pra o complexo **(8)**.

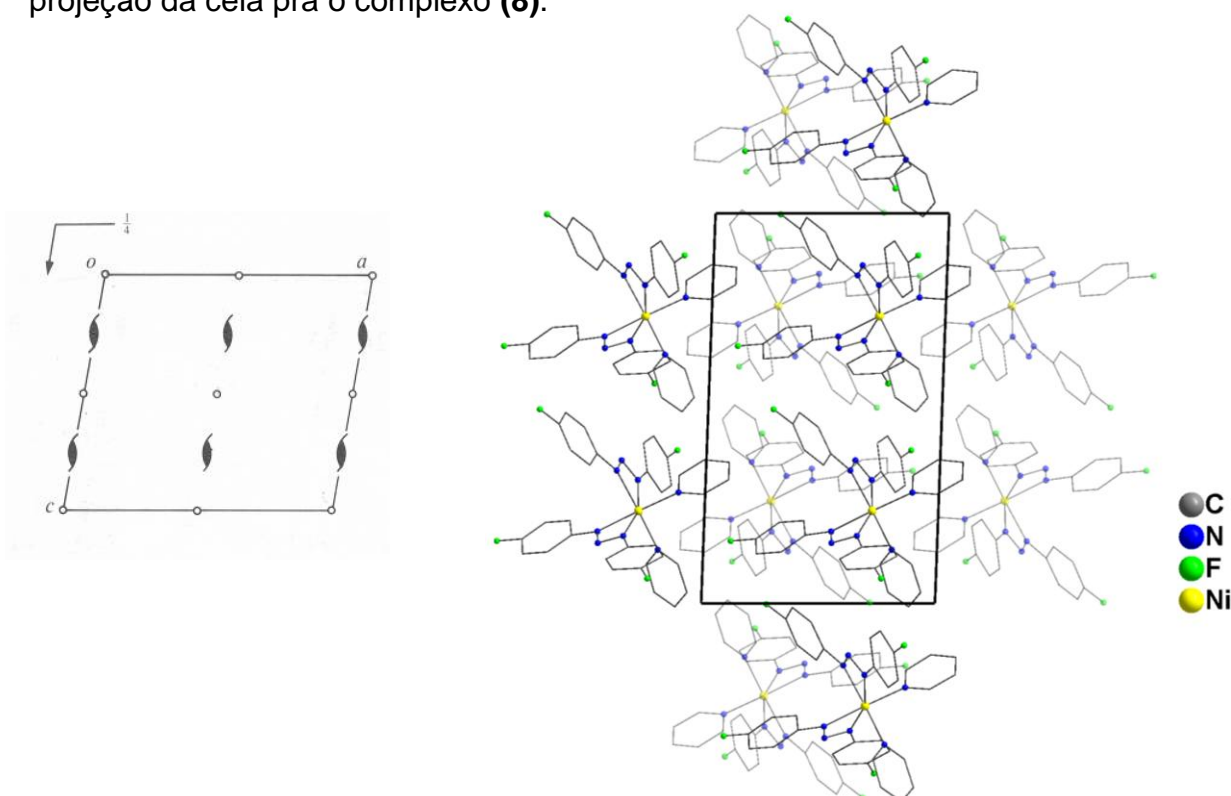


Figura 4.58: Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ e projeção da cela unitária do complexo **(8)** no plano cristalográfico ac . Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Ao analisar os comprimentos de ligação no complexo **(7)** entre os átomos de nitrogênio dos dois ânions 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido que se coordenam ao íon Ni(II), $[Ni-N13 = 2,141(2)\text{Å}$, $Ni-N11 = 2,102(2)\text{Å}$; $Ni-N23 = 2,134(2)\text{Å}$ e $Ni-N21 = 2,077(2)\text{Å}$], e os comprimentos de ligação entre os átomos N51 e N61 das moléculas de piridina e o Ni(II) $[Ni-N51 = 2,099(2)\text{Å}$ e $Ni-N61 = 2,079(2)\text{Å}$], assim como o efeito estérico imposto pelo ligante piridina sobre os ligantes triazenidos que se reflete nos ângulos de ligações N13–Ni–N23 $[153,87(9)^\circ]$, N11–Ni–N51 $[169,41(9)^\circ]$ e N21–Ni–N61 $[163,57(9)^\circ]$, pode-se caracterizar a

geometria de coordenação ao centro metálico como uma geometria octaédrica com distorção rômbrica, a qual é caracterizada basicamente quando todas as distâncias dos três semi-eixos do octaedro são diferentes, causando assim, valores de distâncias e ângulos de ligação diferentes.

A geometria de coordenação octaédrica com distorção rômbrica também é observada para o complexo **(8)** quando se analisa os comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de nitrogênio dos dois ânions 1,3-(4-fluorofenil)triazenido que se coordenam ao íon Ni(II), [Ni–N11 = 2,078(2)Å, Ni–N13 = 2,111(2)Å ; Ni–N21 = 2,088(2)Å e Ni–N23 = 2,124(2)Å], e os comprimentos de ligação entre os átomos N51 e N61 das moléculas de piridina e o Ni(II) [Ni–N51 = 2,092(2)Å e Ni–N61 = 2,094(2)Å], bem como o efeito estérico imposto pelo ligante piridina sobre os ligantes triazenidos que se reflete nos ângulos de ligações Ni(II) N13–Ni–N23 [159,12(7)°], N11–Ni–N51 [164,50(7)°] e N21–Ni–N61 [165,33(7)°], que se diferenciam do ângulo de 180° ideal para geometria octaédrica. As **Figuras 4.59 (a) e (b)** representam o ambiente de coordenação do íon Ni(II) nos complexos **(7)** e **(8)** respectivamente.

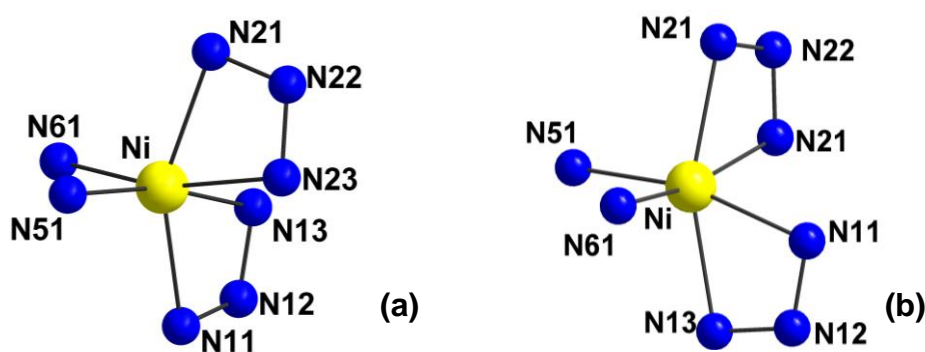


Figura 4.59: Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) nos complexos **(7)** (a) e **(8)** (b).

Devido ao modo de coordenação bidentado dos ligantes triazenidos nos complexos **(7)** e **(8)**, os comprimentos de ligação na cadeia diazoamínica são bastante próximos N12–N13 [1,311(3)Å], N11–N12 [1,310(3)Å], N21–N22 [1,309(3)Å] e N22–N23 [1,308(3)Å] para **(7)** e N12–N13 [2,1108(17)Å], N11–N12 [2,078(2)Å], N21–N22 [2,0875(19)Å] e N22–N23 [2,1243(18)Å] para **(8)**. Observando ainda as ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenílicos N13–C21 [1,408(3)Å], N11–C11 [1,396(3)Å], N23–

C41[1,411(3)Å] e N21–C31[1,400(3)Å] para **(7)** e N11–C11 [1,398(3)Å], N13–C21[1,413(3)Å], N21–C31[1,407(3)Å] e N23–C41[1,407(3)Å] para **(8)**, constata-se que estas são mais curtas que o esperado para uma ligação simples N–C_{aril} (1,45 Å). Estes valores, juntamente com os valores N–N observados, caracterizam ligações com carácter parcial de duplas, evidenciando a deslocalização dos elétrons π na cadeia diazoamínica desprotonada na direção dos substituintes 4-fluorofenila terminais.

Tanto os valores de comprimentos, como os ângulos de ligação encontrados em **(7)** e **(8)**, assim como a geometria de coordenação ao centro metálico estão de acordo com os encontrados na literatura nos compostos como o $[\text{Ni}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ discutidos por Villis²⁷, Giglio³⁵ e Behm⁶⁰ respectivamente, cujos valores podem ser encontrados na **Tabela 4.28** a seguir.

Tabela 4.28: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para os compostos descritos na revisão da literatura.

VILLIS ²⁷		GIGLIO ³⁵		BEHM ⁶⁰	
Ni–N11	[2,107(2)]	Ni–N1	[2,064(3)]	Ni–N11	[2,118(1)]
Ni–N13	[2,073(2)]	Ni–N3	[2,221(3)]	Ni–N13	[2,086(1)]
Ni–N21	[2,073(2)]	Ni–N31	[2,086(3)]	Ni–N21	[2,08(1)]
Ni–N23	[2,103(2)]			Ni–N23	[2,11(1)]
Ni–N51	[2,092(2)]	N1–Ni–N3	[60,240]	Ni–N1	[2,105(1)]
Ni–N61	[2,097(2)]			Ni–N2	[2,074(2)]
N11–Ni–N13	[60,316]			N11–Ni–N13	[60,133]
N21–Ni–N23	[60,546]			N21–Ni–N23	[69,309]

Analisando agora um dos ligantes triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ no complexo **(7)**, $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$ no complexo **(8)**, separados do ambiente de coordenação do íon de Ni(II), nota-se para **(7)** um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenílicos terminais e para **(8)** um leve desvio da planaridade global dos anéis fenílicos terminais. Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.60**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.29**.

(1): [C21–C2]; r.m.s =0,0051 Å

(2): [C11–C16]; r.m.s =0,0044 Å

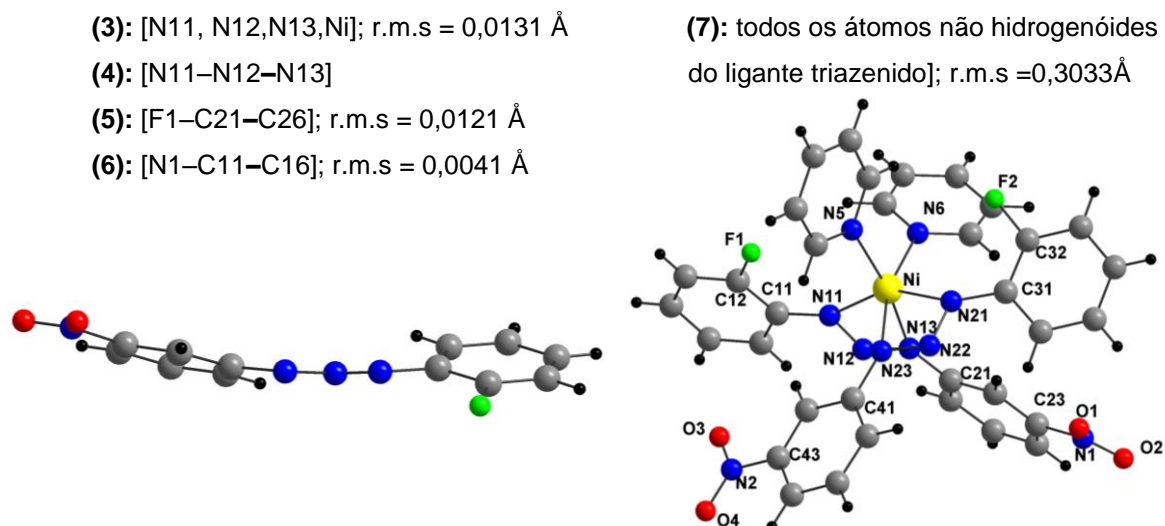


Figura 4.60: Projeção da estrutura do complexo (7) e de um dos íons triazenidos $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$ livre do íon Ni(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.29: Ângulo interplanar ($^\circ$) entre os fragmentos do complexo (7).

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^\circ$)
1 e 3	28,24(2)
2 e 3	12,31(2)
1 e 2	79,48(2)
4 e 6	2,43(2)
4 e 5	0,24(2)

Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.61**, juntamente com o desvio médio da planaridade, os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.30**.

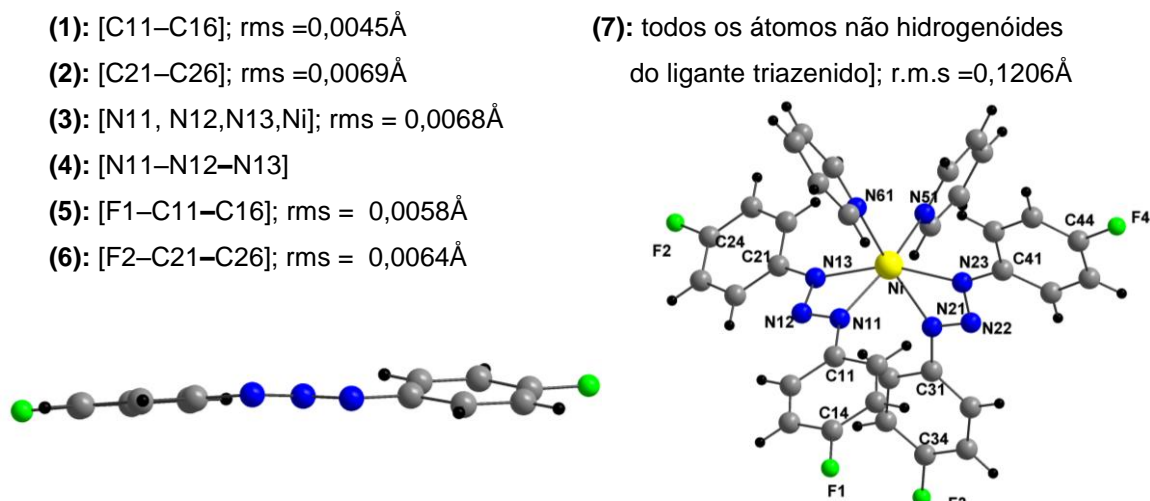


Figura 4.61: Projeção da estrutura do complexo (8) e de um dos íons triazenidos $[FC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$ livre do íon Ni(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela 4.30: Ângulo interplanar ($^{\circ}$) entre os fragmentos do complexo **(8)**.

Fragmentos	Ângulo interplanar ($^{\circ}$)
1 e 3	3,17(10)
2 e 3	5,25(9)
1 e 2	84,98(6)
4 e 5	1,72(14)
4 e 6	2,77(8)

Estes desvios da planaridade em **(7)** e em **(8)** provavelmente estejam diretamente relacionados à ocorrência de interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas, onde as moléculas associam-se levando a formação de arranjos supramoleculares.

4.12.1. Ligações de Hidrogênio

Todas as ligações de hidrogênio observadas e discutidas a seguir foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*⁸³.

Em **(7)** são interações intramoleculares C–H...N as que envolvem átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica de um dos ligantes triazenidos com átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais do outro ligante triazenido, e as interações intermoleculares C–H...O ocorrem entre átomos de oxigênio (ligante triazenido) e átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais (ligante triazenido) de uma molécula vizinha e também entre átomos de oxigênio (ligante triazenido) e átomos de hidrogênio dos anéis piridina.

Analisando os parâmetros geométricos para C–H...N em **(7)**, foi observado uma distância entre o átomo doador C32 e o átomo aceptor N13 de 3,345(5) Å e a distância entre o H32 e o N13 de 2,57 Å. O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C32–H32...N13 é 142°, acima de 110°. A **Figura 4.62** demonstra esta interação.

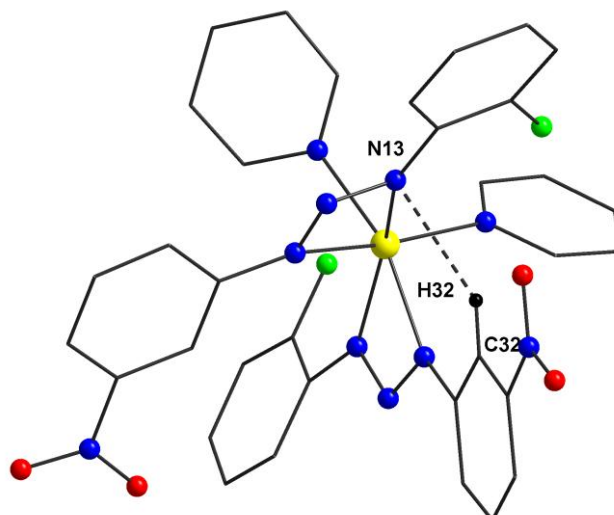


Figura 4.62: Projeção da estrutura do complexo **(7)**, com a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações não clássicas foram omitidos para uma melhor visualização.

Quanto às interações intermoleculares C-H...O em **(7)** pode-se observar a formação de dímeros centrossimétricos através de ligações de hidrogênio não clássicas C-H...O [$C33\cdots O1' = 3,345 \text{ \AA}$; $C33-H33\cdots O1' = 142^\circ$], código de simetria ('): 2-x, -y, 1-z, representados na **Figura 4.63**.

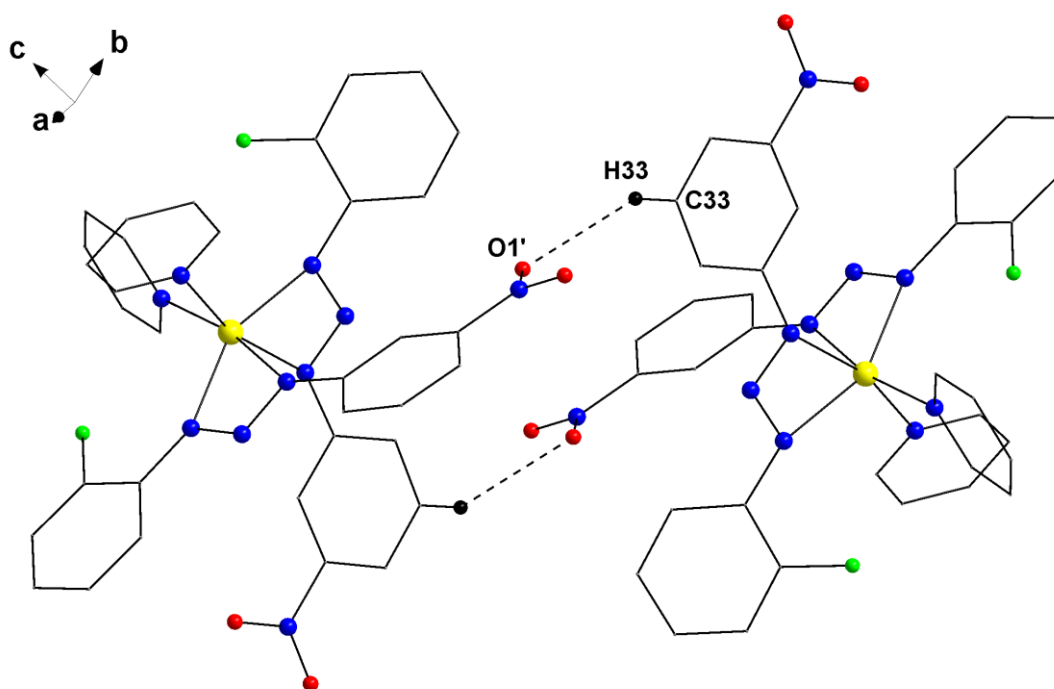


Figura 4.63: Representação dos dímeros centrossimétricos do complexo **(7)** formados a partir das ligações de hidrogênio não clássicas $C43-H43\cdots O1'$ [código de simetria ('): 2-x, -y, 1-z]. Os demais átomos de hidrogênio, que não participam das ligações não clássicas, foram omitidos para uma melhor visualização.

Estes dímeros centrossimétricos relacionam-se através de um plano de espelhamento-deslizamento diagonal n na direção cristalográfica [101] gerando um arranjo unidimensional (1-D). Este arranjo se expande para uma associação bidimensional (2-D) através do relacionamento das unidades diméricas do complexo por um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010] via ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O [C65...O4'' = 3,250 Å; C65–H65...O4'' = 132°], código de simetria (''): $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$, representado na **Figura 4.64**.

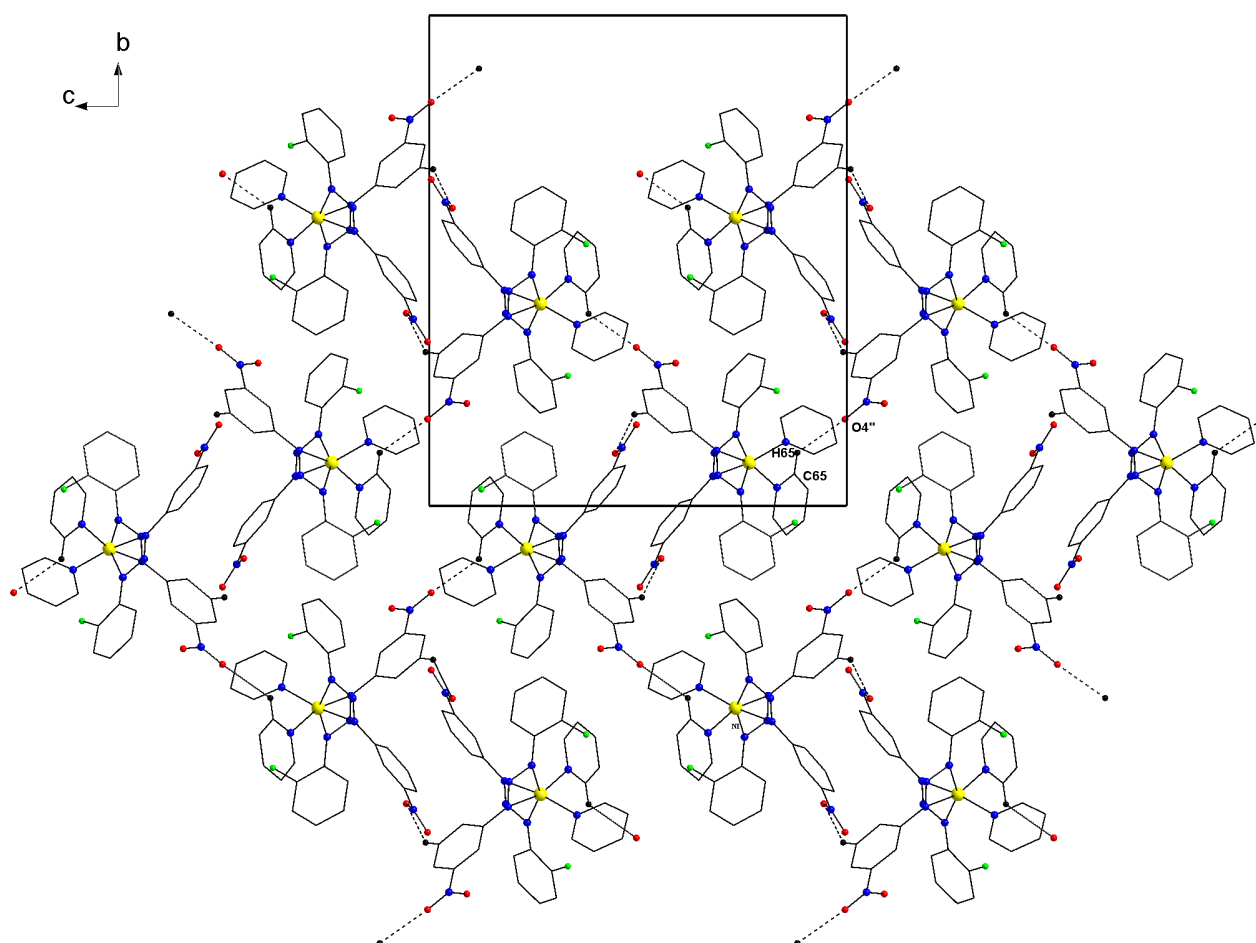


Figura 4.64: Representação do arranjo bidimensional (2-D) através do relacionamento das unidades diméricas do complexo **(7)** através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010], código de simetria (''): $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$.

No complexo **(8)** são interações intermoleculares via ligações de hidrogênio não clássicas C–H...F, C62...F3' = 3,283(5) Å; C62–H62...F3' = 149° [código de simetria ('): $1-x, 1/2+y, 1/2-z$] e C65...F4'' = 3,220(4) Å; C65–H65...F4'' = 135° [código de simetria (''): $2-x, -1/2+y, 1/2-z$], que levam a uma associação bidimensional (2-D)

através do relacionamento das unidades do complexo por um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010], conforme mostra a **Figura 4.65**.

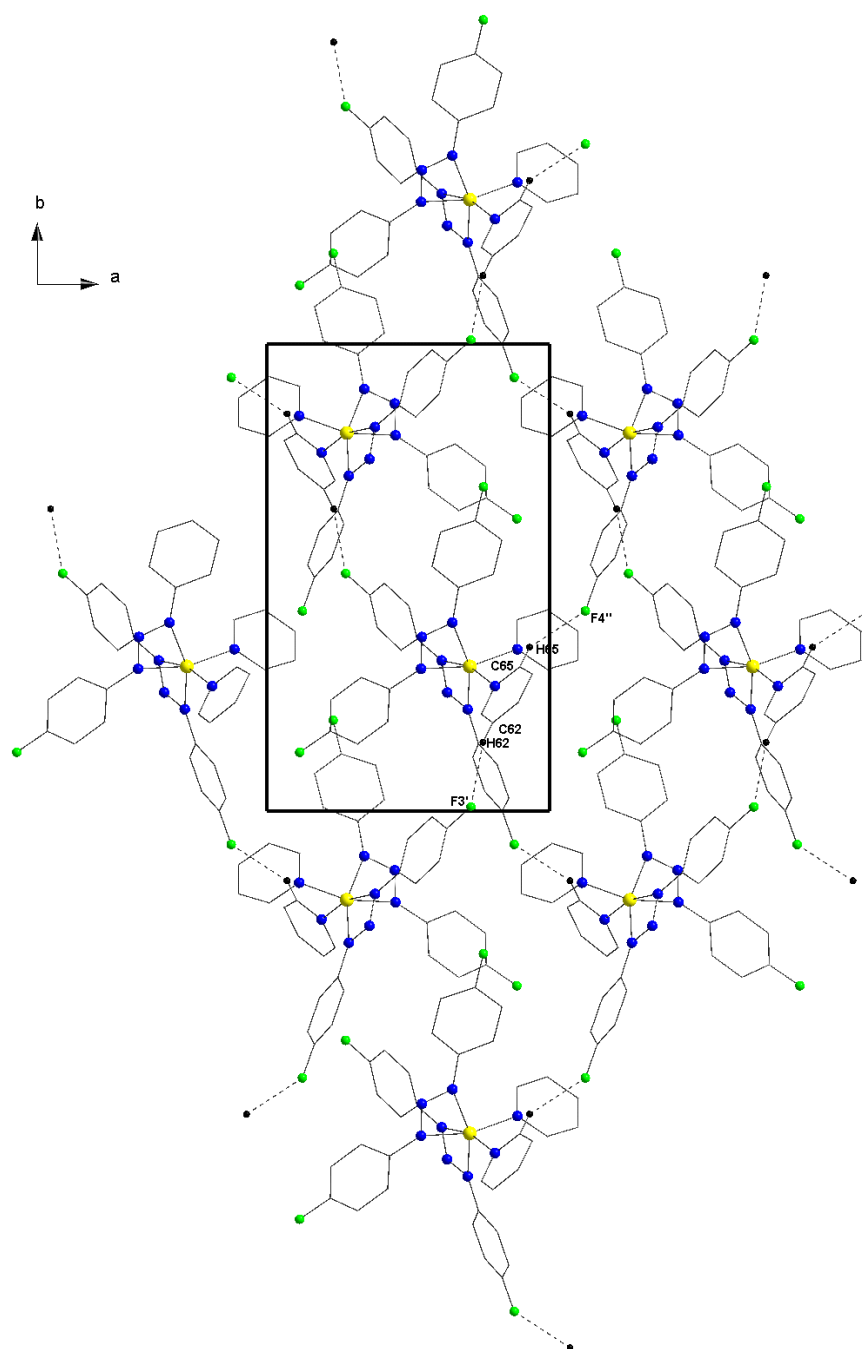


Figura 4.65: Representação do arranjo bidimensional (2-D) através do relacionamento das unidades do complexo **(8)** através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [010], código de simetria ($''$): $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ e ($'''$): $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Vista da direção do eixo cristalográfico **a** é possível observar a formação de uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional, formada pelas interações intermoleculares na direção [010], **Figura 4.66**.

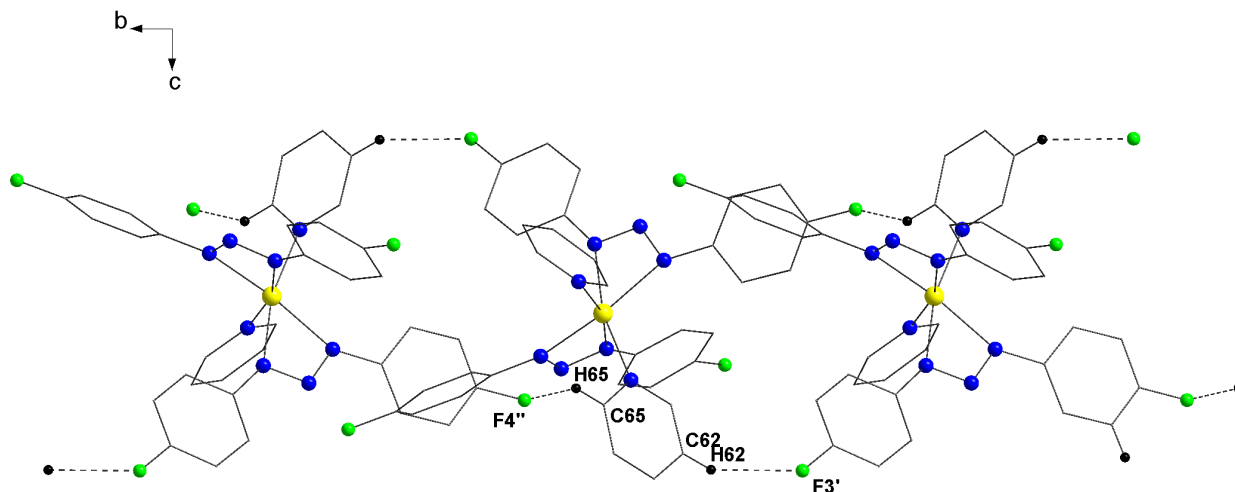


Figura 4.66: Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia infinita componente do arranjo bidimensional na direção [010]. Os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para maior clareza. Código de simetria ('): $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ e (''): $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

4.13. Análise estrutural do complexo de paládio a partir de dados da difração de raios-X em monocristal

A estrutura cristalina do complexo **(9)** é composta por dois íons triazenidos assimétricos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pd(II) caracterizando um complexo triazenido. O ligante triazenido apresenta em um dos anéis fenila um átomo de F em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro em posição *meta* a cadeia diazoamínica.

O modo de coordenação do ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ é monodentado terminal, o íon triazenido forma uma ligação η^1 com o centro de Pd(II). A cadeia de nitrogênios encontra-se desprotonada, ou seja, confere uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A eletroneutralidade é satisfeita quando a carga formal negativa da cadeia $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}]^-$ contrabalança a carga positiva oriunda do paládio(II). Na **Figura 4.67** está representada a projeção da estrutura molecular do complexo **(9)**, na qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

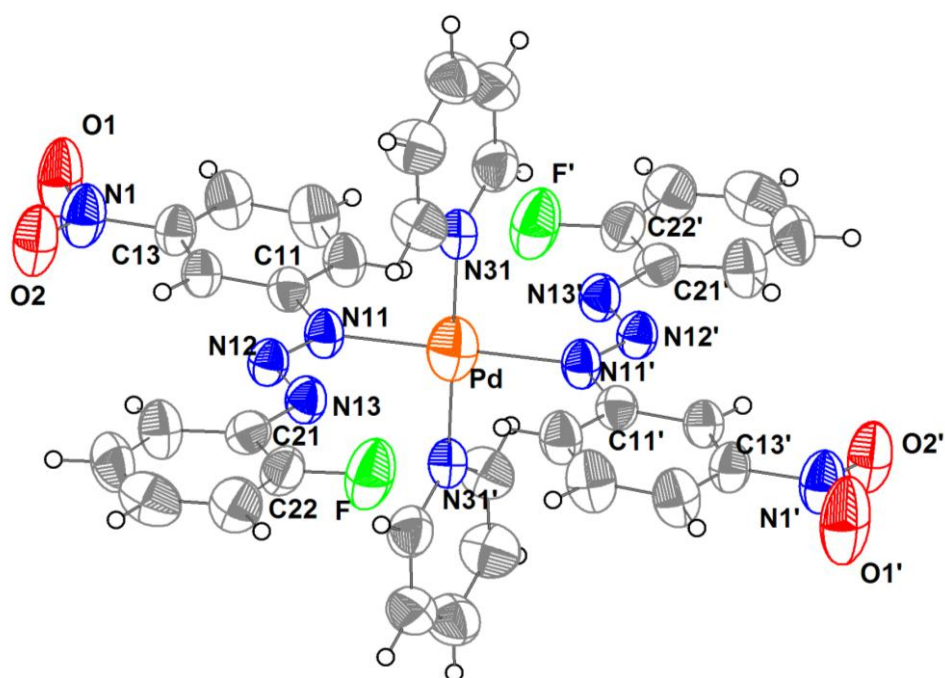


Figura 4.67: Projeção estrutural do complexo (9) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. [Código de simetria ('): 1- x , 2- y , - z].

O complexo (9) cristaliza no sistema *monoclínico* com o grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)⁷⁴ em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores (-1) , 2 , 2_1 e o plano de espelhamento-translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. A simetria dos dados de difração centrossimétrica corresponde ao grupo de Laue $2/m$, equivalente à classificação do grupo espacial $P2_1/c$ como centrossimétrico. A **Figura 4.68** apresenta uma relação entre o diagrama com os operadores de simetria e a projeção da cela pra o complexo (9).

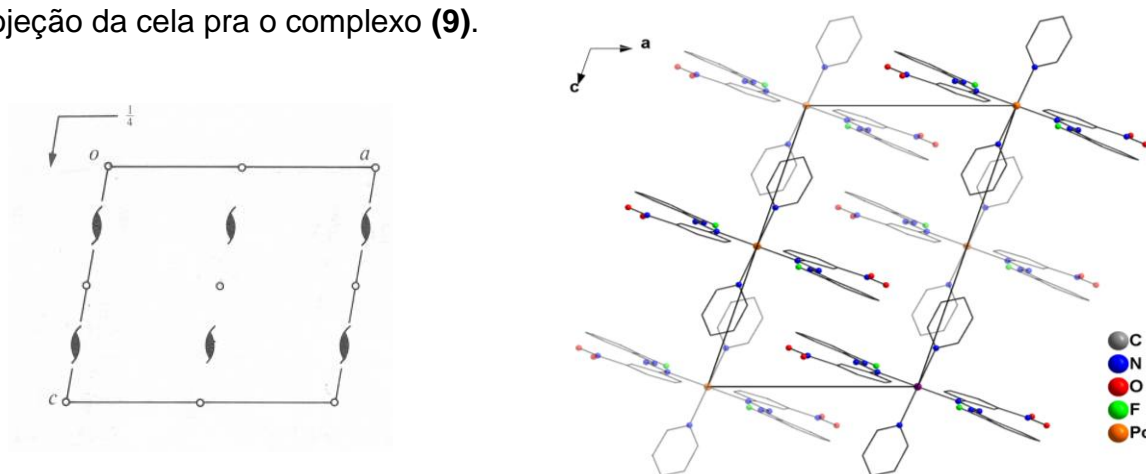


Figura 4.68: Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ e projeção da cela unitária do complexo (9) no plano cristalográfico ac . Para maior clareza foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações no complexo **(9)** são discutidos a seguir.

A distância de ligação na cadeia diazoamínica, para ligação N12–N11 é 1,322(5) Å e para a ligação N13–N12 é 1,297(5) Å. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”⁷⁴ apresenta para ligações N–N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24 Å respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1–N2=N3R')₂(piridina)₂] (R= *p*-nitrofenil e R'= *o*-flúorofenil), caracterizado por Hörner⁶³, apresenta para ligações N–N e N=N na cadeia diazoamínica as seguintes distâncias 1,325(5) Å e 1,283(5) Å respectivamente. Estes valores intermediários entre os valores típicos para ligações duplas e simples entre átomos de nitrogênio é um fator que demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia diazoamínica na direção dos substituintes terminais, evidenciando a desprotonação do ligante.

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N–C_{aril} (1,45 Å), os comprimentos de ligações para N11–C11 e N13–C21 são de 1,404(6) Å e 1,416(6) Å respectivamente. Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação no centro metálico, observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura⁸⁵.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd–N11 de 2,041 (4) Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. A ligação Pd–N31 do ligante piridina apresenta um comprimento de 2,032(4) Å, valor menor que soma dos raios covalentes entre os átomos envolvidos, que é 2,49 Å. Comparando com o composto *trans*-Pd(RN11–N12=N13R')₂(piridina)₂ (R= *p*-clorofenil e R'= *p*-nitrofenil), determinado por Visentin⁴⁹ que tem comprimento de ligação para Pd–N11 de 2,034(6) Å e Pd–N31 de 2,033(5) Å, os valores encontrados para o complexo **(9)** estão de acordo e são coerentes. Os ângulos entre N11–Pd–N11' [180,00(2)°] e N31–Pd–N31' [180,00(2)°] [código de simetria (') = 1-x, 2-y, -z] estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrática-planar, *dsp*², característica em complexos com Pd(II). A

⁸⁵ BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Inorg. Chem.*, 15, 2428, 1976.

Figura 4.69 representa esta geometria evidenciando o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(9)**.

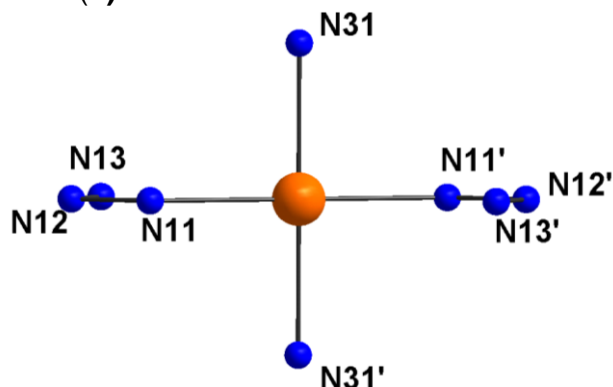


Figura 4.69: Ambiente de coordenação do íon Pd(II), demonstrando somente os fragmentos da cadeia diazoamínica e os átomos de N do ligante piridina, [Código de simetria (^o):i = 1-x, 2-y, -z].

Analisando agora um dos ligantes triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ no complexo **(9)**, separado do ambiente de coordenação do íon de Pd(II), nota-se que o ambiente de coordenação não sofreu distorção, assim, todos os átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. Considerando alguns fragmentos da **Figura 4.70**, juntamente com o desvio médio da planaridade (r.m.s), os ângulos entre os fragmentos encontram-se reunidos na **Tabela 4.31**.

- (1): [C11–C16]; rms = 0,0069 Å
- (2): [C21–C26]; rms = 0,0057 Å
- (3): [N11, N12, N13, Cu]; rms = 0,0017 Å
- (4): [N11–N12–N13]
- (5): [N1–C11–C16]; rms = 0,0144 Å
- (6): [F–C21–C26]; rms = 0,0180 Å
- (7): todos os átomos não hidrogenóides do ligante triazenido]; r.m.s = 0,0392 Å

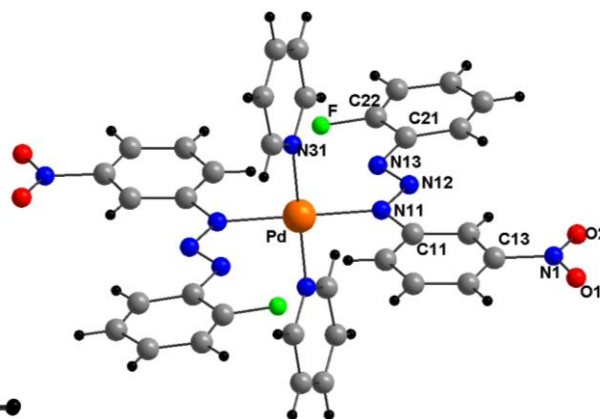
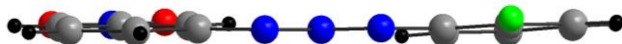


Figura 4.70: Projeção de um dos íons triazenidos $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$ livre do íon Pd(II) em **(9)** indicando a distorção da planaridade global.

Tabela 4.31: Ângulos interplanar (^o) entre os fragmentos do complexo **(9)**.

Fragmentos	1 e 3	2 e 3	1 e 2	4 e 5	4 e 6
Ângulo interplanar (^o)	2,43(10)	3,53(8)	1,93(10)	0,23(10)	3,33(1)

4.13.1. Ligações de hidrogênio

No estado sólido o complexo **(9)** apresenta interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio não clássicas. São interações intramoleculares C–H...N envolvendo átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica e átomos de hidrogênio dos anéis fenila dos ligantes piridina. O nitrogênio que interage é o átomo que não está ligado ao metal, a interação é através do par de elétrons livres.

As interações intermoleculares C–H...O que ocorrem entre átomos de oxigênio (ligante triazenido) e átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais (ligante triazenido) de uma molécula vizinha. A estrutura cristalina contém moléculas relacionadas por translação/reflexão axial **c** ao longo de [100] gerando uma rede supramolecular infinita.

Analisando os parâmetros geométricos para C–H...N, foi observado uma distância entre o átomo doador C32 e o átomo aceptor N13 de 3,338(7) Å e a distância entre o H32 e o N13 é 2,61 Å. O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C32–H32...N13 é 136° acima de 110°. Outra interação intramolecular observada envolve os átomos C36 como átomo doador e N13' como aceptor, a distância C36...N13' é de 3,308(7) Å e a distância entre o H36 e o N13' é 2,59 Å, o ângulo para a interação observada também satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C36–H36...N13' é 134° acima de 110°. [código de simetria ('): 1-x, 1-y, 1-z]. A **Figura 4.71** demonstra estas interações.

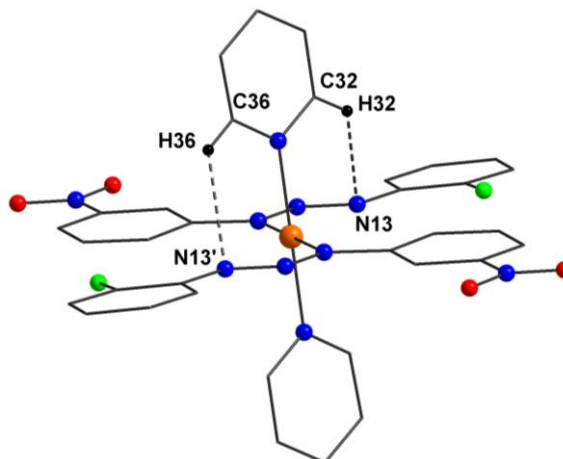


Figura 4.71: Estrutura do complexo **(9)**, com as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os co-ligantes Piridinas, [código de simetria ('): 1-x, 1-y, 1-z].

A interação intermolecular C-H...O envolve os átomos de O2'' e H35 do anel N31-C36. A distância entre o átomo doador C35 e o átomo aceptor O'' é 3,196(7) Å e a distância entre o H35 e o O2'' é 2,59 Å (código de simetria ('')= -1+x, y, z). O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C35-H35...O2'' é 123°, acima de 110°. A **Figura 4.72** demonstra estas interações intermoleculares C-H...O na forma de ligações de hidrogênio não-clássicas que levam à formação de um arranjo supramolecular unidimensional paralelo a direção cristalográfica [100]. A **Figura 4.73**, mostra estas interações através da visualização pela direção do eixo cristalográfico **a**.

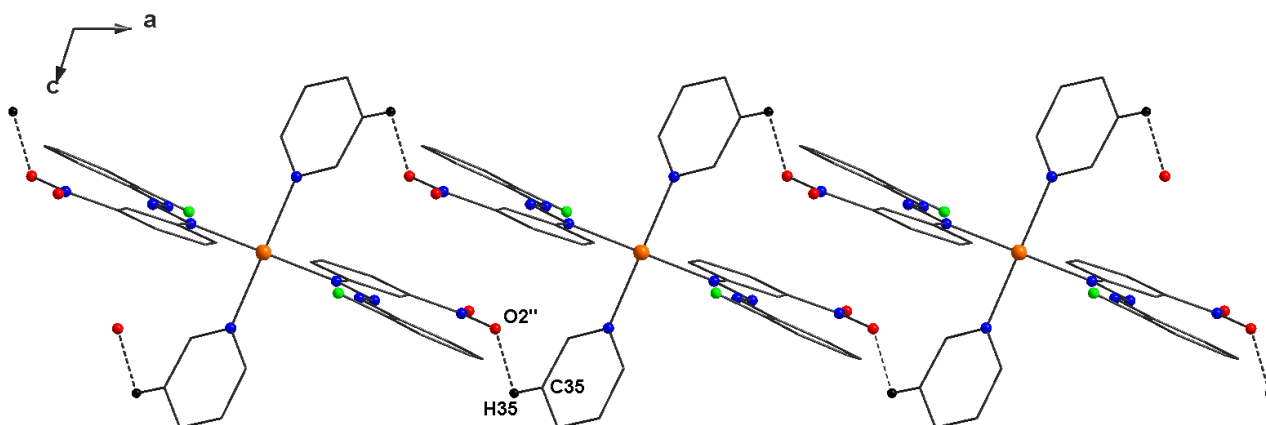


Figura 4.72: Projeção da cadeia unidimensional formada pela associação das moléculas do complexo **(9)**, evidenciando as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e formam a rede supramolecular na direção do eixo cristalográfico **a** [100], (Código de simetria (') 1+x, y, z), os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos para uma melhor visualização do arranjo supramolecular.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos inicialmente apresentados neste trabalho e considerando o conjunto de análises e experimentos realizados com a química dos triazenos e seus complexos derivados, podem ser feitas as seguintes considerações finais:

I – Foi realizada a caracterização estrutural por difração de raios-X de nove complexos e de três pré-ligantes triazenos inéditos. Os índices de discordância verificados nas medidas de raios-X apresentam bons valores indicando boa correlação entre os modelos de estruturas idealmente esperados e os experimentalmente obtidos.

II – A escolha dos substituintes que farão parte da estrutura molecular dos ligantes triazenidos é fundamental e estratégica, quando o objetivo for explorar propriedades específicas como interações intermoleculares e intramoleculares. Grupos que favoreçam a doação de hidrogênio e grupos que sejam aceptores de hidrogênio devem estar presentes na estrutura molecular dos compostos desejados. Geralmente os substituintes terminais são responsáveis pelas interações intermoleculares e a cadeia diazoamínica é responsável pelas interações intramoleculares, observadas nos complexos. As interações são confirmadas como ligações de hidrogênio não-clássicas e clássicas.

III – Os substituintes nitro (*m*-NO₂), trifluorometil (*m*-CF₃) e flúor (*o*-F) nos ligantes triazenidos, para os complexos discutidos neste trabalho, apresentam uma contribuição significativa na planaridade global destes ligantes nos complexos. O substituinte (*m*-NO₂) em função da acidez π , determina que este se encontre praticamente coplanar aos anéis fenila não contribuindo para um desvio da planaridade global dos ligantes triazenidos nos complexos. Consequentemente a deslocalização eletrônica entre o grupo 3-nitrofenila e a cadeia nitrogenada, favorece a planaridade deste fragmento no íon ligante, bem como, favorece a deslocalização eletrônica na direção do grupo arila nitro-substituído. Em contrapartida, a menor acidez π dos substituintes trifluorometil (*m*-CF₃) e flúor (*o*-F) nos íons ligantes triazenidos, contribui para um desvio da planaridade global um pouco mais acentuado. Outro fator que também pode vir a contribuir para o desvio da

planaridade global dos íons triazenidos é a ocorrência ou não de interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio.

IV – A eficiência da deslocalização eletrônica vinculada a estabilização dos orbitais moleculares incluindo a transferência de carga metal-ligante nos complexos de Ni(II) varia em função de tipos de substituintes. Isto foi constatado para os complexos **(7)** e **(8)**, onde a preferência pelas transições do metal ao triazenido ligante [TCML - $d\pi\text{Ni} (d_{yz}) \rightarrow \pi^*\text{triazenido}$] em **(7)** se deve justamente a uma deslocalização eletrônica mais eficiente em função da presença do grupo $-\text{NO}_2$, coplanar ao anel aromático, encontrando-se os orbitais moleculares do ligante triazenido estabilizados em um nível de energia mais baixo quando comparados aos orbitais moleculares da piridina, favorecendo a transição. Em **(8)** devido à presença no ligante triazenido apenas do substituinte $-\text{F}$, que não contribui para uma maior eficiência da deslocalização eletrônica no respectivo ligante, os orbitais moleculares da piridina se encontraram estabilizados em um nível de energia mais baixo quando comparados aos do ligante triazenido, de forma que a preferência se deu pelas transições do metal ao ligante piridina [TCML - $d\pi\text{Ni} (d_{x^2-y^2}) \rightarrow \pi^*\text{py}$].

V– A escolha de determinado substituinte nos ligantes triazenidos pode contribuir pra o modo de coordenação de co-ligantes como a piridina, conforme observado nos complexos **(2)** a **(5)**. Em **(3)** a **(5)** as piridinas coordenam-se geometricamente em *trans* devido ao efeito estérico imposto pelo substituinte trifluorometil (*m*- CF_3) e em **(2)** as piridinas coordenam-se geometricamente em *cis* devido ao ligante triazenido apresentar como substituinte o flúor (*o*- F) que não causa nenhum impedimento para esta coordenação.

VI – Evidencia-se a formação de arranjos supramoleculares na cela cristalina tridimensional das moléculas 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno **(A)**, 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno **(B)** e 1,3-bis(3-trifluorometilfenil)triazeno **(D)** provenientes da ocorrência de ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ e $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ para o pré-ligante **(A)**, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ para o pré-ligante **(B)** e $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ para o pré-ligante **(C)**. É importante ainda destacar que o arranjo formado em **(A)** se deve principalmente em função do dimetilsulfóxido presente como solvato de cristalização.

VII – Todos os complexos caracterizados neste trabalho, ao se analisar suas estruturas cristalinas, apresentam interações intermoleculares que levam a formação de arranjos supramoleculares uni e bidimensionais, fato que se deve principalmente aos substituintes dos anéis fenila terminais dos ligantes triazenidos. São interações do tipo N–H...O onde as moléculas estão associadas através de uma interação entre um doador bifurcado com dois receptores como no complexo **(1)**, interações C–H...O entre um ligante triazenido e uma molécula de piridina (solvato de cristalização) como em **(2)** ou envolvendo o átomo de oxigênio de um dos ligantes triazenidos e um átomo de hidrogênio do anel fenila terminal do outro ligante triazenido como nos complexos **(4)**, **(6)** e **(9)**, ou ainda interações C–H...O que levam a formação de dímeros como em **(7)**. E interações do tipo C–H...F envolvendo o átomo de flúor de um dos ligantes triazenidos e um átomo de hidrogênio de uma piridina como no complexo **(8)**.

VIII – As estruturas cristalinas dos complexos **(3)** e **(5)** apresentam interações intermoleculares do tipo C–H...Ph. No complexo **(3)** ocorrem entre átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais do ligante triazenido de uma molécula com anéis fenila de outra molécula e em **(5)** envolvendo átomos de hidrogênio da piridina com anéis fenila terminais do ligante triazenido. Considerando sempre como acceptor o ponto centróide do anel fenila. Estas interações ainda não discutidas para compostos triazenidos levam a formação de um arranjo supramolecular bidimensional em **(3)** e unidimensional em **(5)**.

Por fim, acredita-se que este trabalho contribui para um melhor entendimento dos fatores que envolvem a ocorrência de interações intra e intermoleculares ocasionando a formação de arranjos supramoleculares de complexos triazenidos, bem como de pré-ligantes trizenos, principalmente pela elucidação estrutural das estruturas cristalinas realizada a partir dos dados oriundos da difração de raios-X.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; VISENTIN, L.C.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 1311, **2006**.
2. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; VISENTIN, L.C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2309, **2006**.
3. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G.S.; BEHM, M.B.; FENNER, H.; *Z. Allg. Anorg.Chem.*, 632, 615, **2006**.
4. MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1, **1986**.
5. RESSALAN, S.; IYER, C.S.P.; *J. of Luminescence*, 111, 121, **2005**.
6. GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9: 594, **1859**.
7. PERRY, M.J.; CARVALHO, E.; ROSA, E.; ILEY, J.; *Eur. J. of Med. Chem.*, xx 1-8, **2008**.
8. KLAPÖTKE, T.M.; MINAR, N. K.;STIERSTORFEREX, J.; *Polyhedron*, 28, 13, **2009**.
9. HARTMAN, W.W.; DICKEY, J.B.; *Org. Synth; Coll: 2*, 163, **1943**.
10. VERNIN, G.; SIV, C.;METEZGER,J.; *Synthesis*; 691, **1977**.
11. HÖRNER, M.; PEDROSO, A.G.; BORDINHAO, J.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622: 1177, **1996**.
12. BUTTLER, R.N.; SHELLY,D.P.; *J. Chem. Soc. Perkin Tran.*; 1101, **1986**.
13. ENDERS,D.; RIJKSEN,C.; KÖBERLING,E.; GILLNER,A.; KÖBERLING, J.; *Tetrahedron Lett.*; 45, 2839, **2004**.
14. BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER,F.; LEADBEATER,N.E.; SHARP,E.L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1849, **2002**.
15. LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron* 60, 121, **2004**.
16. CAO, Q.E.; ZHAO,Y.E.; YAO,X.; HU, Z.; XU,Q.; *Spectrochimica Acta Part A*; 56, 1319, **2000**.
17. CAO, Q.E.; ZHAO,Y.E.; YAO,X.; HU, Z.; XU,Q.; *Analytical Letters*; 34(5), 773-784, **2001**.
18. BURUIANA, E.C.; MELINTE, V.; BURUIANA,T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASHUHARA, H.; *J. Phoptochem. And Photobio A: Chem.*, 171, 265, **2005**.
19. CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; TPRTORELLI,G.; AVVISATI,G.; TORINO,F.; VECCHIS,L.; *Pharmacological Research*, 58, 275, **2007**.

20. SANADA, M.; DNA Repair, 3, 413, **2004**.
21. ALMEIDA, V.L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C.A.; DONNICI, C.L.; *Química Nova*, 28(1), 1118, **2005**.
22. UNITED STATES PATENTS, Ronald B. Ames. Miesel, Uniroyal, Inc.; a Corporation of New Jersey. *Method Controlling Weeds*. No. Drawing Filled. Ser. No. 591,442, Int. CL. A01n9/20, 7/00. Nov. 2. **1966**.
23. EUROPEAN PATENT OFFICE. Feng F.; Cheng W.; Zezhong C.; Zhen L.; Shuangming M., Univ Shanxi Datong. *Bis(8-quinolinediazoamido)-biphenyl, preparation method and application thereof*, CN101270085 (A). **2008**.
24. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M., BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B.; *Inorg, Chim. Acta* 359: 4631, **2006**.
25. HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I.C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*; C59, m424, **2003**.
26. CORBET, M.; HOSKINS, B.F.; *J. Am. Chem. Soc.*; 89, 1530, **1967**.
27. VILLIS, P.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2007**.
28. HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Annorg. Allg. Chem.*; 622, 1177, **1996**.
29. HANOT, V.P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg, Chim. Acta* 256: 327, **1997**.
30. LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*, Ed. Edgard Blücher Ltda; 4ª Edição, São Paulo, **1991**.
31. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, USA, **1990**.
32. DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology*, Ed. Oxford University Press, **2001**.
33. CIUNIK, Z.; DRABENT, K.; SZTERENBERG, L.; *J. of Molec. Struct.*, 641, 175-182, **2002**.
34. STEINER, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48, **2002**.
35. GIGLIO, V. F.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
36. DILOVIC, I.; RUBCIC, M.; VRDOLJAK, V.; KRALJEVIC, S.P.; KRALJ, M.; PIANTANIDAB, I.; CINDRIC, M.; *Bioorg. & Med. Chem.* 16, 5189, **2008**.
37. CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC. Banco de Dados. Disponível em: www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html. Acesso em 2008.

38. KONDRASHEV, Y. A.; Zh. Strukt. Khim. (Russ.) J. Struct. Chem., 15: 517, **1974**.
39. ANULEWICZ, R.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 345, **1997**.
40. BRAUER, D. J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.* 595, **1988**.
41. ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, 55: 102, **1999**.
42. ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Chinese J. Struct. Chem.*, 20: 250, **2000**.
43. FEI, Z.; ZHANG, D.; *Chinese J. Struct. Chem.*; **2001**.
44. O'BRIEN, J. G.; GROUSNICK, K. E.; BAUGHMAN, R.G.; *Acta Crystallogr. Sect. E: Cryst. Struct. Commun.*, E57: 919, **2001**.
45. HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 59: 426, **2003**.
46. HÖRNER, M.; BRANCHER, A.L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MOSSMER, C.M.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 60: 303, **2004**.
47. NARADAKI, N.; CAKMAK, S.; ODABASUGLU, M.; BUYUKGUNGOR, O.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 61: 303, **2005**.
48. HORNER, M.; SILVA, A.; FENNER, H.; *Anal.Sci.:X-Ray Struct.Anal.Online*; **22**, x295 **2006**.
49. VISENTIN, L.C.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2006**.
50. LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2000.
51. BRANCHER, A.L.; *Tese de Doutorado*, UFSM, 2002.
52. BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*, UFSM, 2003.
53. HÖRNER, M.; BONINI, J.S.; *Analytical Science. The society for analytical chemistry*; 22, 129; **2006**.
54. AMARAL, C.H.O.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.
55. WESTPHALEN, A.B.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.
56. BROCH, F.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2008.
57. XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*, 32, 1, **1985**.

58. PEREGUDOV, A.S.; KRAVTSOV,D.N.; DROGUNOVA,G.I.; STARIKOVA, Z.A.; YANOVSKY, A.I.; *Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.
59. VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2003**.
60. BEHM, M.B.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
61. BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Acta Cryst.*, A31, S141, **1975**.
62. CASAGRANDE, I.C.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
63. HORNER,M.; VISENTIN, L.C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO,J.; *Acta Crystallographic*, C58, m286, **2002**.
64. STARIKOVA, Z.A.; PEREGUDOV, A.S.; ANTIPIN, M.Y.; KRAVTSOV,D.N.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*; 48, 1857, **2003**.
65. Bruker. APEX2 (Version 1.0.22). COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A). Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2004**.
66. CRESPLAN, E.R.; *Dissertação de mestrado*, **2005**
- 67.. RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron.*, 18: 3051, **1999**.
68. SHELDRIK, G. M., SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
69. BURLA, M. C. R.; CALIANDRO, M.; CAMALLI, B.; CARROZZINI, G. L.; CASCARANO, L.; DE CARO, C.; GIACOVAZZO, G.; POLIDORI, R.; SPAGNA, SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, 38: 381, **2005**.
70. SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
71. FARRUGIA, L.J. (**1999**). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04.
72. BRANDENBURG, K. *DIAMOND*. **2004-2005**, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
73. HAHN, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symetry, 2^aEd.; *The International Unio of Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
74. CORBET,M.; HOSKINS, B.F.; MCLEOD,N.J.; O'DAY,B.P.; *Aust. J. Chem.*; 28, 2377, **1975**.

75. SILVERSTEIN, R.M; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Ident. Espect. de Comp. Organ.*; 5ªEd.; Edt LTC, São Paulo-SP; **1991**.
76. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Coord. Comp*; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1986**.
77. COLTHUP, N.B.; DALY, L.H; WIBERLEY, S.E.; *Introd. to Infrared and spectros*; 3th Edition, Academic Press, Inv. USA, **1990**.
78. MASOUD, M.S.; ALI, A.E.; SHAKER,M.A.; GHANI, M.A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 3102-3107, 2005.
79. FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*; Editora Átomo, Campinas, SP, **2005**.
80. PEISACH, J. AND W.E. BLUMBERG,. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 165(2); 691-708; **1974**.
81. CAVICHIOLO, L. J.; *Dissertação de Mestrado*, UFPR, **2008**.
82. RIDLEY, J.E.; ZERNER, M.C., *Theor. Chim. Acta* 42, 223, **1976**.
83. SPEK, A.L.; PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
84. SHIRIVER,D.F.; ATKINS,P.W.; *Química Inorgânica*, 3ª Edição – Porto Alegre, Edt. Bookman, **2003**.
85. BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Inorg. Chem.*, 15, 2428,**1976**.

ANEXO A

A.1. Espectroscopia de infravermelho dos pré-ligantes triazenos

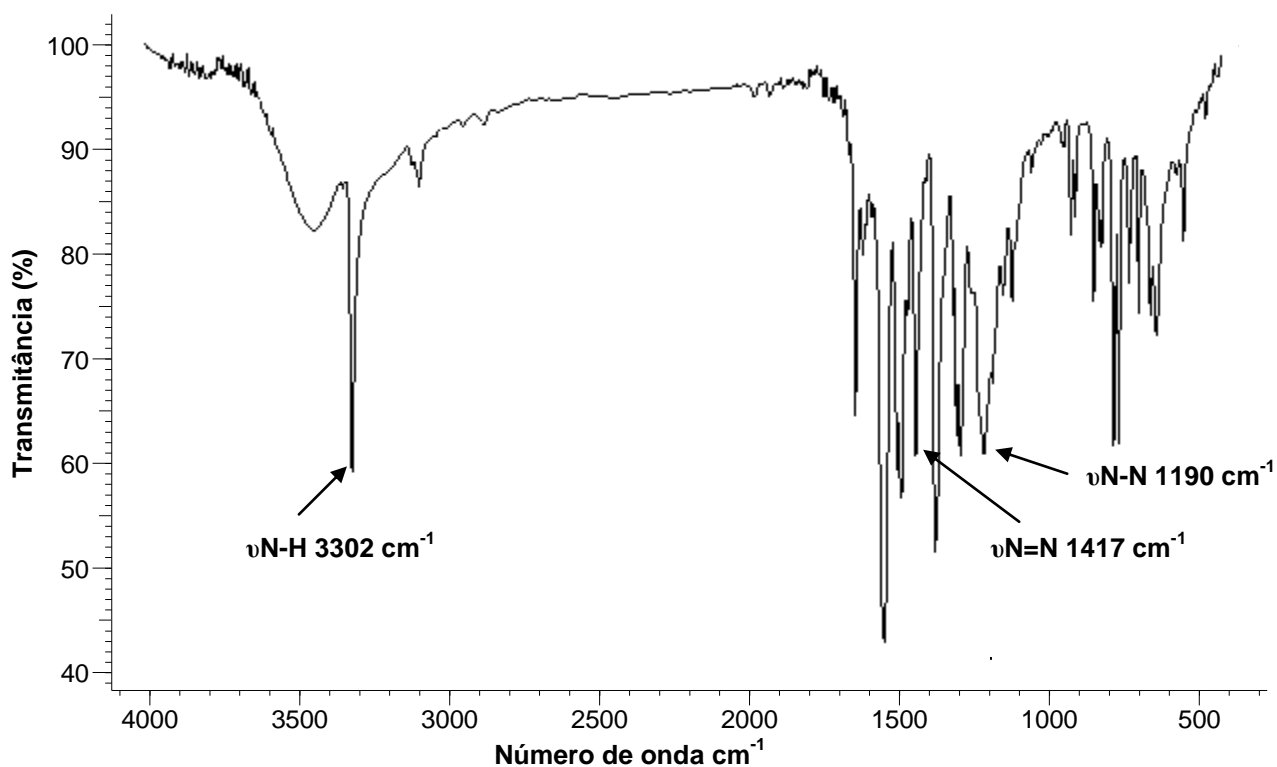


Figura A.1.1: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (A).

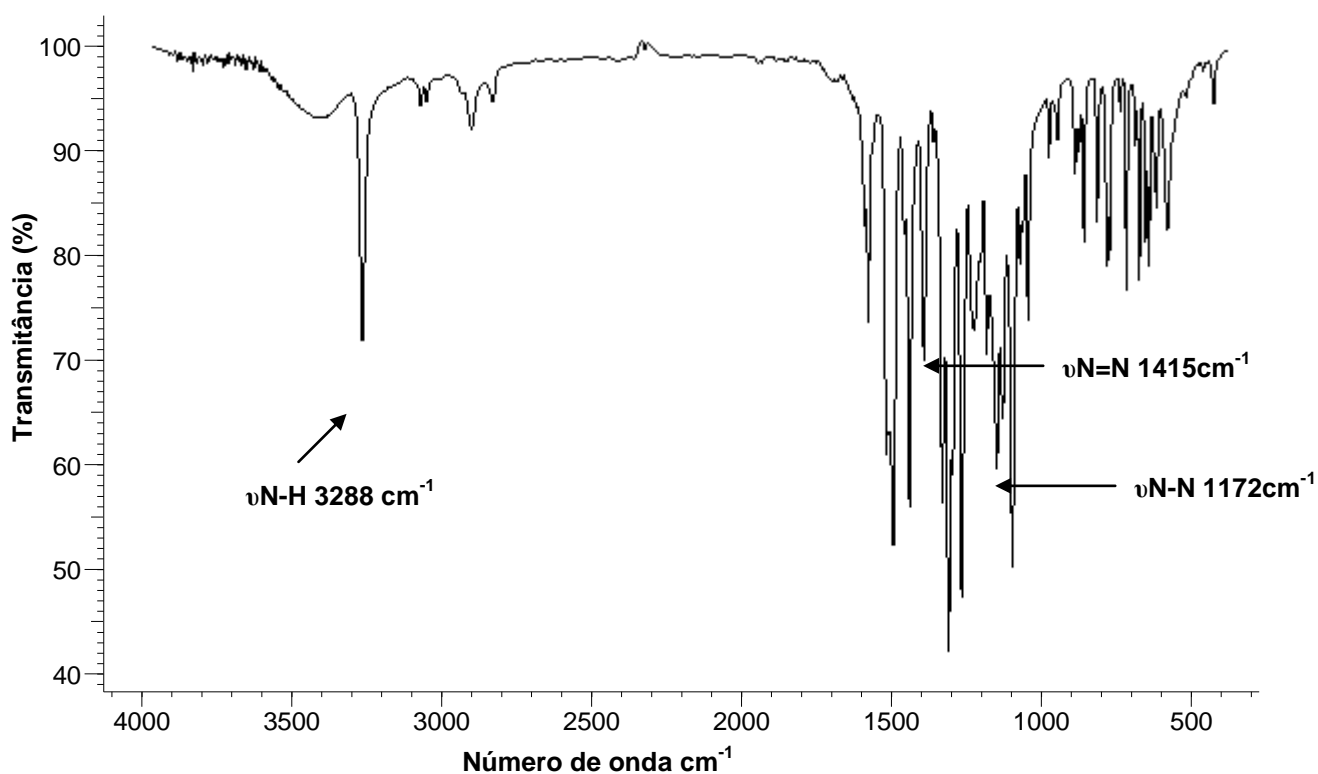


Figura A.1.2: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (B).

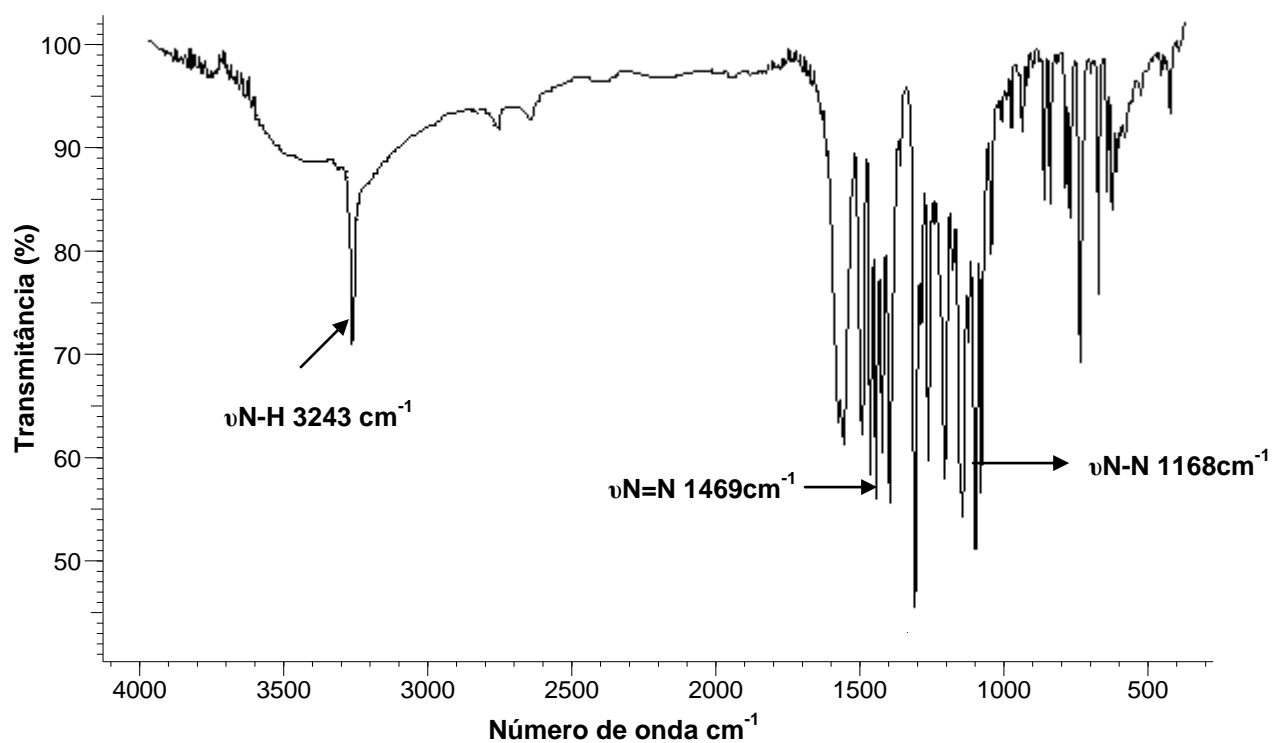


Figura A.1.3: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(3-(trifluorometilfenil)triazeno (C).

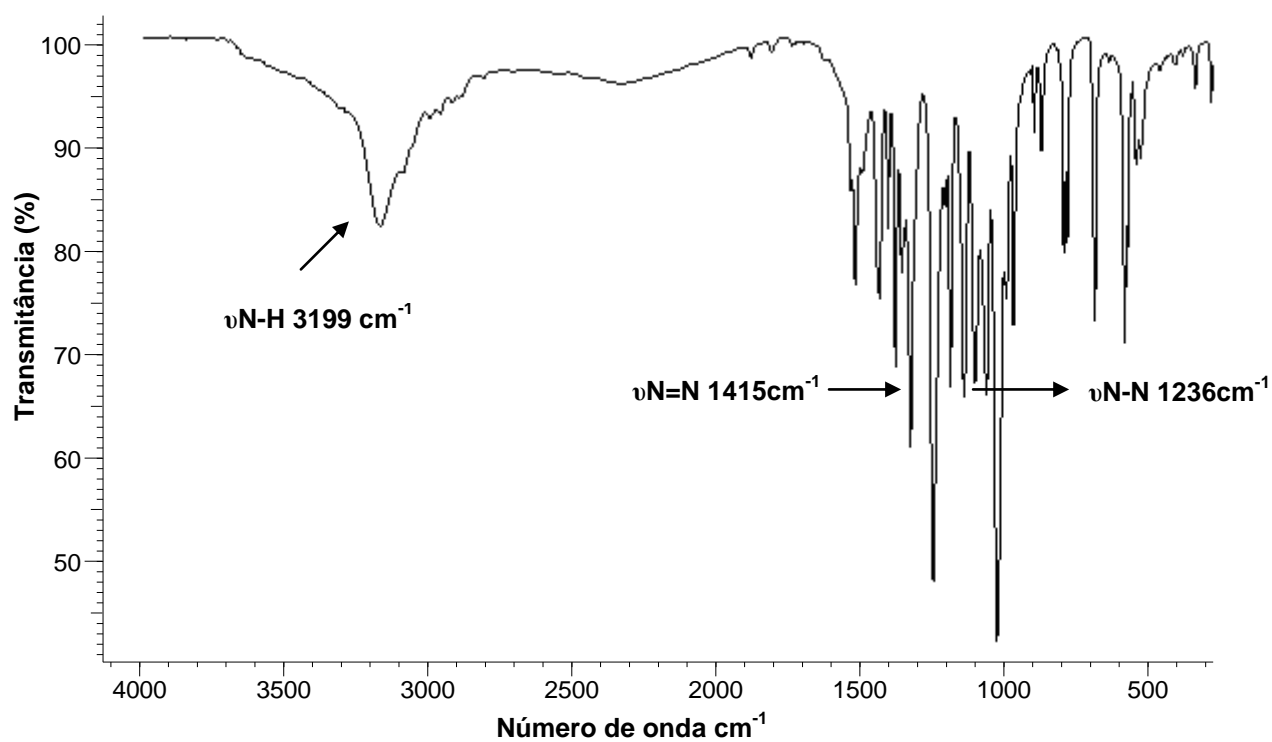


Figura A.1.4: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(3-(trifluorometilfenil)triazeno (D).

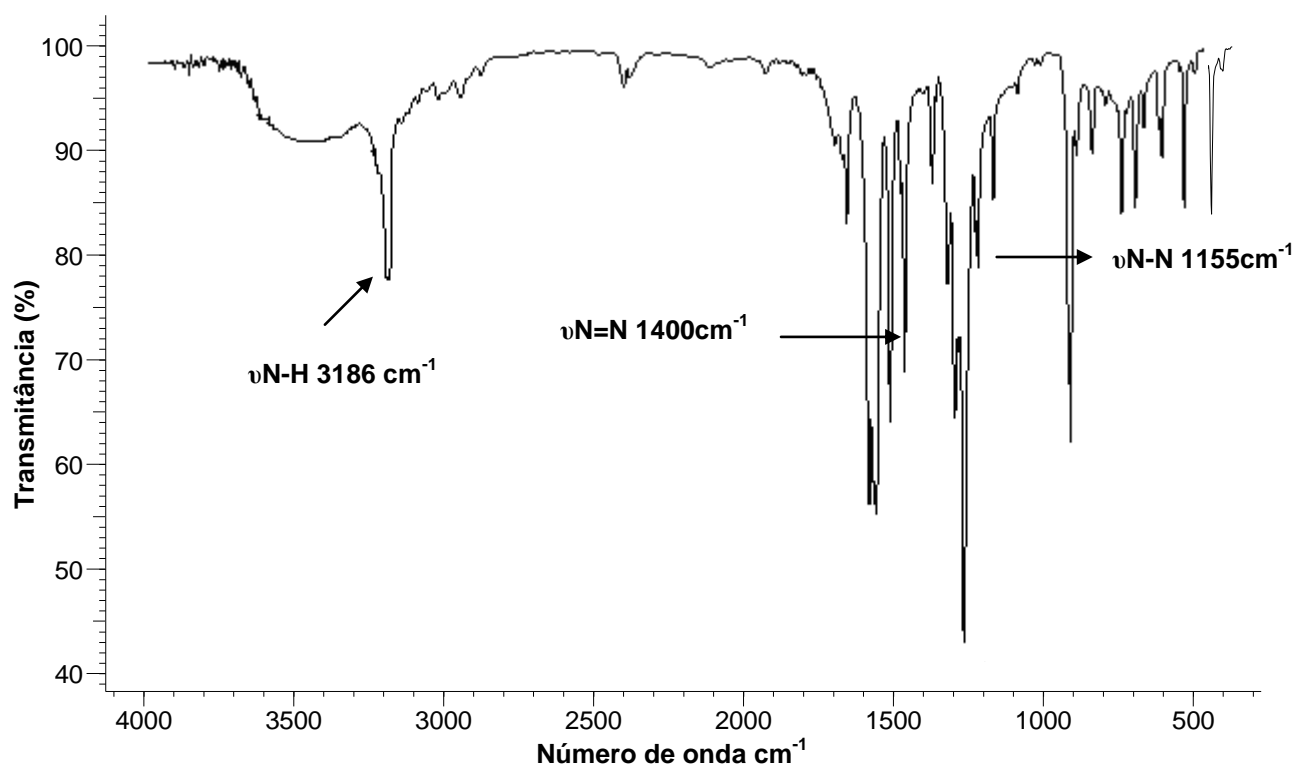


Figura A.1.5: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3- bis(4-fluorofenil)triazeno (E).

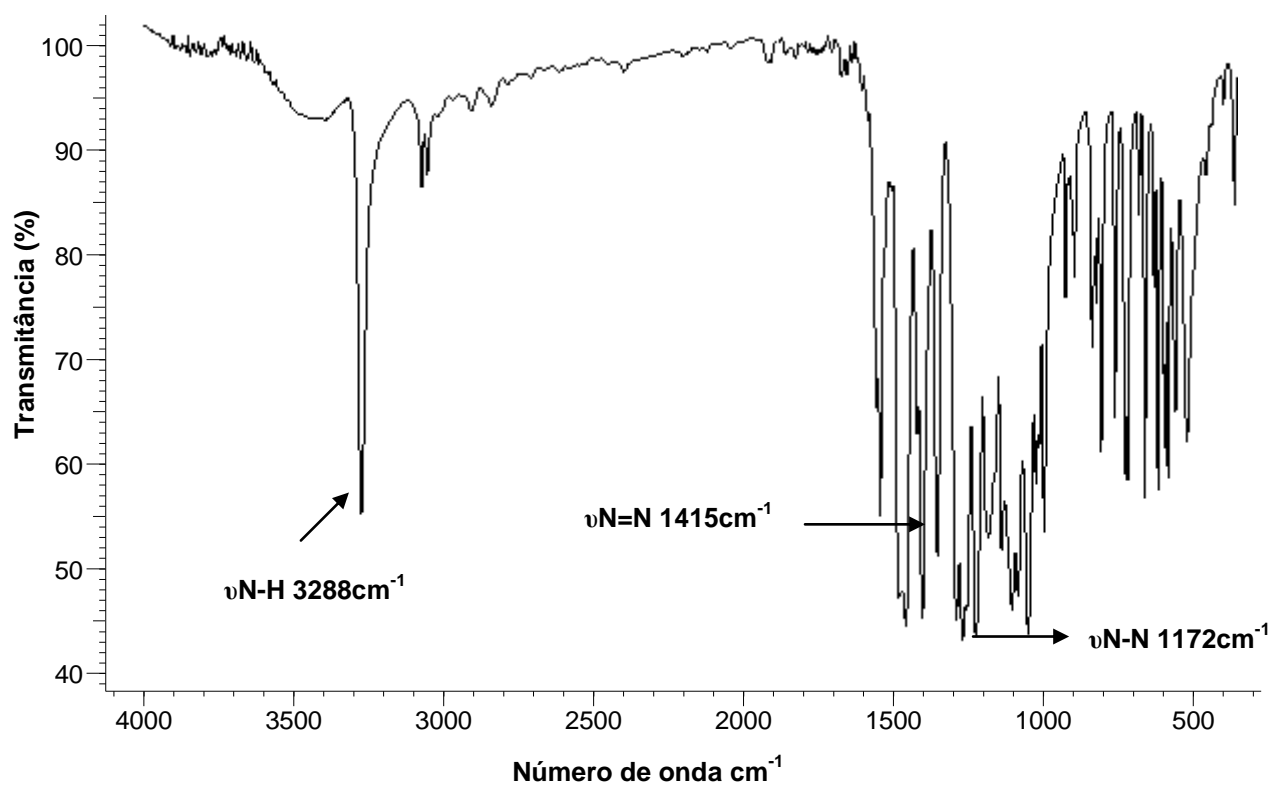


Figura A.1.6: Espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3- bis(3-nitrofenil)triazeno (F).

A.2. Espectroscopia de infravermelho dos complexos triazenidos de cobre

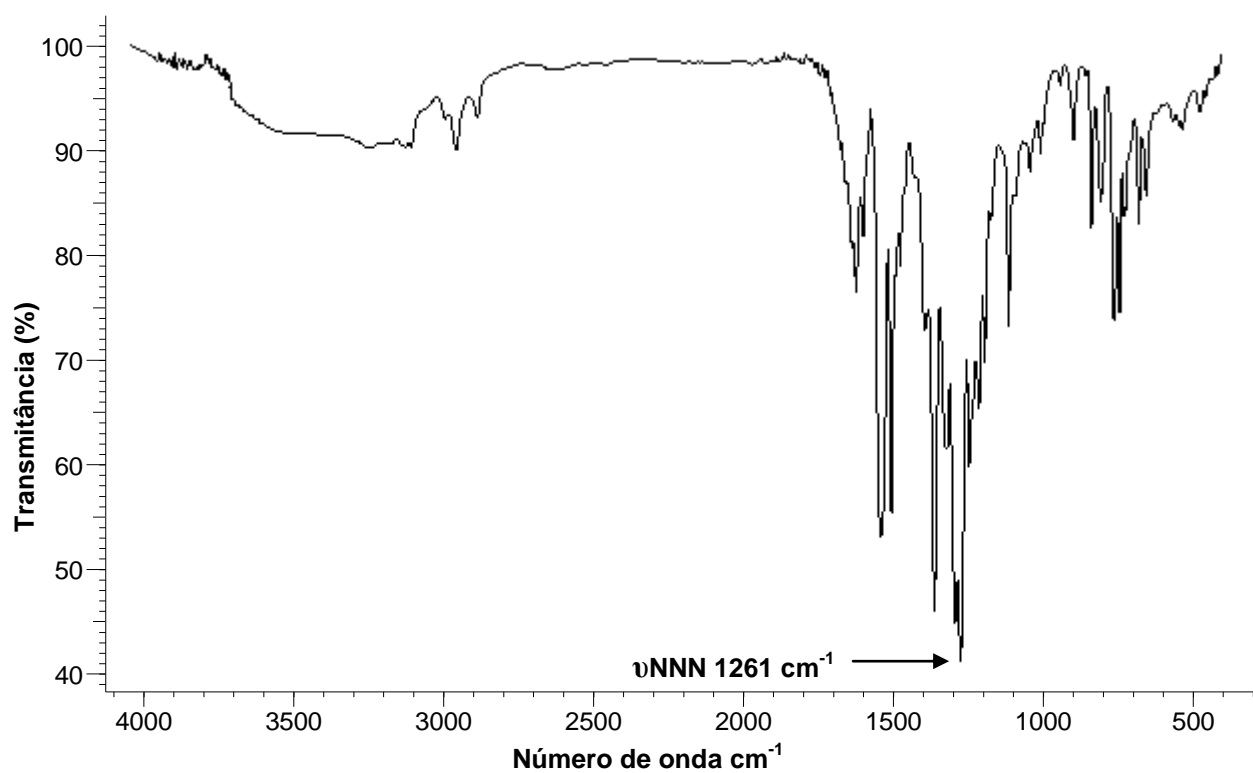


Figura A.2.1: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ (1).

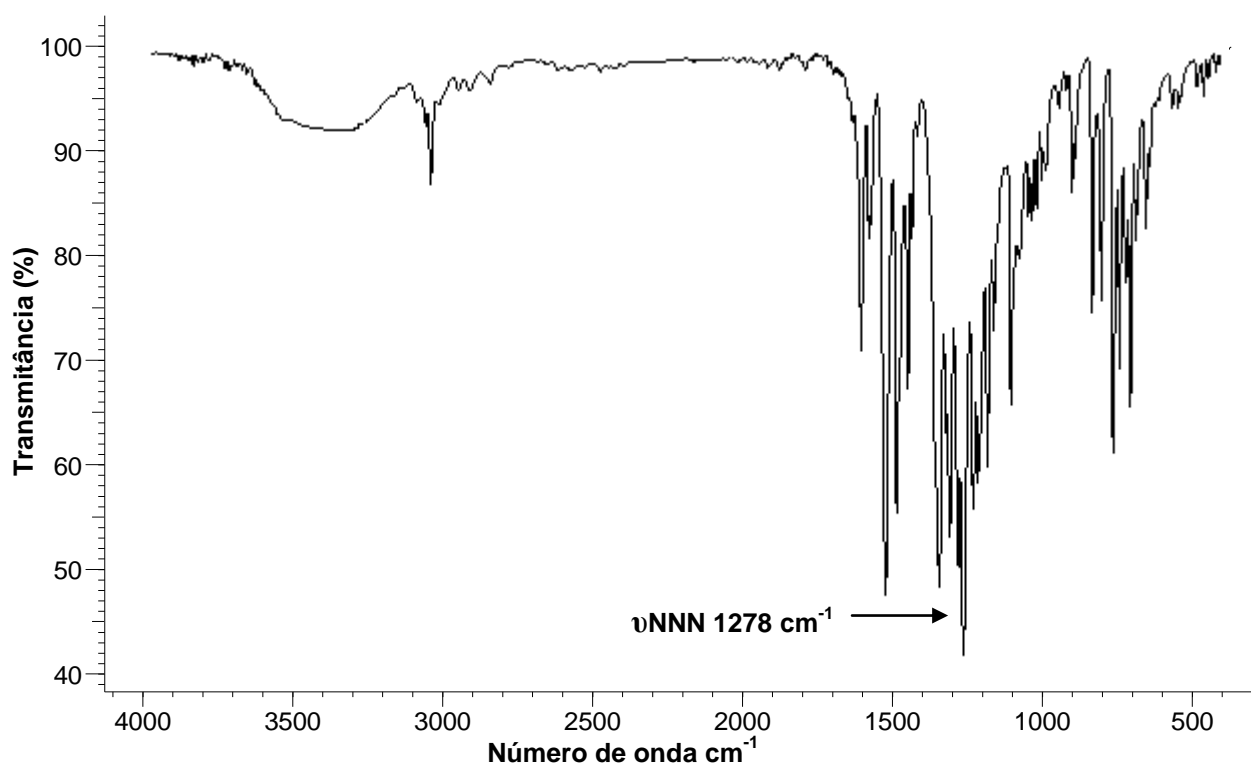


Figura A.2.2: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2).

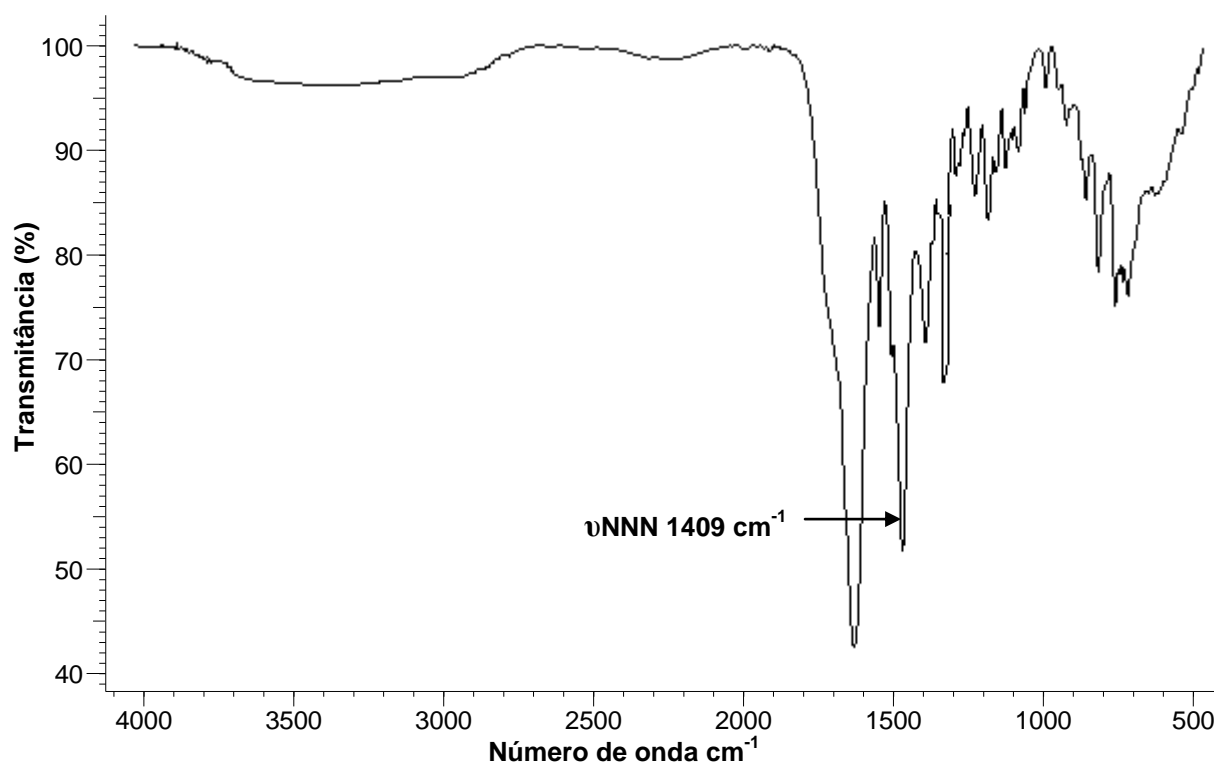


Figura A.2.3: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3**).

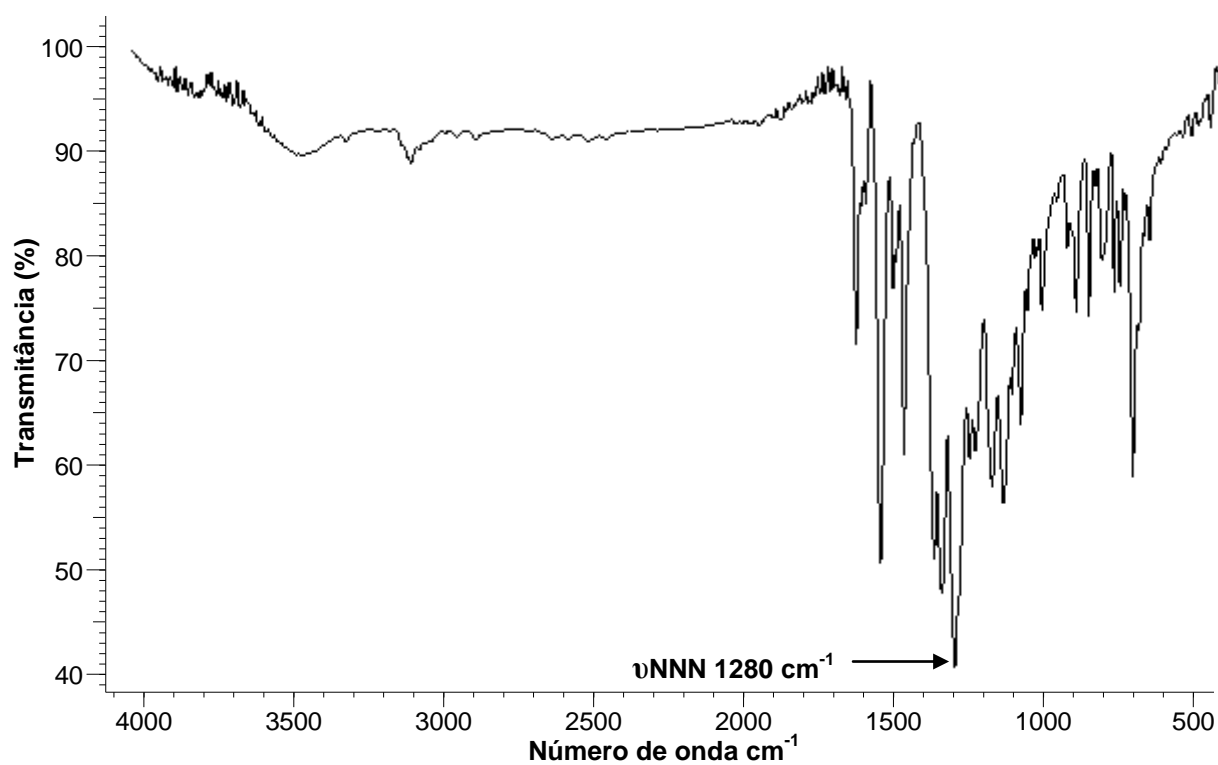


Figura A.2.4: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**4**).

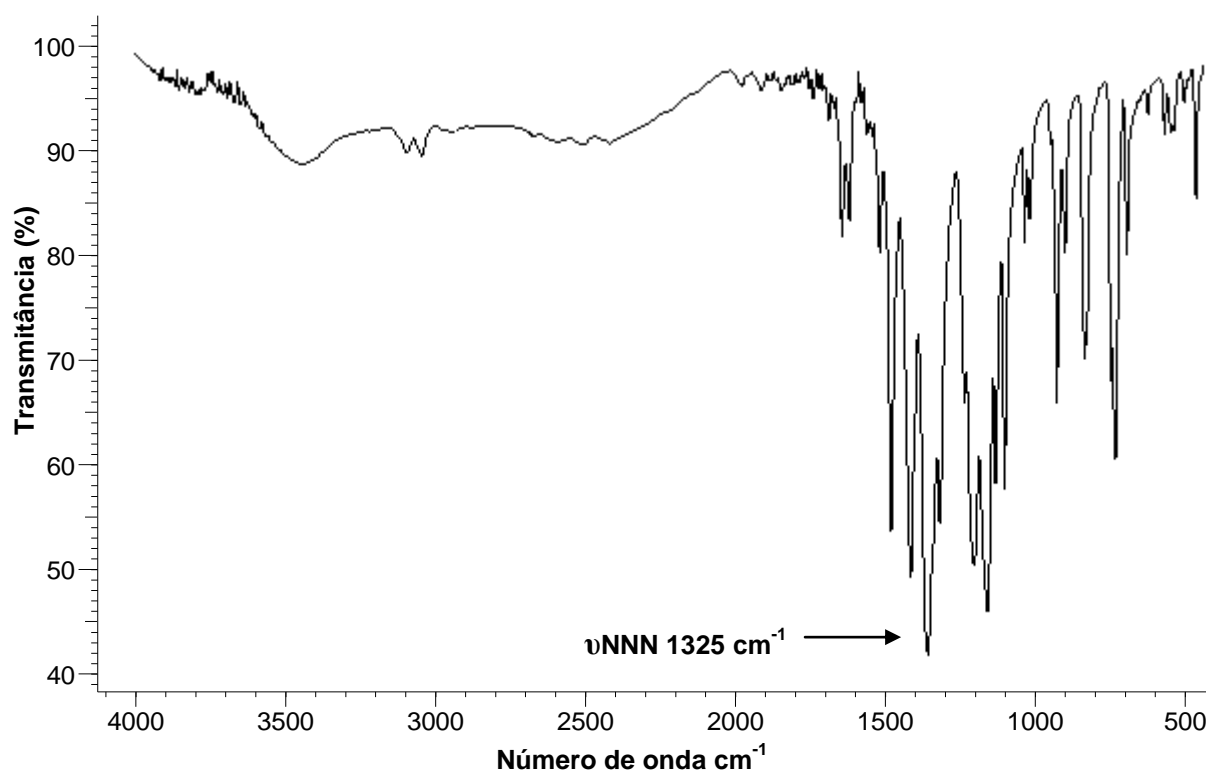


Figura A.2.5: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5).

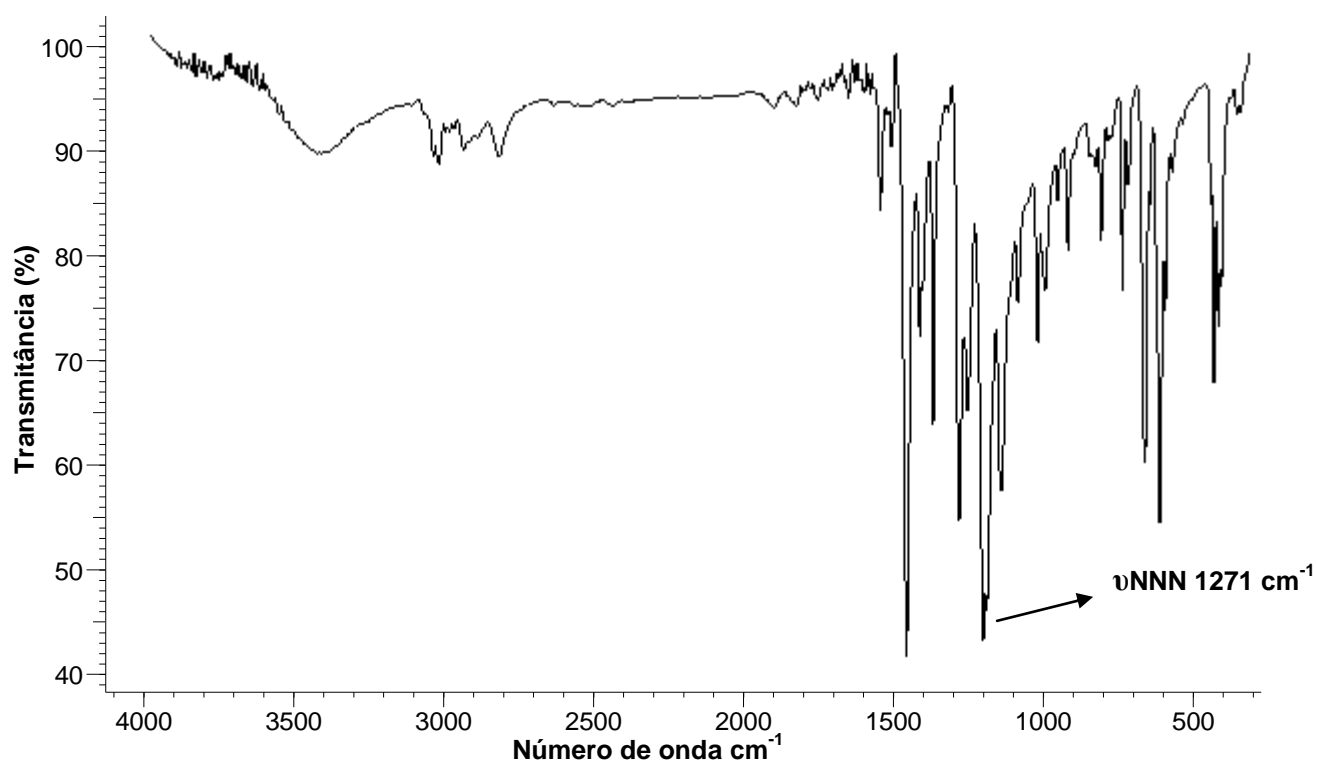


Figura A.2.6: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ (6).

A.3. Espectroscopia de infravermelho dos complexos triazenidos de níquel

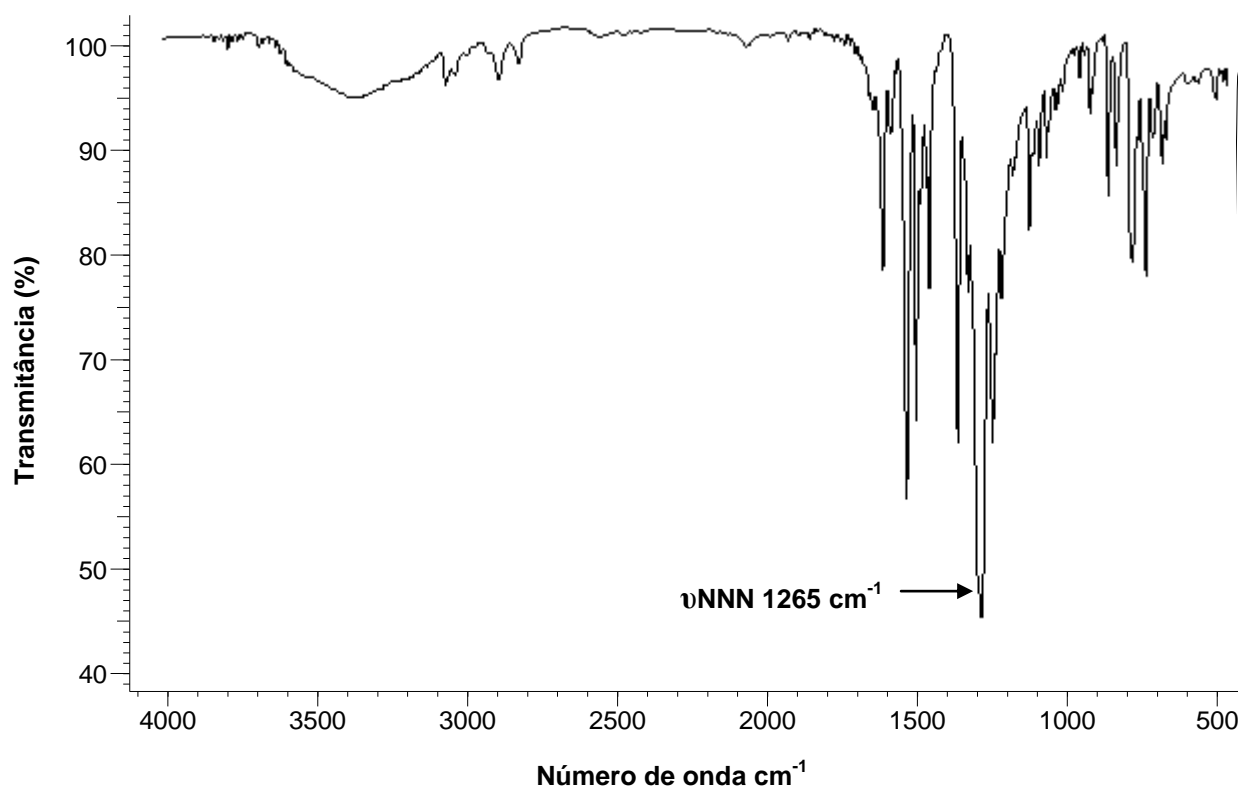


Figura A.3.1: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (7).

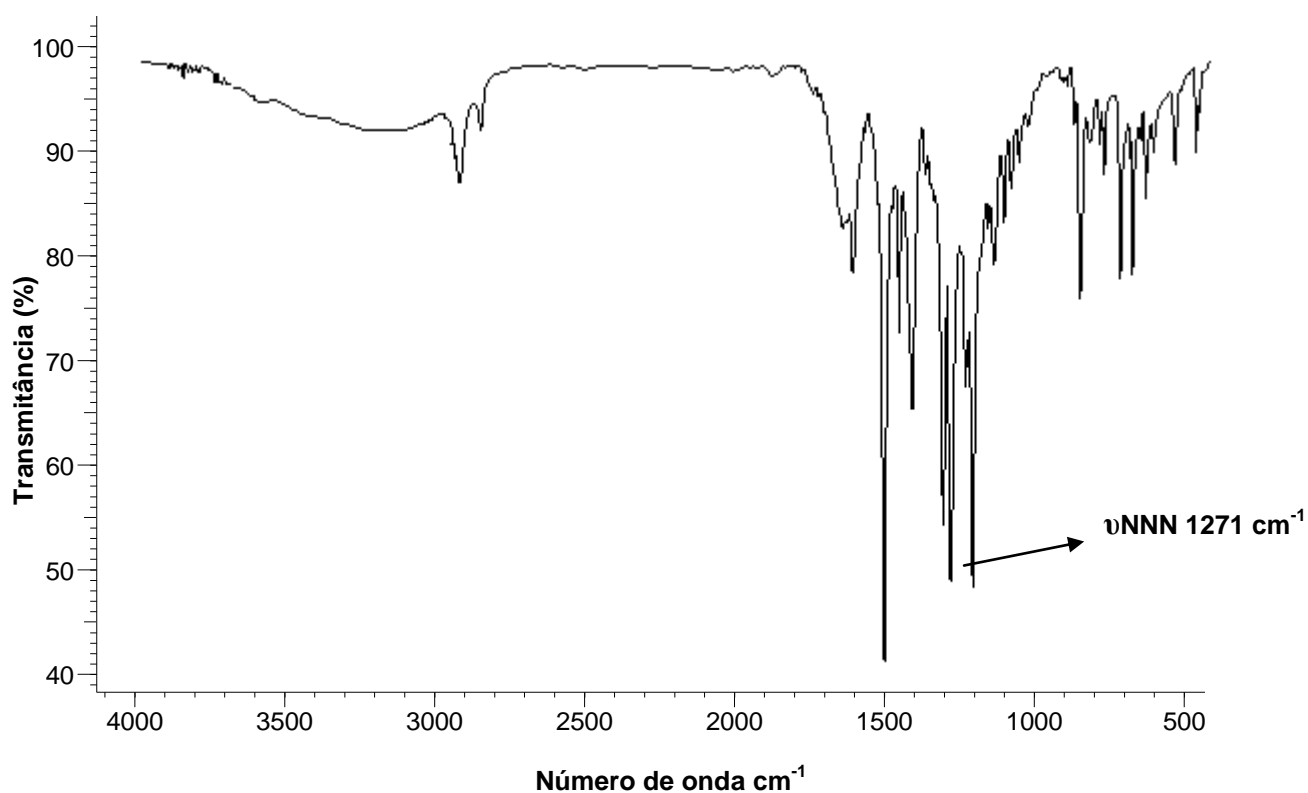


Figura A.3.2: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (8).

A.4. Espectroscopia de infravermelho do complexo triazenido de paládio

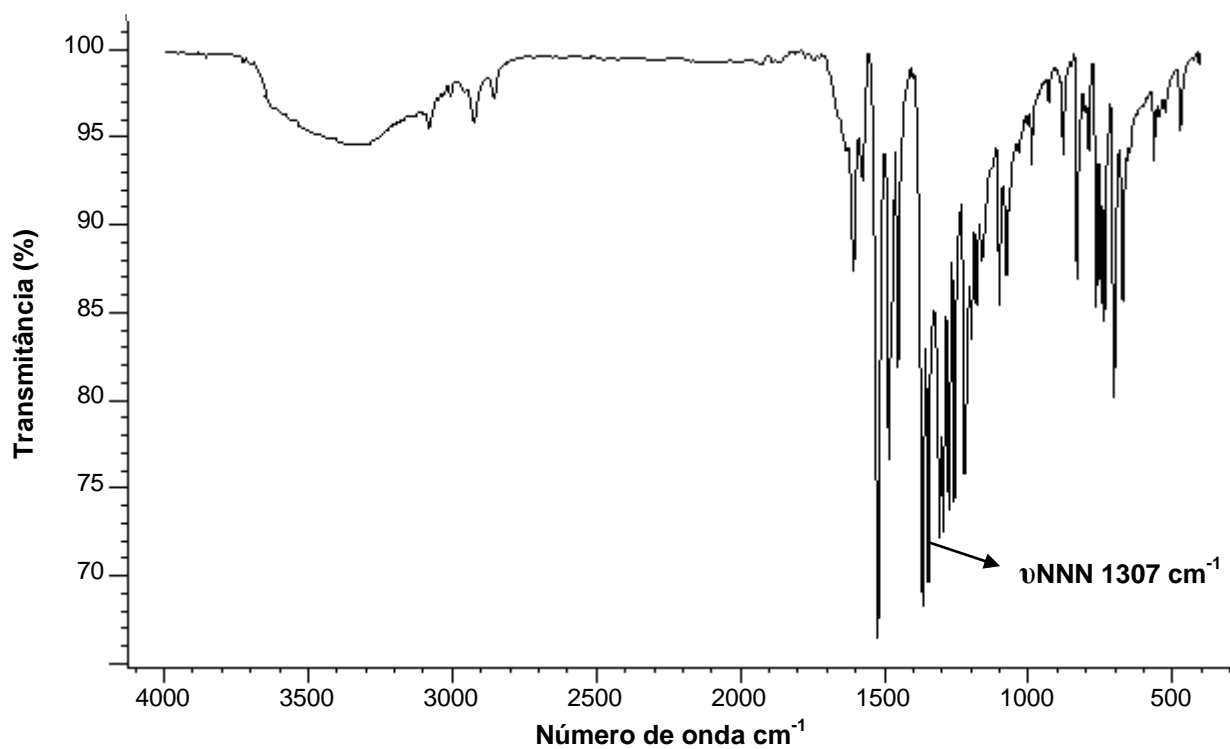


Figura A.4.1: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Pd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (9).

ANEXO B

B.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de H¹ dos pré-ligantes triazenos

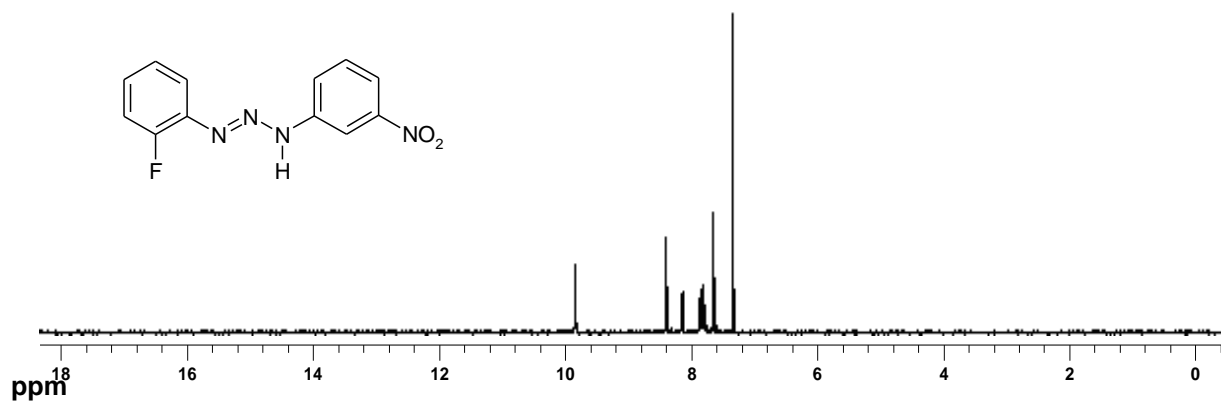


Figura B.1: Espectro de RMN H¹ do pré-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (A).

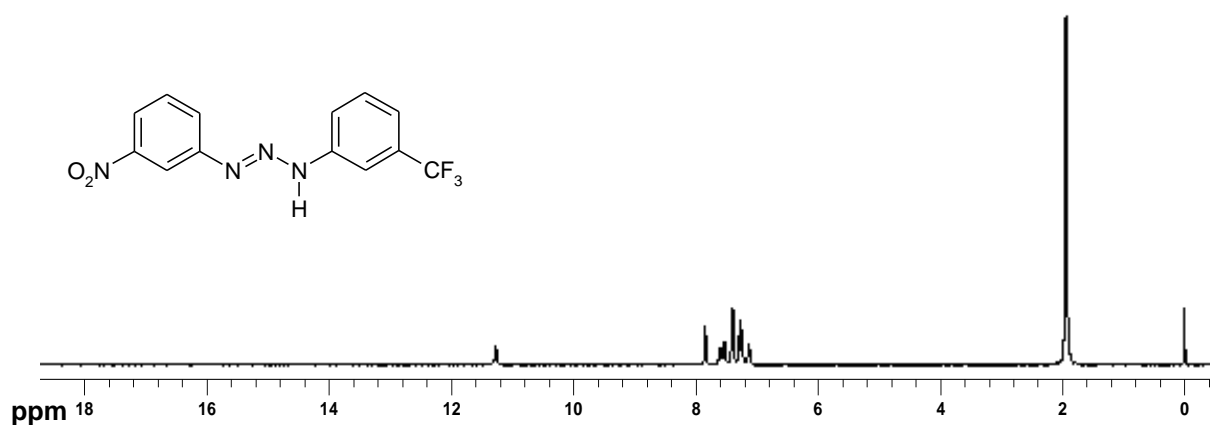


Figura B.2: Espectro de RMN H¹ do pré-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(3-nitrofenil) triazeno (B).

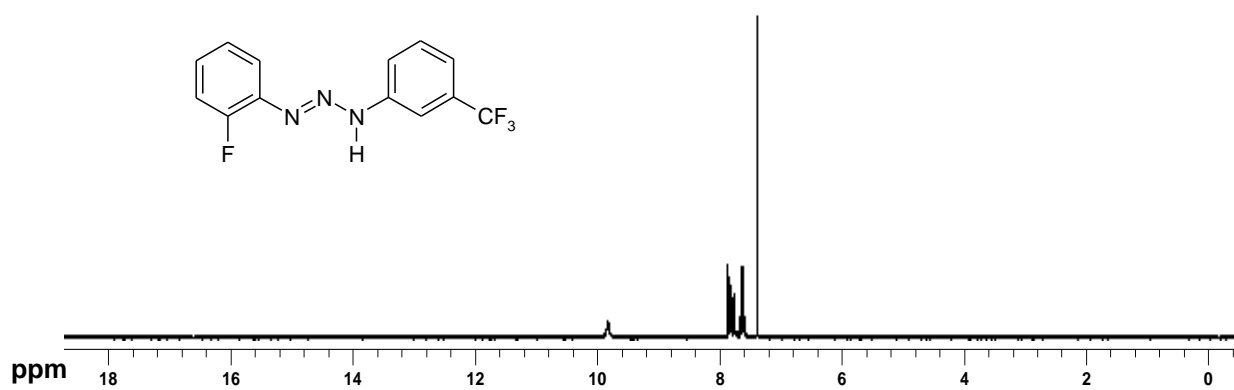


Figura B.3: Espectro de RMN H¹ do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno (C).

