

**UFSM**

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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE  
TRIAZENOS MONOCATENADOS E COMPLEXOS COM OS CÁTIONS  
 $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Au}^+$**

**Tese de Doutorado**

**Mariana Boneberger Behm**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2010**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE  
TRIAZENOS MONOCATENADOS E COMPLEXOS COM OS CÁTIOS**

**Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> e Au<sup>+</sup>**

por

**Mariana Boneberger Behm**

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  
2010**

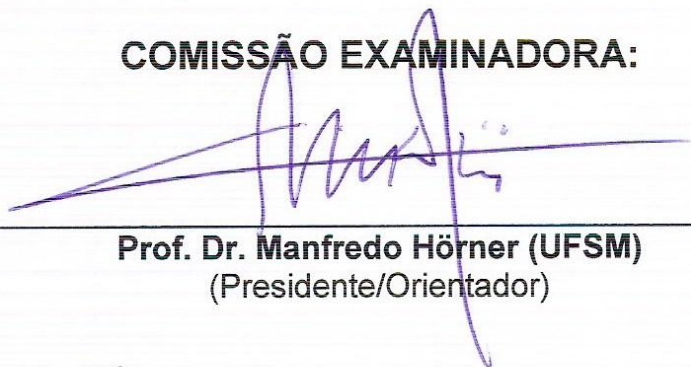
**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química**

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

elaborada por  
**Mariana Boneberger Behm**

Como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Doutor em Química**

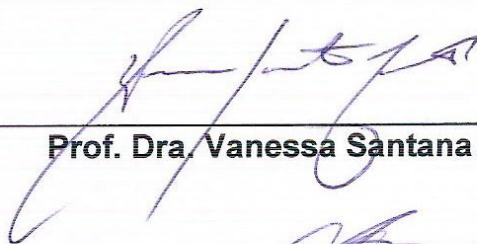
**COMISSÃO EXAMINADORA:**



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



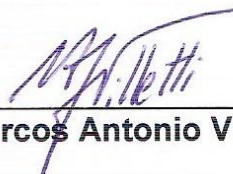
**Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi (UFSC)**



**Prof. Dra. Vanessa Santana Carratú (FURG)**



**Profa. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande (UFRGS)**



**Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti (UFSM)**

Santa Maria, 31 de agosto de 2010

**Dedico  
e agradeço**

Aos meus pais Edena e Amauri, minha irmã Daniela,  
pelo amor, confiança, pela força, por acreditarem em mim  
e por me apoiarem sempre,  
em todos os momentos.  
Amo vocês!

Ao meu namorado Vinícius  
que caminhou junto comigo em mais uma conquista.  
Obrigada por estar sempre ao meu lado  
Te amo!

“Embora ninguém possa voltar  
atrás e fazer um novo começo,  
qualquer um pode começar  
agora e fazer um novo fim.”

*Chico Xavier*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus maravilhosos amigos e colegas de trabalho do NITriCo: Fernandinha, Estela, Aline, Aline Joana, Cristina, Tanize, Renato, Gustavo, Felipe, pela maravilhosa convivência, pelos ótimos momentos juntos, pelas alegrias compartilhadas, pelas risadas e belas conversas, enfim, por tudo, obrigada, me sinto muito orgulhosa de ter conhecido vocês.

A profa. Fátima Squizani pela amizade, pelo companheirismo, por ser uma pessoa simples e de bom coração, pela ajuda em todos os momentos.

Ao prof. Herton Fenner, pelas palavras certas faladas sempre na hora certa, o senhor é único, exemplo para todos.

A Maria de Fátima pela amizade, pelas maravilhosas conversas e pelos abraços insubstituíveis.

A Rosângela também pela amizade e pelo carinho.

A Lenis que se tornou uma grande amiga e colaboradora. Você também faz parte desta conquista.

Aos amigos e colegas dos laboratórios vizinhos: Rubia, Vânia, Andréa, Juliano, Aline vocês são simplesmente demais, obrigada pela amizade, pela ajuda em todos os momentos, pelas alegrias vividas, pela maravilhosa convivência, pelo carinho, por tudo.

Ao meu orientador prof. Manfredo Hörner por ter permitido mais esta conquista.

Ao prof. Davi Back pela grande ajuda durante meu doutorado, no difratômetro, na síntese de complexos, na discussão dos resultados, no exame de qualificação, é muito bom contar com pessoas como você.

Ao prof. Marcos Villetti pela competência, ajuda no exame de qualificação e também nas interpretações dos espectros de TGA.

A todos que me apoiaram, me incentivaram e fizeram parte desta conquista, estou muito feliz de tê-los em minha vida, sou uma pessoa orgulhosa e realizada. Obrigada por tudo. Adoro todos vocês.

Ao Ademir da secretaria da coordenação do curso de pós-graduação pelo trabalho, dedicação e competência.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

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

### SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE TRIAZENOS MONOCATENADOS E COMPLEXOS COM OS CÁTIOS $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ e $\text{Au}^+$

Autora: Mariana Boneberger Behm  
Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Ligantes trizenos substituídos nos grupos arilas terminais na cadeia diazoamínica  $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})-]$  contendo os substituintes  $-\text{NO}_2$  em diferentes posições e o grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  *orto* substituído ao anel foram avaliados quanto à ocorrência de interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio. 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 onze compostos inéditos: os pré-ligantes 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (I), 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III), os complexos de cobalto (III):  $\{\text{Co}[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\{\text{Cl}\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (1),  $\{\text{Co}[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\{\text{Cl}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) e  $\{\text{Co}[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{NH}_3)_4\{\text{NO}_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3), os de prata (I):  $\{\text{Ag}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\}\{\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}$  (4) e  $\{\text{Ag}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\}$  (5), o de cobre (II):  $\{\text{Cu}_4[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2[(\text{OCH}_3)_4]\}$  (6) e os de ouro (I):  $\{\text{Au}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})\}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}$  (7) e  $\text{Au}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})$  (8). Outras técnicas complementares foram utilizadas para caracterizar os compostos, como: espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$ , espectroscopia do ultravioleta visível, espectrometria de massa, espectroscopia Raman e análise termogravimétrica.

Palavras chaves: pré-ligantes trizenos, complexos trizenidos, difração de raios-X, arranjos supramoleculares.



## ABSTRACT

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

### SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE SUPRAMOLECULAR ARRANGEMENTS OF LIGANDS TRIAZENES AND COMPLEXES WITH Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> AND Au<sup>+</sup> CATIONS

Author: Mariana Boneberger Behm  
Academic supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Triazenes ligands substituted by terminal aryl groups in the diazoamine chain [-N=N-N(H)-] containing -NO<sub>2</sub> group substituted in different position and ortho -C(O)NH<sub>2</sub> on aryl ring was evaluated on the occurrence of intermolecular interactions through hydrogen links. The research was based primarily on X-ray diffraction in single crystal to analyze structurally the occurrence of self-assembles supramolecular architectures on solid state. This work presents the synthesis and investigation of molecular and crystal structure of eleven new compounds. The pre-ligands 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**I**), 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (**II**) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (**III**), the cobalt(III) complexes: {Co[C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}{Cl}.CH<sub>3</sub>OH (**1**), {Co[C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}{Cl}.H<sub>2</sub>O (**2**) and {Co[C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}{NO<sub>3</sub>}.H<sub>2</sub>O (**3**), and silver(I) complexes: {Ag[C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)}{[C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNN(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]} (**4**) and {Ag[C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)} (**5**), and copper(II) complexes: {Cu<sub>4</sub>[C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]} (**6**) and gold(I) complexes: {Au[C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](PC<sub>18</sub>H<sub>15</sub>)}{C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N} (**7**) e {Au[C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>](PC<sub>18</sub>H<sub>15</sub>)} (**8**). Other complementary techniques were used to characterize the compounds, such as: infrared spectroscopy, <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, mass spectrometry, Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis.

**Keywords:** triazenes ligand, triazenide complexes, X-ray diffraction in single crystal, supramolecular arrangements.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Representação estrutural genérica de um triazeno simétrico (a) e assimétrico (b).	29
<b>Figura 2:</b>	Representação estrutural do triazeno biscatenado 1,3-bis(feniltriazeno)benzeno.....	29
<b>Figura 3:</b>	Representação estrutural do bistriazeno macrocíclico.....	30
<b>Figura 4:</b>	Representação estrutural do 1,3-bis(fenil)triazeno.....	30
<b>Figura 5:</b>	Principais modos de coordenação dos compostos triazenos: (a) coordenação terminal aniônica; (b) quelante bidentado; (c) e (d) coordenação em ponte; (e) coordenação monodentada terminal neutra; (f) coordenação pelo nitrogênio central.....	31
<b>Figura 6:</b>	Definição dos parâmetros geométricos $d$ , $d'$ , $r$ , $\theta$ e $\Phi$ para a ligação de hidrogênio.....	33
<b>Figura 7:</b>	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.....	34
<b>Figura 8:</b>	Synthons Supramoleculares.....	36
<b>Figura 9:</b>	Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (I) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	76
<b>Figura 10:</b>	Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (II) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. A cela elementar é composta de duas unidades independentes do pré-ligante (II) e por duas moléculas de DMSO, como solvato de cristalização.....	77
<b>Figura 11:</b>	Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (III) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	77
<b>Figura 12:</b>	a) Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> . (b) Cela unitária triclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (I) no plano $ac$ ; (c) Cela unitária triclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II).....	79
<b>Figura 13:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> . (b) Cela unitária monoclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III) no plano $ac$ .....	80
<b>Figura 14:</b>	Projeção das interações intermoleculares do pré-ligante (I) na direção cristalográfica [010], em função das ligações de hidrogênio. Código de simetria ( $'$ ): $1-x, -y, 2-z$ ; ( $''$ ) $x, -1+y, z$ .....	82
<b>Figura 15:</b>	Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de	

	hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no pré-ligante (I).....	83
<b>Figura 16:</b>	Projeção do arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio presentes no pré-ligante (II). Códigos de simetria: ('): -x, 1-y, 1-z; ("): x, 1+y, z; (""'): 1-x, 1-y, 1-z; ("""): -x, 1-y, -z; (""'"): -x, 2-y, -z.....	84
<b>Figura 17:</b>	Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no pré-ligante (II).....	85
<b>Figura 18:</b>	Projeção do arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio do pré-ligante (III) ao longo da direção cristalográfica [010]. Código de simetria: (') 1-x, 1-y, 1-z; (") x, 1+y, z.....	86
<b>Figura 19:</b>	Projeções em uma vista lateral dos pré-ligantes (I), (II) e (III).....	88
<b>Figura 20:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio das moléculas de etilenodiamina foram omitidos para melhor visualização.....	94
<b>Figura 21:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio das moléculas de etilenodiamina foram omitidos para melhor visualização.....	95
<b>Figura 22:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	95
<b>Figura 23:</b>	Projeção da esfera de coordenação dos íons Co(III) nos complexos (1), (2) e (3), respectivamente.....	97
<b>Figura 24:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> (b) cela unitária triclinica do complexo (1); (c) cela unitária triclinica do complexo (2), ambas no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	99
<b>Figura 25:</b>	Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ retirado da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> (a) e a projeção da cela unitária monoclinica do complexo (3) no plano <i>ac</i> (b). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	100
<b>Figura 26:</b>	Projeção separada dos íons triazenidos $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$ dos complexos (1), (2) e (3) ressaltando o grau de distorção da planaridade total.....	101
<b>Figura 27:</b>	Representação do arranjo bidimensional (2-D) através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (1). Códigos de simetria ('): 3-x, -y, 1-z; ("): x, y, -1+z; (""'): 1-x, 1-y, 1-z; ("""): 1+x, y, z.....	104
<b>Figura 28:</b>	Representação do arranjo supramolecular através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (2). Códigos de simetria: (') x, 1+y, z; (") 2-x, 2-y, -z; (""') 1+x, y, z.....	106
<b>Figura 29:</b>	Representação do arranjo bidimensional através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (3). Código de simetrias: (') 1-x, 1-y, -z; (") 1-x, $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$	

	- z.....	108
<b>Figura 30:</b>	Projeções da estrutura molecular do complexo (4). (a) Projeção do complexo (4) com o pré-ligante neutro co-cristalizado, ilustrando um efeito de desordem posicional; (b) Projeção apenas do complexo (4), com o efeito de desordem posicional. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	111
<b>Figura 31:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (5). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	112
<b>Figura 32:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial $P(-1)$ extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> ; (b) cela unitária triclinica do complexo (4); (c) cela unitária triclinica do complexo (5), ambas no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	113
<b>Figura 33:</b>	Projeção da esfera de coordenação do íon Ag (I) nos complexos (4) e (5). Em (a) a geometria T distorcida e em (b) a expansão da geometria para bipirâmide trigonal distorcida para o complexo (4) e em (c) representação da geometria de coordenação T distorcida para o complexo (5).....	116
<b>Figura 34:</b>	Representação da sobreposição dos anéis do ligante pertencente ao complexo de Ag (I) e o pré-ligante neutro co-cristalizado na estrutura de (4). A molécula do pré-ligante neutro encontra-se sombreada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.....	117
<b>Figura 35:</b>	Distância entre os planos dos anéis do ligante pertencente ao complexo de prata e o pré-ligante neutro da estrutura (4).....	117
<b>Figura 36:</b>	Projeção separada dos ligantes $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ dos complexos (4) e (5) ressaltando o seu grau de distorção da planaridade total.....	118
<b>Figura 37:</b>	Representação do arranjo supramolecular através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (4). Código de simetria: (') 1-x, 1-y, 1-z; ("): 2-x, 1-y, 1-z; (""'): -1+x, y, z. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	120
<b>Figura 38:</b>	Representação das ligações de hidrogênio N5-H5B...O2' e N1-H1B...O5' presentes no complexo (4) e formação de Synthons supramoleculares através das ligações N-H...O. Código de simetria: ('): 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio que não participam da ligação foram excluídos para melhor visualização.....	120
<b>Figura 39:</b>	Representação das interações intermoleculares do complexo (5) em função das ligações de hidrogênio presentes da estrutura. [Códigos de simetria: (') 1-x, -y, 1-z; (") 1+x, y, z; (""') 3-x, 1-y, -z.....	122
<b>Figura 40:</b>	Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo (5).....	123
<b>Figura 41:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (6). Elipsóides térmicos	

	representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	125
<b>Figura 42:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>C2/c</i> extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> (b) projeção da cela unitária monoclinica do complexo (6) no plano cristalográfico <i>bc</i> .....	126
<b>Figura 43:</b>	Representação do cubo formado no complexo (6).....	127
<b>Figura 44:</b>	Projeção da esfera de coordenação para os íons cobre no complexo (6).....	128
<b>Figura 45:</b>	Projeção separada de um dos íons triazenidos $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$ do complexo (6) ressaltando o grau de distorção da planaridade total.....	129
<b>Figura 46:</b>	Representação da estrutura $Cu_4(bnac)_4(\mu-OEt)_4$ .....	130
<b>Figura 47:</b>	Representação da estrutura do complexo $[Cu_4(\mu_3-OH)_4(5-terc-butil-3-(piridil-2-il)-1H-pirazol)_4][ClO_4]_4$ .....	131
<b>Figura 48:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (7). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. A molécula de piridina foi omitida para melhor visualização.....	133
<b>Figura 49:</b>	Projeção da estrutura molecular do complexo (8). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.....	134
<b>Figura 50:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>C2/c</i> extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> ; (b) projeção da cela unitária monoclinica do complexo (7) no plano cristalográfico <i>bc</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	135
<b>Figura 51:</b>	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P(-1)</i> extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>54</sup> ; (b) cela unitária triclinica do complexo (8) no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	136
<b>Figura 52:</b>	Projeção separada dos íons ligantes $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ dos complexos (7) e (8) ressaltando o seu grau de distorção da planaridade total.	137
<b>Figura 53:</b>	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (7) evidenciando as ligações de hidrogênio ao longo da direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: ('): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$ , ("): $-x, 1-y, -z$ .....	139
<b>Figura 54:</b>	Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo (7).....	140
<b>Figura 55:</b>	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (8) evidenciando as ligações de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')- $x, -y, 1-z$ , (") $x, y, -1+z$ , (""') $1-x, 1-y, 2-z$ .....	142
<b>Figura 56:</b>	Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo	

	(8).....	143
<b>Figura B1:</b>	Espectro de infravermelho do ligante (I).....	157
<b>Figura B2:</b>	Espectro de infravermelho do ligante (II).....	157
<b>Figura B3:</b>	Espectro de infravermelho do ligante (III).....	158
<b>Figura B4:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (1).....	158
<b>Figura B5:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (2).....	159
<b>Figura B6:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (3).....	159
<b>Figura B7:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (4).....	160
<b>Figura B8:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (5).....	160
<b>Figura B9:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (6).....	161
<b>Figura B10:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (7).....	161
<b>Figura B11:</b>	Espectro de infravermelho do complexo (8).....	162
<b>Figura C1:</b>	Espectro de Raman do pré-ligante (I).....	164
<b>Figura C2:</b>	Espectro de Raman do pré-ligante (II).....	164
<b>Figura C3:</b>	Espectro de Raman do pré-ligante (III).....	165
<b>Figura C4:</b>	Espectro de Raman do Complexo (1).....	165
<b>Figura C5:</b>	Espectro de Raman do complexo (3).....	166
<b>Figura C6:</b>	Espectro de Raman do complexo (5).....	166
<b>Figura D1:</b>	Espectros eletrônicos no pré-ligante (I): A – $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L; B - $6,5 \times 10^{-5}$ mol/L; C - $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L; D - $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L; E - $3,5 \times 10^{-5}$ mol/L; F - $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L.	168
<b>Figura D2:</b>	Curva de calibração do pré-ligante (I) para a banda $\lambda = 370$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	168
<b>Figura D3:</b>	Espectros eletrônicos no pré-ligante (II): A – $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L; B - $6,5 \times 10^{-5}$ mol/L; C - $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L; D - $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L; E - $3,5 \times 10^{-5}$ mol/L; F - $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L.	169
<b>Figura D4:</b>	Curva de calibração do pré-ligante (II) para a banda $\lambda = 393$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	169
<b>Figura D5:</b>	Espectros eletrônicos no pré-ligante (III): A – 2 mL ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L); B até N – adição de 100 $\mu$ L de THF em cada diluição.....	170
<b>Figura D6:</b>	Curva de calibração do pré-ligante (III) para a banda $\lambda = 357,5$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	170
<b>Figura E1:</b>	Análise termogravimétrica do pré-ligante (I).....	172
<b>Figura E2:</b>	Análise termogravimétrica do pré-ligante (II).....	172

<b>Figura E3:</b>	Análise termogravimétrica do pré-ligante (III).....	173
<b>Figura F1:</b>	Espectro de massa do pré-ligante (I).....	175
<b>Figura F2:</b>	Espectro de massa do pré-ligante (II).....	175
<b>Figura F3:</b>	Espectro de massa do pré-ligante (III).....	175
<b>Figura G1:</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo (7).....	177
<b>Figura G2:</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo (8).....	177

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Características de ligações de hidrogênio.....	33
<b>Tabela 2:</b>	Dados referentes à revisão da literatura dos pré-ligantes trizenos monocatenados.....	38
<b>Tabela 3:</b>	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Co(II) e (III).....	40
<b>Tabela 4:</b>	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Cu(II) e (I).....	42
<b>Tabela 5:</b>	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Ag(I).....	45
<b>Tabela 6:</b>	Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Au(I).....	46
<b>Tabela 7:</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos pré-ligantes (I), (II) e (III).....	60
<b>Tabela 8:</b>	Comprimentos e ângulos de ligação (Å, °) selecionados para as moléculas dos pré-ligantes (I), (II) e (III).....	62
<b>Tabela 9:</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (1), (2) e (3).....	63
<b>Tabela 10:</b>	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (1) a (3). Desvio padrão entre parênteses.....	64
<b>Tabela 11:</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (4) e (5).....	66
<b>Tabela 12:</b>	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (4) e (5). Desvio padrão entre parênteses.....	67
<b>Tabela 13:</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do Complexo (6).....	68
<b>Tabela 14:</b>	Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (6). Desvio padrão entre parênteses.....	70
<b>Tabela 15:</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (7) e (8).....	71
<b>Tabela 16:</b>	Comparação entre as principais distâncias dos complexos (8) e (9). Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°). Desvio padrão entre parênteses.....	73
<b>Tabela 17:</b>	Substituintes dos anéis ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico.	75
<b>Tabela 18:</b>	Comprimentos de ligação (Å) N-N, N=N e N-C <sub>aril</sub> para os pré-ligantes (I), (II) e (III). Desvio padrão entre parênteses.....	81
<b>Tabela 19:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes nos pré-ligantes (I), (II) e (III). Desvio padrão em parênteses.....	86
<b>Tabela 20:</b>	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) entre os fragmentos para os pré-ligantes (I), (II) e (III).....	88
<b>Tabela 21:</b>	Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm <sup>-1</sup> ) para os pré-ligantes (I)	



	a (III).....	90
<b>Tabela 22:</b>	Análise termogravimétrica dos pré-ligantes (I) a (III).....	92
<b>Tabela 23:</b>	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (1), (2) e (3). Desvio padrão entre parênteses.....	102
<b>Tabela 24:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (1). Desvio padrão em parênteses.....	105
<b>Tabela 25:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (2). Desvio padrão em parênteses.....	107
<b>Tabela 26:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (3). Desvio padrão em parênteses.....	109
<b>Tabela 27:</b>	Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm <sup>-1</sup> ) para os complexos (1), (2) e (3).....	110
<b>Tabela 28:</b>	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (4) e (5). Desvio padrão entre parênteses.....	119
<b>Tabela 29:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (4). Desvio padrão em parênteses.....	121
<b>Tabela 30:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (5). Desvio padrão em parênteses.....	123
<b>Tabela 31:</b>	Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm <sup>-1</sup> ) para os complexos (4) e (5).....	124
<b>Tabela 32:</b>	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.....	130
<b>Tabela 33:</b>	Principais bandas do espectro de infravermelho (cm <sup>-1</sup> ) para o complexo (6).....	132
<b>Tabela 34:</b>	Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (7) e (8) Desvio padrão entre parênteses.....	1138
<b>Tabela 35:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (7). Desvio padrão em parênteses.....	140
<b>Tabela 36:</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (8). Desvio padrão em parênteses.....	143
<b>Tabela 37:</b>	Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm <sup>-1</sup> ) para os complexos (7) e (8).....	144
<b>Tabela 38:</b>	Dados de RMN <sup>1</sup> H para os complexos (7) e (8).	145

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b>	Reação de obtenção de pré-ligantes triazenos assimétricos.....	52
<b>Esquema 2:</b>	Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (I).....	54
<b>Esquema 3:</b>	Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (II).....	54
<b>Esquema 4:</b>	Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (III).....	55

## LISTA DE ANEXOS

### Anexo A:

Síntese da Trifenilfosfina de Ouro (I).....	155
---	-----

### Anexo B:

B1: Espectro de infravermelho do pré-ligante (I).....	157
B2: Espectro de infravermelho do pré-ligante (II).....	157
B3: Espectro de infravermelho do pré-ligante (III).....	158
B4: Espectro de infravermelho do complexo (1).....	158
B5: Espectro de infravermelho do complexo (2).....	159
B6: Espectro de infravermelho do complexo (3).....	159
B7: Espectro de infravermelho do complexo (4).....	160
B8: Espectro de infravermelho do complexo (5).....	160
B9: Espectro de infravermelho do complexo (6).....	161
B10: Espectro de infravermelho do complexo (7).....	161
B11: Espectro de infravermelho do complexo (8).....	162

### Anexo C

C1: Espectro de Raman do pré-ligante (I).....	164
C2: Espectro de Raman do pré-ligante (II).....	164
C3: Espectro de Raman do pré-ligante (III).....	165
C4: Espectro de Raman do Complexo (1).....	165
C5: Espectro de Raman do complexo (3).....	166
C6: Espectro de Raman do complexo (5).....	166

### Anexo D

D1: Espectros eletrônicos no pré-ligante (I): A - $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L; B - $6,5 \times 10^{-5}$ mol/L; C - $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L; D - $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L; E - $3,5 \times 10^{-5}$ mol/L; F - $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L.....	168
D2: Curva de calibração do pré-ligante (I) para a banda $\lambda = 370$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	168
D3: Espectros eletrônicos no pré-ligante (II): A - $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L; B - $6,5 \times 10^{-5}$ mol/L; C - $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L; D - $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L; E - $3,5 \times 10^{-5}$ mol/L; F - $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L.....	169

<b>D4:</b> Curva de calibração do pré-ligante (II) para a banda $\lambda = 393$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	169
<b>D5:</b> Espectros eletrônicos no pré-ligante (III): A – 2 mL ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L); B até N – adição de 100 $\mu$ L de THF em cada diluição.....	170
<b>D6:</b> Curva de calibração do pré-ligante (III) para a banda $\lambda = 357,5$ nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	170

## **Anexo E**

<b>E1:</b> Análise termogravimétrica do pré-ligante (I).....	172
<b>E2:</b> Análise termogravimétrica do pré-ligante (II).....	172
<b>E3:</b> Análise termogravimétrica do pré-ligante (III).....	173

## **Anexo F**

<b>F1:</b> Espectro de massa do pré-ligante (I).....	175
<b>F2:</b> Espectro de massa do pré-ligante (II).....	175
<b>F3:</b> Espectro de massa do pré-ligante (III).....	175

## **Anexo G**

<b>G1:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do complexo (7).....	177
<b>G2:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do complexo (8).....	177

## ÍNDICE DE ABREVIATURA E SIGLAS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R<sub>w</sub></i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph	Grupo fenila
Py	Piridina
DMSO	Dimetilsulfóxido
<i>ν</i>	Estiramento de ligação
<i>ν<sub>s</sub></i>	Estiramento de ligação simétrico
<i>ν<sub>as</sub></i>	Estiramento de ligação assimétrico
δ	Deslocamentos químicos
ppm	Parte por milhão
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
Å	Ângstron (10 <sup>-10</sup> m)
°	Graus
I.V.	Infravermelho
MS	Espectrometria de Massa
TGA	Análise Termogravimétrica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
ε	Coefficiente de absorvidade molar
λ	Comprimento de onda
τ	Parâmetro geométrico tau
<i>NITriCo</i>	Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos
N.C.	Número de coordenação
Td	Temperatura de decomposição

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ANEXOS

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	26
1.2 OBJETIVOS.....	27
CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA.....	28
2.1 Triazenos.....	29
2.2 Aplicação dos Triazenos.....	31
2.3 Ligações de hidrogênio.....	32
2.4 Synthons Supramoleculares.....	35
2.5 Triazenos na literatura.....	37
2.5.1 Pré-ligantes Triazenos.....	37
2.5.2 Complexos Triazenidos de Cobalto (II) e (III).....	39
2.5.3 Complexos Triazenidos de Cobre (II) e (I).....	41
2.5.4 Complexos Triazenidos de Prata (I).....	44
2.5.5 Complexos Triazenidos de Ouro (I).....	46
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Materiais e Métodos.....	48
3.1.1 Reagentes e solventes.....	48
3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	48
3.1.3 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	49
3.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear $^1\text{H}$ .....	49
3.1.5 Difração de raios-X em monocristal.....	49
3.1.6 Ponto de fusão.....	49
3.1.7 Análise elementar.....	50

3.1.8	Espectrometria de massa.....	50
3.1.9	Espectroscopia Raman.....	50
3.1.10	Análise Termogravimétrica.....	50
3.2	Experimental.....	51
3.2.1	Síntese dos pré-ligantes triazenos (I), (II) e (III).....	51
3.3	Síntese dos complexos.....	54
3.3.1	Síntese dos complexos (1) e (2).....	55
3.3.2	Síntese do complexo (3).....	56
3.3.3	Síntese dos complexos (4) e (5).....	57
3.3.4	Síntese do complexo (6).....	57
3.3.5	Síntese dos complexos (7) e (8).....	58
3.4	Difração de raios-X em monocristal.....	59
3.4.1	Estruturas cristalinas dos pré-ligantes (I), (II) e (III).....	59
3.4.2	Estruturas cristalinas dos complexos de cobalto (1), (2) e (3).....	62
3.4.3	Estruturas cristalinas dos complexos de prata (4) e (5).....	65
3.4.4	Estrutura cristalina do complexo de cobre (6).....	68
3.4.5	Estruturas cristalinas dos complexos de ouro (7) e (8).....	71
CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....		74
4.2	Análise e discussão dos compostos obtidos.....	75
4.2.1.	Análise e discussão dos Ligantes (I), (II) e (III).....	75
4.2.2	Análise e discussão dos complexos de cobalto (1), (2) e (3).....	93
4.2.3	Análise e discussão dos complexos de prata (4) e (5).....	111
4.2.4	Análise e discussão do complexo de cobre (6).....	125
4.2.5	Análise e discussão dos complexos de ouro (7) e (8).....	132
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....		146
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		149
CAPÍTULO 7. ANEXOS.....		154
	Anexo A.....	155

Anexo B.....	156
Anexo C.....	163
Anexo D.....	167
Anexo E.....	171
Anexo F.....	174
Anexo G.....	176



## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos nitrogenados apresentam propriedades e aspectos estruturais de grande importância principalmente na química de coordenação. Entre estes compostos destacam-se as moléculas orgânicas com o grupo funcional -N=N-N(H)- chamadas de triazenos<sup>1</sup> que atuam principalmente como bases de Lewis.

A síntese de 1,3-diariltriazenos é de especial interesse para a química de coordenação dada suas propriedades eletrônicas e estruturais, obtendo-se complexos metálicos mono ou multinucleares, onde estes apresentam no estado sólido, interações que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares 1-D, 2-D e 3-D, principalmente através de interações secundárias não-covalentes. Estas interações secundárias podem acontecer através de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, metal-metal, metal-areno  $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ .<sup>2</sup>

A difração de raios-X é uma técnica extremamente útil quando se trata em identificar estruturas de um modo geral, bem como, investigar tais materiais através das suas estruturas cristalinas e moleculares e, se faz presente como uma das principais maneiras de se caracterizar os compostos triazenos.

Dentro disso, e devido a grande diversidade dos compostos triazenos, o grupo NITriCo (Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos), localizado na Universidade Federal de Santa Maria, RS, ([www.ufsm.br/nitrico](http://www.ufsm.br/nitrico)) se destaca no estudo destes compostos há mais de 20 anos, envolvendo a síntese de inúmeros pré-ligantes triazenos e também de complexos de coordenação.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal sintetizar e discutir estruturas cristalinas e moleculares de pré-ligantes livres e complexos triazenídicos através da difração de raios-X em monocristal, avaliando os seguintes aspectos:

1. Sínteses de pré-ligantes assimétricos 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (I), 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III);
2. Investigação da química de coordenação destes pré-ligantes (I), (II) e (III) frente aos íons cobalto, cobre, prata e ouro;
3. Avaliação e investigação da supramolecularidade no estado sólido dos compostos obtidos através de interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio;
4. Avaliação da influência dos grupamentos substituintes, nitro e amido nas posições *orto*, *meta* e *para* nos complexos obtidos;
5. Caracterização dos pré-ligantes (I), (II) e (III) sintetizados mediante a utilização da espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ultravioleta-visível, análise termogravimétrica e a análise estrutural cristalina e molecular, por difração de raios-X em monocristal;
6. Caracterização de alguns complexos metálicos sintetizados através da espectroscopia de infravermelho, da espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear de próton, além da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal.

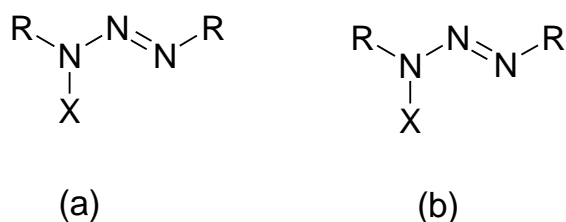
## **CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA**

---

---

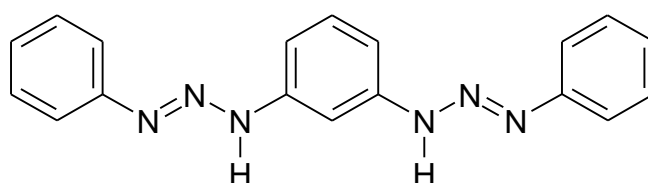
## 2.1 Triazenos

Os triazenos são compostos orgânicos, pertencentes à família dos compostos nitrogenados de cadeia aberta (alifática), caracterizados pelo grupo diazoamínico, constituído de três átomos de nitrogênio ligados em sequência<sup>1</sup> conforme ilustrado na **Figura 1**. Podem apresentar R, R' como sendo grupamentos aril, alquil ou heteroátomo e, X como H, OH, alquil.<sup>1,3</sup>



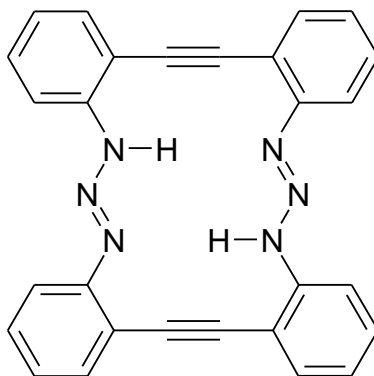
**Figura 1:** Representação estrutural genérica de um triazeno simétrico (a) e assimétrico (b).

Também são descritos na literatura compostos triazenos contendo duas cadeias diazoamínicas ligadas a um anel aromático central, conhecidos como biscatenados, conforme mostra a **Figura 2**<sup>4</sup>.



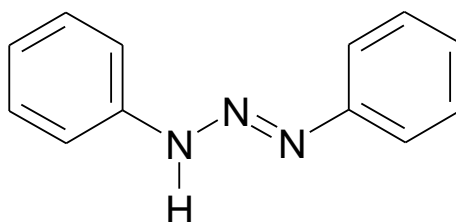
**Figura 2:** Representação estrutural do triazeno biscatenado 1,3-bis(feniltriazeno)benzeno.

Mais recentemente, foi publicado o primeiro bistriazeno macrocíclico<sup>5</sup> caracterizado por difração de raios-X, conforme ilustra a **Figura 3**. Uma característica interessante deste bistriazeno é que sua estrutura se mostra totalmente coplanar sem qualquer relação de interação intramolecular.



**Figura 3:** Representação estrutural do bistriazeno macrocíclico.

O primeiro triazeno simétrico, o 1,3-*bis*(fenil)triazeno, foi relatado por Griess em 1859<sup>6</sup>, conforme ilustra a **Figura 4**.



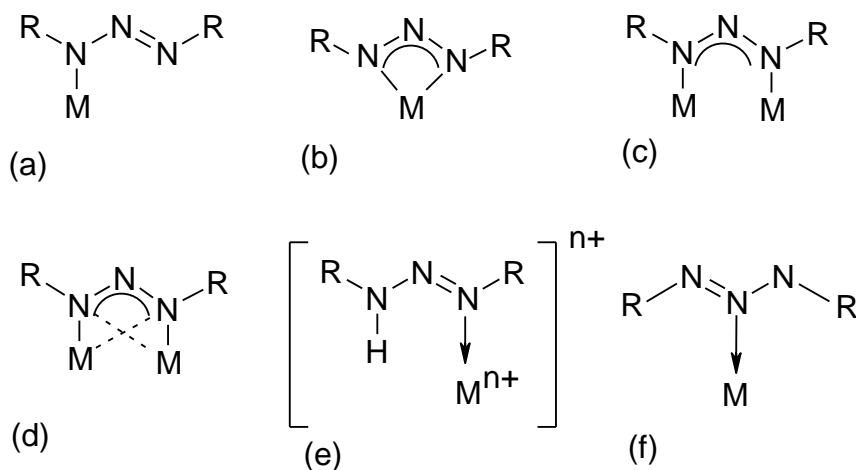
**Figura 4:** Representação estrutural do 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

Já o primeiro complexo derivado do 1,3-*bis*(fenil)triazeno, um complexo de cobalto(II),  $\text{Co}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ ] foi relatado por Meldola em 1887.<sup>7</sup>

Compostos triazenos ligados a grupos arila (diariltriazenos) ou grupos alquila (alquilaril e/ou dialquiltriazenos) são bastante estudados, onde a presença destes substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais da cadeia triazenídica, influencia na estabilidade da cadeia, através de efeitos indutivos e mesoméricos, possibilitando uma rica e diversa química estrutural destes triazenos através de reações de complexação com diversos íons metálicos.<sup>8</sup>

Muitos são os exemplos de compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos, elucidados através de estudos de Difração de raios-X, demonstrando assim, diferentes modos de coordenação<sup>1,9</sup> destes complexos no estado sólido como mostra a **Figura 5**. Em **(a)** está representado o modo de coordenação monodentada aniônica, na **(b)** tem-se a representação da forma quelante bidentada, em **(c)** e **(d)**

estão representados as coordenações em ponte, em (e) mostra a coordenação monodentada terminal neutra e em (f) a coordenação pelo nitrogênio central.



**Figura 5:** Principais modos de coordenação dos compostos triazenos: (a) coordenação terminal aniônica; (b) quelante bidentado; (c) e (d) coordenação em ponte; (e) coordenação monodentada terminal neutra; (f) coordenação pelo nitrogênio central.

## 2.2 Aplicação dos Triazenos

A importância dos compostos triazenos se destaca dos demais ramos da ciência devido a sua diversidade de aplicações nas mais diversas áreas da química, sendo alvo de pesquisas principalmente nas áreas da química orgânica, analítica, na química medicinal, bioinorgânica, além da química de coordenação.

Uma das grandes importâncias do estudo dos triazenos está na Medicina, onde muitos fármacos já são utilizados em atividades biológicas atuando como agentes mutagênicos, antineoplásicos, teratogênicos, antitumorais e antitripanossomas, tais como: Dacarbazina®<sup>10</sup>, -(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida, Temozolomida®<sup>11</sup>, 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol[5,1-d][1,2,3,5]tetrazina-8-carboxiamida e o Berenil®<sup>12</sup>, bis-(4-amidofenil)-1,3-triazeno. Mais recentemente, foi relatado atividade antimalarial do 1-aryl-3,3-dialquiltriazeno<sup>13</sup>.

Na química orgânica são utilizados como grupos protetores de amina secundárias na síntese de produtos naturais<sup>14</sup> como, por exemplo, na formação de

benzilaminas, importantes intermediários da química fina bem como em atividades biológicas e química de materiais<sup>15</sup>.

Na química analítica são utilizados principalmente como reagentes em determinações espectrofotométricas, como o triazeno 5-metil-2-[3-(4-feniltiazol-2-il)triazenil]ácido benzenosulfônico (MPTTBSA)<sup>16</sup>. Recentemente, foi publicado a utilização do triazeno 1,3-bis(2-cianobenzeno)triazeno na determinação de contaminantes de mercúrio em água<sup>17</sup>.

### 2.3 Ligações de Hidrogênio

Um aspecto interessante em relação à química dos compostos triazenos, relaciona-se ao fato destes compostos apresentarem interações no estado sólido que possibilitem a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Dentro disso é importante ressaltar que dependendo dos substituintes dos anéis fenila terminais as interações podem aumentar consideravelmente. Essas interações são ferramentas extremamente úteis e seu entendimento contribui para a elucidação das propriedades químicas dos materiais.

Das interações existentes, destacam-se as ligações de hidrogênio que nos permite compreender os arranjos supramoleculares presentes nos compostos triazenos. As ligações de hidrogênio podem ser intramoleculares (quando a interação envolve átomos da mesma molécula) ou intermoleculares (quando a interação envolve átomos de moléculas diferentes). Estas podem ser classificadas como clássica (quando o doador e o receptor são elementos eletronegativos, como, nitrogênio, oxigênio e halogênios) e não-clássicas (quando o doador é um carbono  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ ).

As ligações de hidrogênio são consideradas atrações eletrostáticas fracas, entre um par isolado de elétrons de um átomo e um átomo de hidrogênio ligado covalentemente e que tenha uma carga parcial positiva. Em geral, ligações de hidrogênio são constituídas por um átomo doador do tipo  $D-H$  e um átomo receptor  $A$ , sendo referida como  $D-H \cdots A$ . Dos parâmetros físico-químicos utilizados para interpretar a tendência das moléculas formarem a ligação de hidrogênio, a eletronegatividade do elemento ligado ao hidrogênio na espécie  $D-H$  apresenta-se

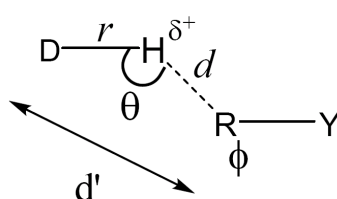


como sendo o mais importante, sem esquecer que o receptor de próton A deve conter uma alta densidade eletrônica.<sup>18</sup> Estas ligações podem ser classificadas quanto à energia de ligação como: fracas (longas), médias e fortes (curtas). As ligações fracas e médias seguem o modelo covalente-eletrostático  $D-H\cdots A$ , onde o átomo cuja ligação covalente com o átomo de hidrogênio é chamado de doador e o da interação eletrostática é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas seguem um modelo eletrostático e podem ser representadas por  $D\cdots H\cdots A$ , ou seja, a distância  $D\cdots A$  torna-se curta, o átomo de hidrogênio tende a localizar-se equidistante de A e B (**Tabela 1**).<sup>19</sup>

**Tabela 1.** Características de ligações de hidrogênio.

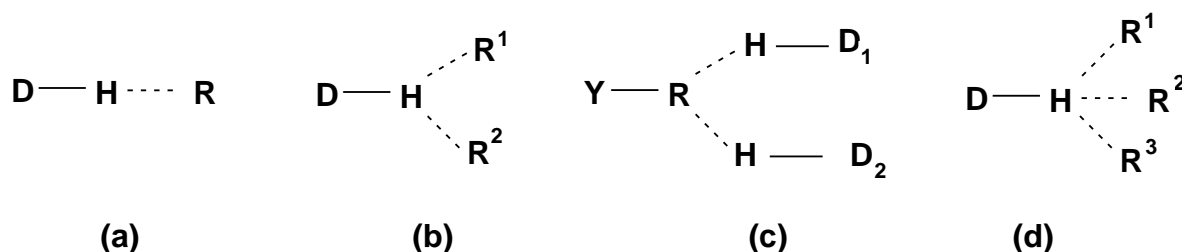
	<b>Forte</b>	<b>Moderado</b>	<b>Fraco</b>
Interação $D-H\cdots A$	Predominantemente covalente	Predominantemente eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	$D-H \approx H\cdots A$	$D-H < H\cdots A$	$D-H \ll H\cdots A$
Distância $d_{H\cdots A}$ (Å)	$\sim 1,2 - 1,5$	$\sim 1,5 - 2,2$	$\sim 2,2 - 3,2$
Distância $d_{D\cdots A}$ (Å)	$2,2 - 2,5$	$2,5 - 3,2$	$3,2 - 4,0$
Ângulo de ligação (°)	$175 - 180$	$130 - 180$	$90 - 150$
Energia de ligação (kcal . mol <sup>-1</sup> )	$14 - 40$	$4 - 15$	$< 4$

A **Figura 6** mostra uma representação da ligação de hidrogênio que pode ser descrita através dos parâmetros  $d$ ,  $d'$ ,  $\theta$  e  $r$ . Entre os parâmetros,  $d$ ,  $\theta$  e  $r$  são independentes e  $d'$  é considerado como um parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro,  $\Phi$ , que é descrito como ângulo receptor. O parâmetro  $r$  corresponde à distância entre doador e hidrogênio polarizado;  $\theta$  é o ângulo entre doador e hidrogênio polarizado;  $d$  corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e R receptor e ainda  $d'$  é a distância entre o doador e o receptor.<sup>20</sup>



**Figura 6:** Definição dos parâmetros geométricos  $d$ ,  $d'$ ,  $r$ ,  $\theta$  e  $\Phi$  para a ligação de hidrogênio.

A **Figura 7** 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)**.<sup>20</sup>



**Figura 7:** 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.

A formação de uma ligação de hidrogênio causa algumas mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das espécies livres, de acordo com **Figura 7**. Uma das principais mudanças está na distância de ligação D—H, a qual está diretamente envolvida na formação da ligação de hidrogênio, onde é possível verificar um aumento pronunciado desta distância, as demais distâncias de ligação das moléculas envolvidas na interação sofrem mudanças mais amenas.

Com relação às mudanças nas propriedades vibracionais tem-se que o efeito mais pronunciado ocorre no modo de estiramento da espécie D—H, a qual é deslocada para valores mais baixos de frequência, sendo acompanhada por um aumento pronunciado em sua intensidade. É importante salientar que a formação da ligação de hidrogênio dá origem a novos modos vibracionais, que surgem em regiões de baixos valores de frequência, no espectro infravermelho, apresentando intensidades muito fracas.

As ligações de hidrogênio, também são responsáveis, em alguns casos, por propriedades como altos pontos de ebulição e fusão que podem ser reconhecidas através de métodos espectroscópicos, principalmente a espectroscopia no infravermelho, 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 sólido considerando o espaço tridimensional, onde se pode determinar a formação de arranjos supramoleculares, localizando os centros receptores e doadores de elétrons na formação da ligação.

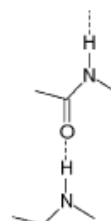
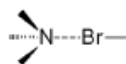
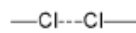
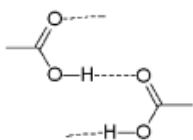
## 2.4 Synthons Supramolecular

As interações intermoleculares são ferramentas extremamente úteis tanto na química supramolecular como na engenharia de cristais, está definida como “o estudo da compreensão das interações intermoleculares no contexto do arranjo cristalino”,<sup>21,22</sup> onde seu entendimento contribui para a elucidação das propriedades químicas dos materiais.

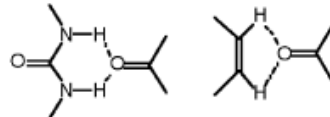
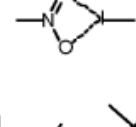
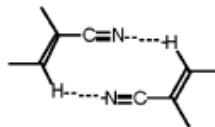
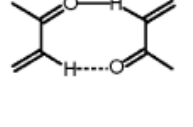
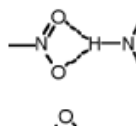
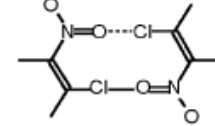
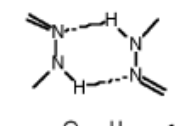
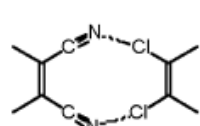
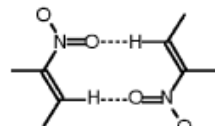
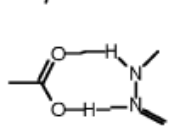
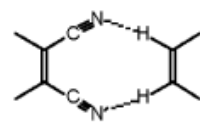
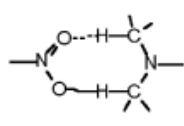
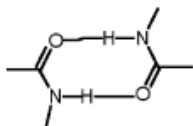
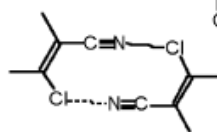
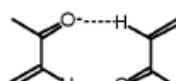
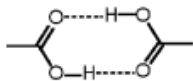
Dentro disso, um conceito bastante importante na engenharia de cristais é o de “Synthon Supramolecular”, normalmente aplicado a interações não-covalentes, como a ligação de hidrogênio. Este termo pode ser definido como blocos de construção que são comuns a muitas estruturas e, portanto, podem ser usadas para grupos específicos no estado sólido, ou ainda pode ser definido como unidades estruturais menores que contêm todas as informações inerentes ao reconhecimento através do qual as moléculas formam arranjos supramoleculares. A grande dificuldade na formação dos arranjos supramoleculares está no fato de que as interações que controlam a estrutura cristalina são numerosas e muitas vezes fracas. A labilidade e a deformação das interações intermoleculares estão relacionadas entre si no sentido de que estas podem formar estruturas cristalinas amplamente diferentes. Logo, a rigidez e estabilidade que o Synthon apresenta, gera uma determinada combinação de interações de uma molécula com a outra.<sup>21, 22, 23</sup>

Assim, uma variedade de Synthons supramoleculares com base nas ligações de hidrogênio foram caracterizados, e se encontram ilustrados na **Figura 8**<sup>23</sup>.

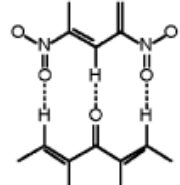
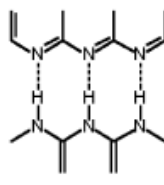
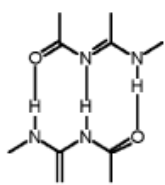
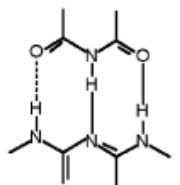
Synthons de  
ligações simples



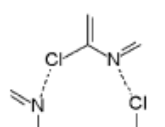
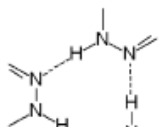
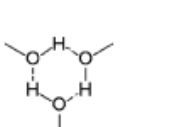
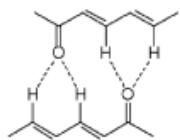
Synthons de  
duas ligações



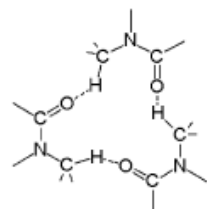
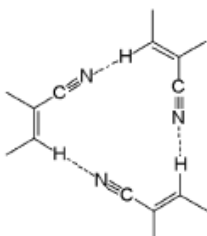
Synthons de  
três ligações



Synthons de  
quatro ligações



Synthons Cíclicos



Synthon  $\pi$



Figura 8: Synthons Supramoleculares.

Os Synthons supramoleculares formados principalmente por ligações de hidrogênio O-H...O, N-H...O, C-H...O, C-H...N, C-H...C, interação  $\pi\cdots\pi$ , entre outros, são padrões de interações contínuos que formam os arranjos supramoleculares e, na maioria dos exemplos, é possível perceber a formação de dímeros centrossimétricos que são determinantes nos arranjos cristalinos.<sup>23</sup> Com isso, os Synthons podem ser usados para criar específicas arquiteturas supramoleculares.

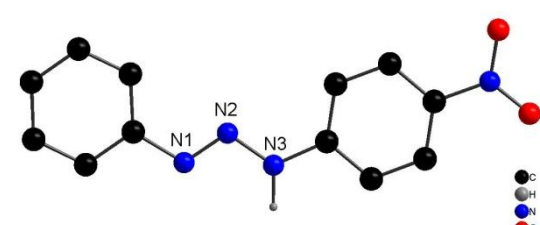
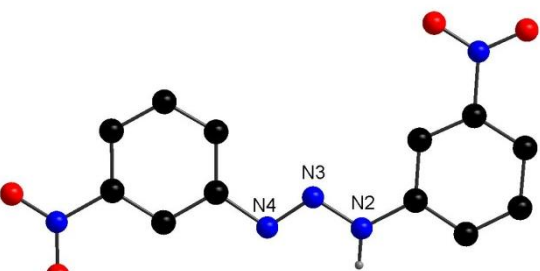
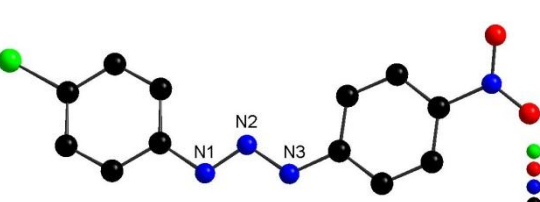
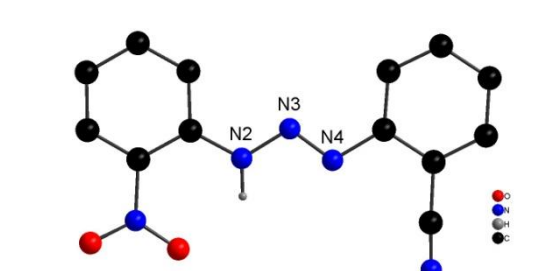
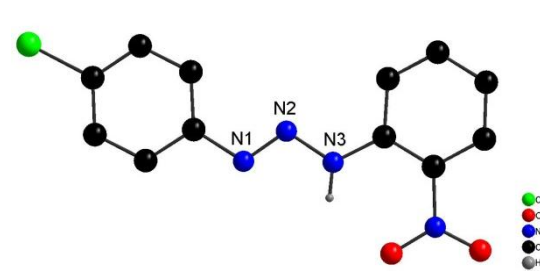
## 2.5 Trizenos na literatura

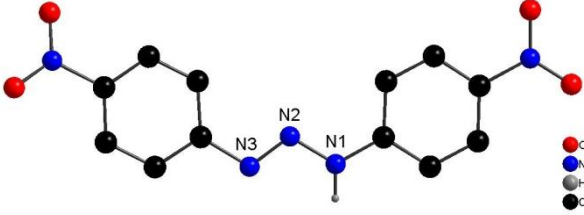
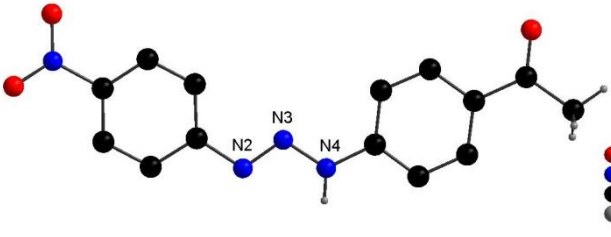
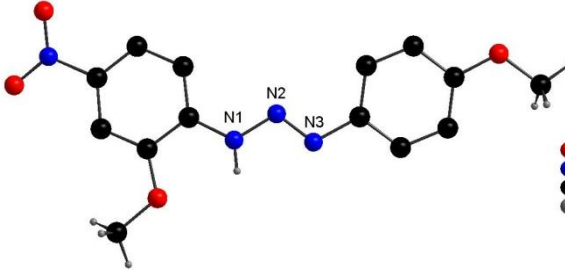
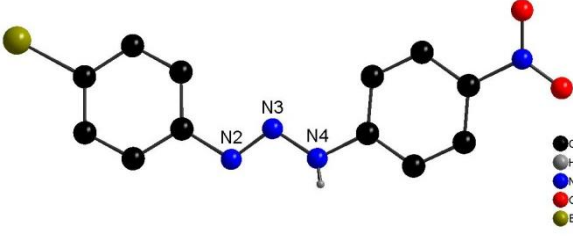
Um dos focos principais desta tese está na discussão estrutural de pré-ligantes trizenos e seus complexos, sendo assim, este tópico irá expor apenas alguns dos vários exemplos encontrados na literatura. Inicialmente será feita uma breve revisão de alguns pré-ligantes monocatenados que mais se assemelham com sintetizados neste trabalho, tendo como referencial os substituintes nitro (-NO<sub>2</sub>) e amido (-C(O)NH<sub>2</sub>). Em seguida, também será feita uma breve revisão referente aos complexos metálicos que apresentam os íons Co(III), Ag(I), Cu(II) e Au(I).

### 2.5.1 Pré-ligantes trizenos

Este tópico concentra-se na busca cronológica de pré-ligantes trizenos que mais se assemelham com os deste trabalho. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*<sup>24</sup> e em dissertações e teses do grupo *NITriCo*. Estes pré-ligantes encontram-se na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Dados referentes à revisão da literatura dos pré-ligantes triazenos monocatenados.

Ano <sup>Ref.</sup>	Representação Estrutural	Considerações Importantes
1974 <sup>25</sup>		$C_{12}H_{10}N_4O_2$ Monoclínico – $P2_1$ $a = 18,870(20) \text{ \AA}$ $b = 5,080(10) \text{ \AA}$ $\beta = 84,45(3)^\circ$ $c = 6,120(10) \text{ \AA}$ $V = 583,91(23) \text{ \AA}^3$ $N1-N2 = 1,257 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,349 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 110,854(8)^\circ$
1999 <sup>26</sup>		$C_{12}H_9N_5O_4$ Monoclínico – $P2_1/n$ $a = 12,676(2) \text{ \AA}$ $b = 5,341(1) \text{ \AA}$ $\beta = 107,42(1)^\circ$ $c = 19,493(2) \text{ \AA}$ $V = 1259,20(39) \text{ \AA}^3$ $N2-N3 = 1,326 \text{ \AA}$ $N3-N4 = 1,261 \text{ \AA}$ $N2-N3-N4 = 113,597^\circ$
2000 <sup>27</sup>		$C_{12}H_9N_4O_2Cl_1$ Ortorrômbico – $Pbca$ $a = 13,793(2) \text{ \AA}$ $b = 10,843(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $c = 16,851(2) \text{ \AA}$ $V = 2520,19(6) \text{ \AA}^3$ $N1-N2 = 1,262 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,340 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 111,946(10)^\circ$
2001 <sup>28</sup>		$C_{13}H_9N_5O_2$ Triclínico – $P(-1)$ $a = 7,208(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 79,10 \text{ \AA}$ $b = 8,011(1) \text{ \AA}$ $\beta = 74,70 \text{ \AA}$ $c = 12,256(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 69,38 \text{ \AA}$ $V = 635,20(15) \text{ \AA}^3$ $N2-N3 = 1,336 \text{ \AA}$ $N3-N4 = 1,258 \text{ \AA}$ $N2-N3-N4 = 112,070(14)^\circ$
2001 <sup>29</sup>		$C_{12}H_9N_4O_2Cl_1$ Ortorrômbico – $Pbca$ $a = 7,040(1) \text{ \AA}$ $b = 13,520(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $c = 26,253(3) \text{ \AA}$ $V = 2498,78(59) \text{ \AA}^3$ $N1-N2 = 1,355 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,256 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 111,298(8)^\circ$

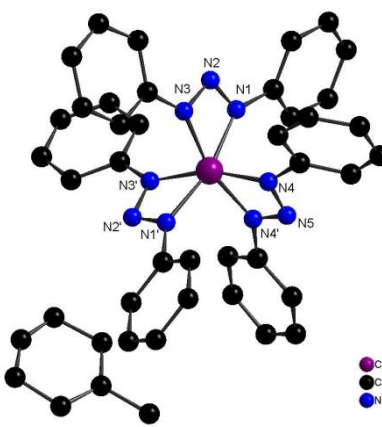
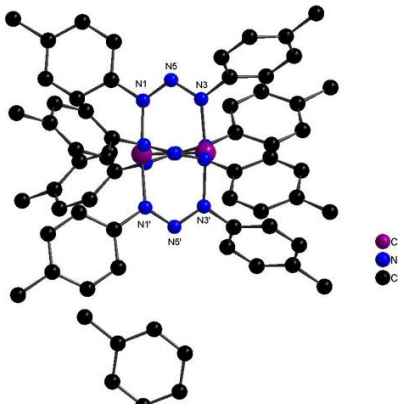
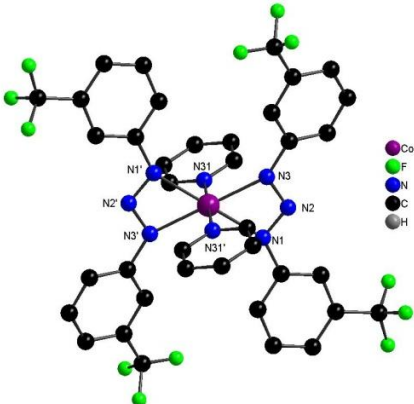
2003 <sup>30</sup>		$C_{12}H_9N_5O_4$ Monoclínico – $P2_1/c$ $a = 13,452(1) \text{ \AA}$ $b = 13,671(2) \text{ \AA}$ $\beta = 93,44(1)^\circ$ $c = 7,034(2) \text{ \AA}$ $V = 1291,23(95) \text{ \AA}^3$ $N1-N2 = 1,340 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,263 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 112,324(9)^\circ$
2004 <sup>31</sup>		$C_{14}H_{12}N_4O_3$ Monoclínico $C2/c$ $a = 14,357(6) \text{ \AA}$ $b = 7,196(1) \text{ \AA}$ $\beta = 100,35(4)^\circ$ $c = 26,779(5) \text{ \AA}$ $V = 2721,75(19) \text{ \AA}^3$ $N3-N4 = 1,322 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,267 \text{ \AA}$ $N2-N3-N4 = 111,752(19)^\circ$
2005 <sup>32</sup>		$C_{14}H_{14}N_4O_4$ Monoclínico $P2_1/c$ $a = 7,280(5) \text{ \AA}$ $b = 9,312(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98,83^\circ$ $c = 20,750(10) \text{ \AA}$ $V = 1390(16) \text{ \AA}^3$ $N1-N2 = 1,352 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,263 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 110,680(44)^\circ$
2007 <sup>33</sup>		$C_{12}H_9N_4O_2Br_1$ Ortorrômbico – $Pbca$ $a = 10,833(2) \text{ \AA}$ $b = 17,176(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $c = 13,818(2) \text{ \AA}$ $V = 2571,08(67) \text{ \AA}^3$ $N3-N4 = 1,326 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,256 \text{ \AA}$ $N2-N3-N4 = 110,905(10)^\circ$

## 2.5.2 Complexos Triazenidos de Cobalto(II) e (III)

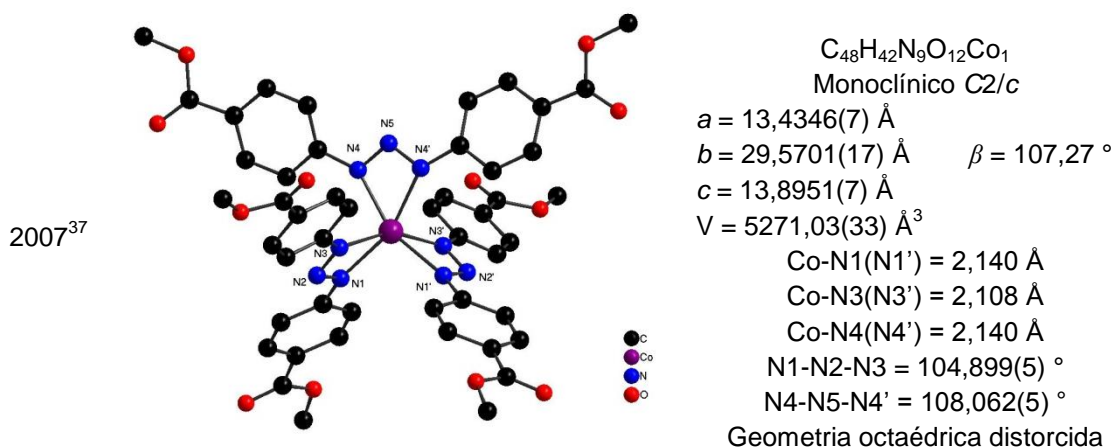
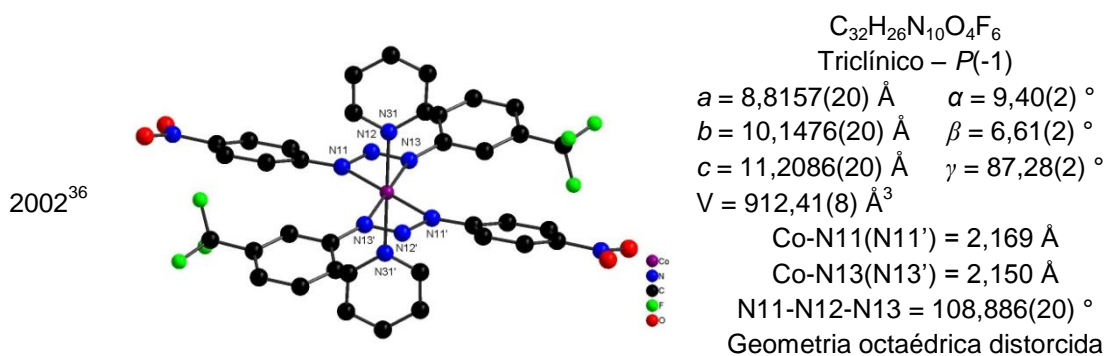
A Tabela 3 mostra alguns exemplos de complexos triazenidos de Co(II) e Co(III) encontrados na literatura. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da

Cambridge Crystallographic Data Center<sup>24</sup> e também em dissertações e teses do grupo NITriCo.

**Tabela 3:** Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Co(II) e (III).

Ano <sup>Ref.</sup>	Representação Estrutural	Considerações Importantes
1974 <sup>34</sup>		$C_{36}H_{30}N_9Co_1, C_7H_8$ Monoclínico – $C2/c$ $a = 20,730(10) \text{ \AA}$ $b = 16,300(30) \text{ \AA}$ $\beta = 120,40(10)^\circ$ $c = 13,3409(10) \text{ \AA}$ $V = 3887,84(22) \text{ \AA}^3$ $Co-N1(N1') = 1,944 \text{ \AA}$ $Co-N3(N3') = 1,928 \text{ \AA}$ $Co-N4(N4') = 1,910 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 103,692(56)^\circ$ $N4-N5-N4' = 103,369(47)^\circ$ Geometria octaédrica distorcida
1987 <sup>35</sup>		$C_{56}H_{56}N_{12}Co_2, C_7H_8$ Ortorrômbico – $P2_12_12$ $a = 14,977(5) \text{ \AA}$ $b = 17,392(6) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $c = 11,999(2) \text{ \AA}$ $V = 3125,50(15) \text{ \AA}^3$ $Co-N1(N1') = 1,940 \text{ \AA}$ $Co-N3(N3') = 1,925 \text{ \AA}$ $N1-N5-N3 = 113,577(16)^\circ$ Geometria quadrática piramidal
2002 <sup>36</sup>		$C_{38}H_{26}N_8F_{12}$ Monoclínico – $P2_1/c$ $a = 9,103(5) \text{ \AA}$ $b = 10,125(15) \text{ \AA}$ $\beta = 100,22(1)^\circ$ $c = 12,758(17) \text{ \AA}$ $V = 1883,05(24) \text{ \AA}^3$ $Co-N1 = 2,134 \text{ \AA}$ $Co-N3 = 2,134 \text{ \AA}$ $Co-N31 = 2,247 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 107,863(7)^\circ$ Geometria octaédrica distorcida



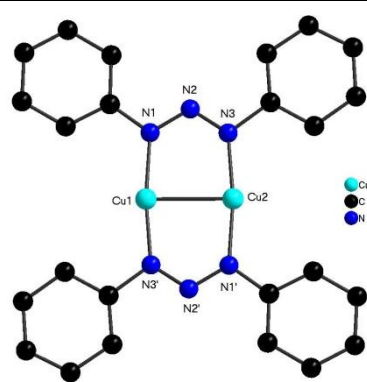
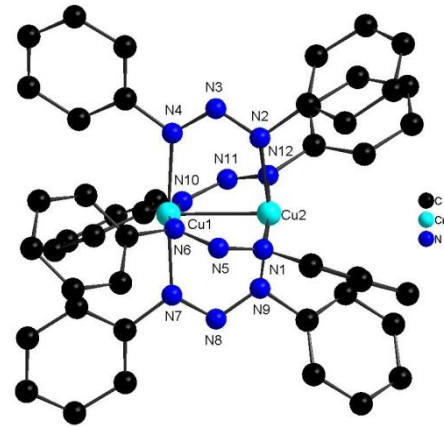
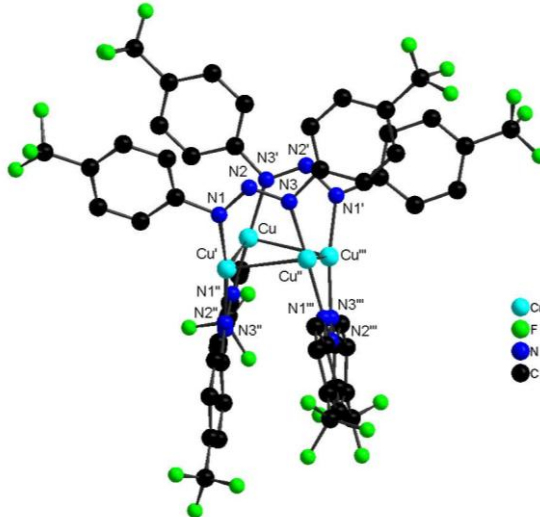


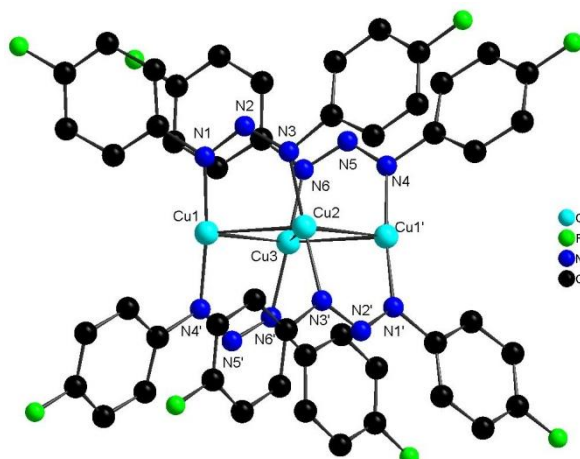
Nestes complexos os ligantes trizenos se coordenam ao íon cobalto de maneira quelato bidentado e por coordenação em ponte, comprovando assim, os diferentes modos de coordenação dos compostos trizenos.

### 2.5.3 Complexos Triazenidos de Cobre(II) e (I)

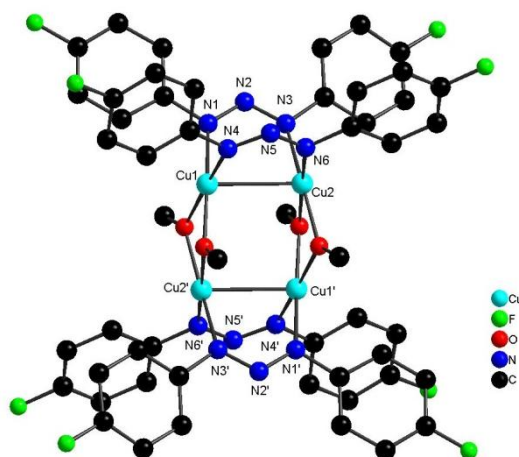
A **Tabela 4** mostra alguns exemplos de complexos triazenidos de Cu(II) e (I) encontrados na literatura, que são formados com mais de um íon cobre na sua estrutura, devido a semelhanças apresentadas com os complexos obtidos neste trabalho. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*<sup>24</sup> e também em dissertações e teses do grupo *NITriCo*.

**Tabela 4:** Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Cu(II) e (I).

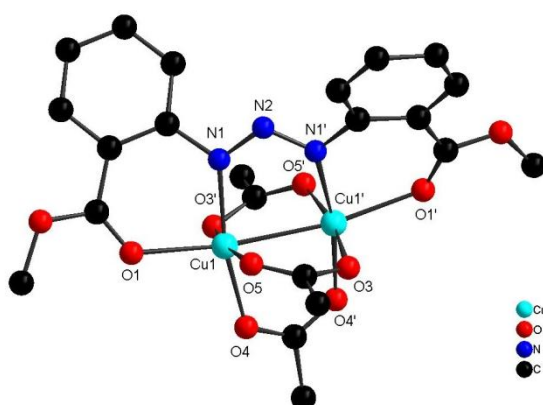
Ano <sup>Ref.</sup>	Representação Estrutural	Considerações Importantes
1961 <sup>38</sup>		$C_{24}H_{20}N_6Cu_2$ Cu1-N1(N1') = 1,939 Å Cu2-N3(N3') = 1,899 Å N1-N2-N3 = 115,781 ° Cu1-Cu2 = 2,451 Å Geometria linear
1975 <sup>39</sup>		$C_{48}H_{32}N_{12}Cu_2$ Triclínico – $P(-1)$ $a = 10,373(3)$ Å $\alpha = 99,51(2)$ ° $b = 15,916(5)$ Å $\beta = 94,85(3)$ ° $c = 13,612(3)$ Å $\gamma = 102,33(2)$ ° $V = 2148,48(15)$ Å <sup>3</sup> Cu1-N4 = 1,993 Å    Cu2-N1 = 1,979 Å Cu1-N6 = 2,064 Å    Cu2-N2 = 2,023 Å Cu1-N7 = 1,984 Å    Cu2-N9 = 2,051 Å Cu1-N10 = 2,088 Å    Cu2-N12 = 1,972 Å N2-N3-N4 = 117,743(29) ° N1-N5-N6 = 117,497(22) ° N7-N8-N9 = 116,267(24) ° N10-N11-N12 = 116,981(32) ° Geometria quadrática piramidal
1988 <sup>40</sup>		$C_{58}H_{32}N_{12}F_{24}Cu_4$ Tetragonal – $P-42_1c$ $a = 15,277(4)$ Å $c = 12,813(4)$ Å $V = 29,9038(14)$ Å <sup>3</sup> Todas distâncias Cu-N = 1,883 Å Todos os ângulos N-N-N = 115,455(9) ° Todas as distâncias Cu-Cu = 2,5781(6) Å Geometria tetraédrica distorcida

1990<sup>41</sup>

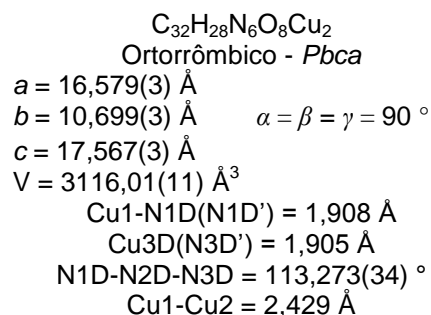
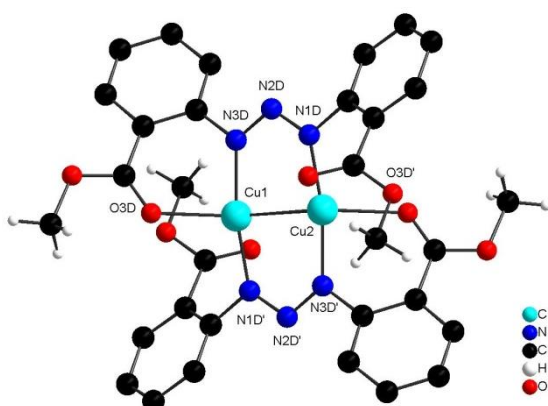
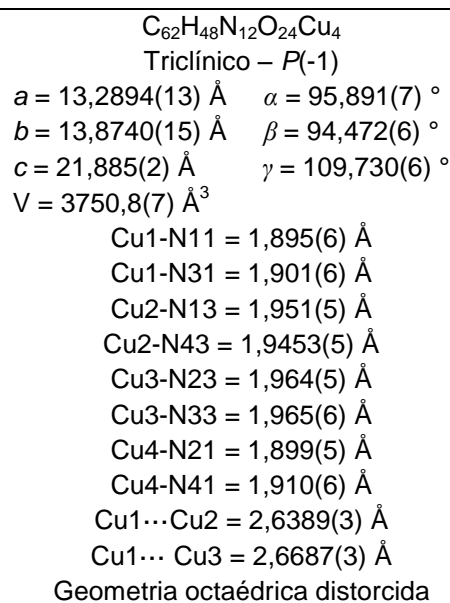
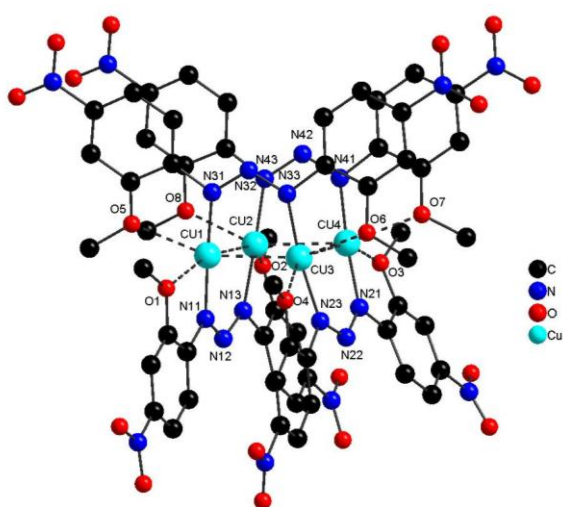
$C_{48}H_{32}N_{12}F_8Cu_4$   
 Monoclínico –  $C2/c$   
 $a = 26,012(7) \text{ \AA}$   
 $b = 7,926(6) \text{ \AA}$        $\beta = 114,19^\circ$   
 $c = 24,219(9) \text{ \AA}$   
 $V = 4554,81(4) \text{ \AA}^3$   
 $Cu1-N1(N1') = 1,880 \text{ \AA}$   
 $Cu1'-N4(N4') = 1,885 \text{ \AA}$   
 $Cu2-N3(N3') = 1,818 \text{ \AA}$   
 $Cu3-N6(N6') = 1,889 \text{ \AA}$   
 $N1-N2-N3 = 115,974(29)^\circ$   
 $N4-N5-N6 = 115,692(30)^\circ$   
 Média distância Cu-Cu =  $2,60 \text{ \AA}$   
 Geometria tetraédrica distorcida

1990<sup>41</sup>

$C_{52}H_{44}N_{12}O_4F_8Cu_4, C_4H_8O_1$   
 Triclínico –  $P(-1)$   
 $a = 12,674(1) \text{ \AA}$        $\alpha = 98,00(1)^\circ$   
 $b = 13,926(2) \text{ \AA}$        $\beta = 90,41(1)^\circ$   
 $c = 9,048(2) \text{ \AA}$        $\gamma = 74,84(1)^\circ$   
 $Cu1-N1(N1') = 1,984 \text{ \AA}$   
 $Cu1-N4(N4') = 1,983 \text{ \AA}$   
 $Cu2-N3(N3') = 1,977 \text{ \AA}$   
 $Cu2-N6(N6') = 1,979 \text{ \AA}$   
 $N1-N2-N3 = 116,305^\circ$   
 $N4-N5-N6 = 115,448^\circ$   
 $Cu1-Cu2 = 2,675 \text{ \AA}$   
 Geometria quadrática piramidal

1999<sup>42</sup>

$C_{22}H_{24}N_3O_{10}Cu_2$   
 Monoclínico –  $C2/c$   
 $a = 8,8209(7) \text{ \AA}$   
 $b = 15,1062(12) \text{ \AA}$        $\beta = 102,15(1)^\circ$   
 $c = 19,421(2) \text{ \AA}$   
 $V = 2529,91(32) \text{ \AA}^3$   
 $Cu1-N1 = 1,991 \text{ \AA}$   
 $Cu1-O4 = 1,968 \text{ \AA}$   
 $Cu1-O1 = 2,159 \text{ \AA}$   
 $Cu1-O3' = 1,974 \text{ \AA}$   
 $Cu1-O5 = 1,977 \text{ \AA}$   
 $N1-N2-N1' = 116,474(5)^\circ$   
 $Cu1-Cu1' = 2,532 \text{ \AA}$   
 Geometria octaédrica distorcida

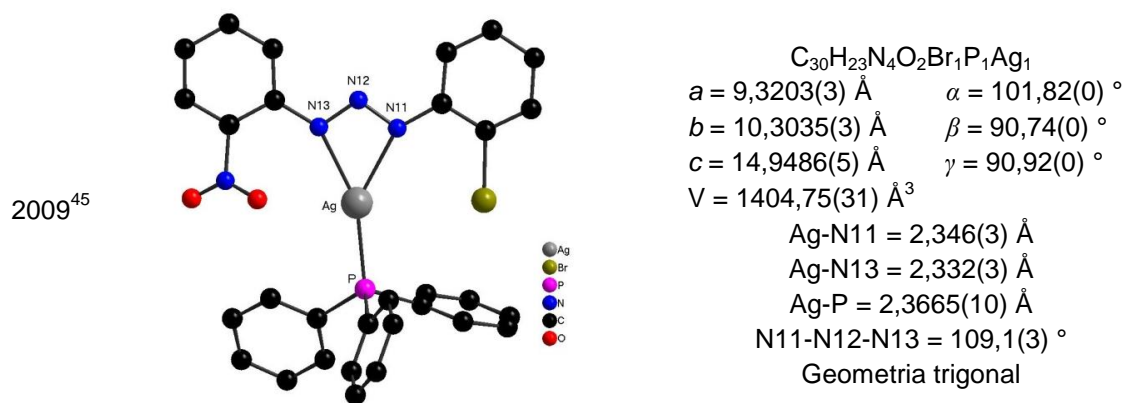
2003<sup>43</sup>2007<sup>44</sup>

## 2.5.4 Complexos Triazenidos de Prata(I)

A **Tabela 5** mostra alguns exemplos de complexos triazenidos de Ag(I) encontrados na literatura. A revisão tem em vista complexos que apresentem apenas um íon prata na estrutura, para meio de comparação com as estruturas obtidas neste trabalho. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*<sup>24</sup> e também em dissertações e teses do grupo *NITriCo*.

Tabela 5: Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Ag(I).

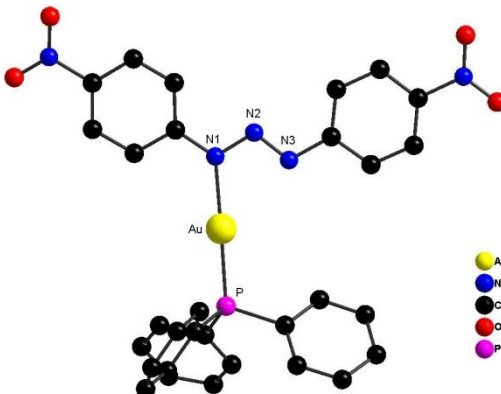
Ano <sup>Ref.</sup>	Representação Estrutural	Considerações Importantes
2007 <sup>44</sup>		$C_{18}H_{14}N_5O_3Br_2Ag_1$ Monoclínico – $P2_1/c$ $a = 10,2987(3) \text{ \AA}$ $b = 25,7430(8) \text{ \AA}$ $\beta = 102,416(2)^\circ$ $c = 7,8241(3) \text{ \AA}$ $V = 2025,81(12) \text{ \AA}^3$ $Ag1-N11 = 2,147(3) \text{ \AA}$ $Ag1-N31 = 2,131(4) \text{ \AA}$ Ligações geradas pela desordem ocupacional do íon $Ag1'$ : $Ag1'-N13 = 2,337(9) \text{ \AA}$ $Ag1'-N31 = 2,34(2) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 111,886(2)^\circ$ Geometria linear
2009 <sup>45</sup>		$C_{30}H_{23}N_4O_2Cl_1P_1Ag_1$ Monoclínico – $P2_1/n$ $a = 15,6943(86) \text{ \AA}$ $b = 10,5675(56) \text{ \AA}$ $\beta = 113,34(1)^\circ$ $c = 17,9459(102) \text{ \AA}$ $V = 2732,70(97) \text{ \AA}^3$ $Ag-N11 = 2,363(2) \text{ \AA}$ $Ag-N13 = 2,369(2) \text{ \AA}$ $Ag-P = 2,3811(10) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 109,72(18)^\circ$ Geometria trigonal
2009 <sup>45</sup>		$C_{30}H_{23}N_5O_4P_1Ag_1$ Monoclínico - $P2_1/n$ $a = 15,9885(2) \text{ \AA}$ $b = 10,4534(1) \text{ \AA}$ $\beta = 113,43(0)^\circ$ $c = 18,2452(2) \text{ \AA}$ $V = 2798,07(12) \text{ \AA}^3$ $Ag-N11 = 2,341(2) \text{ \AA}$ $Ag-N13 = 2,406(2) \text{ \AA}$ $Ag-P = 2,3821(8) \text{ \AA}$ $N11-N12-1N3 = 109,7(2)^\circ$ Geometria trigonal



### 2.5.5 Complexos Triazenidos de Ouro(I)

A **Tabela 6** mostra os poucos exemplos de complexos triazenidos de Au(I) encontrados na literatura. A pesquisa foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*<sup>24</sup>.

**Tabela 6:** Dados referentes à revisão da literatura de Complexos Triazenidos de Au(I).

Ano <sup>Ref.</sup>	Representação Estrutural	Considerações Importantes
2003 <sup>46</sup>		$C_{30}H_{23}N_5P_1Au_1$ Triclínico – $P(-1)$ $a = 10,2034(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 93,987(2)^\circ$ $b = 10,7550(2) \text{ \AA}$ $\beta = 102,148(2)^\circ$ $c = 14,0941(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 103,930(2)^\circ$ $V = 1455,73(8) \text{ \AA}^3$ Au-N1 = 2,108 $\text{ \AA}$ Au-P = 2,252 $\text{ \AA}$ N11-N12-N13 = 110,358(3) $^\circ$ Geometria linear

## **CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1 Materiais e Métodos

#### 3.1.1 Reagentes e solventes

Os sais metálicos e os solventes utilizados na síntese dos pré-ligantes e complexos triazenidos foram adquiridos comercialmente, com exceção da trifenilfosfina de ouro (I), que foi sintetizada e a técnica de obtenção encontra-se no **Anexo A**. Todos os solventes apresentavam padrão P.A. e sem tratamento prévio. Segue a lista dos materiais utilizados na síntese dos compostos deste trabalho:

- Nitrito de sódio
- Acetato de sódio
- 2-nitroanilina
- 3-nitroanilina
- 4-nitroanilina
- 2-amidobenzamida
- Acetato de cobre(II)
- Nitrato de prata(I)
- Nitrato de cobalto(II)
- Cloreto de cobalto(II)
- Trifenilfosfina de ouro(I)
- Hidróxido de sódio
- Sódio Metálico
- Etilenodiamina
- Água oxigenada 20 volumes
- Ácido acético
- Ácido clorídrico concentrado
- Metanol
- Acetonitrila
- Dimetilsufóxido
- Tetrahidrofurano

#### 3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados em pastilha sólida de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro *Bruker Tensor 27* que abrange uma janela espectral de  $370 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . O estudo espectroscópico foi realizado utilizando-se os pré-ligantes na forma de pó e os complexos triazenidos na forma de cristais.



### 3.1.3 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 THF, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

### 3.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear $^1\text{H}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos pré-ligantes foram obtidos em um espectrômetro *Bruker DRX-300 ou DRX-500 MHz*, da Central Analítica do IQ-USP (Universidade de São Paulo – USP), utilizando-se como solvente  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-d}_6$ , usando solução de 650 microlitros dos compostos analisados.

### 3.1.5 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) e também, em alguns casos, à baixa temperatura (-100 °C) com um difratômetro *Bruker APEX II CCD*, com detector de área, monocromador de grafite e fonte de radiação  $\text{Mo-K}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### 3.1.6 Ponto de fusão

As análises de ponto de fusão foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca *MEL-TEMP II*, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### 3.1.7 Análise elementar

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP (Universidade de São Paulo – SP) utilizando um equipamento *Perkin-Elmer CHN 2400*.

### 3.1.8 Espectrometria de massa

As análises de massa foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP (Universidade de São Paulo – SP) utilizando um aparelho de cromatografia líquida com um espectrômetro de massas acoplado *Bruker Daltonics Esquire 3000 Plus*, com capilaridade de 4000 V e injeção de fluxo de 180  $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 3.1.9 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas pelo Laboratório de Espectroscopia da UNIPAMPA, Campus Bagé – RS, utilizando um aparelho equipado com os seguintes itens: laser 532 nm, modelo *BWN532-50E*, potência 50 mW e raman probe modelo *BAC 100* da marca *B&W Tek*, juntamente com um monocromador *Shamrock* com caminho óptico de 303 mm, grade de difração 1200 l/mm, blaze 500 nm e um sistema de detecção CCD modelo *DU420A-BR-DD*.

### 3.1.10 Análise Termogravimétrica

As análises foram realizadas utilizando um equipamento de análise térmica *SDT* (TGA, DTA e DSC simultâneo) da *Shimadzu*, pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As medidas foram realizadas com 10mg da amostra, sendo aquecida de 25 ° a 600 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min).

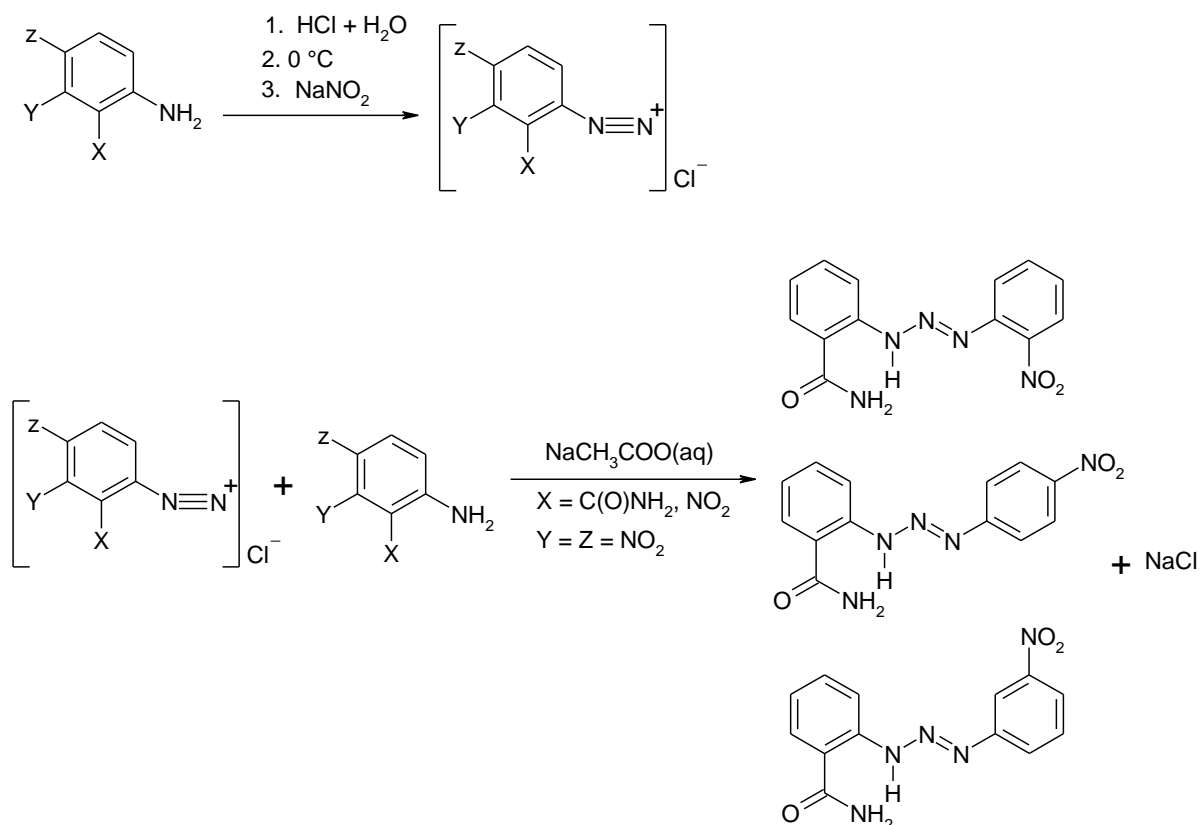
## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Síntese dos pré-ligantes triazenos (I), (II) e (III)

- (I) 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno
- (II) 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno
- (III) 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno

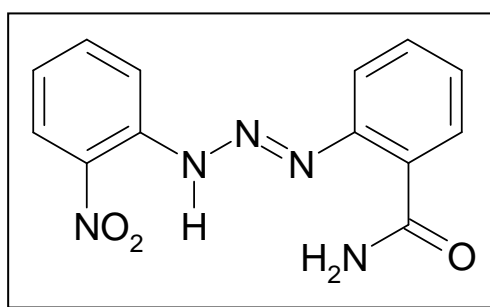
Para a obtenção dos pré-ligantes triazenos utilizou-se o método descrito por HARTMAN e *col.*<sup>47</sup>, onde ocorre a reação entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e à baixa temperatura. (**Esquema 1**)

Em um balão de 1L dissolveu-se 1,0g (7,24 mmol) de nitroanilina (em diferentes posições do grupo nitro, *orto*, *para* e *meta*) numa solução 1:1 de ácido clorídrico. A mistura foi resfriada em banho de gelo a 0 °C. Posteriormente adicionou-se uma solução de 0,49g (7,24 mmol) de nitrito de sódio em 10 mL de água destilada sob vigorosa agitação. Após 15 minutos de diazotação adicionou-se 0,98g (7,24 mmol) de 2-amidobenzamida dissolvido em ácido acético. O meio de reação foi então neutralizado após 40 minutos com uma solução 20% de acetato de sódio. Obteve-se um precipitado amarelo. Este foi filtrado, lavado com água gelada por várias vezes e posteriormente seco em linha de vácuo.

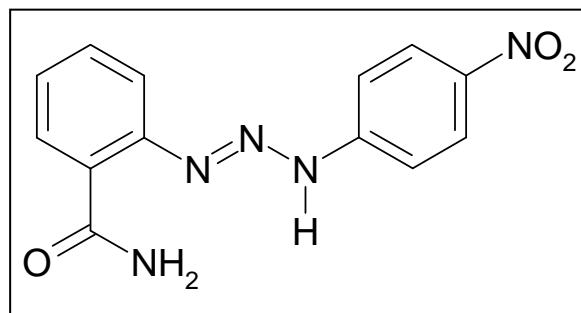


**Esquema 1:** Reação de obtenção de pré-ligantes triazenos assimétricos.

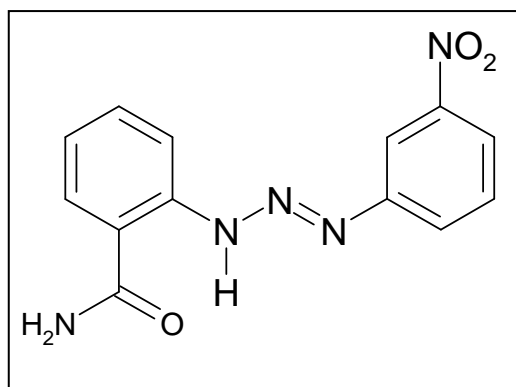
**Pré-ligante (I):** 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno



Pó amarelo-alaranjado; Estável ao ar; Ponto de fusão: 173 °- 175 °C; Rendimento experimental: 84% partindo da 2-nitroanilina; Análise elementar % C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: calculado: C 54,74; H 3,89; N 24,55; experimental: C 54,99; H 3,61; N 24,44.

**Pré-ligante (II): 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno**

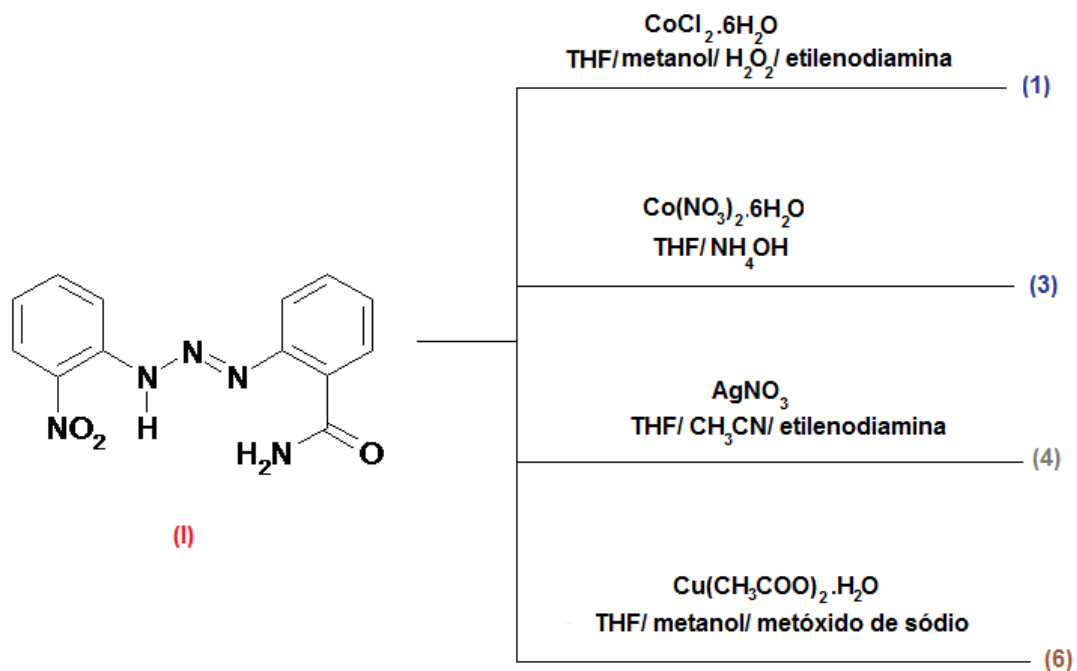
Pó amarelo-marrom; Estável ao ar; Ponto de fusão: 210 °- 212 °C; Rendimento experimental: 90 % partindo da 4-nitroanilina; Análise elementar %  $C_{13}H_{11}N_5O_3$ : calculado: C 54,74; H 3,89; N 24,55; experimental: C 54,80; H 3,64; N 24,20.

**Pré-ligante (III): 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno**

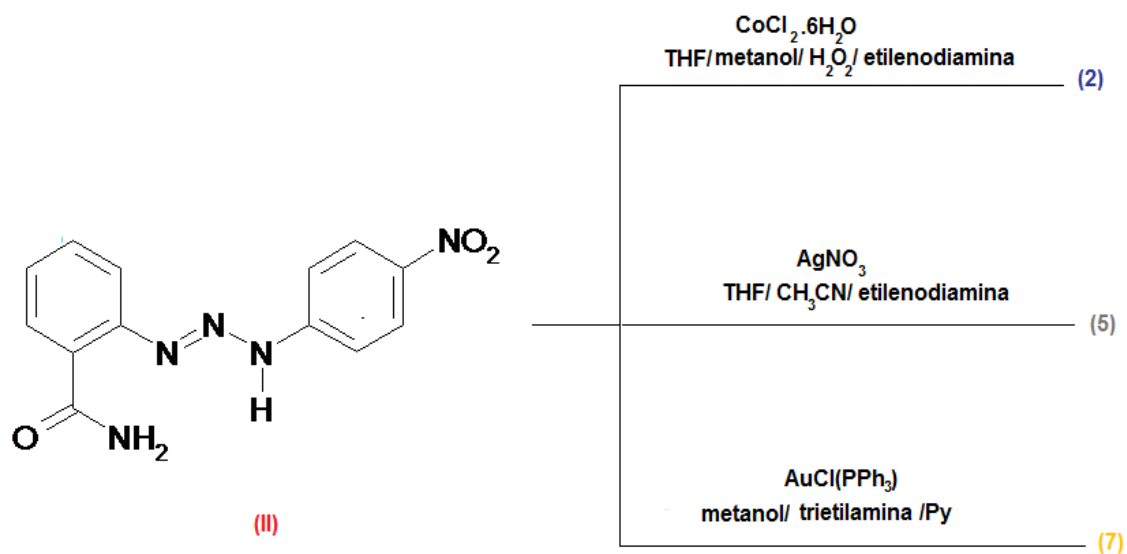
Pó amarelo; Estável ao ar; Ponto de fusão: 194 °- 196 °C; Rendimento experimental: 93 % partindo da 3-nitroanilina; Análise elementar %  $C_{13}H_{11}N_5O_3$ : calculado: C 54,74; H 3,89; N 24,55; experimental: C 54,48; H 3,33; N 24,11.

### 3.3 Síntese dos complexos

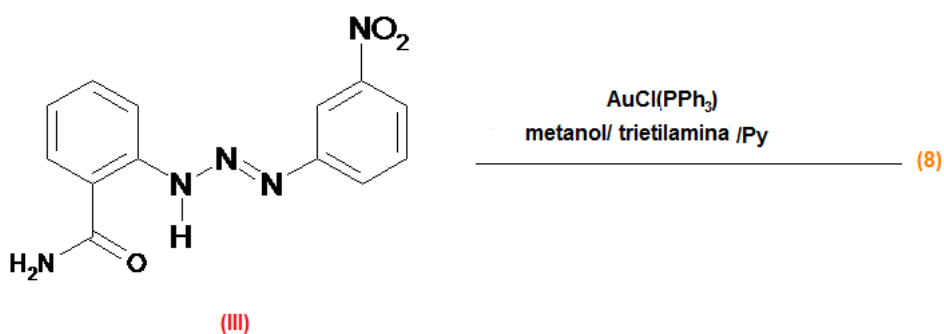
As sínteses dos complexos encontram-se resumidos nos **Esquemas 2 a 4**.



**Esquema 2:** Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (I).



**Esquema 3:** Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (II).

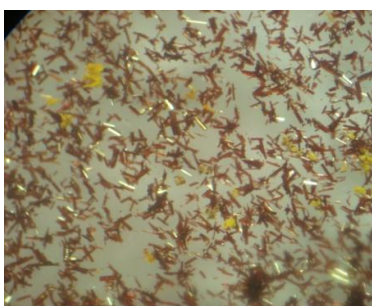


**Esquema 4:** Obtenção dos complexos a partir do pré-ligante (III).

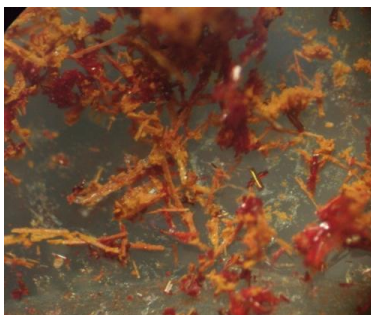
### 3.3.1 Síntese dos complexos (1) e (2)

Para a síntese dos complexos (1) e (2) reagiu-se os pré-ligantes (I) e (II) com cloreto de cobalto em metanol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /etilenodiamina na proporção 2:1.

Dissolveu-se 0,06 g (0,210 mmol) dos pré-ligantes 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno e 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, separadamente, em 20,0 mL de THF. Desprotonou-se os pré-ligantes com 7-8 gotas de uma solução alcalina a 20 % de metóxido de sódio. Posteriormente foi adicionada a solução contendo 0,025g (0,105 mmol) cloreto de cobalto dissolvido em 5 mL de metanol, contendo 3mL de água oxigenada e aproximadamente 6-8 gotas de etilenodiamina aos pré-ligantes desprotonados. Foi observada mudança de coloração do meio de reação de vermelho-límpido para vermelho opaco, indicando que a reação de complexação estava ocorrendo. Cristais vermelhos com hábito prismático aptos para difração de raios-X, foram obtidos após 7 dias pela evaporação lenta dos solventes da solução-mãe.



**Complexo (1):** Estável ao ar; Ponto de fusão: 262 ° - 264 °C; Rendimento experimental: 37%.

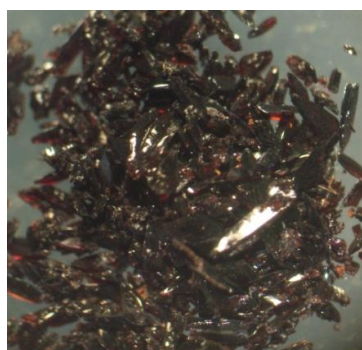


**Complexo (2):** Estável ao ar; Ponto de fusão: 149 ° - 152 °C; Rendimento experimental: 15 %.

### 3.3.2 Síntese do complexo (3)

Para a síntese do complexo (3) reagiu-se o pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno com nitrato de cobalto (II) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/NH<sub>4</sub>OH, conforme procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,06 g (0,210 mmol) de pré-ligante (I) em 20,0 mL de THF. Posteriormente dissolveu-se 0,06 g (0,210 mmol) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O em 5,0 mL de amônia. Adicionou-se essa solução de cobalto ao pré-ligante e observou-se a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho escuro. Cristais vermelhos com hábito prismático aptos a difração de raios-X, foram obtidos após 2 dias pela evaporação lenta dos solventes da solução-mãe.



**Complexo (3):** Estável ao ar; Ponto de fusão: 161 ° - 163 °C; Rendimento experimental: 65 %; Análise elementar % C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>10</sub>O<sub>7</sub>Co: Calculado: C 31,85; H 4,73; N 28,57; Experimental: C 27,55; H 4,56; N 27,77.

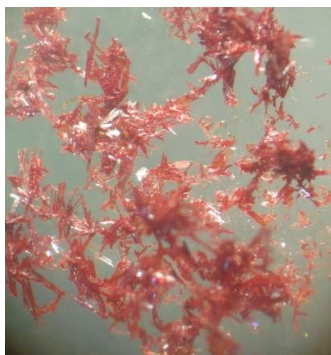


### 3.3.3 Síntese dos complexos (4) e (5)

Para a síntese dos complexos (4) e (5) reagiu-se os pré-ligantes (I) e (II) com nitrato de prata (I) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/H<sub>3</sub>CCN, conforme procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,06 g (0,210 mmol) dos pré-ligantes 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno e 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, separadamente em 20,0 mL de THF, ao quais foram desprotonados com etilenodiamina (aproximadamente 5,0 mL). Posteriormente dissolveu-se 0,036 g (0,210 mmol) de AgNO<sub>3</sub> em 5,0 mL de CH<sub>3</sub>CN. Adicionou-se essas soluções de prata aos pré-ligantes desprotonados, e observou-se a alteração da cor do meio de reação de vermelho claro para vermelho escuro. Cristais vermelhos com hábito prismático aptos a difração de raios-X, foram obtidos após 4 dias pela evaporação lenta dos solventes da solução-mãe.

**Complexo (4):** Estável ao ar; Ponto de fusão: 172 ° - 174 °C; Rendimento experimental: 22 %;



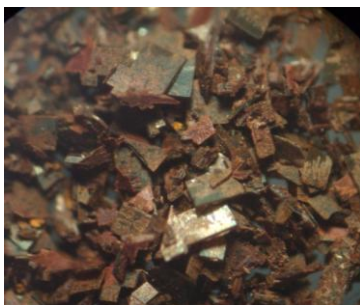
**Complexo (5):** Estável ao ar; Ponto de fusão: 202 ° - 205 °C; Rendimento experimental: 35 %; Análise elementar % C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Ag: Calculado: C 39,84; H 4,01; N 21,68; Experimental: C 36,14; H 3,99; N 20,95.

### 3.3.4 Síntese do complexo (6)

Para a síntese do complexo (6) reagiu-se o pré-ligante (I) com acetato de cobre (II) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/MeOH, conforme procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,06 g (0,210 mmol) do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno em 20,0 mL de THF e desprotonado com aproximadamente 15 gotas de solução alcalina a 30 % de metóxido de sódio. Posteriormente, dissolveu-

se 0,04 g (0,210 mmol) de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  em 10,0 mL de MeOH. Adicionou-se esta solução de cobre ao pré-ligante desprotonado e observou-se a alteração da cor do meio de reação de vermelho para castanho escuro. Cristais castanho escuros com hábito prismático aptos a difração de raios-X, foram obtidos após 7 dias pela evaporação lenta dos solventes da solução-mãe.



**Complexo (6):** Estável ao ar durante 48h; Ponto de fusão: 202 °C; Rendimento experimental: 64 %.

### 3.3.5 Síntese dos complexos (7) e (8)

Para a síntese dos complexos (7) e (8) reagiu-se os pré-ligantes (II) e (III) com trifenilfosfina de ouro(I), em uma mistura de metanol/piridina de acordo com o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,057 g (0,199 mmol) do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III) em 15mL de metanol anidro, separadamente. Após 2 minutos de agitação foram adicionados a estas soluções iniciais 0,099 g e 0,100 g (0,200 mmol) de cloreto de trifenilfosfina ouro (I), respectivamente e 0,15 mL de trietilamina. Após 2 horas de agitação a uma temperatura de aproximadamente 75°C da solução laranja, obteve-se um precipitado amarelo alaranjado. Este produto foi redissolvido em piridina e colocado sob refluxo a uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Após 3 dias obtiveram-se cristais amarelados com aspecto irregular mas de qualidade para difração de raios-X.

**Complexo (7):** Estável ao ar; Ponto fusão: 214-215 °C; Rendimento experimental: 70%.

**Complexo (8):** Estável ao ar; Ponto fusão: 233-235 °C; Rendimento experimental: 72%.

### 3.4 Difração de raios-X em monocristal

Um monocristal da amostra foi fixado num fio de vidro e submetido à coleta de dados de raios-X em um difratômetro Bruker APEX II CCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT* e *SADABS*<sup>48, 49</sup>. As estruturas foram solucionadas empregando-se Métodos Diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais ( $F^2$ ) e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando os pacotes dos programas cristalográficos *SHELXL*<sup>50</sup> e *SHELXLS*<sup>51</sup>. Os átomos restantes foram localizados e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas de alguns átomos de hidrogênio foram localizadas experimentalmente através das densidades encontradas no mapa de Fourier, sendo que as coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidos geometricamente ( $C-H = 0,93 \text{ \AA}$  para os átomos  $Csp^2$ ) refinados aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores de  $U_{iso}(H)$  relacionados a  $1,2U_{eq} Csp^2$ .

As tabelas completas com parâmetros térmicos além dos detalhes obtidos após a solução e o refinamento das estruturas cristalinas foram gerados através do programa *WinGX*<sup>52</sup> e a criação das projeções gráficas das estruturas com o programa *DIAMOND* (versão 3.1a)<sup>53</sup>.

#### 3.4.1 Estruturas cristalinas dos pré-ligantes (I), (II) e (III)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático para os pré-ligantes (I) e (II), cristais amarelos para o pré-ligante (III) foram obtidos a partir da evaporação lenta dos solventes da solução-mãe contendo dimetilsulfóxido.

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 (I), (II) e (III), 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 (I), (II) e (III) estão listados na **Tabela 7**.

**Tabela 7:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos pré-ligantes (I), (II) e (III).

Parâmetros Cristalográficos	(I)	(II)	(III)
Fórmula Molecular	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Massa molecular (g)	285,27	726,79	285,27
Dimensões (mm)	0,26 X 0,19 X 0,06	0,53 X 0,27 X 0,17	0,33 X 0,06 X 0,06
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1) (nº. 2)*	<i>P</i> (-1) (nº. 2)*	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (nº. 14) *
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 7,022(3) Å <i>b</i> = 8,008(3) Å <i>c</i> = 12,269(4) Å <i>α</i> = 98,340(2) ° <i>β</i> = 103,813(2) ° <i>γ</i> = 105,222(2) °	<i>a</i> = 8,068 Å <i>b</i> = 9,627 Å <i>c</i> = 22,584 Å <i>α</i> = 89,31 ° <i>β</i> = 88,86 ° <i>γ</i> = 77,72 °	<i>a</i> = 16,040(4) Å <i>b</i> = 5,00600(10) Å <i>c</i> = 16,4088(4) Å <i>β</i> = 103,939(2) °
Volume	630,48(4) Å <sup>3</sup>	1713,6 Å <sup>3</sup>	1278,79(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	4	4
Densidade (calculada)	1,503 mg/m <sup>3</sup>	1,409 mg/m <sup>3</sup>	1,482 mg/m <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	296	760	592
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>
Coefficiente de absorção	0,112 mm <sup>-1</sup>	0,220 mm <sup>-1</sup>	0,110 mm <sup>-1</sup>
Região angular de varredura e Região dos índices	1,75 a 25,50 ° -8 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	2,34 a 25,50 ° -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	3,19 a 30,10 ° -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	9802	22520	30666
Reflexões independentes	2310 [R <sub>(int)</sub> = 0,0291]	6390 [R <sub>(int)</sub> = 0,0460]	3737 [R <sub>(int)</sub> = 0,0530]
Reflexões observadas	1708	3755	1857
Dados / restrições / Parâmet.	2310 / 0 / 203	6390 / 0 / 479	3737 / 0 / 202
S, Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	1,102	1,085	0,966
Final R <sub>índices</sub> [ >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0,0458 wR <sub>2</sub> = 0,0,1393	R <sub>1</sub> = 0,0713 wR <sub>2</sub> = 0,2053	R <sub>1</sub> = 0,0524 wR <sub>2</sub> = 0,1348
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R <sub>1</sub> = 0,0637 wR <sub>2</sub> = 0,1633	R <sub>1</sub> = 0,1195 wR <sub>2</sub> = 0,2340	R <sub>1</sub> = 0,1141 wR <sub>2</sub> = 0,1623
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,230 e -0,240 e.Å <sup>-3</sup>	1,316 e -0,320 e.Å <sup>3</sup>	0,223 e -0,198 e.Å <sup>3</sup>

\*International Tables for Crystallography, Volume A.<sup>54</sup>

A partir da fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE} / Z \cdot 18$  permite fornecer o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P*(-1) e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (*Z*) igual a dois, a previsão dos

números de átomos não-hidrogenóides componentes dos pré-ligantes (I) e (II) é aproximadamente 17 e 47 átomos, respectivamente. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão de moléculas de pré-ligantes com fórmulas empíricas mais próximas a  $C_{13}N_5O_3$  e  $C_{30}N_{10}O_8S_2$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

Considerando-se o grupo espacial  $P2_1/c$  e o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro, (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do pré-ligante (III) é aproximadamente 20 átomos. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão da molécula do pré-ligante com fórmula empírica mais próxima a  $C_{13}N_5O_3$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

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  $(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4C(O)NH_2)$  para (I) e (III) e  $[(O_2N)_2C_6H_4NNNC_6H_4(C(O)NH_2)_2] \cdot (C_2H_6SO)_2$  para (II).

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*<sup>48</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1(\text{dados observados})$ ,  $R_1(\text{todos os dados})$  e ponderado  $wR_2$ . O refinamento final incluiu 1708, 3755 e 1857 reflexões observadas com  $[I > 2(I)]$ , com a equação de ponderação de (I)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,1047P)^2+0,00P]$ , de (II)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,1308P)^2+0,00P]$  e de (III)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,1074P)^2+0,00P]$ , onde  $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$ . A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d*) observada para os pré-ligantes foi de 0,000 para (I) e (III) e 0,001 para (II).

Na **Tabela 8** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os pré- ligantes (I), (II) e (III).

**Tabela 8:** Comprimentos e ângulos de ligação (Å, °) selecionados para as moléculas dos pré-ligantes (I), (II) e (III).

Pré-ligante (I)		Pré-ligante (II)		Pré-ligante (III)	
N(11)-N(12)	1,336(2)	N(11)-N(12)	1,266(4)	N(11)-N(12)	1,3327(17)
N(12)-N(13)	1,2527(19)	N(12)-N(13)	1,317(4)	N(12)-N(13)	1,2682(18)
N(11)-H(1)	0,9070	N(13)-H(13A)	0,86	N(11)-H1	0,973
C(11)-N(11)	1,394(2)	C(11)-N(11)	1,422(5)	C(11)-N(11)	1,402(2)
C(21)-N(13)	1,433(2)	C(21)-N(13)	1,395(5)	C(21)-N(13)	1,423(2)
N(11)-N(12)-N(13)	114,06(14)	N(11)-N(12)-N(13)	113,9(3)	N(11)-N(12)-N(13)	113,98(13)
N(12)-N(11)-H(1)	123,32	N(12)-N(13)-H(13A)	119,9	N(12)-N(11)-H1	119,21
C(11)-N(11)-H(1)	118,51	C(21)-N(13)-H(13A)	119,9	C(11)-N(11)-H1	122,12
N(12)-N(11)-C(11)	111,13(15)	N(12)-N(11)-C(11)	112,2(3)	N(12)-N(11)-C(11)	118,39(13)
N(12)-N(13)-C(21)	112,32(14)	N(12)-N(13)-C(21)	120,5(3)	N(12)-N(13)-C(21)	112,10(13)

### 3.4.2 Estruturas cristalinas dos complexos de cobalto (1), (2) e (3)

Cristais vermelhos escuro, vítreos dos complexos (1), (2), (3) com hábito prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe de reações, contendo uma mistura de THF/MeOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os complexos (1) e (2), THF/NH<sub>4</sub>OH para o complexo (3).

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), (2), (3), estão listados na **Tabela 9**.

**Tabela 9:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (1), (2) e (3).

Parâmetros Cristalográficos	(1)	(2)	(3)
Fórmula Molecular	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> ClCo	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> ClCo	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> Co
Massa molecular (g)	529,88	515,86	490,32
Dimensões (mm)	0,18 X 0,04 X 0,02	0,48 X 0,22 X 0,08	0,29 X 0,11 X 0,08
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1) (nº. 2)*	<i>P</i> (-1) (nº. 2)*	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (nº. 14)*
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 8,0418(5) Å <i>b</i> = 12,1009(8) Å <i>c</i> = 12,2348(8) Å <i>α</i> = 72,528(3) ° <i>β</i> = 89,816(4) ° <i>γ</i> = 89,566(3) °	<i>a</i> = 8,02310(10) Å <i>b</i> = 11,2285(2) Å <i>c</i> = 14,1415(3) Å <i>α</i> = 108,420 ° <i>β</i> = 99,600(10) ° <i>γ</i> = 100,773(10) °	<i>a</i> = 15,9902(2) Å <i>b</i> = 13,1012(2) Å <i>c</i> = 9,71060(10) Å <i>β</i> = 94,2690(10) °
Volume	1135,64(13) Å <sup>3</sup>	1152,01(3) Å <sup>3</sup>	2028,64(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	2	4
Densidade (calculada)	1,550 mg/m <sup>3</sup>	1,487 mg/m <sup>3</sup>	1,605 mg/m <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	552	536	1016
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>
Coefficiente de absorção	0,919 mm <sup>-1</sup>	0,904 mm <sup>-1</sup>	0,906 mm <sup>-1</sup>
Região angular de varredura $\theta$	3,07 a 25,50 °	3,04 a 30,09 °	2,01 a 30,05 °
Região dos índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	18592	23716	40060
Reflexões independentes	4169 [R <sub>(int)</sub> = 0,0944]	6732 [R <sub>(int)</sub> = 0,0268]	5917 [R <sub>(int)</sub> = 0,0456]
Reflexões observadas	2664	5479	4206
Dados / restrições / Parâmet.	4169 / 0 / 339	6732 / 0 / 333	5917 / 0 / 340
S, Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	1,227	1,039	1,041
Final R <sub>índices</sub> [  <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0,0696 wR <sub>2</sub> = 0,1879	R <sub>1</sub> = 0,0330 wR <sub>2</sub> = 0,0789	R <sub>1</sub> = 0,0396 wR <sub>2</sub> = 0,0949
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R <sub>1</sub> = 0, 1171 wR <sub>2</sub> = 0, 2040	R <sub>1</sub> = 0,0452 wR <sub>2</sub> = 0,0850	R <sub>1</sub> = 0,0649 wR <sub>2</sub> = 0,1074
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,838 e -0,644 e.Å <sup>-3</sup>	0,599 e -0,345 e.Å <sup>3</sup>	0,368 e -0,362 e.Å <sup>3</sup>

\**International Tables for Crystallography*, Volume A.<sup>54</sup>

A partir da fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE} / Z \cdot 18$  permite fornecer o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P*(-1) e o número de fórmulas elementares (*Z*) igual a dois, (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-

hidrogenóides componentes dos complexos (1) e (2) é aproximadamente 31 e 32 átomos, respectivamente. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão de moléculas dos complexos com fórmulas empíricas mais próximas a  $C_{17}N_9O_4ClCo$  e  $C_{18}N_9O_4ClCo$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

Considerando-se o grupo espacial  $P2_1/c$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro, (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do complexo (3) é aproximadamente 28 átomos. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão da molécula do pré-ligante com fórmula empírica mais próxima a  $C_{13}N_{10}O_7Co$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

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*<sup>46</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados),  $R_1$ (todos os dados) e ponderado  $wR_2$ . O refinamento final incluiu 2664, 5479 e 4206 reflexões observadas com  $[I > 2(I)]$ , com a equação de ponderação de (1)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,0508P)^2+5,53P]$  de (2)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,0386P)^2+0,29P]$  e de (3)  $w=1/[s^2(Fo^2)+(0,0533P)^2+0,27P]$  onde  $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$ . A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d*) observada para os complexos foi de 0,006 para (1) e 0,000 para (2) e (3).

Na **Tabela 10** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos (1), (2), (3).

**Tabela 10:** Comprimentos (Å) e ângulos de ligações ( $^\circ$ ) selecionados nos complexos (1) a (3). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo (1)		Complexo (2)		Complexo (3)	
N(11)-Co	2,047(2)	N(13)-Co	1,9563(12)	N(2)-Co	1,9029(17)
N(1)-Co	1,902(5)	N(2)-Co	1,9097(13)	N(3)-Co	1,9666(18)
N(3)-Co	1,958(5)	N(3)-Co	1,9439(13)	N(4)-Co	1,9762(18)
N(4)-Co	1,973(5)	N(4)-Co	1,9689(13)	N(5)-Co	1,9637(17)
N(5)-Co	1,985(5)	N(5)-Co	1,9679(14)	N(6)-Co	1,9815(18)



N(6)-Co	1,973(5)	N(6)-Co	1,9664(13)	N(11)-Co	1,9522(15)
N(11)-N(12)	1,316(6)	N(11)-N(12)	1,2910(18)	N(11)-N(12)	1,314(2)
N(12)-N(13)	1,309(6)	N(12)-N(13)	1,3120(16)	N(12)-N(13)	1,291(2)
N(12)-N(11)-Co	128,7(4)	N(12)-N(13)-Co	129,71(10)	N(12)-N(11)-Co	129,00(12)
N(1)-Co-N(11)	89,3(2)	N(2)-Co-N(3)	89,09(6)	N(2)-Co-N(11)	88,56(7)
N(1)-Co-N(3)	92,0(2)	N(2)-Co-N(13)	89,04(5)	N(2)-Co-N(5)	89,69(8)
N(11)-Co-N(3)	90,5(2)	N(3)-Co-N(13)	91,79(5)	N(11)-Co-N(5)	90,12(7)
N(1)-Co-N(6)	91,1(2)	N(2)-Co-N(6)	176,62(6)	N(2)-Co-N(3)	89,78(8)
N(11)-Co-N(6)	91,7(2)	N(3)-Co-N(6)	93,22(6)	N(11)-Co-N(3)	91,48(8)
N(3)-Co-N(6)	176,2(2)	N(13)-Co-N(6)	93,34(6)	N(5)-Co-N(3)	178,30(9)
N(1)-Co-N(4)	86,9(2)	N(2)-Co-N(5)	92,88(6)	N(2)-Co-N(4)	177,28(8)
N(11)-Co-N(4)	174,4(2)	N(3)-Co-N(5)	176,74(6)	N(11)-Co-N(4)	94,15(8)
N(3)-Co-N(4)	85,5(2)	N(13)-Co-N(5)	90,84(6)	N(5)-Co-N(4)	90,42(9)
N(6)-Co-N(4)	92,5(2)	N(6)-Co-N(5)	84,70(6)	N(3)-Co-N(4)	90,03(9)
N(1)-Co-N(5)	174,3(2)	N(2)-Co-N(4)	88,04(6)	N(2)-Co-N(6)	88,78(9)
N(11)-Co-N(5)	94,1(2)	N(3)-Co-N(4)	85,20(6)	N(11)-Co-N(6)	177,16(8)
N(3)-Co-N(5)	92,5(2)	N(13)-Co-N(4)	175,84(6)	N(5)-Co-N(6)	88,87(9)
N(6)-Co-N(5)	84,2(2)	N(6)-Co-N(4)	89,70(6)	N(3)-Co-N(6)	89,50(9)
N(4)-Co-N(5)	90,1(2)	N(5)-Co-N(4)	92,27(6)	N(4)-Co-N(6)	88,51(9)
N(11)-N(12)-N(13)	115,9(5)	N(11)-N(12)-N(13)	116,27(12)		

### 3.4.3 Estruturas cristalinas dos complexos de prata (4) e (5)

Cristais vermelhos escuro, vítreos dos complexos (4) e (5) com hábito prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe de reações, contendo uma mistura de THF/CH<sub>3</sub>CN.

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 (4) e (5) estão listados na **Tabela 11**.

**Tabela 11:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (4) e (5).

Parâmetros Cristalográficos	(4)	(5)
Fórmula Molecular	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Ag	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Ag
Massa molecular (g)	737,50	452,23
Dimensões (mm)	0,57 X 0,17 X 0,09	0,52 X 0,28 X 0,11
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1) (n <sup>o</sup> . 2)*	<i>P</i> (-1) (n <sup>o</sup> . 2)*
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 7,51340(10) Å <i>b</i> = 12,1264(2) Å <i>c</i> = 17,3899(3) Å <i>α</i> = 95,4619(10) ° <i>β</i> = 102,2420(10) ° <i>γ</i> = 98,7160(10) °	<i>a</i> = 6,09040(10) Å <i>b</i> = 9,8061(2) Å <i>c</i> = 15,7026(3) Å <i>α</i> = 78,6750(10) ° <i>β</i> = 80,0860(10) ° <i>γ</i> = 71,9270(10) °
Volume	1517,14(4) Å <sup>3</sup>	867,93(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Densidade (calculada)	1,614 mg/m <sup>3</sup>	1,730 mg/m <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	752	456
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>
Coefficiente de absorção	0,729 mm <sup>-1</sup>	1,193 mm <sup>-1</sup>
Região angular de varredura e Região dos índices	2,77 a 30,00 ° -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	1,33 a 30,58 ° -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Solução da Estrutura	Métodos Diretos ( <i>SIR</i> -2004)	Métodos Diretos ( <i>SIR</i> -2004)
Refinamento da Estrutura	<i>SHELXL</i> -97	<i>SHELXL</i> -97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	30025	18450
Reflexões independentes	8806 [R <sub>(int)</sub> = 0,0276]	5311 [R <sub>(int)</sub> = 0,0225]
Reflexões observadas	5794	3856
Dados / restrições / Parâmet.	8806 / 0 / 486	5311 / 0 / 259
S, Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	0,985	1,020
Final R <sub>índices</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0,0354 wR <sub>2</sub> = 0,0852	R <sub>1</sub> = 0,0338 wR <sub>2</sub> = 0,0804
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R <sub>1</sub> = 0,0669 wR <sub>2</sub> = 0,1001	R <sub>1</sub> = 0,0540 wR <sub>2</sub> = 0,0921
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,481 e -0,626 e.Å <sup>-3</sup>	0,582 e -0,751 e.Å <sup>-3</sup>

\**International Tables for Crystallography*, Volume A.<sup>54</sup>

A partir da fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE} / Z \cdot 18$  permite fornecer o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P*(-1) e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (*Z*) igual a dois, (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes dos complexos (4) e (5) é aproximadamente 42 e 24 átomos, respectivamente. Este número considerando um erro experimental de ± 10% permitiu a previsão de

moléculas dos complexos com fórmulas empíricas mais próximas a  $C_{28}N_{12}O_6Ag$  e  $C_{15}N_7O_3Ag$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

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*<sup>48</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados),  $R_1$ (todos os dados) e ponderado  $wR_2$ . O refinamento final incluiu 5794 e 3856 reflexões observadas com  $[I > 2(I)]$ , com a equação de ponderação de (4)  $w=1/[s^2(F_o^2)+(0,0459P)^2+0,38P]$  de (5)  $w=1/[s^2(F_o^2)+(0,0410)^2+0,40P]$  onde  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ . A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d*) observada para os complexos foi de 0,020 para (4) e 0,000 para (5).

Na **Tabela 12** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos (4) e (5).

**Tabela 12:** Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (4) e (5). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo (4)		Complexo (5)	
N(3)-Ag	2,408(3)	N(3)-Ag	2,277(2)
N(3)-Ag'	2,538(6)	N(4)-Ag	2,4106(19)
N(4)-Ag'	2,197(4)	N(11)-Ag	2,1549(19)
N(4)-Ag	2,248(2)	N(12)-N(13)	1,287(2)
N(11)-Ag'	2,473(7)	N(11)-N(12)	1,321(2)
N(13)-Ag	2,2224(19)		
N(13)-Ag'	2,290(4)		
N(11)-N(12)	1,294(2)		
N(12)-N(13)	1,312(2)		
Ag-N(3)-Ag'	6,4(2)	N(12)-N(11)-Ag	121,19(14)
Ag'-N(4)-Ag	7,8(3)	N(11)-Ag-N(3)	154,74(7)
N(12)-N(11)-Ag'	93,9(2)	N(11)-Ag-N(4)	128,93(8)
N(12)-N(13)-Ag	109,30(11)	N(3)-Ag-N(4)	75,37(6)
N(12)-N(13)-Ag'	102,1(3)	N(13)-N(12)-N(11)	112,28(17)
Ag-N(13)-Ag'	7,6(2)		
N(13)-Ag-N(4)	162,09(11)		
N(13)-Ag-N(3)	120,73(10)		

N(4)-Ag-N(3)	76,58(9)
N(4)-Ag'-N(13)	159,7(4)
N(4)-Ag'-N(11)	140,7(5)
N(13)-Ag'-N(11)	53,28(10)
N(4)-Ag'-N(3)	74,77(15)
N(13)-Ag'-N(3)	112,9(3)
N(11)-Ag'-N(3)	120,23(17)
N(11)-N(12)-N(13)	110,56(14)

### 3.4.4 Estrutura cristalina do complexo de cobre (6)

Cristais castanhos escuro, vítreos do complexo (6) com hábito prismático foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe de reações, contendo uma mistura de THF/MeOH.

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 do complexo (6) estão listados na **Tabela 13**.

**Tabela 13:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do Complexo (6).

Parâmetros Cristalográficos	(6)
Fórmula Molecular	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub>
Massa molecular (g)	472,40
Dimensões (mm)	0,33 x 0,19 x 0,05
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c (n.º. 15)*
Parâmetros de Cella Unitária	a = 14.5357(10) Å b = 22.1052(10) Å c = 15.3297(8) Å β = 95,857(4) °
Volume	4899,9(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidade (calculada)	1,281 mg/m <sup>3</sup>
F(000)	1904
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>

Coeficiente de absorção	1,764 mm <sup>-1</sup>
Região angular de varredura e Região dos índices	3,03 a 33,49 ° -22 ≤ h ≤ 22 -34 ≤ k ≤ 32 -23 ≤ l ≤ 23
Solução da Estrutura	Métodos Diretos
Refinamento da Estrutura	(SIR-2004)
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	61495
Reflexões independentes	9513 [R <sub>(int)</sub> = 0,0506]
Reflexões observadas	6897
Dados / restrições / Parâmet.	9513 / 1 / 251
S, Índice de confiança incluindo F <sup>2</sup>	1,001
Final R <sub>índices</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0410 wR <sub>2</sub> = 0,1282
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R <sub>1</sub> = 0,0542 wR <sub>2</sub> = 0,1333
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,749 e -0,661 e.Å <sup>-3</sup>

\*International Tables for Crystallography, Volume A.<sup>54</sup>

A partir da fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  permite fornecer o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *C2/c* e o número de fórmulas elementares (*Z*) igual a quatro, (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do complexo (**6**) é aproximadamente 52 átomos. Este número considerando um erro experimental de ± 10% permitiu a previsão de moléculas dos complexos com fórmulas empíricas mais próximas a  $C_{28}N_{10}O_{10}Cu_2$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

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*<sup>48</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados),  $R_1$ (todos os dados) e ponderado  $wR_2$ . O refinamento final incluiu 6897 reflexões observadas com [ $I > 2(I)$ ], com a equação de ponderação de  $W = [s^2(F_o^2) + (0,0854P)^2 + 0,00P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d*) observada para o complexo foi de 0,0000.

Na **Tabela 14** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (**6**).

**Tabela 14:** Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados nos complexos (6). Desvio padrão entre parênteses.

<b>Complexo (6)</b>	
N11-N12	1,299(2)
N12-N13	1,310(2)
Cu1-N13	1,9774(15)
Cu2-N11	1,9710(15)
Cu1-N22	1,9155(15)
Cu1-O31	1,9542(13)
Cu1-O41'	1,9592(11)
Cu2-O11	1,9198(14)
Cu2-O41	1,9681(12)
Cu2-O31	1,9398(11)
Cu2-O41'	2,3472(13)
Cu2'-O31	1,9398(11)
Cu1'-O41	1,9592(11)
Cu2'-O41	2,3472(13)
N22-Cu1-O31	94,98(6)
N22-Cu1-O41'	171,29(6)
O31-Cu'-O41'	78,13(5)
N22-Cu1-N13	90,79(6)
O31-Cu1-N13	171,18(6)
O41'-Cu1-N13	96,69(5)
O11-Cu2-O31'	164,37(7)
O11-Cu2-O41	96,36(5)
O31'-Cu2-O41	78,26(5)
O11-Cu2-N11	90,79(6)
O31'-Cu2-N11	95,71(6)
O41-Cu2-N11	172,03(5)
O11-Cu2-O41	100,59(6)
O31'-Cu2-O41'	93,28(5)
O41-Cu2-O41'	82,36(5)
N11-Cu2-O41'	92,89(6)
N11-N12-N13	117,56(14)

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

### 3.4.5 Estruturas cristalinas dos complexos de ouro (7) e (8)

Cristais amarelos vítreos do complexo (7) e laranja do complexo (8) foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe de reações, contendo uma mistura de MeOH/Py.

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 (7) e (8) estão listados na **Tabela 15**.

**Tabela 15:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos Complexos (7) e (8).

Parâmetros Cristalográficos	(7)	(8)
Fórmula Molecular	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>1</sub> Au <sub>1</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P <sub>1</sub> Au <sub>1</sub>
Massa molecular (g)	822,60	743,50
Dimensões (mm)	0,909 X 0,298 X 0,27	0,982 X 0,518 X 0,352
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	C2/c (n°. 15)	P(-1) (n°. 2) *
Parâmetros de Cella Unitária	a = 42,9596(13) Å b = 14,6855(4) Å c = 10,3964(2) Å β = 94,702(2) °	a = 9,0879(2) Å b = 12,5234(3) Å c = 12,8932(3) Å α = 79,7860(10) ° β = 83,9130(10) ° γ = 84,2390(10) °
Volume	6536,8(3) Å <sup>3</sup>	1431,00(6) Å <sup>3</sup>
Z	8	2
Densidade (calculada)	1,672 mg/m <sup>3</sup>	1,726 mg/m <sup>3</sup>
F(000)	3248	728
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å / Mo-K <sub>α</sub>
Coefficiente de absorção	4,596 mm <sup>-1</sup>	5,238 mm <sup>-1</sup>
Região angular de varredura θ	2,42 a 28,41 °	2,50 a 28,33 °
Região dos índices	-57 ≤ h ≤ 57 -19 ≤ k ≤ 19 -13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17
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 F <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	56256	25064

Reflexões independentes	8151 [ $R_{(int)} = 0,0372$ ]	7104 [ $R_{(int)} = 0,0376$ ]
Reflexões observadas	9855	7260
Dados / restrições / Parâmet.	8151 / 0 / 382	7104 / 0 / 370
S, Índice de confiança incluindo $F^2$	1,052	1,042
Final $R_{índices}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0282$ $wR_2 = 0,0856$	$R_1 = 0,0197$ $wR_2 = 0,0465$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0330$ $wR_2 = 0,0888$	$R_1 = 0,0229$ $wR_2 = 0,0475$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	2,313** e -1,012*** e.Å <sup>-3</sup>	0,842 e -0,838 e.Å <sup>-3</sup>

\**International Tables for Crystallography*, Volume A.<sup>54</sup>

\*\* 2,31 (e.Å<sup>-3</sup>) para 0,0349; 0,4444; 0,2560 [0,60 Å do H05]

\*\*\* 1,01 (e.Å<sup>-3</sup>) para 0,0823; 0,4020; 0,0188 [0,43 Å do C02]

A partir da fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  permite fornecer o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial  $C2/c$  e o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro, a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do complexo (7) é aproximadamente 45 átomos. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão de moléculas dos complexos com fórmulas empíricas mais próximas a  $C_{36}N_6O_3P_1Au_1$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

Considerando-se o grupo espacial  $P(-1)$  e admitindo todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a dois, a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes do complexo (8) é aproximadamente 39 átomos. Este número considerando um erro experimental de  $\pm 10\%$  permitiu a previsão da molécula do pré-ligante com fórmula empírica mais próxima a  $C_{31}N_5O_3P_1Au_1$ , considerando apenas os átomos não-hidrogenóides.

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*<sup>48</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados),  $R_1$ (todos os dados) e ponderado  $wR_2$ . O refinamento final incluiu 9855 e 7260 reflexões observadas com [ $I > 2(I)$ ], com a equação de ponderação de (7)  $W = 1/[s^2(F_o^2) + (0,0501P)^2 + 35,99P]$  e (8)  $W = 1/[s^2(F_o^2) + (0,0189P)^2 + 0,20P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . A razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d*) observada para o complexo foi de 0,0000 e 0,0000 para (7) e (8) respectivamente.



Na **Tabela 16** encontram-se listados os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os complexos **(7)** e **(8)**.

**Tabela 16:** Comparação entre as principais distâncias dos complexos **(8)** e **(9)**. Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°). Desvio padrão entre parênteses.

<b>Complexo (7)</b>		<b>Complexo (8)</b>	
Au-N(11)	2,071(3)	Au-N(11)	2,0608(18)
Au-P	2,2478(9)	Au-P	2,2352(6)
P-C(1A)	1,810(4)	P-C(1B)	1,804(2)
P-C(1C)	1,818(4)	P-C(1C)	1,811(3)
P-C(1B)	1,820(4)	P-C(1A)	1,819(2)
N(12)-N(11)	1,331(4)	N(11)-N(12)	1,321(3)
N(13)-N(12)	1,280(4)	N(13)-N(12)	1,278(3)
N(11)-Au-P	177,95(9)	N(11)-Au-P	174,85(5)
N(12)-N(11)-Au	121,7(2)	N(12)-N(11)-Au	121,62(15)
C(1A)-P-Au	114,84(13)	C(1B)-P-Au	115,22(8)
C(1C)-P-Au	113,43(12)	C(1C)-P-Au	111,09(8)
C(1B)-P-Au	110,21(12)	C(1A)-P-Au	111,39(8)

## **CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

## 4.2 Análise e discussão dos compostos obtidos

### 4.2.1. Análise e discussão dos Ligantes (I), (II) e (III)

Cristais vermelhos vítreos com hábito prismático do pré-ligante (I) e amarelo vítreos dos pré-ligantes (II) e (III) foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/DMSO.

As estruturas cristalinas e moleculares dos pré-ligantes (I) e (II) envolvem um sistema triclinico e o grupo espacial  $P(-1)$  (nº 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>54</sup>. Já a estrutura cristalina e molecular de (III) envolve um sistema monoclinico e o grupo espacial  $P2_1/c$  (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)<sup>54</sup>.

As moléculas destes pré-ligantes são formadas por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico e estes anéis apresentam o grupo amido ( $o\text{-C(O)NH}_2$ ) fixo para ambas as moléculas e o substituinte nitro ( $-\text{NO}_2$ ) em diferentes posições em relação à cadeia  $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})-]$ , conforme mostra a **Tabela 17**.

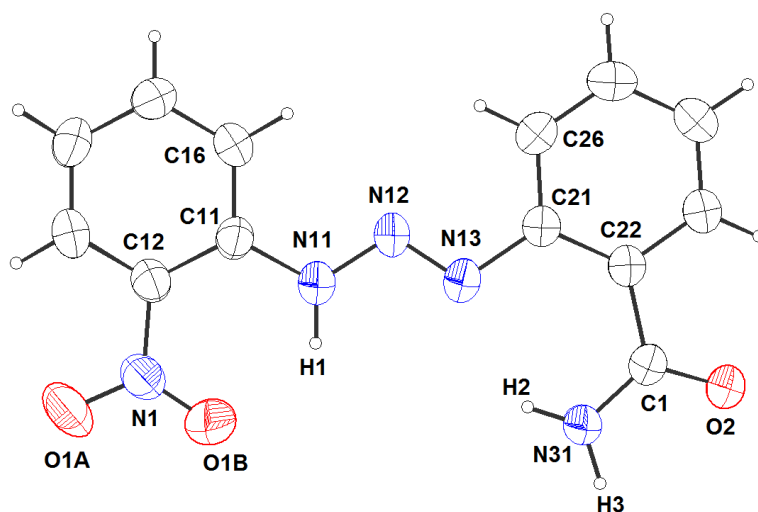
**Tabela 17:** Substituintes dos anéis ligados aos nitrogênios terminais do grupo diazoamínico.

Pré-ligantes	X-Ar-N11	Y-Ar-N13
(I)	X = <i>orto</i> -NO <sub>2</sub>	Y = <i>orto</i> -C(O)NH <sub>2</sub>
(II)	X = <i>para</i> -NO <sub>2</sub>	Y = <i>orto</i> -C(O)NH <sub>2</sub>
(III)	X = <i>orto</i> -C(O)NH <sub>2</sub>	Y = <i>meta</i> -NO <sub>2</sub>

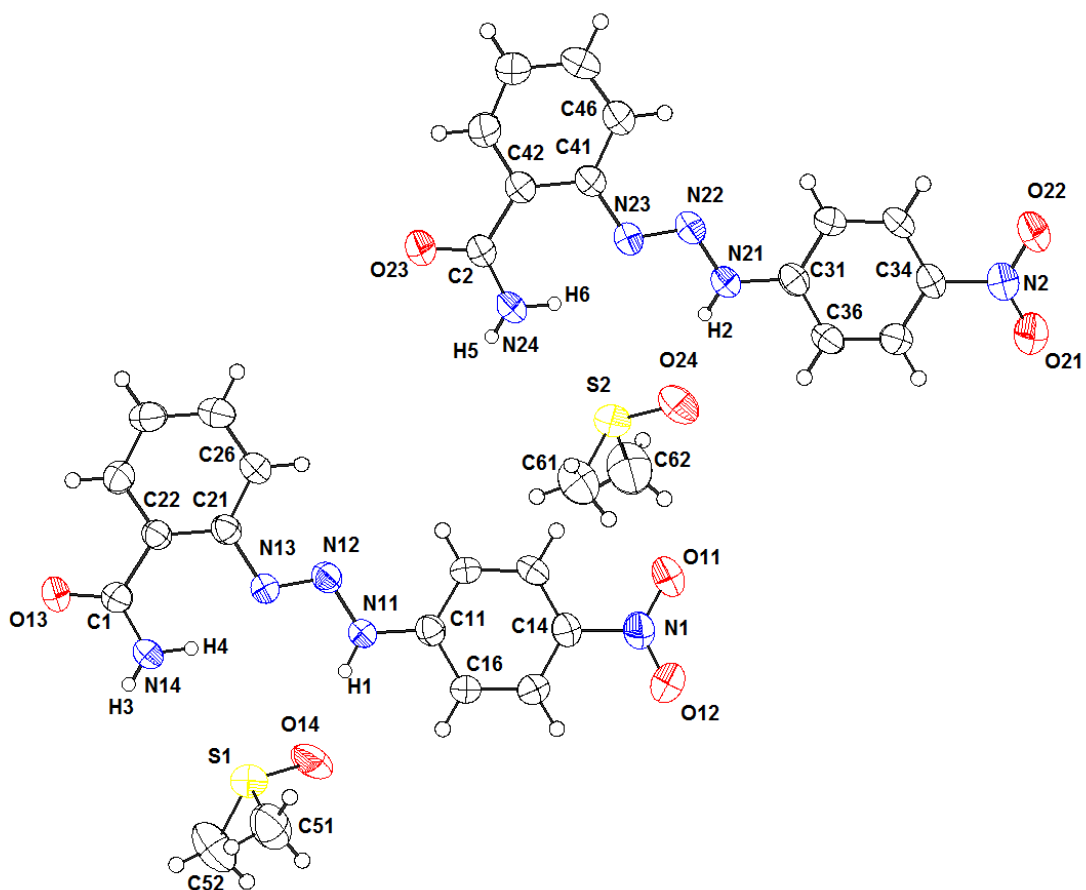
Os pré-ligantes consistem de moléculas orgânicas com o grupo funcional diazoamínico  $-\text{N}=\text{N}(\text{H})-$  caracterizando o triazeno. A geometria envolvendo a dupla ligação  $\text{N}=\text{N}$  foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. Para o pré-ligante (I) o anel C11-C16 ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um grupo nitro (N1-O1A-O1B) *orto* substituído e o anel C21-C26 ligado ao nitrogênio terminal N13 apresentam um grupo amido (C1-O2-N31-H2-H3), também em posição *orto*. No pré-ligante (II) os anéis C11-C16 e C31-C36 se encontram ligados aos nitrogênios terminais N11 e N21, respectivamente e apresentam um grupo nitro (N1-O11-O12 e

N2-O21-O22) em posição *para* e os anéis C21-C26 e C41-C46 ligados aos nitrogênios terminais N13 e N23, respectivamente apresentam um grupo amido (C1-O13-N14-H3-H4 e C2-O23-N24-H5-H6) em posição *orto*. O pré-ligante (III) possui o anel C11-C16 ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um grupo amido (C1-O1-N1-H1A-H1B) em posição *orto*, bem como o anel C21-C26 ligado ao nitrogênio N13 apresenta um grupo nitro (N2-O2A-O2B) em posição *meta*.

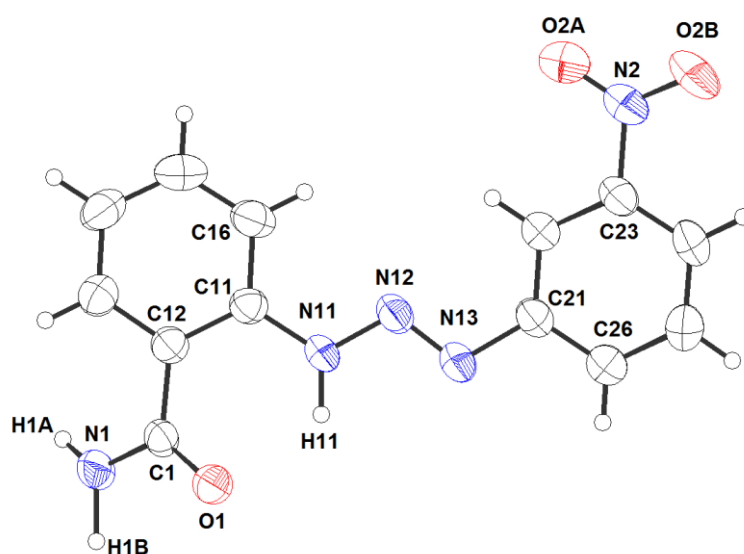
Nas **Figuras 9, 10 e 11** estão representadas as projeções estruturais das moléculas (I), (II) e (III) com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.



**Figura 9:** Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (I) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

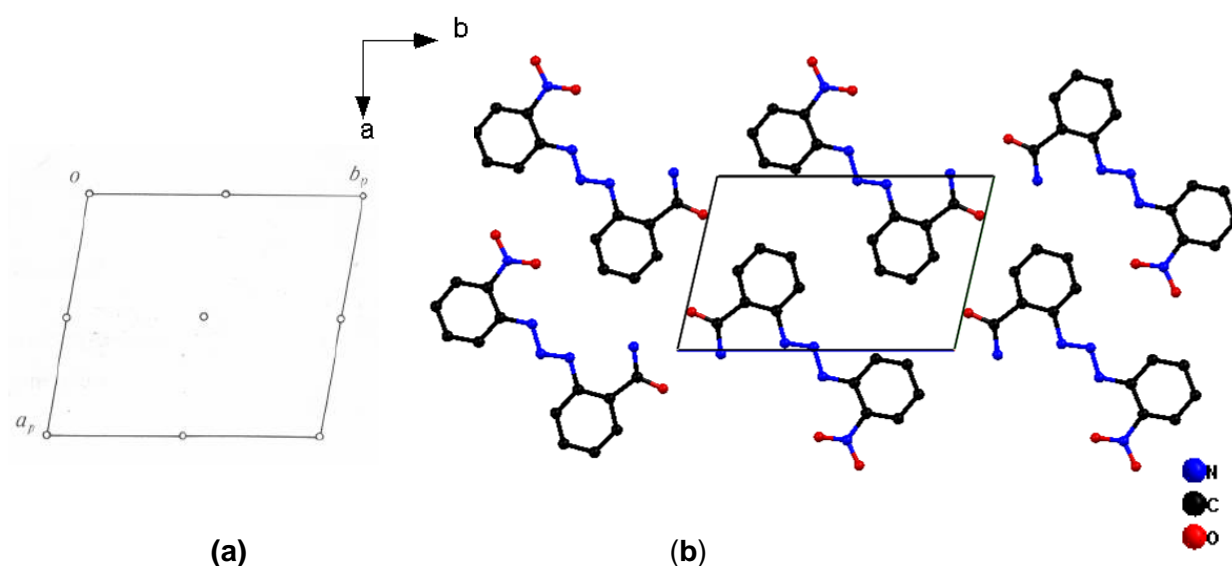


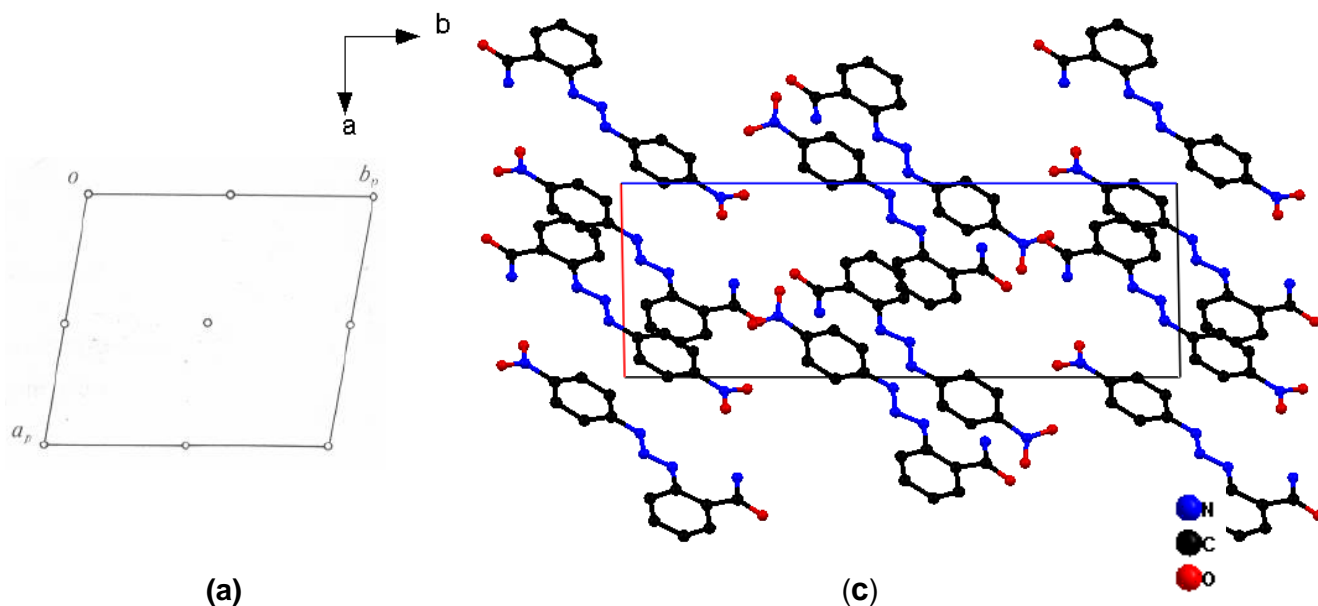
**Figura 10:** Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (II) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. A cela elementar é composta de duas unidades independentes do pré-ligante (II) e por duas moléculas de DMSO, como solvato de cristalização.



**Figura 11:** Projeção da estrutura molecular do pré-ligante (III) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

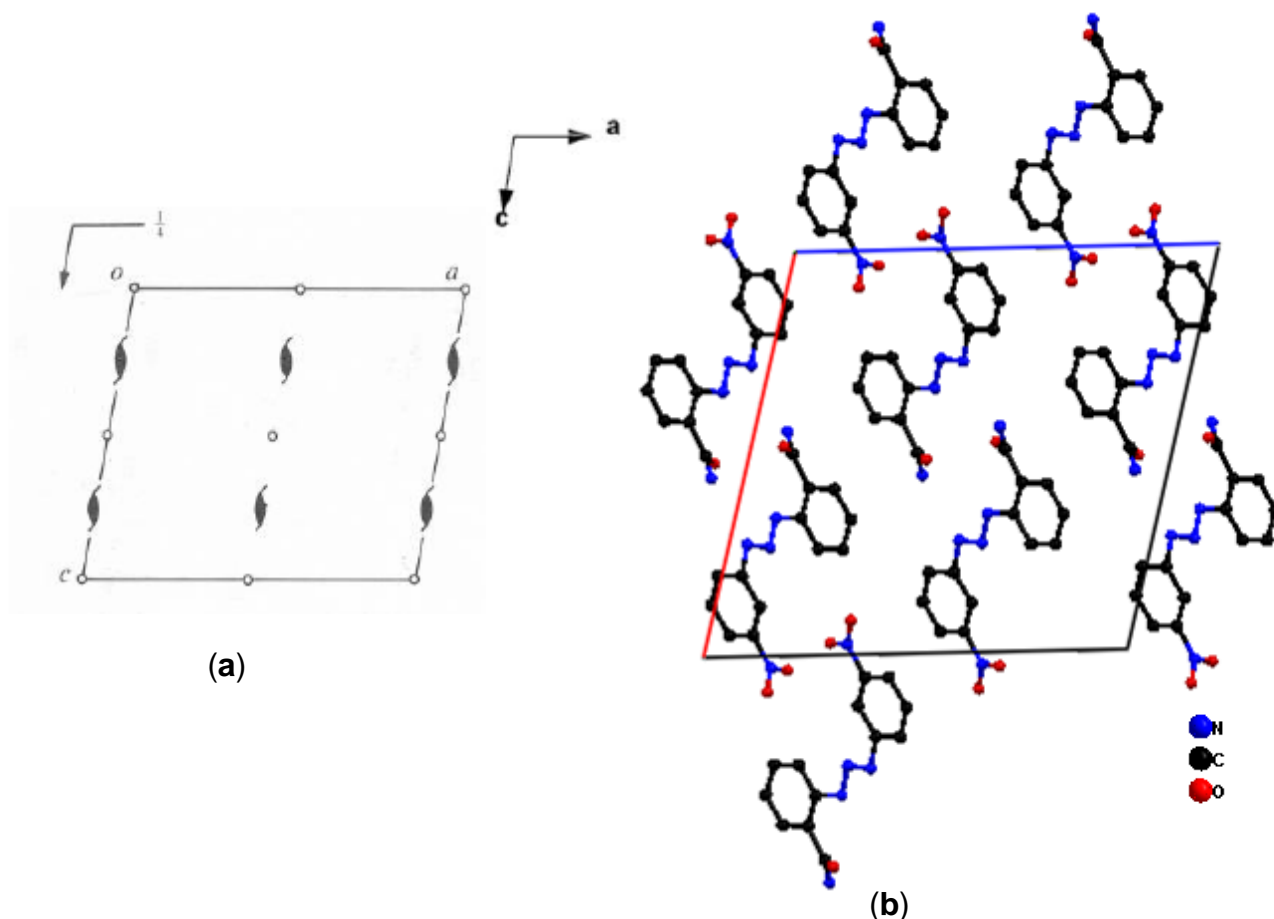
A cela unitária triclinica de (I) é constituída por duas fórmulas elementares. Já a cela unitária triclinica de (II) é constituída por duas moléculas do pré-ligante e duas de dimetilsulfóxido, presentes na cela como solvato de cristalização, quimicamente idênticas entre si, mas independentes cristalograficamente e geometricamente, onde cada molécula apresenta coordenadas e parâmetros geométricos distintos. 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 12(a)**. Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com as projeções das celas de (I) e (II) nas **Figuras 12(b) e (c)** 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 12:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $P(-1)$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>. (b) Cella unitária triclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (I) no plano  $ab$ ; (c) Cella unitária triclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II). As moléculas de DMSO (solvato de cristalização) foram ocultadas para melhor visualização.

A cela unitária monoclinica de (III) é constituída por quatro fórmulas elementares. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria como o eixo helicoidal ( $2_1$ ) e o plano de reflexão-deslizamento ( $c$ ) contidos no grupo espacial  $P2_1/c$  conforme ilustra a **Figura 13(a)**. Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com a projeção da cela de (III) na **Figura 13(b)** é possível verificar uma relação entre os operadores de simetria presentes no pictograma e a cela do composto (III).



**Figura 13:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $P2_1/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>. (b) Cella unitária monoclinica do pré-ligante 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III) no plano  $ac$ .

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

Analisando os comprimentos de ligação de todos os pré-ligantes de acordo com a numeração de cada átomo em sua respectiva estrutura cristalina e molecular, é importante destacar que para os pré-ligantes (I), (II) e (III) os valores das ligações N11-N12 são menores que o valor característico para uma ligação simples N-N (1,44 Å)<sup>54</sup>, enquanto que os comprimentos das ligações N12-N13 são maiores que o valor típico para uma ligação dupla N=N (1,24 Å)<sup>54</sup>. Já as ligações N11-C11 e N13-C21 são mais curtas que as esperadas para uma ligação simples N-C<sub>aril</sub> (1,452 Å)<sup>54</sup> para aminas secundárias, NHR<sub>2</sub>, com R envolvendo carbono sp<sup>2</sup> conforme **Tabela 18**.

Estes valores citados indicam ligações com caráter de ligações duplas, implicando uma deslocalização de elétrons  $\pi$  na cadeia triazenídica N11-N12=N13.



Devido á presença do grupo -NO<sub>2</sub> (efeito de ressonância –M e –I) ligado aos anéis fenílicos, estruturas de ressonância se formam por conjugação com os mesmos. Estes substituintes aromáticos contribuem para a estabilidade da molécula, através de efeitos eletrônicos indutivos e mesoméricos de preferência, efeito indutivo negativo e/ou mesomérico negativo para atrair elétrons do anel provocando assim uma maior deslocalização de carga da cadeia nitrogenada, e, assim, estabilizá-la. E também aumentando desta forma a acidez do hidrogênio, favorecendo assim a desprotonação deste da cadeia triazenídica. A desprotonação do triazeno torna o íon triazenido um nucleófilo mais forte.

**Tabela 18:** Comprimentos de ligação (Å) N-N, N=N e N-C<sub>aril</sub> para os pré-ligantes (I), (II) e (III). Desvio padrão entre parênteses.

Ligação	Pré-ligante (I)	Pré-ligante (II)	Pré-ligante (III)
N11-N12/N21-N22	1,336(2)	1,342(2)/1,340(4)	1,3327(17)
N12-N13/N22-N23	1,252(19)	1,266(3)/1,264(3)	1,2682(18)
N11-C11/N21-C31	1,394(2)	1,374(4)/1,374(4)	1,402(2)
N13-C21/N23-C41	1,433(2)	1,422(4)/1,426(4)	1,423(2)

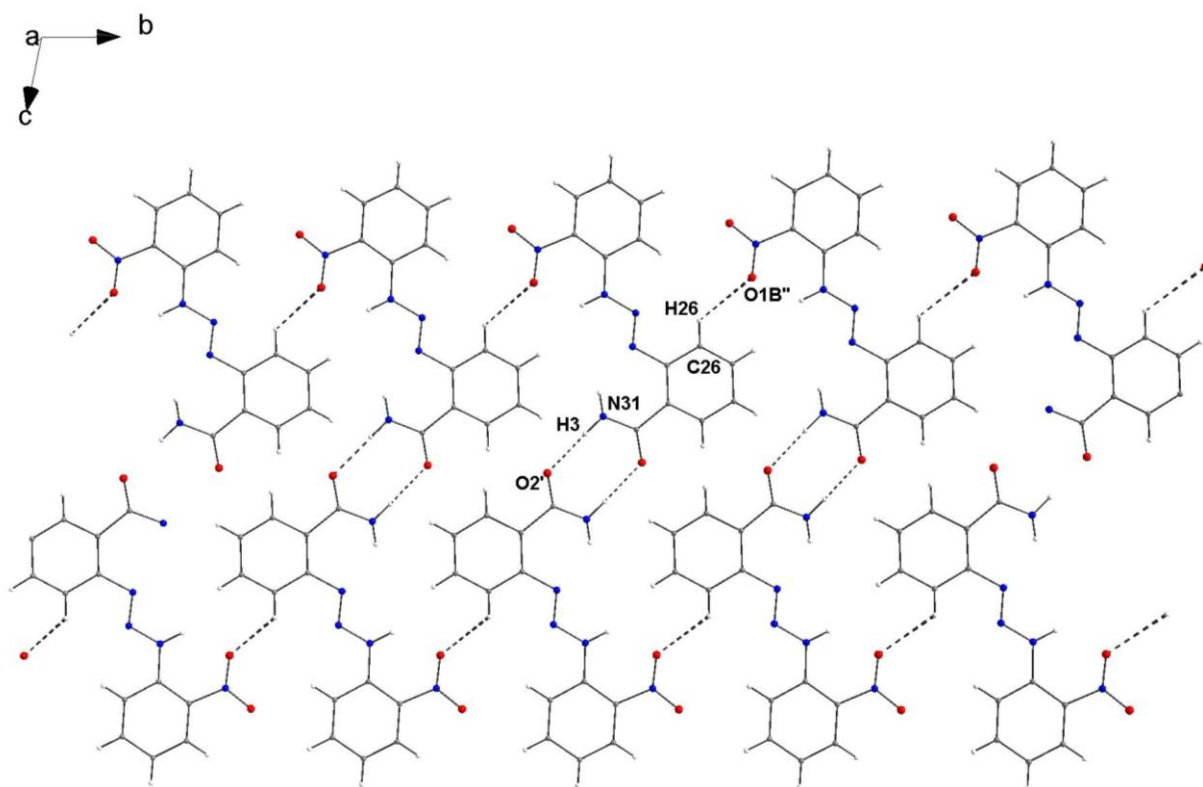
Os hidrogênios imínicos para os três pré-ligantes foram encontrados experimentalmente através de sínteses de Fourier diferenciais no mapa de densidade eletrônica, tendo comprimento de ligação de 0,90 Å para (I) envolvendo os átomos N11-H1, 0,83 Å e 0,79 Å para (II) envolvendo os átomos N11-H1 e N21-H2, respectivamente e 0,97 Å para (III) envolvendo os átomos N11-H1.

A cadeia N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 114,06 ° para (I), 112,5(3) ° para (II) e 113,98(13) ° para (III). Analisando estes ângulos e também os comprimentos de ligações nas moléculas dos pré-ligantes observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura e apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho. Destacam-se os comprimentos e ângulos de ligação nos pré-ligantes, descritos por Hörner e *col.* [O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNN(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>33</sup>: [N11=N12 = 1,257(10) Å, N12-N13 = 1,326(8) Å, N11=N12-N13 = 110,9 °] e [O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNN(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>30</sup>: [N11-N12 = 1,340(2) Å, N12=N13 = 1,263(2) Å, N11-N12=N13 = 112,32(15) °].

No estado sólido as estruturas cristalinas de (I), (II) e (III) apresentam moléculas associadas através de interações intermoleculares *via* ligações de

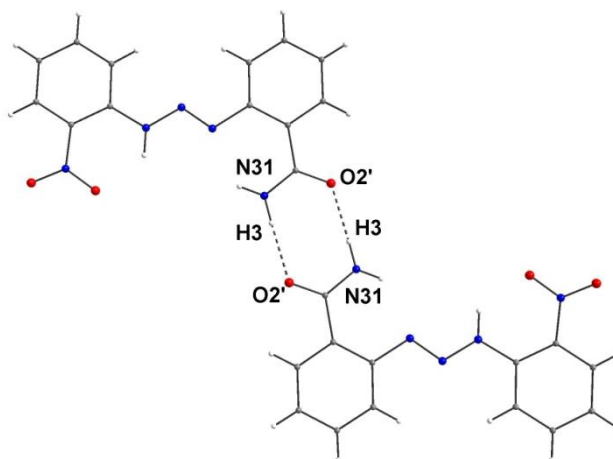
hidrogênio, conforme discussão a seguir. Todas as ligações de hidrogênio observadas e discutidas foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*<sup>55</sup>.

O pré-ligante (I) forma um arranjo unidimensional na direção cristalográfica [010] através de ligações de hidrogênio não-clássicas C26–H26···O1B<sup>''</sup>. A cadeia é gerada por um centro de inversão localizado no centro de aresta do eixo *a*, através das ligações de hidrogênio clássicas N31–H3···O2', conforme mostra a **Figura 14**.



**Figura 14:** Projeção das interações intermoleculares do pré-ligante (I) na direção cristalográfica [010], em função das ligações de hidrogênio. Código de simetria ('):  $1-x, -y, 2-z$ ; ("):  $x, -1+y, z$ .

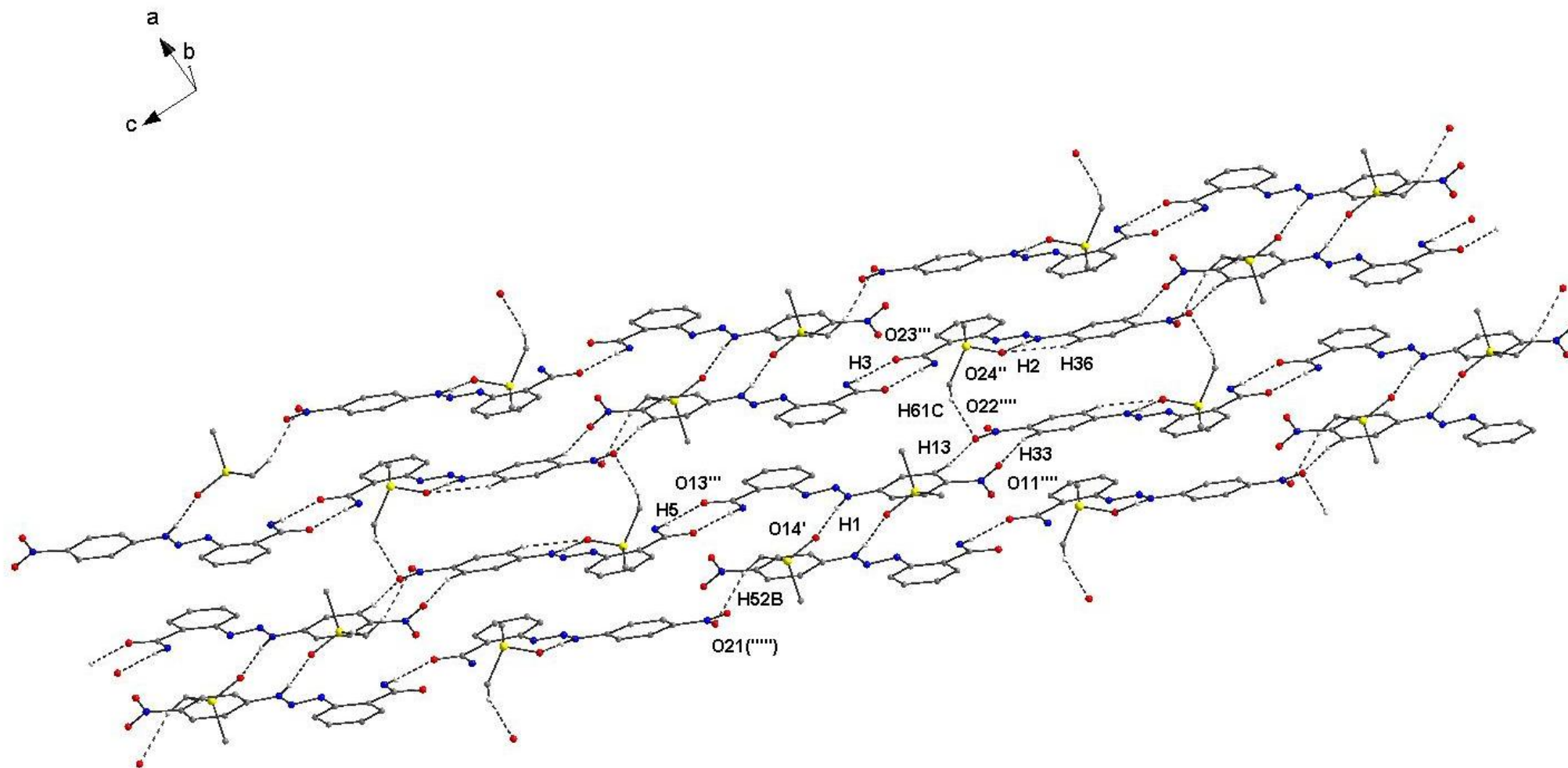
De acordo com a literatura é possível identificar a formação de Synthons supramoleculares N–H···O na estrutura do pré-ligante (I), conforme mostra a **Figura 15**.



**Figura 15:** Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no pré-ligante (I).

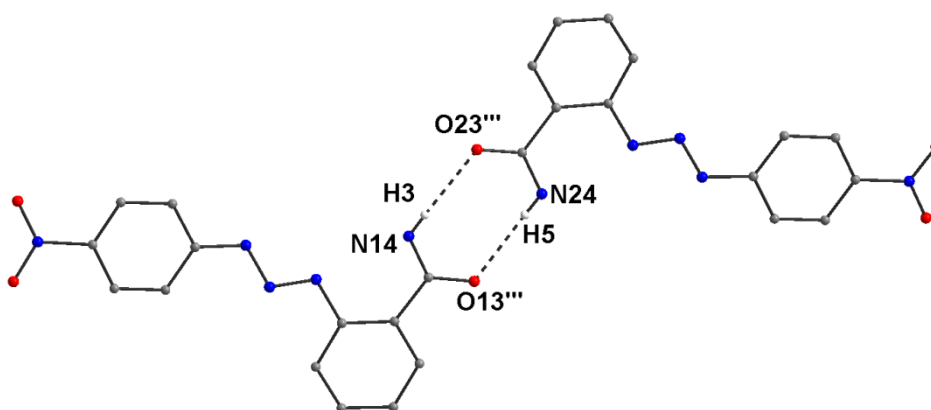
As moléculas do pré-ligante (II) associam-se na forma de um arranjo supramolecular em função das ligações de hidrogênio clássicas N-H...O e N-H...N e também pelas não clássicas C-H...O, conforme ilustra a **Figura 16**, gerando uma cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [101].

A cadeia supramolecular se expande para uma associação bidimensional em função da ligação de hidrogênio não-clássica C61-H61...O22'''' pertencente ao oxigênio do nitro grupo *orto* substituído ao anel e o hidrogênio da molécula de DMSO presente na estrutura como solvato de cristalização, ao longo da direção [00-1].



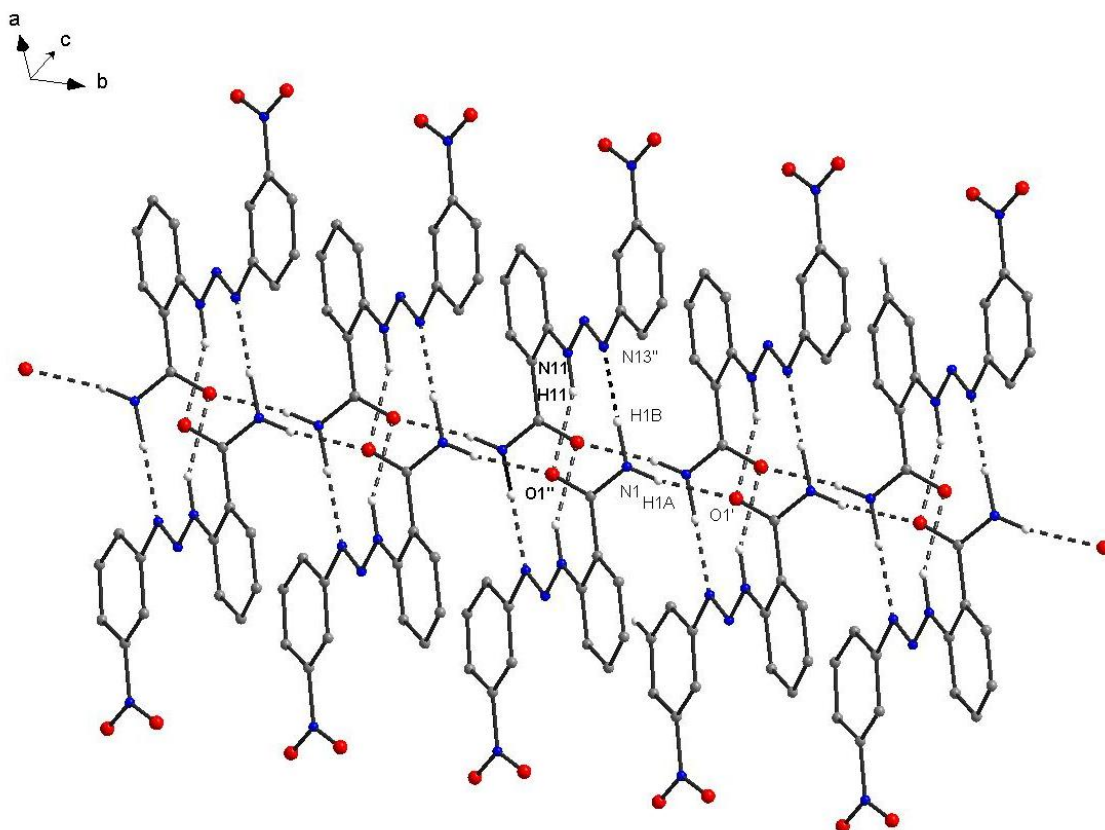
**Figura 16:** Projeção do arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio presentes no pré-ligante (II). Códigos de simetria: ('):  $-x, 1-y, 1-z$ ; ("):  $x, 1+y, z$ ; ('''):  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (''''):  $-x, 1-y, -z$ ; ('''''):  $-x, 2-y, -z$ .

É possível perceber a formação de Synthons supramoleculares no arranjo formado pelo pré-ligante (II) através das ligações de hidrogênio N-H...O, conforme ilustra a **Figura 17**.



**Figura 17:** Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no pré-ligante (II).

Para (III) ocorre à formação de dímeros centrossimétricos do pré-ligante (III) a partir das ligações de hidrogênio clássicas N1-H1B...N13'' e N11-H11...O1''. Na cela elementar pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$  estes dímeros relacionam-se a partir de um eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) paralelo a  $b$  através da ligação de hidrogênio clássica N1-H1A...O1', formando uma cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [010] (**Figura 18**).



**Figura 18:** Projeção do arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio do pré-ligante (III) ao longo da direção cristalográfica [010]. Código de simetria: (') 1-x, 1-y, 1-z; (") x, 1+y, z.

Os parâmetros geométricos para as interações intermoleculares discutidas acima estão listados na **Tabela 19**.

**Tabela 19:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes nos pré-ligantes (I), (II) e (III). Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(I)	N31-H3...O2'	0,92(2)	2,00(2)	2,91(2)	177(2)
	C26-H26...O1B''	0,93	2,68	3,273	122,3
(II)	N11-H1...O14'	0,83(3)	1,97(3)	2,80(4)	173(3)
	N21-H2...O24''	0,79(4)	1,98(4)	2,74(4)	164(4)
	N14-H3...O23'''	0,73(3)	2,24(3)	2,965(5)	173(3)
	N24-H5...O13''''	0,73(4)	2,24(4)	2,963(5)	177(4)
	C13-H13...O22''''	0,93	2,54	3,45(5)	165
	C33-H33...O11''''	0,93	2,50	3,394(5)	161
	C52-H52B...O21''''	0,96	2,52	3,421(6)	157

(III)	N11-H11...O1'	0,97(2)	2,31(2)	3,19(19)	150,8(17)
	N1-H1B...O1''	0,90(2)	2,03(2)	2,91(18)	167,8(18)
	N1-H1B...N13'	1,14(19)	1,91(19)	3,05(2)	178,5(16)

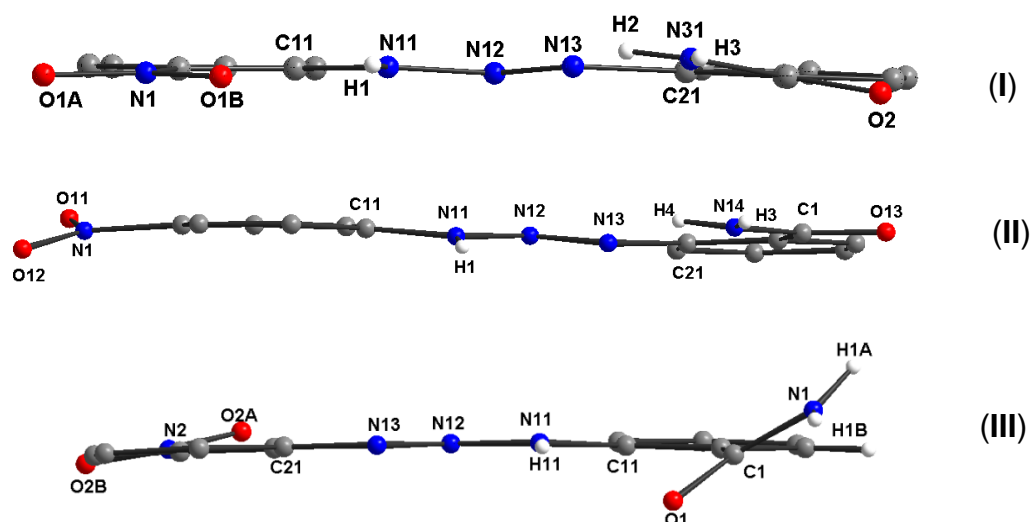
(D= átomo doador, A = átomo receptor)

Códigos de simetria: (I) ('): 1-x, -y, 2-z; ("): x, 1+y, z; (II) ('): -x, 1-y, 1-z; ("): x, 1+y, z; (""'): 1-x, 1-y, 1-z; ("""): -x, 1-y, -z; (""'"): -x, -y, -z; (III) (') 1-x, 1-y, 1-z; (") x, 1+y, z.

Em relação aos desvios da planaridade das estruturas dos pré-ligantes (**Figura 19**), observa-se em (I), 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno e (II) 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno o grupo nitro ( $\sigma$ -NO<sub>2</sub>) encontra-se praticamente coplanar aos anéis fenila C11-C16, não contribuindo para o desvio da planaridade global dos pré-ligantes. Um dos fatores responsáveis por essa coplanaridade é a acidez  $\pi$  do nitro grupo. Conseqüentemente a deslocalização eletrônica entre os grupos nitrofenila e as cadeias nitrogenadas N11-N12-N13, favorece a planaridade deste fragmento no íon ligante triazenido. Em relação aos grupos amido ( $\sigma$ -C(O)NH<sub>2</sub>) do anel fenila C21-C26, pode-se perceber um significativo desvio da coplanaridade deste em relação à cadeia triazenídica, devido ao fato deste apresentar ligações de hidrogênio intermoleculares, conforme discutido acima, favorecendo assim, seu desvio em relação à cadeia N11-N12-N13.

Na estrutura de (III), 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno é possível perceber um acentuado grau de desvio em relação ao grupo amido ( $\sigma$ -C(O)NH<sub>2</sub>) do anel fenila C11-C16, contribuindo para um desvio global da coplanaridade do pré-ligante triazeno, devido ao fato deste substituinte apresentar ligações de hidrogênio intermoleculares, conforme discutido acima.

O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos nas moléculas (I), (II) e (III) estão representados na **Tabela 20**.



**Figura 19:** Projeções em uma vista lateral dos pré-ligantes (I), (II) e (III).

**Tabela 20:** Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s. (Å) e ângulo interplanar (°) entre os fragmentos para os pré-ligantes (I), (II) e (III).

Pré-ligante	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(I)	C11–C16/ C21–C26	0,0062/ 0,0025	1,96(2)
	C11–C16/ N11, N12, N13, H1	0,0062/ 0,0145	4,02(14)
	C21–C26/ N11, N12, N13, H1	0,0025/ 0,0145	5,43(15)
	C11–C16/ N1, O1A, O1B	0,0062/ 0,000	3,27(7)
	C21–C26/ O2, C1, N31, H2, H3	0,0025/ 0,0099	7,81(2)
(II)	C11–C16/ C21–C26	0,0121/ 0,0015	3,79(18)
	C11–C16/ N11, N12, N13, H1	0,0121/ 0,0184	7,62(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13, H1	0,0015/ 0,0184	11,39(2)
	C11–C16/ N1, O11, O12	0,0121/ 0,000	13,24(5)
(III)	C11–C16/ C1, N31, O2, H1A, H1B	0,0015/ 0,0304	3,35(2)
	C21–C26/ O13, C1, N14, H3, H4	0,0061/ 0,0095	3,30(7)
	C21–C26/ N11, N12, N13, H1	0,0037/ 0,0388	35,92(5)
	C21–C26/ N2, O2A, O2B	0,0061/ 0,000	9,97(2)



As análises por espectroscopia na região do infravermelho<sup>56,57</sup> (**Anexo B**) para os pré-ligantes 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. 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. Já os estiramentos de ligação (N-H) 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.

A seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes nos pré-ligantes obtidos:

- a) Região de absorção (3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ ): nesta região observam-se as bandas de estiramento (N-H). Estas bandas apresentam os seguintes valores: [3410, 3295] em (I); [3343, 3214] em (II); [3359, 3203] em (III). Essas bandas são características para os estiramentos N-H da cadeia do triazeno e também para os grupos amido presentes nas moléculas.
- b) Região de absorção (1500-1300): nesta região observam-se as bandas de estiramento (N=N). Estas bandas apresentam os seguintes valores: [1436] em (I); [1432] em (II); [1414] em (III). Essas bandas caracterizam a cadeia do triazeno.
- c) Região de absorção (1200-1000): nesta região é possível observar as bandas de estiramento (N-N). Estas bandas apresentam os seguintes valores: [1143] em (I); [1198] em (II); [1200] em (III).

A **Tabela 21** resume as principais bandas de absorção no infravermelho para os pré-ligantes (I) a (III).

**Tabela 21:** Principais bandas dos espectros de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os pré-ligantes (I) a (III).

Atribuição	Pré-ligantes		
	(I)	(II)	(III)
$\nu$ (N=N)	1437	1432	1414
$\nu$ (N-N)	1144	1198	1200
$\nu$ (N-H)	3410, 3295	3343, 3214	3359, 3203
$\nu$ (C=C)	1578	1587	1589
$\nu$ (C=O)	1672	1661	1659
$\nu_{\text{as}}(\text{NO})_2$	1517	1510	1510
$\nu_{\text{s}}(\text{NO})_2$	1336	1339	1350

Para complementar a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, os pré-ligantes também foram caracterizados por espectroscopia Raman<sup>57,58</sup> (**Anexo C**). De acordo com a bibliografia, foi possível observar a variação de picos de acordo com a substituição no anel aromático e estes picos podem sofrer deslocamentos de até  $40 \text{ cm}^{-1}$  dependendo da alteração na molécula e da posição dos substituintes no anel.

De acordo com os espectros de Raman é possível destacar os principais picos que caracterizam os pré-ligantes triazenos:

- Estiramento N-N: para o pré-ligante (I) o pico correspondente encontra-se localizado em  $1256 \text{ cm}^{-1}$ ; para (II) em  $1143 \text{ cm}^{-1}$  e para (III) em  $1173 \text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura<sup>57,58</sup> este pico foi localizado nas regiões de aproximadamente  $1148 - 1166 - 1217 - 1220 \text{ cm}^{-1}$ .
- Estiramento N=N: para o pré-ligante (I) este pico encontra-se localizado em  $1430 \text{ cm}^{-1}$ ; para (II) em  $1435 \text{ cm}^{-1}$  e para (III) em  $1408 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo dados da literatura<sup>57,58</sup> este pico encontra-se localizado nas regiões de aproximadamente  $1440 - 1450 - 1460 - 1470 \text{ cm}^{-1}$ .
- Estiramento C=C: para o pré-ligante (I) este pico encontra-se em  $1608 \text{ cm}^{-1}$ ; para (II) em  $1591 \text{ cm}^{-1}$  e para (III) em  $1614 \text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura<sup>57,58</sup> este pico encontra-se na região de aproximadamente  $1607 \text{ cm}^{-1}$ .
- Estiramento  $\text{NO}_2$ : para o pré-ligante (I) este pico encontra-se localizado em  $1333 \text{ cm}^{-1}$ ; para (II) e (III) e em  $1334 \text{ cm}^{-1}$  para (III). Segundo dados da literatura<sup>57,58</sup>, este pico encontra-se localizado em  $1320 - 1340 - 1345 \text{ cm}^{-1}$ .

Importante destacar que os pré-ligantes estudados apresentaram forte fluorescência, de acordo com a característica apresentada nos espectros medidos.

Em relação à espectroscopia eletrônica no UV/Vis<sup>59,60</sup> é possível retirar informações importantes quanto às transições eletrônicas presentes nos pré-ligantes (I) a (III) bem como seus respectivos coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Os experimentos envolvendo os pré-ligantes triazenos deste trabalho utilizaram como solvente o THF, em cubeta de quartzo de 1cm<sup>3</sup>.

O espectro de absorção para os três pré-ligantes triazenos apresentam bandas intensas atribuídas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  dos grupos azoamínicos N=N da cadeia. Os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dados em nm encontrados foram de [370] para (I), [393] para (II) e [357,5] para (III).

A segunda banda importante a ser destacada nos espectros pode ser atribuída às transições  $n \rightarrow \sigma^*$  atribuídas à cadeia diazoamínica  $-N=N(H)$ . Os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dados em nm encontrados foram de [243] para (II) e [245] para (III). Para o pré-ligante (I) não foi possível visualizar esta banda no espectro de UV/Vis.

Os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) dados em mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup> calculados para os pré-ligantes foram de [20270] para (I), [30354] para (II) e [9277] para (III), conforme **Anexo D**.

A principal diferença nos valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos pré-ligantes está relacionada às diferentes posições dos grupos nitro ( $-NO_2$ ) dos anéis fenila. Quanto mais disponíveis estiverem os elétrons n destes substituintes para interação com o sistema  $\pi$  do anel aromático, maior será o deslocamento da banda de absorção por meio de ressonância. De modo geral, interações deste tipo entre elétrons n e  $\pi$  causam deslocamentos nas bandas de absorção para comprimentos de onda maiores.<sup>61</sup>

Assim, temos que o pré-ligante (II), cujo grupo nitro se encontra *para* substituído ao anel, mostra o maior comprimento de onda e absorvidade molar do que os outros compostos triazenos. Isso porque o substituinte em *para* facilita a interação de ressonância direta com o anel aromático devido à coplanaridade do nitro grupo em relação à cadeia do triazeno.

Para analisar a estabilidade térmica dos pré-ligantes (I), (II) e (III), foram feitas análises termogravimétricas sob fluxo de nitrogênio sendo aquecidos de 25 ° a 600 °C. De acordo com as curvas dos gráficos de TGA (**Anexo E**) fica evidente que os compostos analisados possuem boa estabilidade apresentando suas temperaturas de decomposição (Td) acima de 190 °C. Assim, é possível estabelecer uma ordem de estabilidade em relação aos três pré-ligantes analisados, sendo o de maior estabilidade o pré-ligante (II), pois apresenta uma Td = 221,08 °C, maior que os outros pré-ligantes, seguida de (III) com Td = 211 °C e por fim (I) com uma Td = 193,7 °C.

Esta estabilidade pode estar relacionada aos efeitos eletrônicos provocados pela posição dos substituintes nos anéis fenila terminais. De acordo com dados da literatura, quanto maior a deslocalização eletrônica, maior será a estabilidade do composto, o que justifica o pré-ligante (II) apresentar maior estabilidade em relação aos outros dois.<sup>62</sup>

De acordo com os espectros é possível perceber a decomposição térmica dos pré-ligantes. As alterações de massa são mostradas em duas etapas para os pré-ligantes (I) e (II) e em três para o pré-ligante (III). É possível observar que as perdas de massa na primeira etapa são de 66,58 % (em 193,7 °C), 48,37 % (em 221,08 °C) e 34,56 % (em 211 °C) para (I), (II) e (III), respectivamente. Já as perdas de massa na segunda etapa são de 18,14 %, 22,44 % (em 314,53 °C) e 22,62 % (em 309 °C) para (I), (II) e (III), respectivamente. Ainda é possível observar a perda de massa para (III) em uma terceira etapa, que seria de 4,64 % (em 424 °C).<sup>63</sup>

A **Tabela 22** resume as principais informações em relação à análise termogravimétrica dos compostos (I) a (III).

**Tabela 22:** Análise termogravimétrica dos pré-ligantes (I) a (III).

	Etapas	Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição (°C)
(I)	1	66,58	193,7
	2	18,14	não determinado
(II)	1	48,37	221,08
	2	22,44	314,53
(III)	1	34,56	211
	2	22,62	309
	3	4,64	424

Os pré-ligantes também foram caracterizados por espectrometria de massa ESI(-)MS(-)<sup>56</sup>, onde segundo esta técnica, é possível observar picos que estão relacionados aos íons moleculares desprotonados gerando a fórmula  $(M-H)^-$ . Ambos os pré-ligantes foram dissolvidos em acetonitrila ( $CH_3CN = 41$  g/mol).

Como todos os pré-ligantes apresentam a mesma massa ( $C_{13}H_{11}N_5O_3 = 285,27$  g/mol), é possível identificar nos espectros destes, os picos correspondentes ao íon molecular desprotonado  $(M-H)^-$ , todos em  $m/z = 284$ , além do pico correspondente ao mol dos pré-ligantes mais o mol do solvente utilizado, a acetonitrila em  $m/z = 325,1$ , caracterizando assim todos os pré-ligantes (I), (II) e (III). Os espectros se encontram em **Anexo F**.

#### 4.2.2 Análise e discussão dos complexos de cobalto (1), (2) e (3)

Cristais vermelhos vítreos com hábito prismático dos complexos (1), (2) e (3) foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/metanol para (1) e (2) e uma mistura de THF/ $NH_4OH$  para (3).

Os dados de difração de raios-X revelam que os complexos (1) e (2) cristalizam em um sistema cristalino triclinico e grupo espacial  $P(-1)$  (n° 2 – *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup>. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui uma simetria de Laue -1. A utilização de um grupo de Bravais  $P$  é consequência direta da ausência nas condições de reflexão da classe integral nos dados coletados.

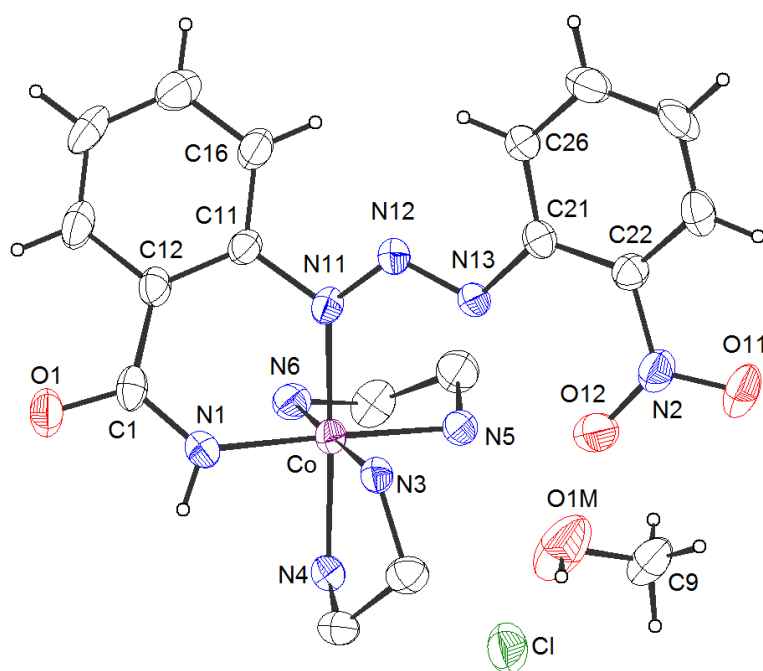
Já os dados de difração de raios-X revelam que o complexo (3) cristaliza em um sistema cristalino monoclinico e um grupo espacial  $P2_1/c$  (n° 14 – *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup> em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional. O conteúdo total 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.

As **Figuras 20**, **21** e **22** representam as moléculas dos complexos

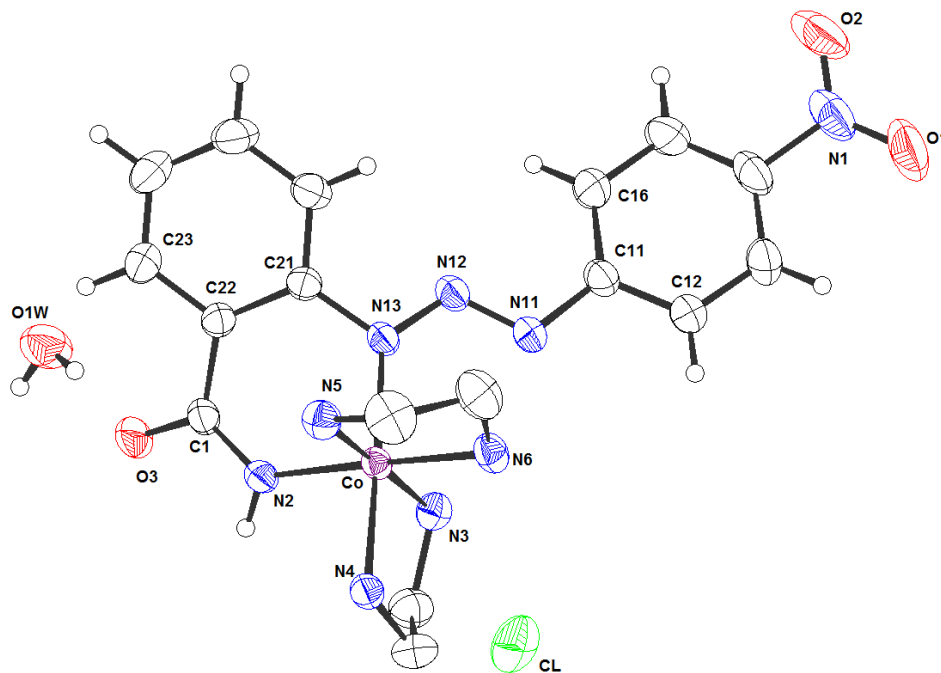
$$\{Co[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2](C_2H_8N_2)_2\}\{Cl\}.CH_3OH \quad (1),$$

$$\{Co[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2](C_2H_8N_2)_2\}\{Cl\}.H_2O \quad (2) \quad e$$

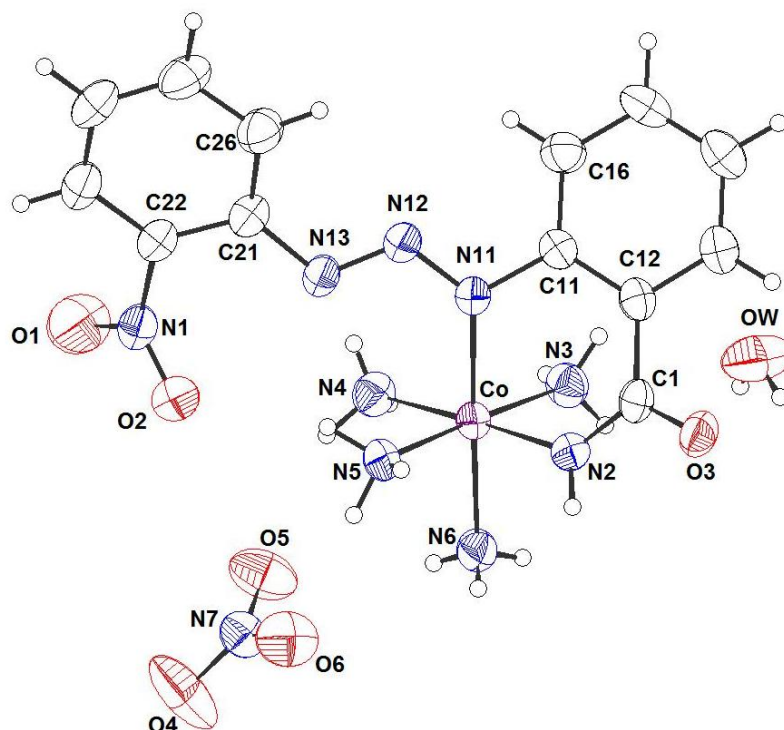
$\{\text{Co}[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{NH}_3)_4\}\{\text{NO}_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**), respectivamente, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.



**Figura 20:** Projeção da estrutura molecular do complexo (**1**). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio das moléculas de etilenodiamina foram omitidos para melhor visualização.



**Figura 21:** Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio das moléculas de etilenodiamina foram omitidos para melhor visualização.



**Figura 22:** Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

Para o complexo **(1)** o íon metálico Co(III) situa-se em posições cristalográficas  $x, y, z$  com coordenadas fracionárias [Co: 0,94342(9), 0,28939(7), 0,35684(7)], em **(2)** situa-se em posições cristalográficas  $x, y, z$  com coordenadas fracionárias [Co: 0,87305, 0,79716, 0,12913], de maneira que ambas estruturas incluem um íon ligante e duas moléculas neutras de etilenodiamina na esfera de coordenação. Em **(3)** o íon metálico Co(III) situa-se em posições cristalográficas  $x, y, z$  com coordenadas cristalográficas fracionárias [Co: 0,31801(1), 0,48761(2), 0,10765(2)], de maneira que a estrutura inclui um íon ligante e quatro moléculas neutras de amônia na esfera de coordenação.

De modo geral, as estruturas cristalinas de **(1)** e **(3)** apresentam o ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno e **(2)** o ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, desprotonados e coordenados a um íon cobalto e duas moléculas neutras de etilenodiamina coordenadas de maneira bidentada ao átomo metálico nas estruturas de **(1)** e **(2)**. Já na estrutura de **(3)** o ligante também encontra-se desprotonado e coordenado a um íon cobalto e quatro moléculas neutras de amônia. As estruturas de **(1)** e **(2)** ainda possuem um ânion cloreto como contra-íon e para **(1)** uma molécula de metanol e **(2)** uma molécula de água como solvato de cristalização. Na estrutura de **(3)** é possível encontrar ainda um ânion nitrato e uma molécula de água como solvato de cristalização.

Na estrutura do complexo **(1)**, o íon cobalto também encontra-se coordenado ao N1 que está desprotonado, pertencente ao grupo amido *orto* substituído ao anel (C11-C16), formando um anel estável de seis membros Co-N1-C1-C12-C11-N11. No complexo **(2)**, o íon cobalto se encontra coordenado ao N2 também desprotonado, pertencente ao grupo amido *orto* substituído ao anel (C21-C26) formando um anel estável de seis membros Co-N2-C1-C22-C21-N13. Em **(3)** o íon cobalto também se encontra coordenado ao N2 que está desprotonado, pertencente ao grupo amido *orto* substituído ao anel (C11-C16), formando um anel estável de seis membros Co-N2-C1-C12-C11-N1.

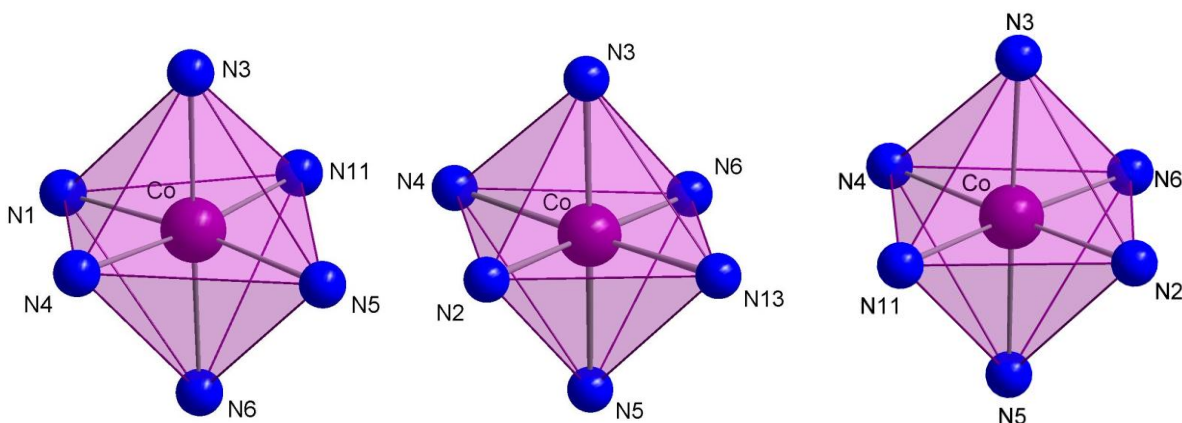
Para o complexo **(1)** o íon cobalto encontra-se coordenado por um ânion  $[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^{2-}$  através do N11, [Co-N11 = 1,945(5) Å] e duas moléculas neutras de etilenodiamina através dos átomos N3, N4 e N5, N6 [Co-N3 = 1,958(5) Å; Co-N4 = 1,973(5) Å; Co-N5 = 1,985(5) Å, Co-N6 = 1,973(5) Å], respectivamente, resultando assim em uma geometria octaédrica distorcida.



Destacam-se os principais ângulos de ligação para (1):  $N11-Co-N4 = 174,4^\circ$ ,  $N1-Co-N5 = 174,3^\circ$ ,  $N6-Co-N3 = 176,2(2)$ . (**Figura 23**)

Para o complexo (2) o íon cobalto encontra-se coordenado por um ânion  $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$  através do N13 [ $Co-N13 = 1,956(12)$ ] e por duas moléculas neutras de etilenodiamina, através dos N3, N4 [ $Co-N3 = 1,943(13)$  Å,  $Co-N4 = 1,968(13)$  Å] e N5, N6 [ $Co-N5 = 1,967(14)$  Å,  $Co-N6 = 1,966(13)$  Å], respectivamente, resultando também em uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Destacam-se os principais ângulos para esta geometria para (2): [ $N13-Co-N4 = 175,84(6)$ ,  $N2-Co-N6 = 176,62(6)^\circ$ ,  $N3-Co-N5 = 176,74(6)^\circ$ ] (**Figura 23**)

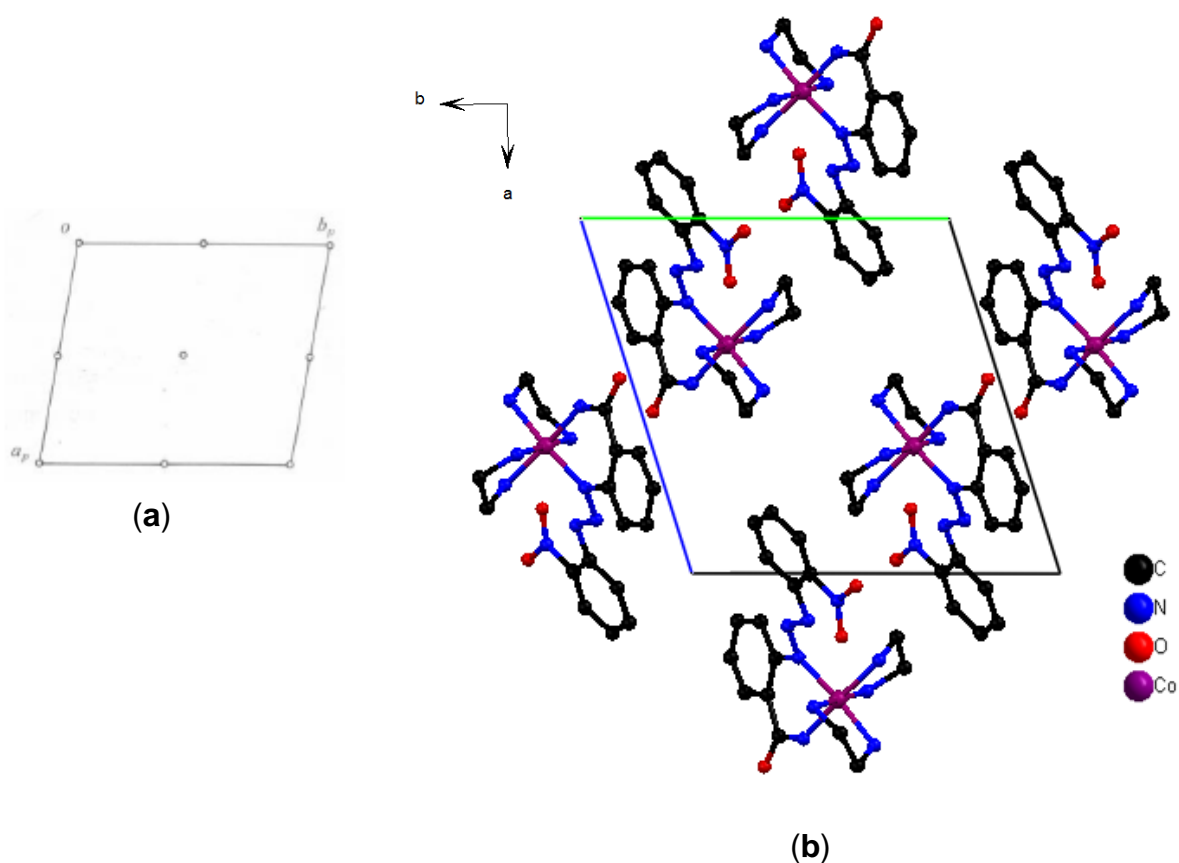
Para o complexo (3) o íon cobalto encontra-se coordenado por um ânion  $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$  através do N11, [ $Co-N11 = 1,9522(15)$  Å] e quatro moléculas de amônia através dos átomos N3, N4 e N5, N6 [ $Co-N3 = 1,9666(18)$  Å;  $Co-N4 = 1,9762(18)$  Å;  $Co-N5 = 1,9637(17)$  Å,  $Co-N6 = 1,9815(18)$  Å], respectivamente, resultando assim em uma geometria octaédrica distorcida do íon  $Co(III)$ . Destacam-se os principais ângulos [ $N11-Co-N6 = 177,16(8)^\circ$ ,  $N4-Co-N2 = 177,28(8)^\circ$ ,  $N5-Co-N3 = 178,30(9)^\circ$ ]. (**Figura 23**)

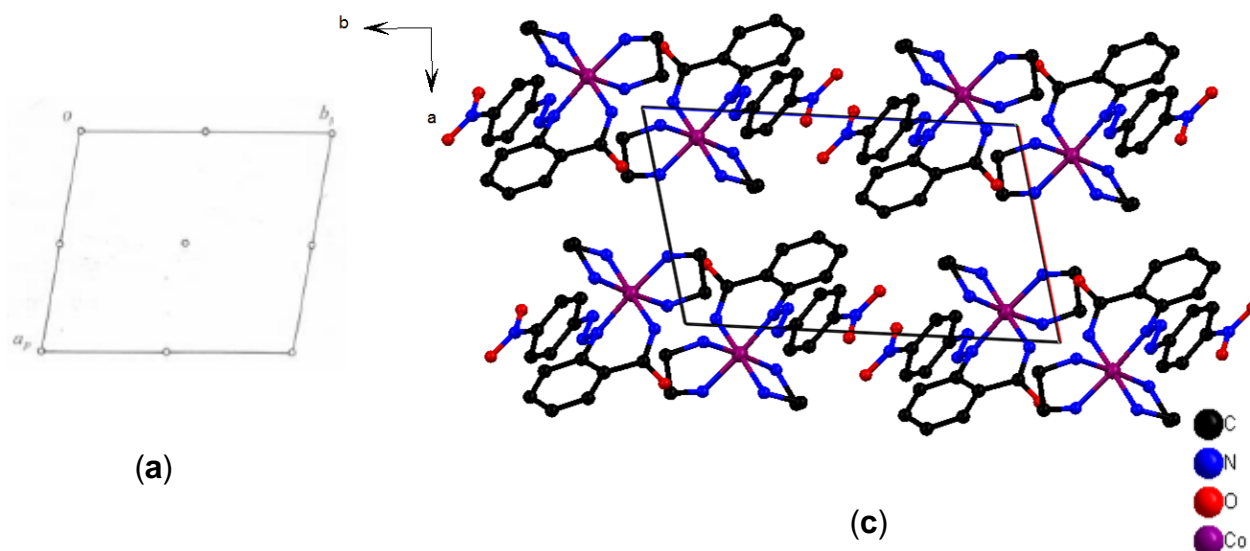


**Figura 23:** Projeção da esfera de coordenação dos íons  $Co(III)$  nos complexos (1), (2) e (3), respectivamente.

Quanto à representação da cela unitária dos complexos (1) a (3) estas estão sendo ilustradas nas figuras a seguir, juntamente com os pictogramas correspondentes dos elementos de simetria dos grupos espaciais  $P(-1)$  e  $P2_1/c$  oriundos da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>.

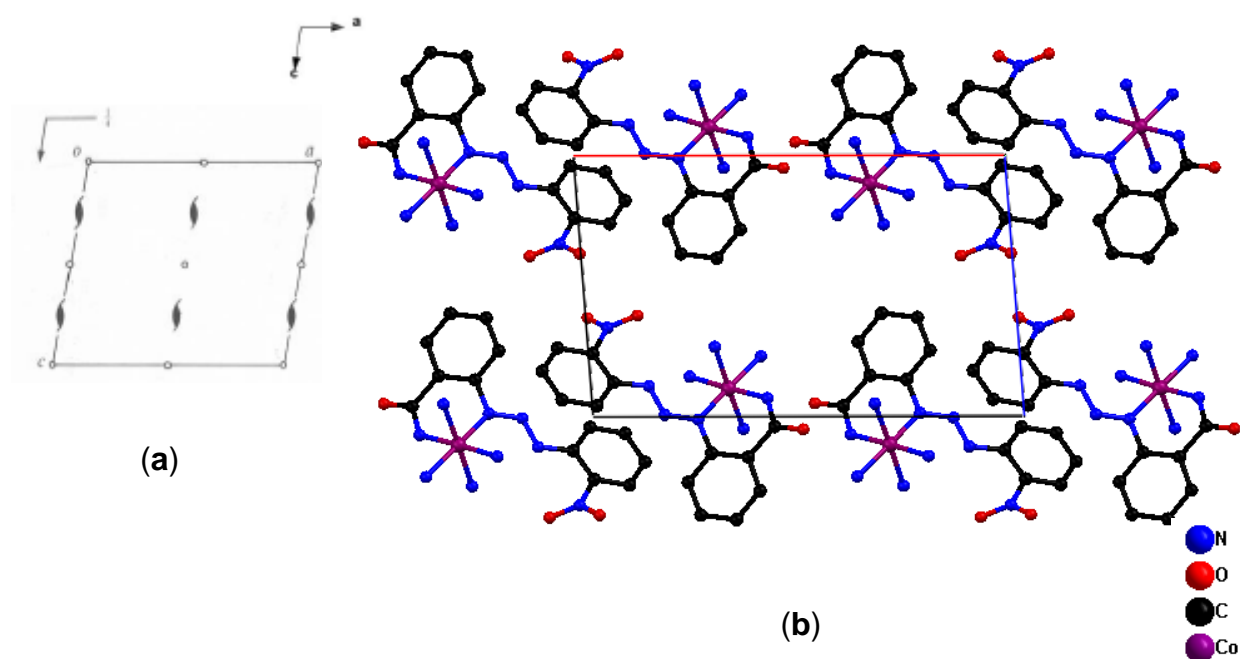
As celas unitárias triclinicas de (1) e (2) são constituídas por duas fórmulas elementares. A reprodução sistemática da cela unitária para as estruturas de cobalto e etilenodiamina podem ser previstas pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial centrossimétrico  $P(-1)$ . Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com as projeções das celas de (1) e (2) na **Figura 24** 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 24:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $P(-1)$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> (b) cela unitária triclinica do complexo (1); (c) cela unitária triclinica do complexo (2), ambas no plano cristalográfico  $ab$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Já o conteúdo total de cela elementar de (3) que pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  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 **Figura 25** apresenta uma relação entre o diagrama com os operadores de simetria e a projeção da cela para o complexo (3).



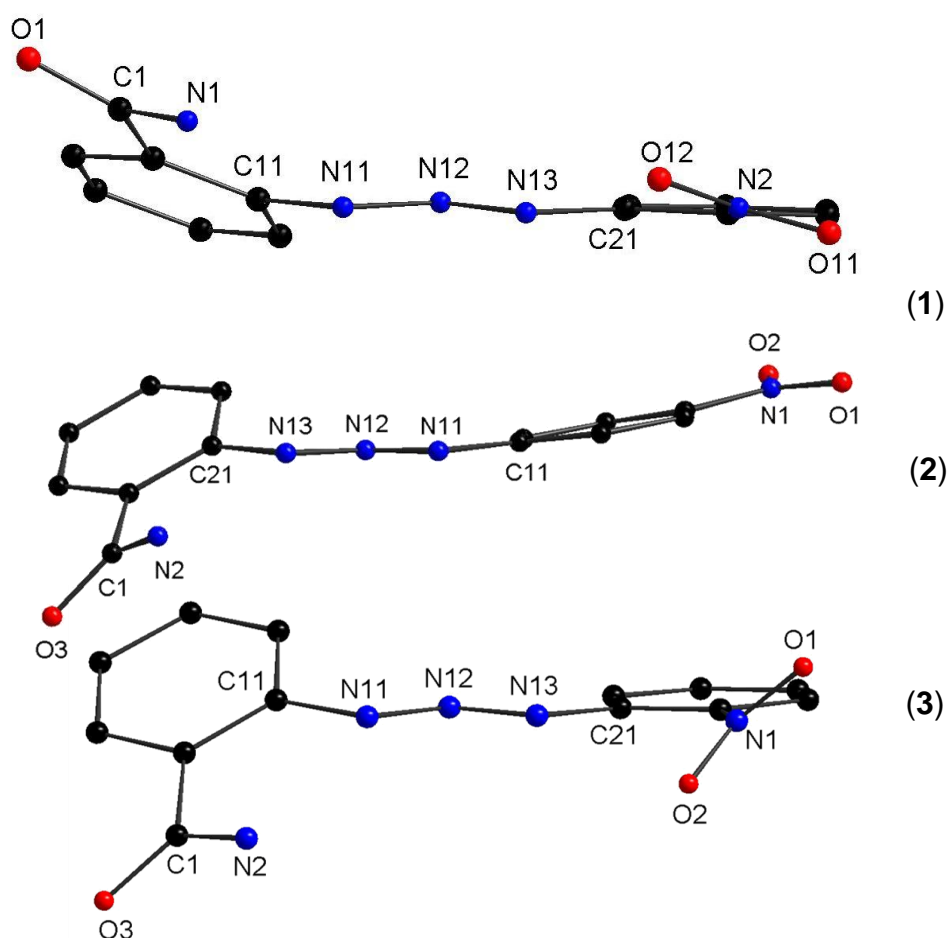
**Figura 25:** Pictograma para o grupo espacial  $P21/c$  retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> (a) e a projeção da cela unitária monoclinica do complexo (3) no plano  $ac$  (b). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Analisando os íons ligantes triazenidos  $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$  nos complexos (1), (2) e (3) parcialmente separados do ambiente de coordenação do íon  $Co(III)$ , nota-se um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenila principalmente em relação ao anel que apresenta o grupo amido (**Figura 26**).

A acidez  $\pi$  do substituinte nitro ( $-NO_2$ ) e a deslocalização eletrônica determinam que este se encontre praticamente coplanar aos anéis fenila não contribuindo para um desvio da planaridade global nos complexos. Conseqüentemente a deslocalização eletrônica entre os grupos 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. Porém, é possível perceber que no íon ligante do complexo (I) e (III) há um considerável desvio destes grupos em relação à cadeia nitrogenada, devido a apresentarem interações intramoleculares *via* ligações de hidrogênio.

O mesmo acontece em relação ao grande desvio observado nos grupos amido *orto* substituídos ao anel, onde também apresentam interações

intermoleculares *via* ligações de hidrogênio, levando a formação de arranjos supramoleculares.



**Figura 26:** Projeção separada dos íons triazenidos  $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  dos complexos (1), (2) e (3) ressaltando o grau de distorção da planaridade total.

Considerando as projeções da **Figura 26**, observam-se os seguintes valores para o desvio médio da planaridade global dos ligantes isolados dos complexos (1), (2) e (3):

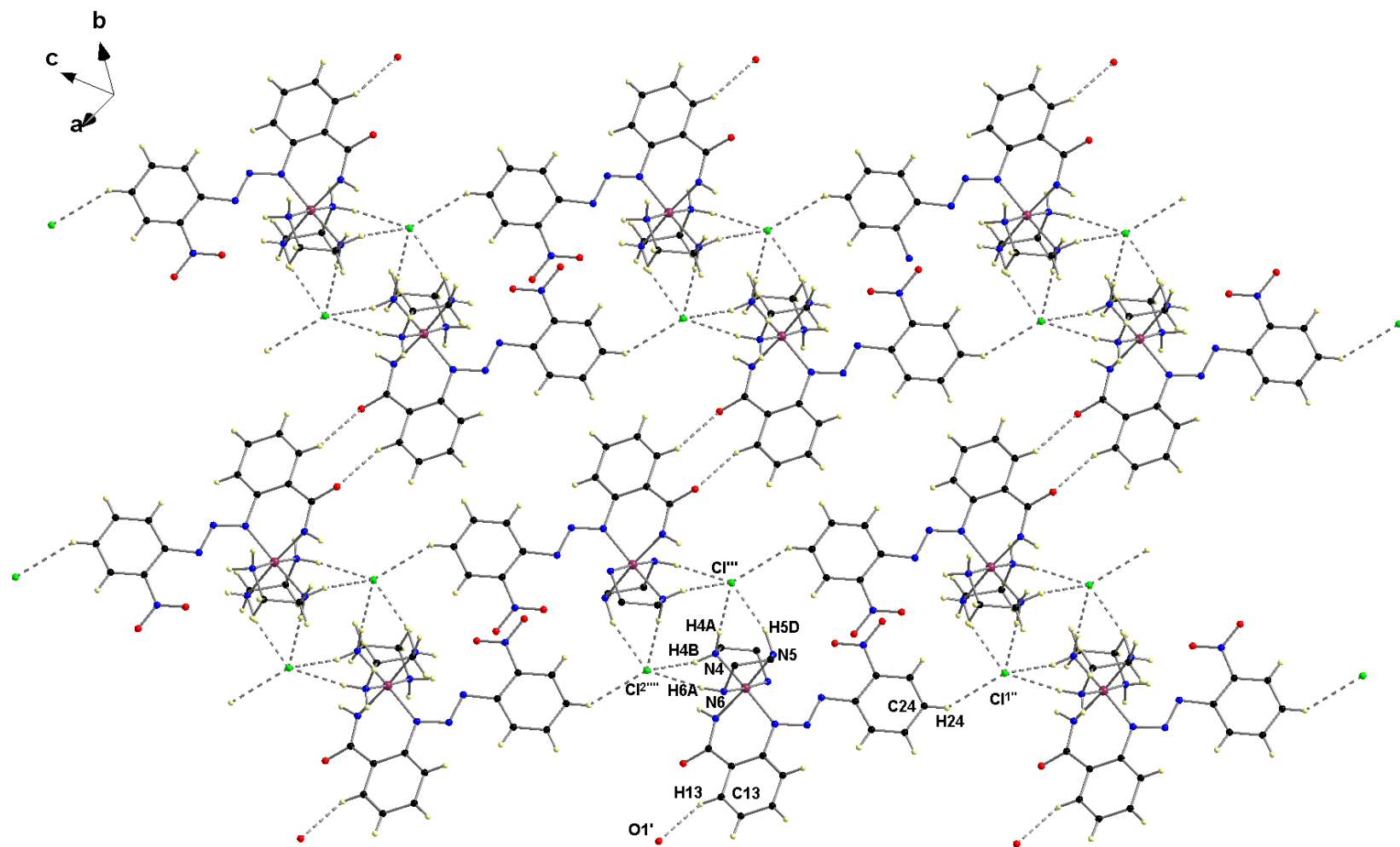
**Tabela 23:** Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (1), (2) e (3). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(1)	C11–C16/ C21–C26	0,0089/ 0,0053	22,34 (3)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0090/ 0,0000	27,53(6)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0053/ 0,0000	6,31(9)
	C11–C16/ C1, O1, N1	0,0090/ 0,0072	9,32(2)
	C21–C26/ N2, O11, O12	0,0054/ 0,0000	16,34(9)
	N11–N12–N13/ C1–O1–N1	0,0000/ 0,0072	33,24(2)
	N11–N12–N13/ N2–O11–O12	0,0000/ 0,0000	19,94(2)
(2)	C11–C16/ C21–C26	0,0128/ 0,0044	30,44(2)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0128/ 0,0000	8,38(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0044/ 0,0000	35,40(2)
	C11–C16/ N1, O1, O2	0,0128/ 0,0000	6,45(3)
	C21–C26/ C1, O3, N2	0,0044/ 0,0070	24,36(3)
	N11–N12–N13/ C1–O3–N2	0,0000/ 0,0070	49,13(6)
	N11–N12–N13/ N1–O1–O2	0,0000/ 0,0000	11,87(3)
(3)	C11–C16/ C21–C26	0,0067/ 0,0065	36,57(7)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0067/ 0,0000	33,87(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0065/ 0,0000	4,30(2)
	C11–C16/ C1, O3, N2, H2	0,0067/ 0,0050	20,78(4)
	C21–C26/ N1, O1, O2	0,0065/ 0,0000	43,16(2)
	N11–N12–N13/ C1–O3–N2–H2	0,0000/ 0,0050	44,30(2)
	N11–N12–N13/ N1–O1–O2	0,0000/ 0,0000	19,94(2)

As moléculas dos complexos (1), (2) e (3) no estado sólido associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares que serão discutidas a seguir. Todas as ligações de hidrogênio observadas e discutidas foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*<sup>55</sup>.

Em (1) o arranjo supramolecular bidimensional ocorre em função das ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C13–H13···O1', envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel com os átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais de um ligante triazenido vizinho, formando dímeros

relacionados entre si através de um centro de inversão, ao longo da direção cristalográfica [1-10]. Em função das ligações clássicas N4-H4A...Cl<sup>1''</sup>, N4-H4B...Cl<sup>2''</sup>, N6-H6A...Cl<sup>2''</sup> e N5-H5D...Cl<sup>1''</sup> que envolvem os contra-íons cloros presentes na estrutura com os átomos de hidrogênio das moléculas de etilenodiamina e, através da ligação não-clássica C24-H24...Cl<sup>1''</sup> também entre o contra-íon cloro e os hidrogênios dos anéis fenila terminais de uma molécula vizinha, ocorre à formação de um arranjo ao longo da direção cristalográfica [101]. (**Figura 27**)



**Figura 27:** Representação do arranjo bidimensional (2-D) através das ligações de hidrogênio presentes no complexo **(1)**. Código de simetria ('):  $3-x, -y, 1-z$ ; ("):  $x, y, -1+z$ ; (""'):  $1-x, 1-y, 1-z$ ; ("""):  $1+x, y, z$ .



Na **Tabela 24** estão reunidas as principais informações referentes às ligações de hidrogênio observadas para o complexo **(1)**.

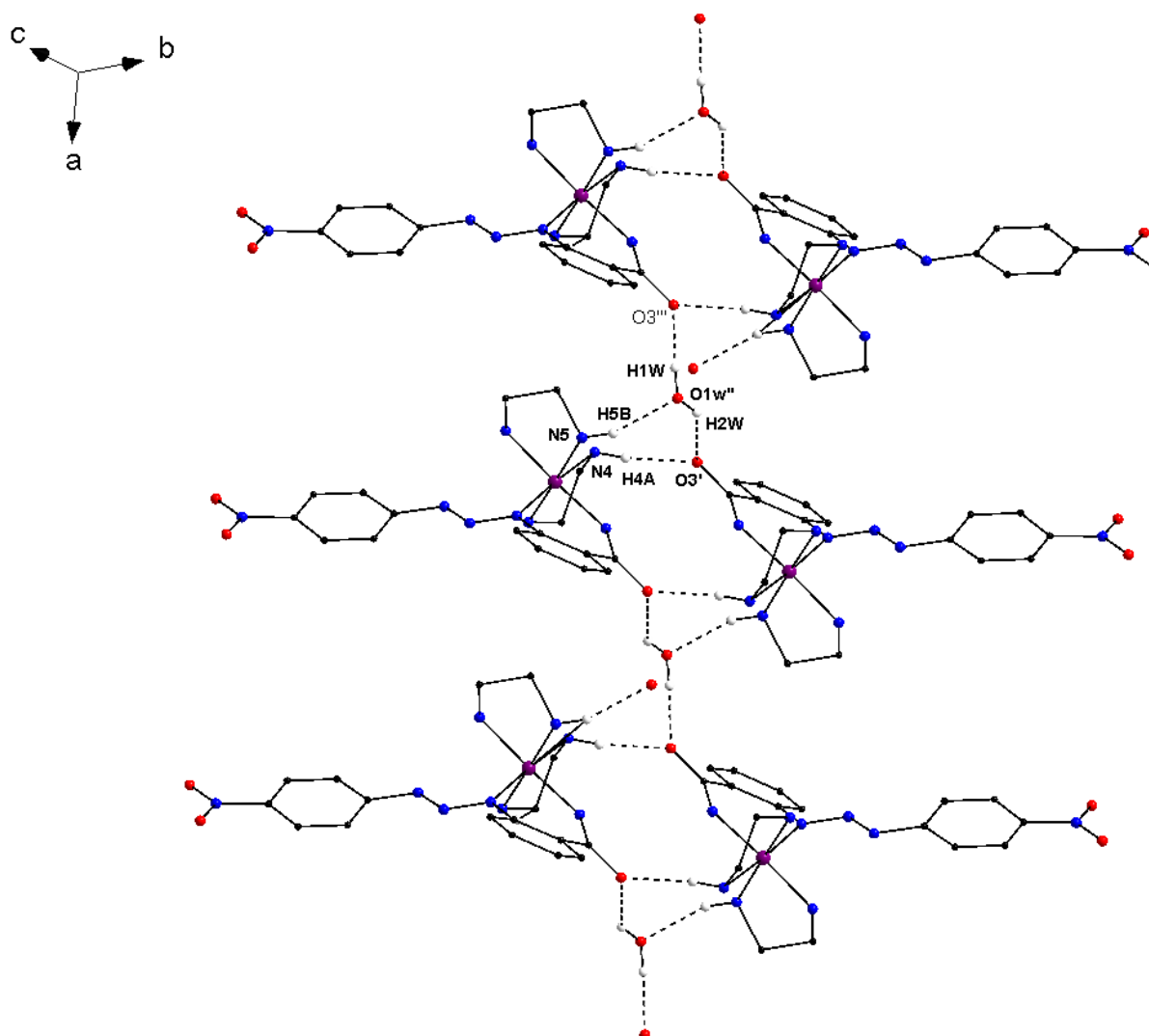
**Tabela 24:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo **(1)**. Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
<b>(1)</b>	C13-H13...O1'	0,93	2,60	3,304(8)	133
	C24-H24...Cl <sup>1''</sup>	0,93	2,80	3,592(7)	144
	N4-H4A...Cl <sup>1'''</sup>	0,95(6)	2,25	3,200(6)	175(5)
	N5-H5D...Cl <sup>1''''</sup>	1,08(6)	2,41(6)	3,436(5)	160(4)
	N4-H4B...Cl <sup>2''''</sup>	0,90(5)	2,69(5)	3,407(5)	137(4)
	N6-H6A...Cl <sup>2''''</sup>	0,92(5)	2,40(5)	3,315(6)	172(4)

(D= átomo doador, A = átomo receptor)

Códigos de simetria: ('): 3-x, -y, 1-z; ("): x, y, -1+z; ("): 1-x, 1-y, 1-z; ("): 1+x, y, z.

Em **(2)** o arranjo supramolecular ocorre em função das ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas mais curtas presentes na estrutura, como as ligações N4-H4A...O3' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e os hidrogênios do átomo de nitrogênio da etilenodiamina e também pelas ligações N5-H5B...O1W'' que envolve o átomo de oxigênio de uma molécula de água que se encontra co-cristalizada na estrutura e os hidrogênios do átomo de nitrogênio da etilenodiamina de uma molécula vizinha, formando uma associação unidimensional ao longo da direção cristalográfica [010]. O arranjo se expande para uma associação bidimensional *via* ligações de hidrogênio O1W-H1W...O3''' e O1W-H2W...O3' envolvendo os átomos de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e os hidrogênios da molécula de água que se encontra co-cristalizada na estrutura, ao longo da direção cristalográfica [100], conforme **Figura 28**. O plano que contém esta associação bidimensional é (001).



**Figura 28:** Representação do arranjo supramolecular através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (2). Códigos de simetria: (')  $x, 1+y, z$ ; (")  $2-x, 2-y, -z$ ; (""')  $1+x, y, z$ .

Detalhes em relação aos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio encontram-se na **Tabela 25**.

**Tabela 25:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) presentes no complexo (2). Desvio padrão em parênteses.

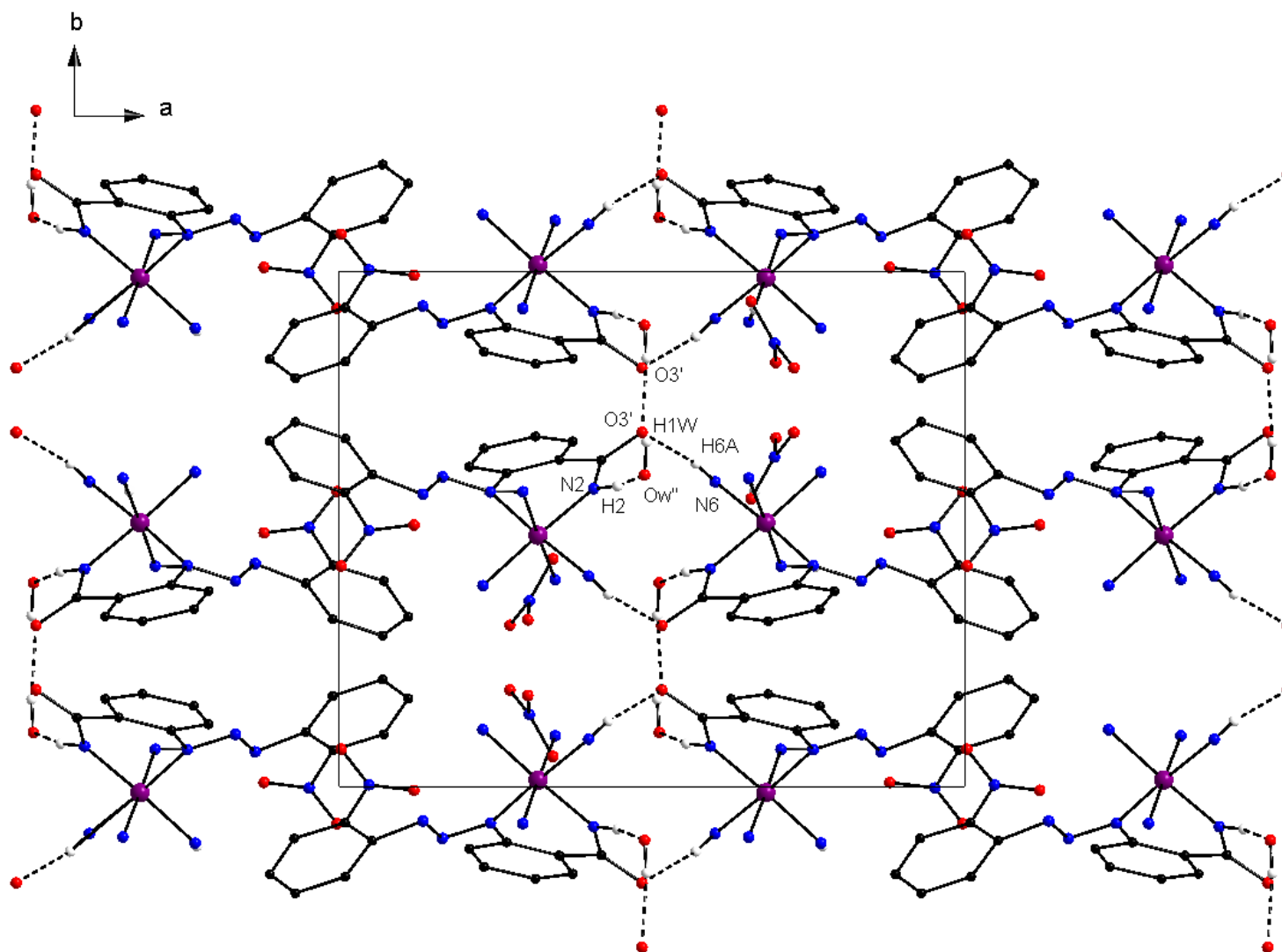
	D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle$ D-H...A
(2)	N4-H4A...O3'	0,88	1,98	2,8336	168
	N5-H5B...O1W''	0,88	2,05	2,8892	160
	O1W-H1W...O3'''	0,89	1,90	2,7829	173

(D= átomo doador, A = átomo receptor)

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

As moléculas do complexo (3) no estado sólido associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas, que serão discutidas a seguir.

Na estrutura de (3) o arranjo ocorre em função das ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas N6-H6A... O3' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel com os átomos de hidrogênio de uma molécula de NH<sub>3</sub> que se encontra coordenado ao átomo de cobalto de uma molécula vizinha e também pelas ligações N2-H2...Ow'' envolvendo o átomo de oxigênio de uma molécula de água e os hidrogênios do grupo amido *orto* substituído, ao longo da direção cristalográfica [001]. O arranjo se expande para uma associação bidimensional através das ligações de hidrogênio Ow-H1w...O3' que envolve o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e os hidrogênios da molécula de água que se encontram co-cristalizadas na estrutura, ao longo da direção cristalográfica [010], conforme (Figura 29). O plano que contém esta associação bidimensional é (100).



**Figura 29:** Representação do arranjo bidimensional através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (3). Código de simetrias: (') 1-x, 1-y, -z; (") 1-x,  $\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ .

Detalhes adicionais referente aos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio para o complexo (3) se encontram reunidos na **Tabela 26**.

**Tabela 26:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (3). Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(3)	Ow-H1w...O3'	0,90(4)	1,97(4)	2,850(3)	174(3)
	N2-H2...Ow''	0,83(2)	2,30(2)	3,050(3)	150(2)
	N3-H3B...O3'	0,82(3)	2,28(3)	3,050(3)	157(3)
	N4-H4A...O5'''	0,90(4)	2,25(4)	3,061(3)	150(3)
	N6-H6A...O3'	0,83(3)	2,13(3)	2,942(2)	169(3)
	N6-H6B...Ow''	0,79(4)	2,45(4)	3,165(3)	153(4)
	N6-H6C...O5'''	0,81(3)	2,53(3)	3,264(3)	153(3)

(D= átomo doador, A = átomo receptor)  
Códigos de simetria: ('): 1-x, 1-y, -z, ("): 1-x, 1/2 +y, 1/2 -z, ('''): x, 1/2-y, 1/2-+z.

Tanto os valores de comprimentos, como os ângulos de ligação encontrados nos complexos (1), (2) e (3) assim como a geometria de coordenação ao centro metálico estão de acordo com os encontrados na literatura. Destacam-se as principais distâncias e ângulos de ligação no complexo {Co[H<sub>3</sub>CO(O)CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OCH<sub>3</sub>]} sintetizado por Westphalen<sup>37</sup> em seu trabalho de mestrado: [N11-N12 = 1,317(4) Å, N13-Co = 2,121(3) Å, N11-N12-N13 = 104,8(3) °, N11-N12-Co = 98,4(2) °, N12-N13-Co = 97,5(2) °, N11-Co-N11' = 154,93(19) °, N11'-Co-N21 = 90,59 °].

Em relação aos espectros de infravermelho<sup>56, 57</sup> dos complexos de cobalto (1), (2) e (3) (**Anexo B**) pode-se retirar informações importante a cerca da complexação do ligante com o íon metálico.

Os grupos NH<sub>2</sub> e C=O da amida *orto* substituída são sensíveis a complexação com íons metálicos. Nas estruturas de cobalto, pode-se perceber que os grupos NH<sub>2</sub> estão desprotonados e coordenados ao centro metálico, e essa interação metal/grupo NH<sub>2</sub> fez com que ocorresse um deslocamento da banda de estiramento (C=O) para menores números de onda com a complexação, indicando que a interação com o metal provoca uma diminuição na ordem de ligação (C=O) e tão mais significativa quanto maior a interação com o íon metálico.<sup>57</sup> As bandas de

estiramento (C=O) aparecem na região de absorção de  $1532\text{ cm}^{-1}$  para (1),  $1586\text{ cm}^{-1}$  para (2) e  $1599\text{ cm}^{-1}$  para (3).

Na **Tabela 27** são apresentadas as principais bandas que caracterizam os complexos de cobalto (1), (2) e (3) na região espectral de infravermelho.

**Tabela 27:** Principais bandas dos espectros de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os complexos (1), (2) e (3).

Atribuição	Complexos		
	(1)	(2)	(3)
$\nu$ (N-N)	1198	1200	1196
$\nu$ (N=N)	1432	1455	1394
$\nu$ (C=O)	1532	1586	1599
$\nu_{\text{as}}$ (NO) <sub>2</sub>	1498	1503	1515
$\nu_{\text{s}}$ (NO) <sub>2</sub>	1340	1317	1341
$\nu_{\text{arom}}$ (C=C)	1597	1550	1551
$\nu_{\text{as}}$ (C-H) <sub>en</sub>	2962	2967	-
$\nu_{\text{s}}$ (C-H) <sub>en</sub>	2924	2930	-

Para complementar a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, os complexos (1) e (3) foram caracterizados por espectroscopia Raman<sup>57,58</sup> (**Anexo C**) e seus principais picos estão descritos abaixo:

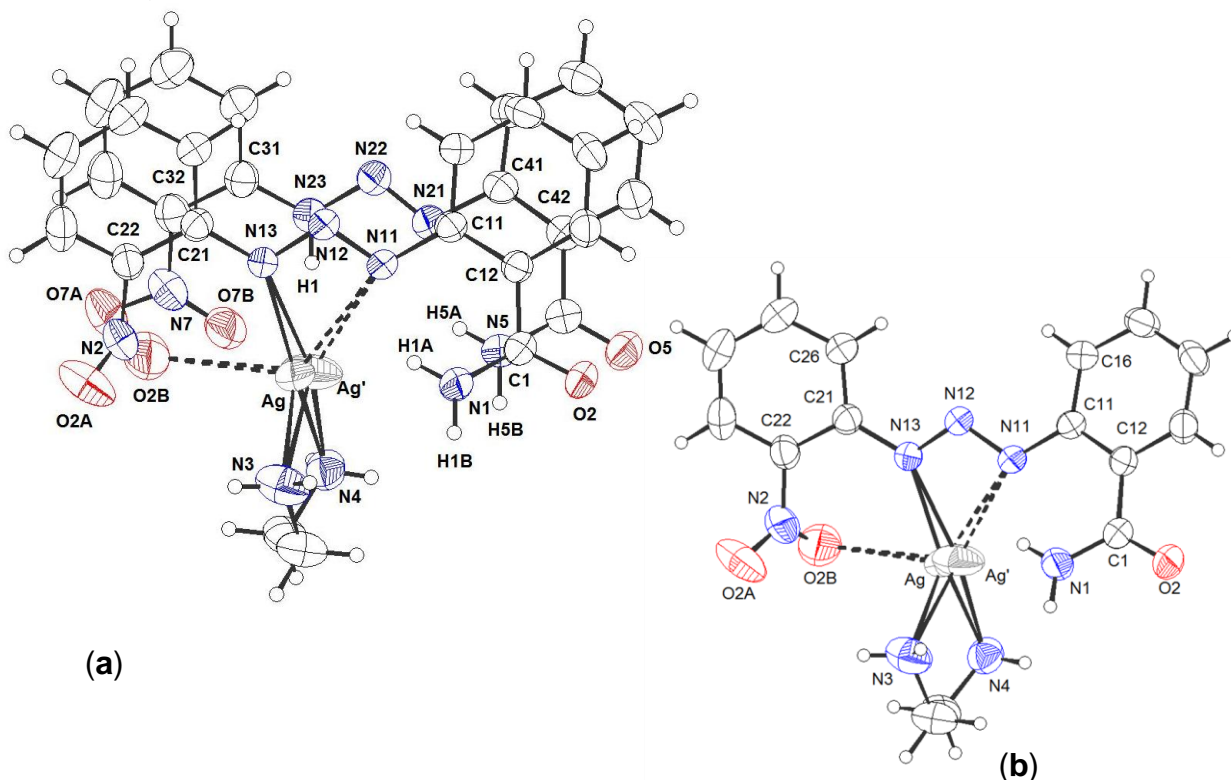
- Estiramento N-N: para o complexo (1) este pico encontra-se localizado em  $1121\text{ cm}^{-1}$  e em  $1134\text{ cm}^{-1}$  para (3).
- Estiramento N=N: o pico referente a este estiramento encontra-se localizado em  $1460\text{ cm}^{-1}$  para (1) e  $1462\text{ cm}^{-1}$  para (3).
- Estiramento C=C: para o complexo (1) este pico encontra-se localizado em  $1595\text{ cm}^{-1}$  e em  $1569$  para (3).
- Estiramento NO<sub>2</sub>: para o complexo (1) este pico esta caracterizado em  $1339\text{ cm}^{-1}$  e em  $1341\text{ cm}^{-1}$  para (3).
- Devido a complexação do nitrogênio do pré-ligante triazeno com o íon metálico Co(III) surge um pico caracterizado pelo estiramento Co-N que no complexo (1) encontra-se localizado em  $474\text{ cm}^{-1}$  e em  $459\text{ cm}^{-1}$  para (3). De acordo com dados da literatura<sup>64</sup>, estes picos encontram-se localizados na região de  $400 - 480\text{ cm}^{-1}$ , o cobalto tende a contribuir com os picos na região e  $400\text{ cm}^{-1}$ , algumas vezes de forma mais intensa e outras mais moderadas.

### 4.2.3 Análise e discussão dos complexos de prata (4) e (5)

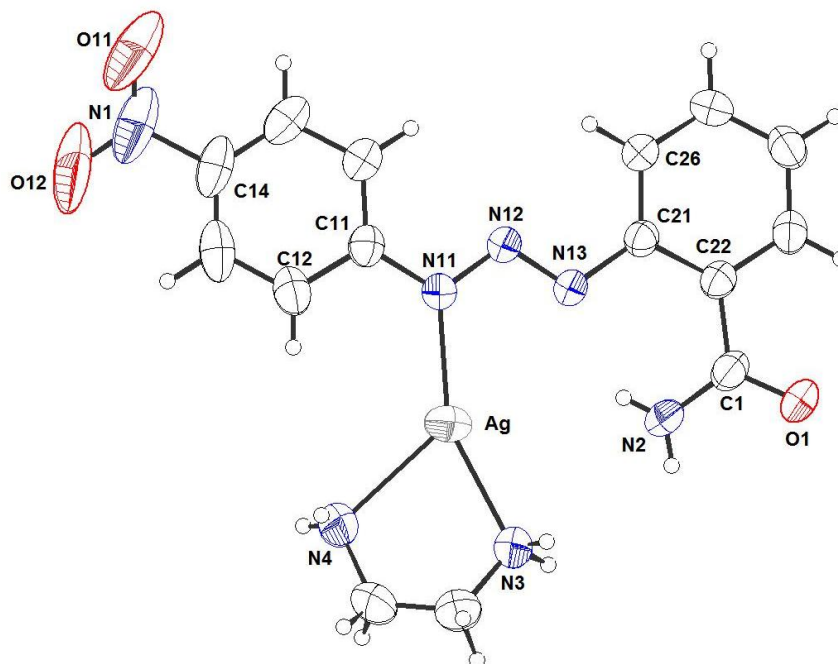
Cristais vermelhos com hábito prismático dos complexos (4) e (5) foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/metanol.

Os dados de difração de raios-X revelaram que os complexos (4) e (5) cristalizam no sistema triclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial  $P(-1)$  ( $n^\circ 2$  – *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup>. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais ( $hkl$ ) confirma o Tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional.

As **Figuras 30 e 31** representam as moléculas dos complexos  $\{\text{Ag}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\}\{\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}$  (4) e  $\{\text{Ag}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\}$  (5) respectivamente, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.



**Figura 30:** Projeções da estrutura molecular do complexo (4). (a) Projeção do complexo (4) com o pré-ligante neutro co-cristalizado, ilustrando um efeito de desordem posicional; (b) Projeção apenas do complexo (4), com o efeito de desordem posicional. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

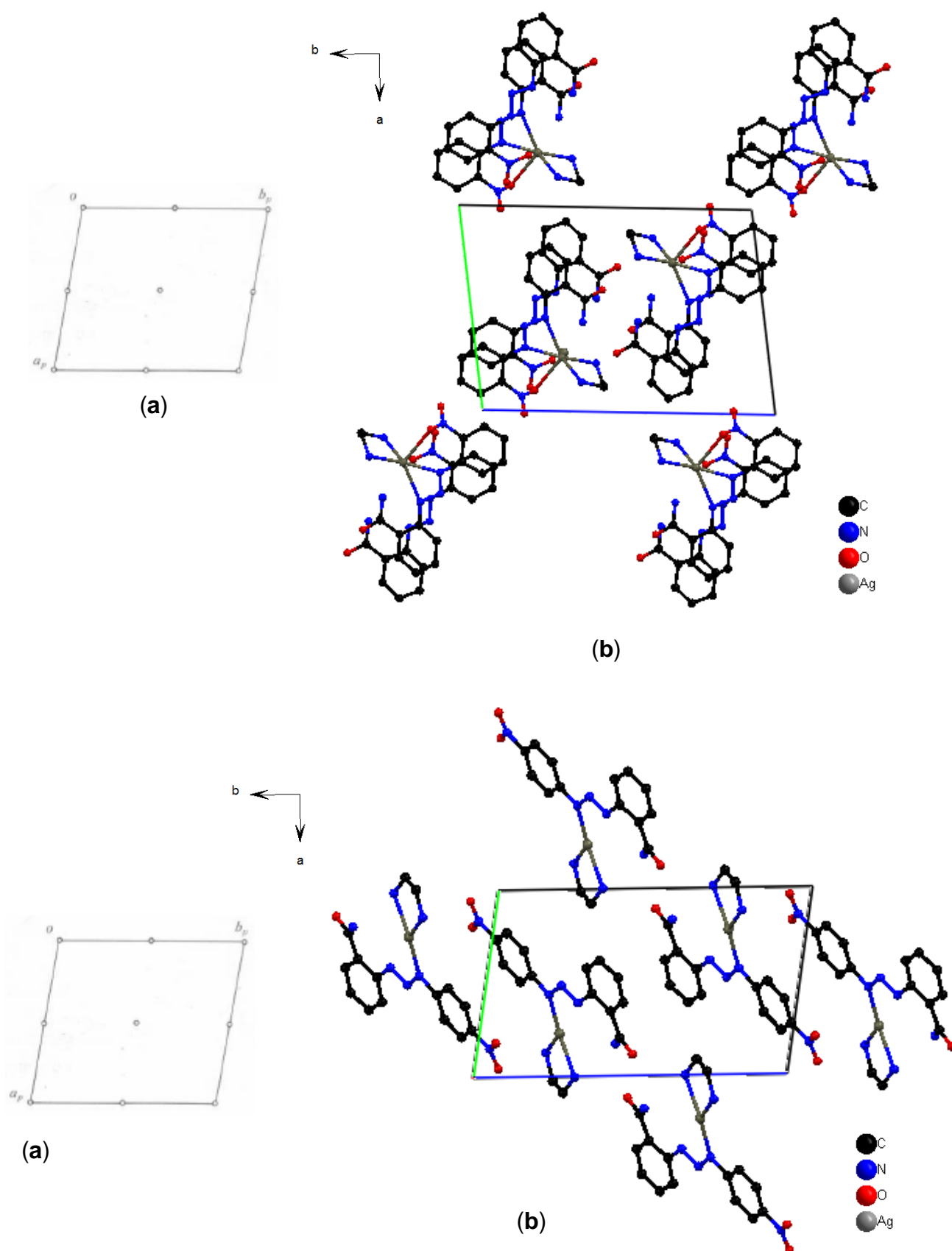


**Figura 31:** Projeção da estrutura molecular do complexo (5). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

Quanto à representação da cela unitária dos complexos (4) e (5), estas estão sendo ilustradas nas figuras a seguir, juntamente com os pictogramas correspondentes dos elementos de simetria dos grupos espaciais  $P(-1)$  oriundos da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>.

As celas unitárias triclinicas de (4) e (5) são constituídas por duas fórmulas elementares. A reprodução sistemática da cela unitária para as estruturas de prata e etilenodiamina podem ser previstas pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial centrossimétrico  $P(-1)$ . Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com as projeções das celas de (4) e (5) na **Figura 32** é possível encontrar uma relação entre as figuras ao identificar os centros de inversão contidos na celas.





**Figura 32:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $P(-1)$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>; (b) cela unitária triclinica do complexo (4); (c) cela unitária triclinica do complexo (5), ambas no plano cristalográfico  $ab$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Para **(4)** os íons metálicos Ag (I) que se encontram desordenados, apresentam coordenadas fracionárias  $x$ ,  $y$ ,  $z$  [Ag: 0,542(2), 0,264(13), 0,292(7)] e [Ag': 0,553(5), 0,287(7), 0,301(4)], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante assimétrico e monodentado  $[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e uma molécula neutra de etilenodiamina na esfera de coordenação de cada íon Ag (I). Um efeito de desordem posicional foi observado na estrutura, que é compreendido pela identificação de duas posições distintas para os átomos de prata [Ag e Ag']. O refinamento final da estrutura revelou para os átomos de prata desordenados, um fator ocupacional local para Ag [s.o.f. = 0,719(11)] e Ag' [s.o.f. = 0,281(11)], respectivamente.

A desordem posicional do íon prata pode ser compreendida pelo efeito *orto* do átomo de oxigênio (O2B) do grupo nitro (*o*-NO<sub>2</sub>) da molécula do ligante triazenido. Destacam-se as principais distâncias de ligação: [Ag'-O2B = 2,9747(8) Å, Ag'-N13 = 2,290(4) Å, Ag'-N11 = 2,473(7) Å, Ag'-N3 = 2,538(6) Å, Ag'-N4 = 2,197(4) Å].

Para **(5)** o íon Ag (I) apresenta coordenadas fracionárias [Ag: 0,96869(3), 0,23376(2), 0,25867(1)], de maneira que o complexo inclui um íon ligante assimétrico e monodentado  $[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e uma molécula neutra de etilenodiamina na esfera de coordenação do íon Ag (I).

De maneira geral, as estruturas cristalinas de **(4)** e **(5)** apresentam o ligante 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno e o ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, respectivamente, coordenados de maneira monodentada a um íon prata e uma molécula neutra de etilenodiamina coordenada de maneira bidentada ao átomo metálico.

A estrutura cristalina de **(4)** é constituída de molécula do complexo mononuclear neutro de Ag (I), no qual o íon metálico é tricoordenado, com número de coordenação igual a três, além de apresentar uma molécula de pré-ligante neutro co-cristalizado. Na estrutura é possível perceber que o N11 apresenta uma ligação polarizada entre o nitrogênio  $sp^2$  da cadeia do triazeno (N11-N12-N13) e o íon Ag (I), conforme mostra a ligação pontilhada na **Figura 30**. O íon prata encontra-se coordenado por um ânion  $[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  através do N13, [Ag-N13 = 2,2224(19) Å] e uma molécula neutra de etilenodiamina através dos átomos N3 e N4 [Ag-N3 = 2,408(3) Å; Ag-N4 = 2,248(2) Å], respectivamente, resultando assim em uma geometria T distorcida. Destacam-se os principais ângulos de ligação: [N13-Ag-

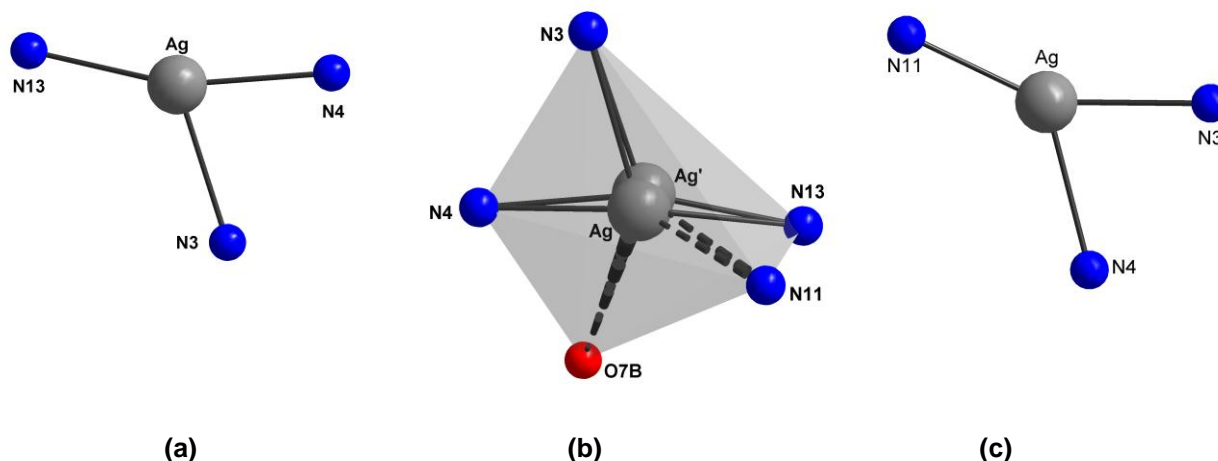
$N3 = 120,73(10)^\circ$ ,  $N13-Ag-N4 = 162,09(11)^\circ$ ,  $N(4)-Ag-N(3) = 76,58(9)^\circ$ ]. (**Figura 33a**)

No complexo (**4**), o íon Ag apresenta uma interação forte através das ligações polarizadas com o átomo de nitrogênio N11 ( $N11 \cdots Ag$ ) da cadeia triazenídica com comprimento de ligação igual a  $2,6538(23) \text{ \AA}$  e, também pelo O2B ( $O2B \cdots Ag$ ) do nitro grupo *orto* substituído ao anel com comprimentos de ligação de  $2,7056(26) \text{ \AA}$ . Assim, admite-se que a geometria de coordenação do íon Ag descende de uma geometria de coordenação T distorcida, e se expande para uma geometria de coordenação bipirâmide trigonal. A expansão da geometria é observada através das ligações: [ $Ag-N11 = 2,6538(23) \text{ \AA}$ ,  $Ag-N13 = 2,2224(19) \text{ \AA}$ ,  $Ag-N3 = 2,408(3) \text{ \AA}$ ;  $Ag-N4 = 2,248(2) \text{ \AA}$ ]. (**Figura 33b**)

Para íons metálicos pentacoordenados como é o caso do complexo (**4**), o estudo da geometria é auxiliado mediante a análise do parâmetro geométrico  $\tau$  (tau).<sup>65</sup> O valor de  $\tau$  é definido como a diferença entre os dois maiores ângulos doador–metal–doador dividido por 60, onde um valor de 0 é esperado para uma geometria quadrática piramidal ideal e 1 para uma geometria bipiramidal trigonal. O valor do parâmetro  $\tau$  é igual a 0,70 para o átomo de Ag, confirmando a geometria bipirâmide trigonal distorcida.

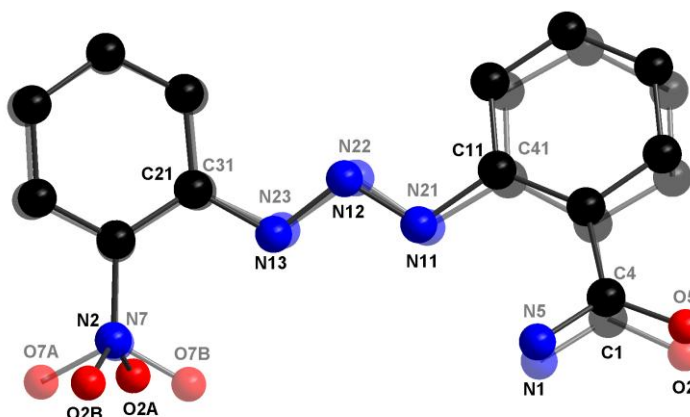
Para o poliedro de coordenação do átomo de Ag, os átomos que formam a base da pirâmide são os átomos de nitrogênio N11 e N13 do ligante triazenido e pelo N4 da molécula de etilenodiamina, e as posições apicais são ocupadas pelo nitrogênio N3 da molécula de etilenodiamina e pelo oxigênio O2B do grupo nitro *orto* substituído ao anel.

A estrutura cristalina de (**5**) é constituída de molécula do complexo mononuclear neutro de Ag (I), no qual o íon metálico apresenta um número de coordenação igual a três e uma geometria de coordenação T distorcida. O íon prata encontra-se coordenado por um ânion  $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  através do N11, [ $Ag-N11 = 2,1549(19) \text{ \AA}$ ] e uma molécula neutra de etilenodiamina através dos átomos N3 e N4 [ $Ag-N3 = 2,277(2) \text{ \AA}$ ;  $Ag-N4 = 2,4106(19) \text{ \AA}$ ], respectivamente. Destacam-se os principais ângulos de ligação: [ $N11-Ag-N3 = 154,74(7)^\circ$ ,  $N11-Ag-N4 = 128,93(8)^\circ$ ,  $N(4)-Ag-N(3) = 75,37(6)^\circ$ ]. (**Figura 33c**)



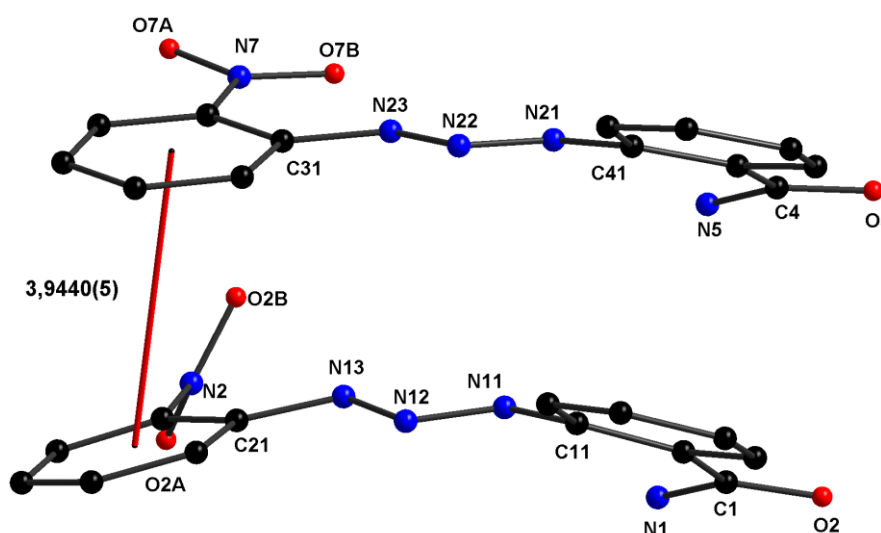
**Figura 33:** Projeção da esfera de coordenação do íon Ag (I) nos complexos (4) e (5). Em (a) a geometria T distorcida e em (b) a expansão da geometria para bipirâmide trigonal distorcida para o complexo (4) e em (c) representação da geometria de coordenação T distorcida para o complexo (5).

No complexo (4) existe a presença de uma molécula do pré-ligante neutro co-cristalizado, onde a partir da sobreposição dos anéis fenila do complexo de Ag(I) (C21-C26) e do pré-ligante neutro (C31-C36) é possível perceber um grande desvio presente no grupo nitro *orto* substituído ao anel fenila do complexo em relação ao anel fenila do pré-ligante neutro, conforme mostra a **Figura 34**. O grupo (*o*-NO<sub>2</sub>) desvia-se muito pouco da planaridade [r.m.s = 0,0101] mas apresenta um ângulo interplanar igual a 50,07(2) ° e os ângulos de torção selecionados foram de: [C23-C22-N2-O2B = 128,94(2) °, C23-C22-N2-O2A = -48,30(3) °, C21-C22-N2-O2B = -51,69(3) ° e C21-C22-N2-O2A = 131,06(2) °]. Já o anel fenila do pré-ligante encontra-se planar [r.m.s. = 0,0055] e com um ângulo interplanar de 5,49(2) °.



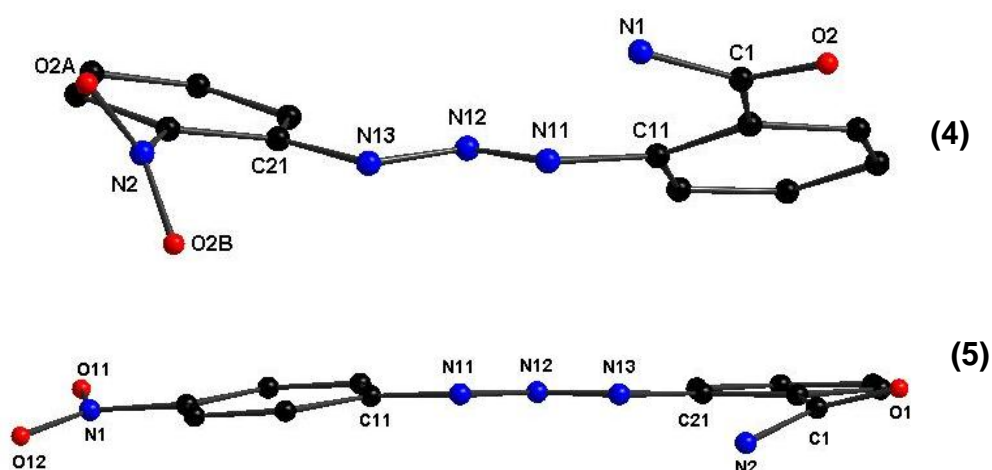
**Figura 34:** Representação da sobreposição dos anéis do ligante pertencente ao complexo de Ag(I) e o pré-ligante neutro co-cristalizado na estrutura de (4). A molécula do pré-ligante neutro encontra-se sombreada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

A distância entre o centro do anel do ligante no complexo de Ag(I) [C21-C26-N2-O2A-O2B] e do pré-ligante neutro [C31-C36-N7-O7A-O7B] é de 3,9440(5) Å, (**Figura 35**) sendo que não é possível considerar que exista interações entre os átomos de carbono (interações  $\pi$ - $\pi$ ) presentes nos anéis fenila entre as duas moléculas. Segundo dados da literatura, a interação  $\pi$ - $\pi$  entre o centro dos anéis fenila deve ser de no máximo 3,8 Å.<sup>66</sup>



**Figura 35:** Distância entre os planos dos anéis do ligante pertencente ao complexo de prata e o pré-ligante neutro da estrutura (4).

Analisando os íons ligantes triazenidos  $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  nos complexos (4) e (5) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon Ag(I), nota-se um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenílicos principalmente do anel que contém o grupo nitro *orto* substituído do complexo (4) (**Figura 36**).



**Figura 36:** Projeção separada dos ligantes  $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  dos complexos (4) e (5) ressaltando o seu grau de distorção da planaridade total.

O acentuado desvio da planaridade referente ao grupo nitro (*o*-NO<sub>2</sub>) em (4) é justificado devido a forte interação através das ligações polarizadas entre o íon Ag(I) e o oxigênio do nitro grupo. O mesmo também acontece com o grupo amido *orto* substituído ao anel, onde este apresenta interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio presentes na estrutura.

Considerando a **Figura 36**, observam-se os seguintes valores para o desvio médio da planaridade global para os anéis dos complexos (4) e (5):

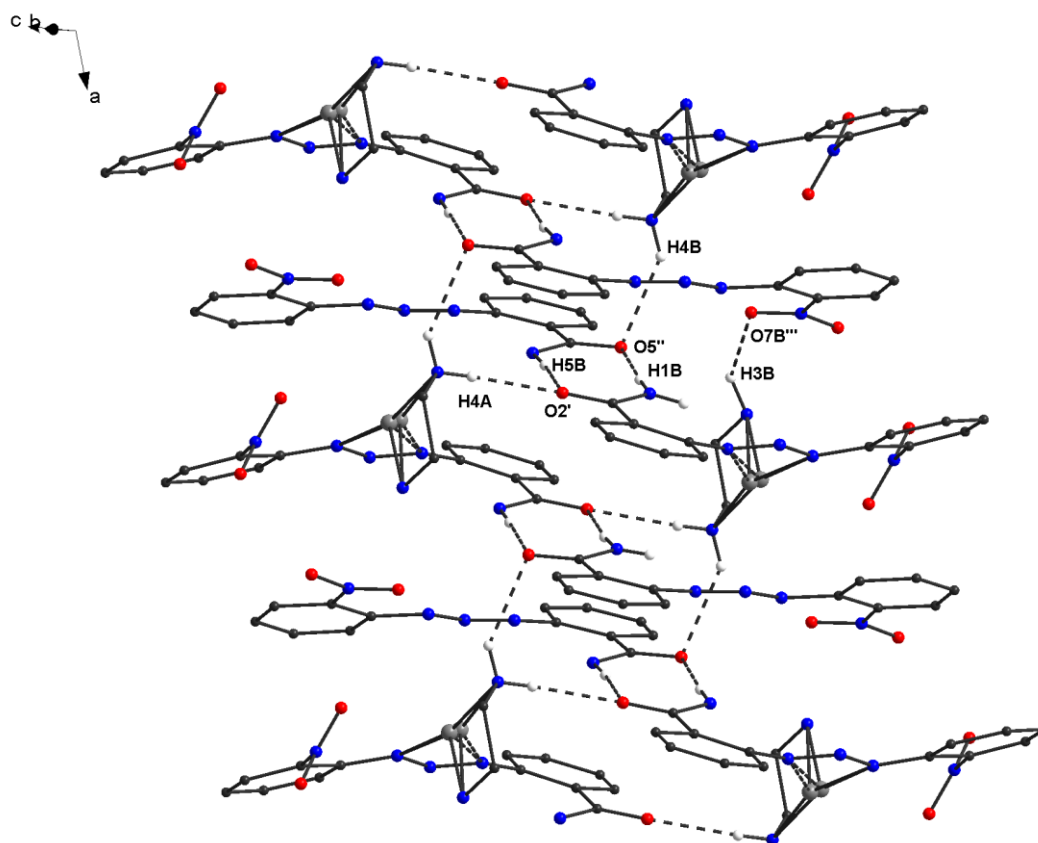
**Tabela 28:** Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (4) e (5). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(4)	C11–C16/ C21–C26	0,0067/ 0,0101	33,47(5)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0067/ 0,0000	29,98(3)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0101/ 0,0000	13,23(9)
	C11–C16/ C1, O2, N1	0,0067/ 0,0176	11,83(2)
	C21–C26/ N2, O2A, O2B	0,0101/ 0,0000	50,07(2)
	N11–N12–N13/C1,O2,N1	0,0000/ 0,0176	37,78(7)
	N11–N12–N13/ N2,O2A,O2B	0,0000/ 0,0000	62,75(2)
(5)	C11–C16/ C21–C26	0,0064/ 0,0077	6,61(2)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0064/ 0,0000	7,94(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0077/ 0,0000	1,38(2)
	C11–C16/ C1, O1, N1	0,0064/ 0,0177	11,49(2)
	C21–C26/ N1, O11, O12	0,0077/ 0,0000	14,44(2)
	N11–N12–N13/ C1, O1,N1	0,0000/ 0,0177	19,34(2)
	N11–N12–N13/ N1, O11, O12	0,0000/ 0,0000	15,63(5)

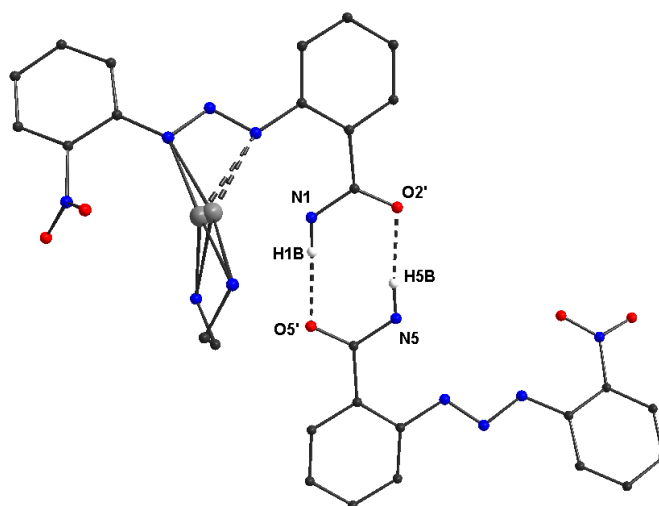
As moléculas dos complexos (4) e (5) no estado sólido associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares conforme será discutido a seguir. Todas as ligações de hidrogênio observadas e discutidas foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*<sup>55</sup>.

Na estrutura de (4) o arranjo supramolecular ocorre em função das ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas N5–H5B···O2' e pela ligação N1–H1B···O5' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel do pré-ligante livre que se encontra co-cristalizado na estrutura. O arranjo também se dá através das ligações N3–H3B···O7B'', N4–H4A···O2' e N4–H4B···O5'' relacionados através de um centro de inversão, presentes na cela triclinica. Estas ligações formam cadeias paralelas entre si paralelas ao eixo *a*, formando um arranjo supramolecular ao longo da direção cristalográfica [100], conforme **Figura 37**.

É possível perceber a formação de Synthons supramoleculares no arranjo formado pelo complexo (4) através das ligações de hidrogênio N–H···O, conforme ilustra a **Figura 38**.



**Figura 37:** Representação do arranjo supramolecular através das ligações de hidrogênio presentes no complexo (4). Código de simetria: (') 1-x, 1-y, 1-z; ("): 2-x, 1-y, 1-z; ('''): -1+x, y, z. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



**Figura 38:** Representação das ligações de hidrogênio N5-H5B...O2' e N1-H1B...O5' presentes no complexo (4) e formação de Synthons supramoleculares através das ligações N-H...O. Código de simetria: ('): 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio que não participam da ligação foram excluídos para melhor visualização.



Detalhes a respeito dos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio para o complexo (4) estão listados na **Tabela 29**.

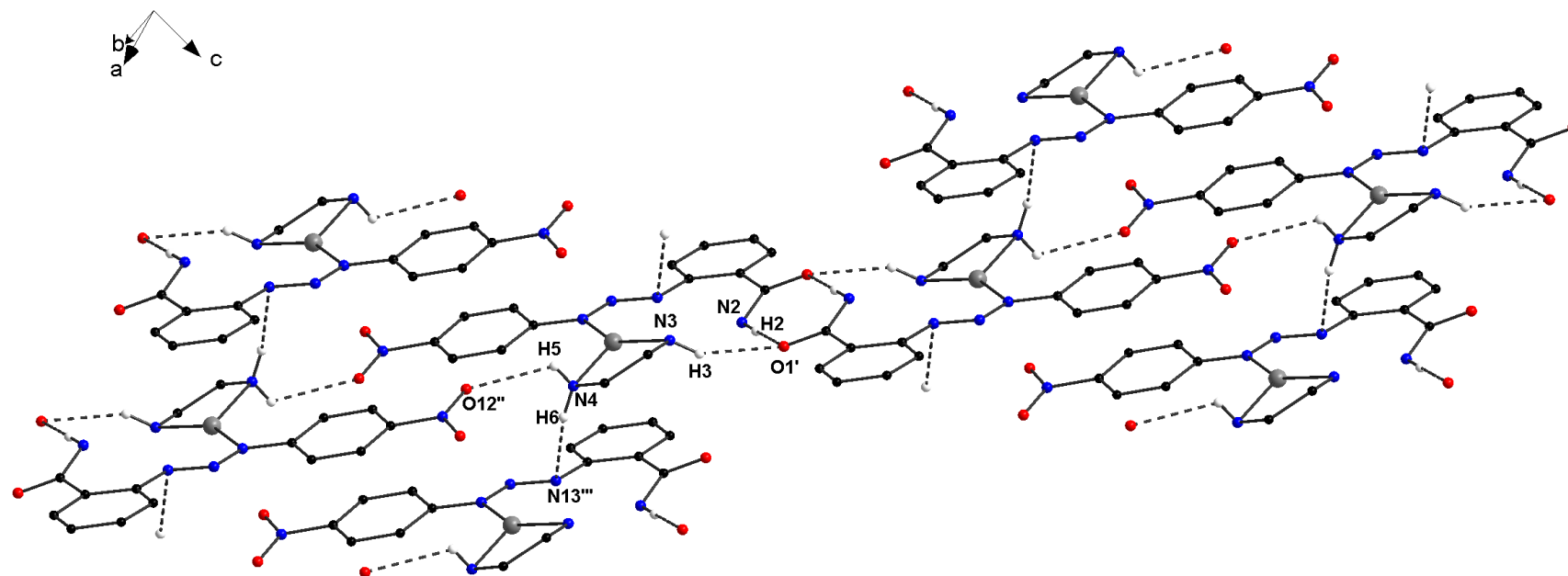
**Tabela 29:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (4). Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(4)	N1-H1B...O5'''	0,90(2)	2,01(2)	2,913(3)	178(3)
	N3-H3B...O7B'''	0,99(5)	2,45(5)	3,199(3)	133(3)
	N4-H4A...O2'	0,84(4)	2,20(4)	3,035(3)	173(4)
	N4-H4B...O5'''	0,90(4)	2,38(3)	3,129(3)	141(3)
	N5-H5B...O2'	0,94(3)	2,01(3)	2,946(3)	174(2)

(D= átomo doador, A = átomo receptor)

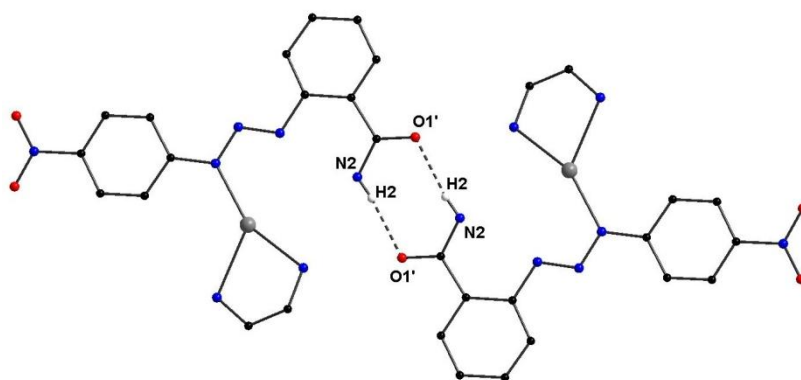
Códigos de simetria: ('): 1-x, 1-y, 1-z; ("): 2-x, 1-y, 1-z, (""'): -1+x, y, z).

Para a estrutura do complexo (5) as moléculas se associam na forma de um arranjo supramolecular ao longo da direção cristalográfica [01-1], em função das ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas N2-H2...O1', N3-H3...O1' e N4-H6...O12'' envolvendo os átomos de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e os hidrogênios das moléculas de etilenodiamina e o oxigênio do nitro grupo *para* substituído ao anel, respectivamente. O arranjo também se dá através das ligações clássicas N4-H6...N13''' envolvendo o átomo de nitrogênio da cadeia triazenídica e o átomo de hidrogênio da molécula de etilenodiamina formando uma cadeia ao longo da direção [100], conforme ilustra a **Figura 39**. O plano que contém esta associação bidimensional é (011).



**Figura 39:** Representação das interações intermoleculares do complexo (5) em função das ligações de hidrogênio presentes da estrutura. [Códigos de simetria: (') 1-x, -y, 1-z, (') 1+x, y, z, (') 3-x, 1-y, -z.

É possível perceber a formação de Synthons supramoleculares no arranjo formado pelo complexo (5) através das ligações de hidrogênio N-H...O, conforme ilustra a **Figura 40**.



**Figura 40:** Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo (5).

Detalhes a respeito dos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do complexo (5) encontram-se listados na **Tabela 30**.

**Tabela 30:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (5). Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(5)	N2-H2...O1'	0,79(4)	2,13(4)	2,909(3)	137(3)
	N3-H3...O1'	0,880(4)	2,285(6)	3,082(4)	169(3)
	N4-H5...O12''	0,77(5)	2,53(5)	2,995(5)	121(5)
	N4-H6...N13'''	0,89(7)	2,49(6)	3,247(3)	143(5)

(D= átomo doador, A = átomo receptor)

Códigos de simetria: (') 1-x, -y, 1-z; (") 3-x, 1-y, -z; (""') 1+x, y, z.

Na literatura encontramos valores de distâncias e ângulos de ligação bem próximas as discutidas para os complexos (4) e (5), como nos complexos  $\{Ag_2[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2(N_2H_8C_2)\}$  discutido por Carratu<sup>67</sup>, onde destacam-se as principais distâncias e ângulos de ligação:  $[Ag1-N4 = 2,103(5) \text{ \AA}, Ag1-N1 = 2,118(4) \text{ \AA}; N4-Ag1-N1 = 178,07(19)^\circ, N1-N2-N3 = 116,1(4)^\circ]$  e  $\{Ag[(O_2N)CH_3OC_6H_4NNNC_6H_4Br_2](C_5H_5N)\}$  discutido por Villis<sup>44</sup> com as principais distâncias e ângulos de ligação:  $[Ag1-N11 = 2,147(3) \text{ \AA}, Ag1'-N13 = 2,337(9) \text{ \AA},$

$\text{Ag1}\cdots\text{N11} = 2,467(3) \text{ \AA}$ ;  $\text{N11-N12-N13} = 111,886(2)^\circ$ ,  $\text{N11-Ag1-N31} = 172,396(2)^\circ$ ,  $\text{N13-Ag1}'\text{-N31} = 170,488(2)^\circ$ ].

Em relação aos espectros de infravermelho<sup>56, 57</sup> dos complexos de prata (4) e (5) (**Anexo B**) pode-se retirar informações importante a cerca da complexação do ligante com o íon metálico.

No complexo (4) ocorre o surgimento da banda (N-N-N) devido à ligação polarizada entre o N11–Ag, gerando um complexo com um modo de coordenação quelato bidentado, não apresentando as bandas correspondentes aos estiramentos (N-H), (N=N) e (N-N). Esta banda encontra-se na região de absorção de  $1260 \text{ cm}^{-1}$ .

Ainda em relação ao espectro de (4) é importante lembrar que existe ainda uma molécula de pré-ligante neutro co-cristalizado na estrutura, e assim, ainda percebem-se os estiramentos N=N, N-N e N-H do triazeno livre. Essas bandas aparecem em 1436, 1143 e  $3410/3296 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, de acordo com as bandas características no pré-ligante anteriormente discutido.

Na **Tabela 31** são apresentadas as principais bandas que caracterizam os complexos de prata (4) e (5) na região espectral de infravermelho.

**Tabela 31.** Principais bandas dos espectros de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os complexos (4) e (5).

Atribuição	Complexos	
	(4)	(5)
$\nu$ (N-N-N)	1260	-
$\nu$ (N=N)	1436	1433
$\nu$ (N-N)	1143	1162
$\nu$ (C=O)	1671	1651
$\nu_{\text{as}}$ (NO) <sub>2</sub>	1493	1510
$\nu_{\text{s}}$ (NO) <sub>2</sub>	1336	1337
$\nu_{\text{arom}}$ (C=C)	1579	1586
$\nu_{\text{as}}$ (C-H)	2963	2922
$\nu_{\text{s}}$ (C-H)	2923	2873

Na tentativa de complementar a técnica de espectroscopia na região do infravermelho o complexo (5) foi também caracterizado por espectroscopia Raman<sup>57,58</sup>, mas de acordo com o espectro (**Anexo C**) é possível perceber que o

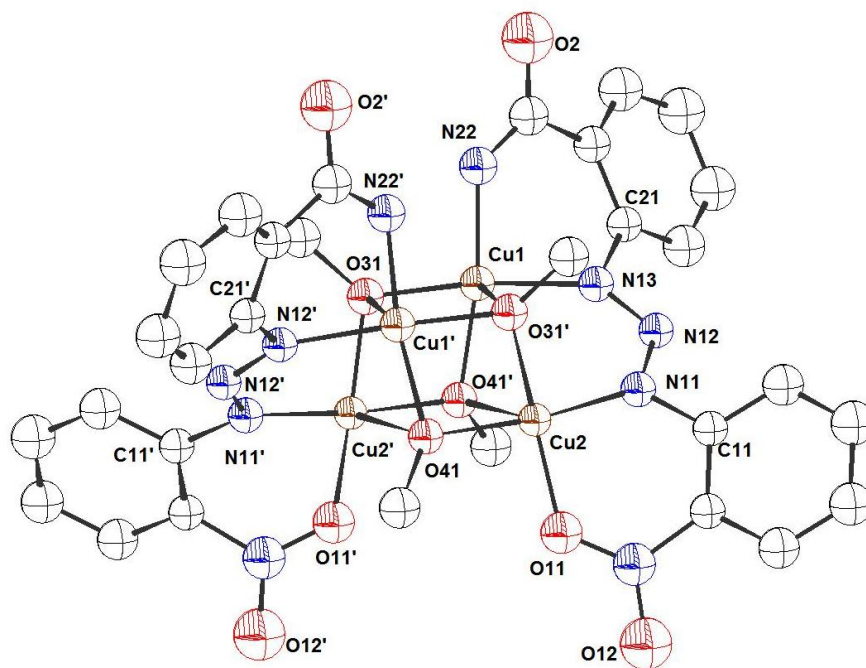
composto apresenta alta fluorescência em relação ao limite de detecção da técnica Raman e, por isso, não pode ser analisado.

#### 4.2.4 Análise e discussão do complexo de cobre (6)

Cristais castanho-escuros com hábito prismático do complexo (6) foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/metanol.

Os dados de difração de raios-X revelam que o complexo (6) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$  (Nº 15- *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup>. Este grupo é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue  $2/m$ . 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  $[010]$ .

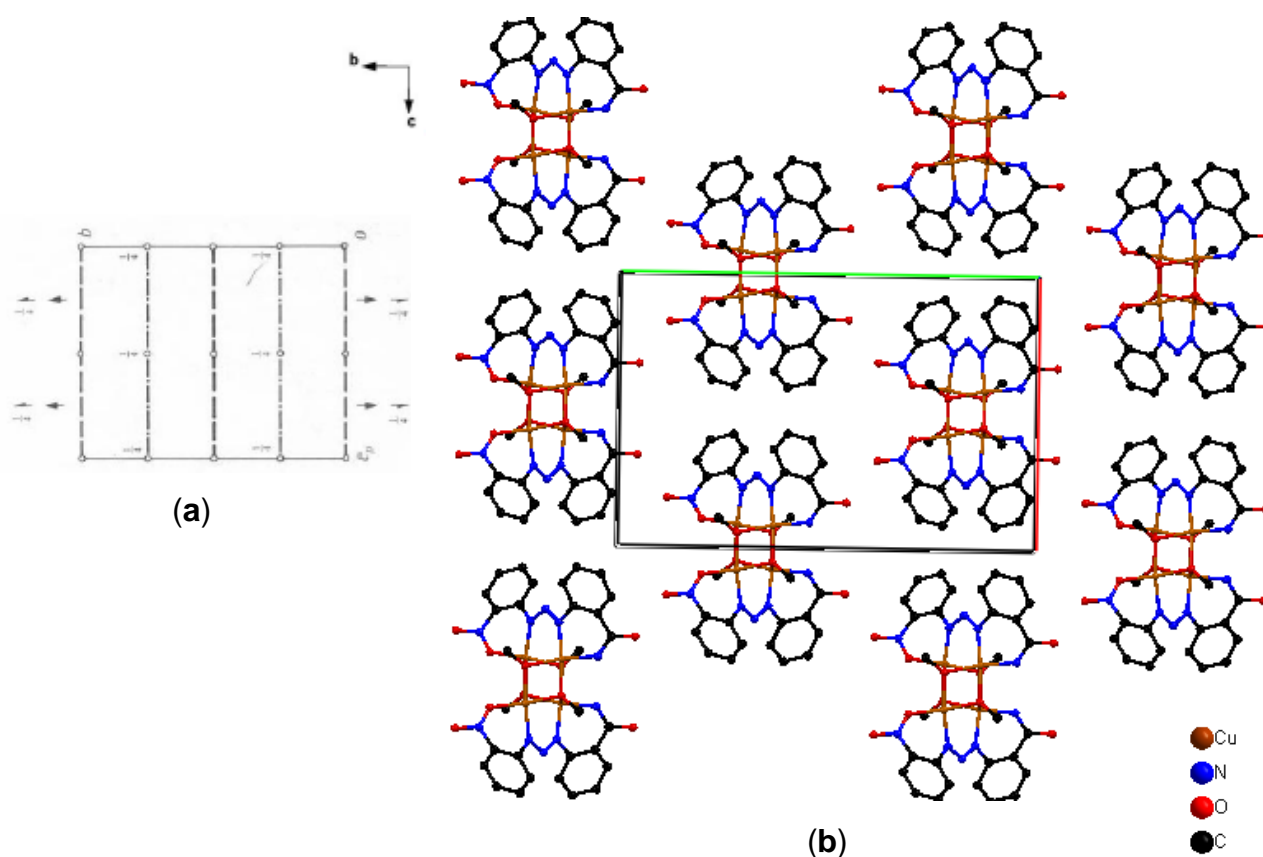
A **Figura 41** representa a molécula do complexo  $\{Cu_4[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2[(OCH_3)_4]\}$  (6), no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.



**Figura 41:** Projeção da estrutura molecular do complexo (6). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

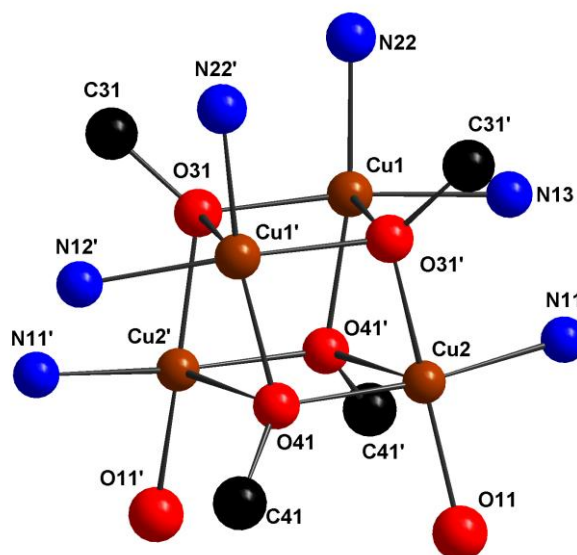
Para o complexo **(6)** os íons metálico Cu(II) situam-se em posições cristalográficas  $x, y, z$  com coordenadas fracionárias [Cu1: 0,42030, 0,12899, 0,16459 e Cu2: 0,41632, 0,21457, 0,31291], de maneira que a molécula apresenta dois íons ligantes  $[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^{2-}$  coordenados em ponte aos centros metálicos e por quatro grupos metóxi formando um cubo distorcido.

Na cela unitária monoclinica de **(6)** incluindo quatro fórmulas elementares ( $Z$ ), a reprodução sistemática da cela unitária para a estrutura de cobre pode ser prevista pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial centrossimétrico  $C2/c$ . Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com a projeção da cela de **(6)** na **Figura 42** é possível encontrar uma relação entre as figuras ao identificar as operações de simetria pertencentes ao grupo espacial.



**Figura 42:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $C2/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>. (b) projeção da cela unitária monoclinica do complexo **(6)** no plano cristalográfico  $bc$ .

Para (6) os íons cobre Cu1 e Cu2 encontram-se coordenados em ponte com dois íons ligantes triazenidos  $[C(O)NHC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^{2-}$ , através dos N11 e N13 [Cu1-N13 = 1,9774(15) Å e Cu2-N11 = 1,9710(15) Å] e as correspondentes geradas por um eixo de rotação 2, Cu1'-N13' e Cu2'-N11', com código de simetria (') 1-x, y, ½-z. O íon Cu1 ainda encontra-se coordenado pelo N22 [Cu1-N22 = 1,9155(15)] pertencente ao grupo amido que está desprotonado (o-C(O)NH) formando um anel estável de seis membros Cu1-N13-C21-C22-C51-N22 e o íon Cu2 encontra-se coordenado ao O11 [Cu2-O11 = 1,9198 Å] pertencente ao grupo nitro (o-NO<sub>2</sub>) formando outro anel estável de seis membros Cu2-N11-C11-C12-N1-O11 e as correspondentes geradas por um eixo de rotação 2, Cu1'-N22' e Cu2'-O11'. Código de simetria: (') 1-x, y, ½-z. Cada íon cobre ainda está coordenado em ponte a um átomo de oxigênio pertencente aos grupos metóxi, através dos O31 e O41 [Cu1-O31 = 1,9542(13) Å e Cu2-O41 = 1,9681(12) Å] sendo que as correspondentes são geradas por um eixo de rotação 2, Cu1'-O31' e Cu2'-O41' (código de simetria (') 1-x, y, ½-z), formando entre si um cubo distorcido, como ilustra a **Figura 43**.



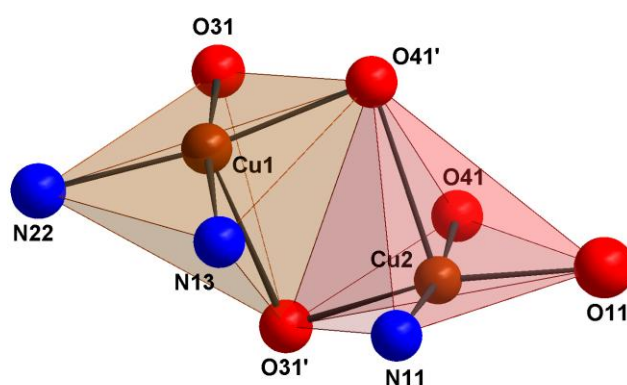
**Figura 43:** Representação do cubo formado no complexo (6).

O complexo (6) apresenta um núcleo Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> formando um cubo distorcido que pode ser entendido como um tetrâmero aderido por dois dímeros. Quatro átomos de

Cu(II) e quatro átomos de oxigênio ocupam de forma alternada os vértices do cubo. Destaca-se a distância Cu1-Cu2 no cubo distorcido: [Cu1-Cu2 = 2,9623(3) Å].

Basicamente a geometria de coordenação dos íons Cu(II) neste complexo é quadrática piramidal distorcida, sendo que para íons metálicos pentacoordenados, o estudo da geometria é auxiliado mediante a análise do parâmetro geométrico  $\tau$  (tau)<sup>66</sup>. O valor do parâmetro  $\tau$  é igual a 0,016 para Cu1 e 0,11 para Cu2. Para os poliedros de coordenação dos íons cobre os átomos que formam a base da pirâmide para o Cu1 são os átomos de nitrogênio (N13 e N22) da cadeia triazenídica e do amido grupo *orto* substituído ao anel, respectivamente, além dos átomos de oxigênio dos grupos metóxi (O31 e O41') e a posição apical é ocupada pelo oxigênio (O31') de outro grupo metóxi. Para o Cu2 são os átomos de nitrogênio e oxigênio (N11 e O11) da cadeia triazenídica e do nitro grupo *orto* substituído ao anel, além dos átomos de oxigênio (O41 e O31') dos grupos metóxi e a posição apical é ocupada pelo oxigênio (O41') de outro grupo metóxi. Cada poliedro compartilha uma aresta com outro poliedro, como mostra a **Figura 44**.

Destacam-se os principais ângulos de ligação para o Cu1: [N22-Cu1-O31 = 94,98(6) °, N22-Cu1-N13 = 90,79 °, O31-Cu1-N13 = 170,50(6) °, N22-Cu1-O41' = 171,29 °, O31-Cu1-O41' = 78,13(5) °, O41'-Cu1-N13 = 171,18(6) °] e para o Cu2: [O11-Cu2-O31' = 164,37(7) °, O11-Cu2-O41 = 96,36(5) °, O31'-Cu2-N11 = 95,71(6), O11-Cu2-N11 = 90,79(6), O41-Cu2-N11 = 172,03(5), O31'-Cu2-O41 = 78,26(5) °, O11-Cu2-O41' = 100,59(6), O31'-Cu2-O41' = 93,28(5) °], caracterizando uma geometria de coordenação quadrática piramidal distorcida para os íons cobre no complexo (6).

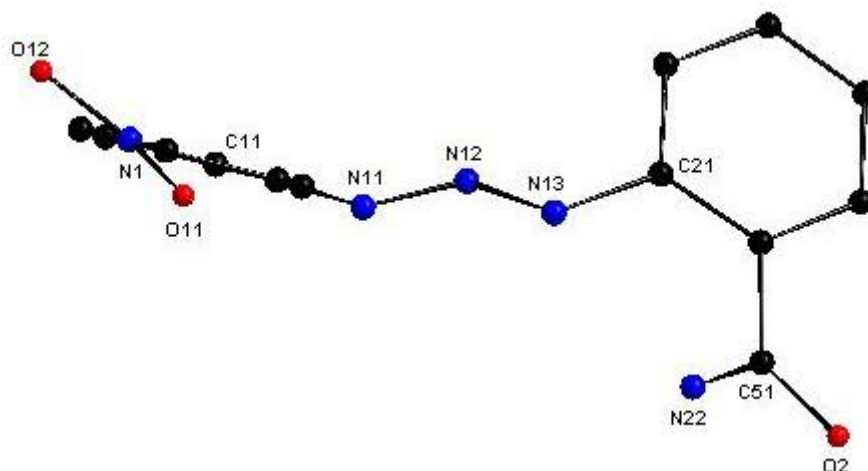


**Figura 44:** Projeção da esfera de coordenação para os íons cobre no complexo (6).



O complexo (6) apresenta moléculas de THF como solvato de cristalização onde estas encontram-se altamente desordenadas, contribuindo para que os dados finais de refinamento da estrutura não sejam os desejados. Várias tentativas de modelar as moléculas desordenadas foram realizadas, sem grande sucesso, e dentro disso, foi utilizado o programa *Squeeze* pertencente ao programa *Platon*<sup>55</sup>, a fim de eliminar a contribuição das moléculas desordenadas presentes na estrutura. O programa *Platon*<sup>55</sup> estimou que na cela unitária contenha um volume de aproximadamente 873,3 Å<sup>3</sup> de solvente desordenado, distribuído principalmente em duas cavidades contendo um total de 479,8 elétrons. O arquivo resultante produzido pelo *Platon*<sup>56</sup> foi usado posteriormente para o refinamento, permitindo assim, uma convergência mais confiável e estável dos dados finais da estrutura.

Analisando o íon ligante triazenido  $[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^{2-}$  no complexo (6) parcialmente separados do ambiente de coordenação dos íons Cu(II), nota-se um significativo desvio da planaridade global dos anéis fenílicos principalmente em relação ao anel que apresenta o grupo amido desprotonado (*o*-C(O)NH). (**Figura 45**)



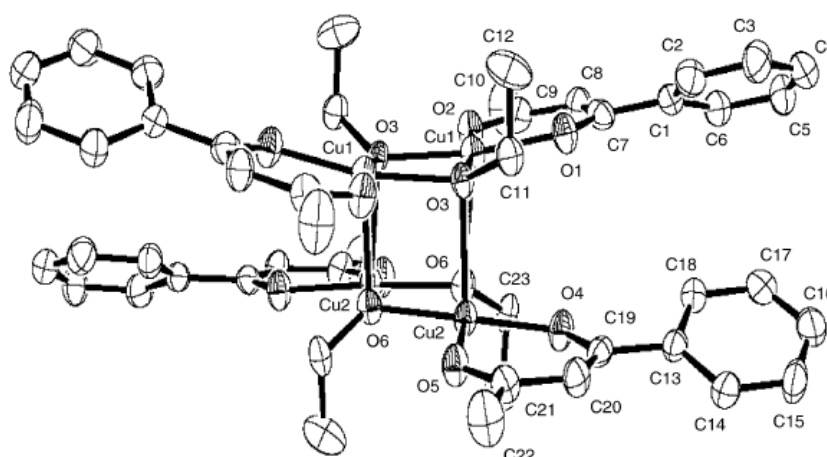
**Figura 45:** Projeção separada de um dos íons triazenidos  $[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^{2-}$  do complexo (6) ressaltando o grau de distorção da planaridade total.

Considerando a **Figura 45**, observam-se os seguintes valores para o desvio médio da planaridade global para o anel isolado do ambiente de coordenação do complexo (6):

**Tabela 32:** Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(6)	C11-C16/ C21-C26	0,0045/ 0,0046	61,67(3)
	C11-C16/ N11, N12, N13	0,0045/ 0,0000	33,76(3)
	C21-C26/ N11, N12, N13	0,0046/ 0,0000	38,31(5)
	C11-C16/ N1, O11, O12	0,0045/ 0,0000	25,35(5)
	C21-C26/ O2, C51, N22	0,0046/ 0,1900	48,56(6)

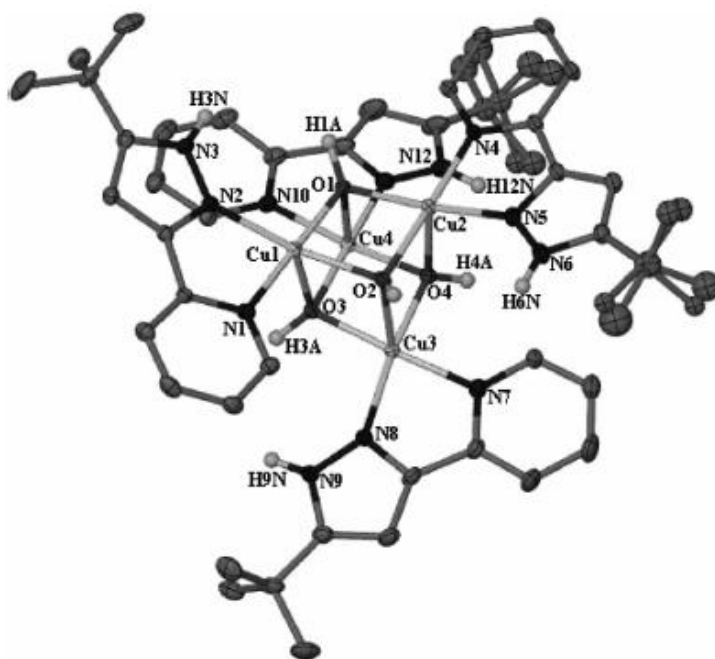
As distâncias e ângulos de ligação no complexo (6) estão de acordo com as distâncias encontradas na literatura, no complexo destacando as distâncias encontradas no cubo distorcido,  $\text{Cu}_4(\text{bnac})_4(\mu\text{-OEt})_4$  (bnac = benzoilacetona), conforme **Figura 46**, discutidos por Kaizer e *col.*<sup>68</sup>, onde pode-se destacar: [Cu1-O1 = 1,916(4) Å, Cu1-O3 = 1,936(3) Å, Cu1-O6 = 2,402(4) Å, Cu2-O6 = 1,957(3) Å, Cu1-Cu2 = 2,9789(13) Å; O2-Cu-O1 = 93,63(17) °, O1-Cu1-O3 = 94,05(16) °, O2-Cu1-O6 = 167,95(18) °, O3-Cu1-O6 = 96,13(17) °].



**Figura 46:** Representação da estrutura  $\text{Cu}_4(\text{bnac})_4(\mu\text{-OEt})_4$ .

Na estrutura  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4(5\text{-terc-butil-3-(piridil-2-il)-1H-pirazol})_4][\text{ClO}_4]_4$  discutidos por Jones e *col.*<sup>69</sup>, conforme **Figura 47**, destacando-se as distâncias e ângulos de ligação para o cubo: [Cu1-O1 = 1,943(3) Å, Cu1-O2 = 1,995(3) Å, Cu1-

O3 = 2,345(3) Å, Cu2-O1 = 1,954(3) Å, Cu2-O2 = 1,970(3) Å, Cu2-O4 = 2,424(4); O1-Cu1-O2 = 80,17(13) °, O1-Cu1-O3 = 81,92(12) °, O2-Cu1-O3 = 80,64(12) °, O1-Cu2-O2 = 80,52(14) °, O1-Cu2-O4 = 82,08(12) °, O2-Cu2-O4 = 81,38(13) °]. O complexo  $[\text{Cu}_4(\text{OCH}_3(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3(\text{NO}_2))_4]$  sintetizado por Villis<sup>44</sup> tem os seguintes valores de distância e ângulos de ligação: [Cu1-Cu2 = 2,6389(3) Å, Cu3-Cu4 = 2,6975(3) Å, Cu1-N11 = 1,895(6) Å, Cu2-N13 = 1,951(5) Å; N11-Cu1-N31 = 176,825 °, N13-Cu2-N43 = 172,825 °, N31-Cu1-O1 = 102,2(2) °, N11-Cu1-O5 = 107,5(2) °, O1-Cu1-O5 = 79,392(6) °].



**Figura 47:** Representação da estrutura do complexo  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4(5\text{-terc-butil-3-(piridil-2-il)-1H-pirazol})_4][\text{ClO}_4]_4$ .

O complexo (**6**) não apresenta no estado sólido interações que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares, através de ligações de hidrogênios intermoleculares.

Em relação aos espectros de infravermelho<sup>56,57</sup> do complexo de cobre (**6**) (**Anexo B**) pode-se retirar informações importantes a cerca da complexação do ligante com o íon metálico, como o surgimento da banda (N-N-N). Esta banda aparece caracterizando o complexo (**6**) na região de absorção de  $1232\text{ cm}^{-1}$ .

Como já discutido anteriormente, os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{C=O}$  da amida *orto* substituída são sensíveis a complexação com íons metálicos, e devido a essa interação metal/grupo  $\text{NH}_2$  fez com que ocorresse um deslocamento da banda de estiramento ( $\text{C=O}$ ) para menores números de onda com a complexação<sup>56,57</sup>. No complexo (6) os grupos  $\text{NH}_2$  dos substituintes *o*- $\text{NH}_2\text{C(O)}$  estão desprotonados e coordenados aos íons cobre, contribuindo para esse deslocamento. A banda de estiramento ( $\text{C=O}$ ) aparece na região de absorção de  $1597\text{ cm}^{-1}$ .

Na **Tabela 33** são apresentadas as principais bandas que caracterizam o complexo de cobre (6) na região espectral de infravermelho.

**Tabela 33:** Principais bandas do espectro de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o complexo (6).

Atribuição	Complexo (6)
$\nu$ (NNN)	1232
$\nu$ (C=O)	1597
$\nu_{\text{as}}$ (NO) <sub>2</sub>	1529
$\nu_{\text{s}}$ (NO) <sub>2</sub>	1390
$\nu_{\text{arom}}$ (C=C)	1578

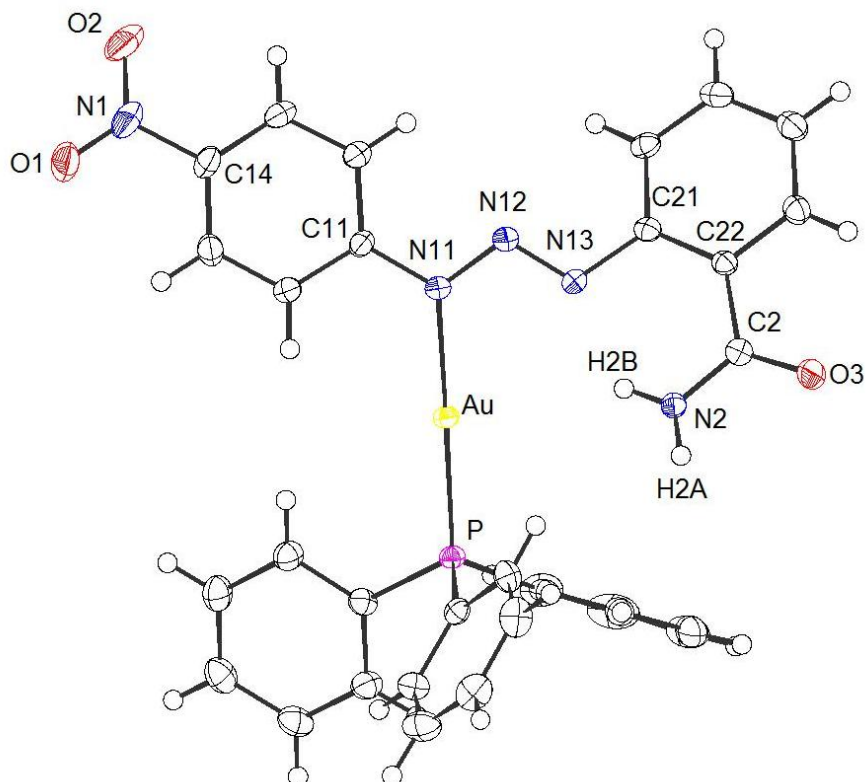
#### 4.2.5 Análise e discussão dos complexos de ouro (7) e (8)

Cristais amarelos do complexo (7) e laranja do complexo (8) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de MeOH/Py.

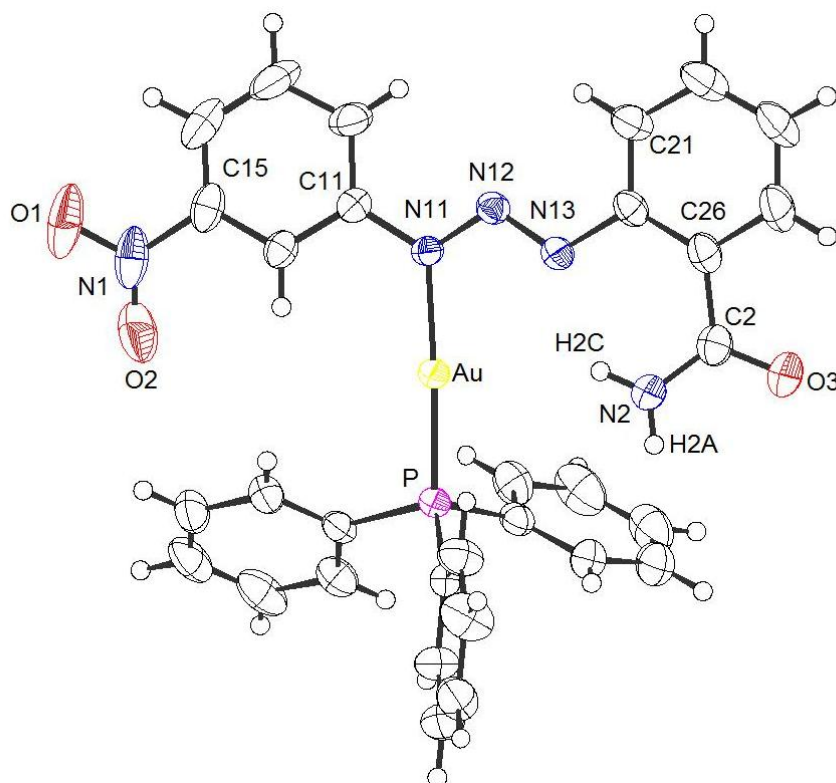
Os dados de difração de raios-X revelam que o complexo (7) cristaliza em um sistema cristalino monoclinico e um grupo espacial  $C2/c$  (n° 15 – *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup>. Este grupo é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue  $2/m$ .

Os dados de difração de raios-X revelam que o complexo (8) cristaliza em um sistema cristalino triclinico e um grupo espacial  $P(-1)$  (n° 2 – *International Table for Crystallography*)<sup>54</sup>. Este grupo espacial é centrossimétrico e possui uma simetria de Laue -1. A utilização de um grupo de Bravais  $P$  é consequência direta da ausência nas condições de reflexão da classe integral nos dados coletados.

As **Figuras 48** e **49** representam as moléculas dos complexos  $\{\text{Au}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})\}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}$  (**7**) e  $\text{Au}[\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})$  (**8**) respectivamente, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.



**Figura 48:** Projeção da estrutura molecular do complexo (**7**). Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%. A molécula de piridina foi omitida para melhor visualização.



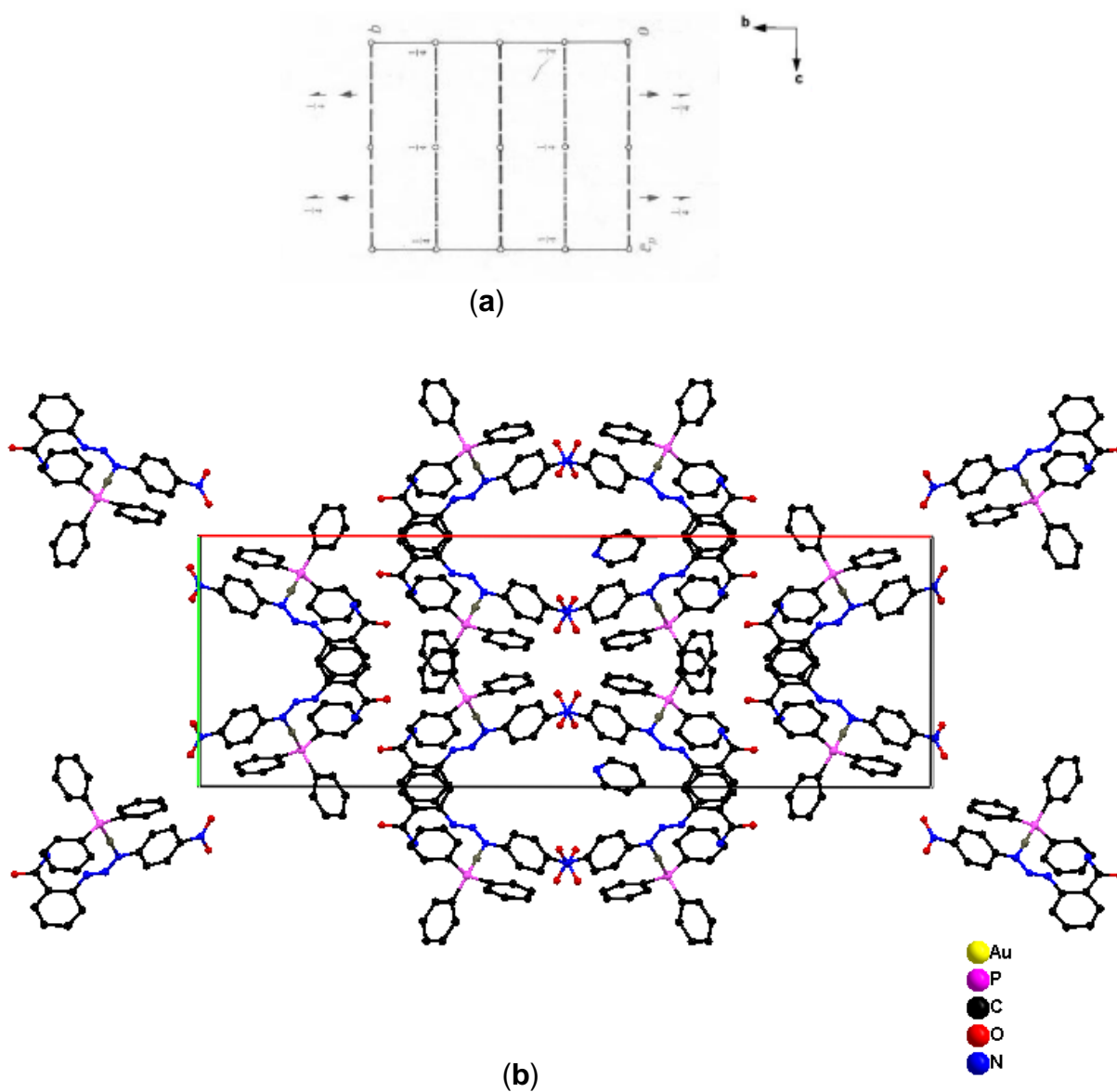
**Figura 49:** Projeção da estrutura molecular do complexo **(8)**. Elipsóides térmicos representados com nível de probabilidade de 50%.

Para os complexos **(7)** e **(8)** os íons metálicos Au (I) situam-se em posições cristalográficas  $x, y, z$  com coordenadas fracionárias para **(7)** [Au: 0,37575, 0,28214, 1,01526] e para **(8)** [Au: 0,79582, -0,122323, 0,17345], de maneira que ambas moléculas apresentam um íon ligante  $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  e uma molécula neutra de trifenilfosfina, coordenada ao centro metálico.

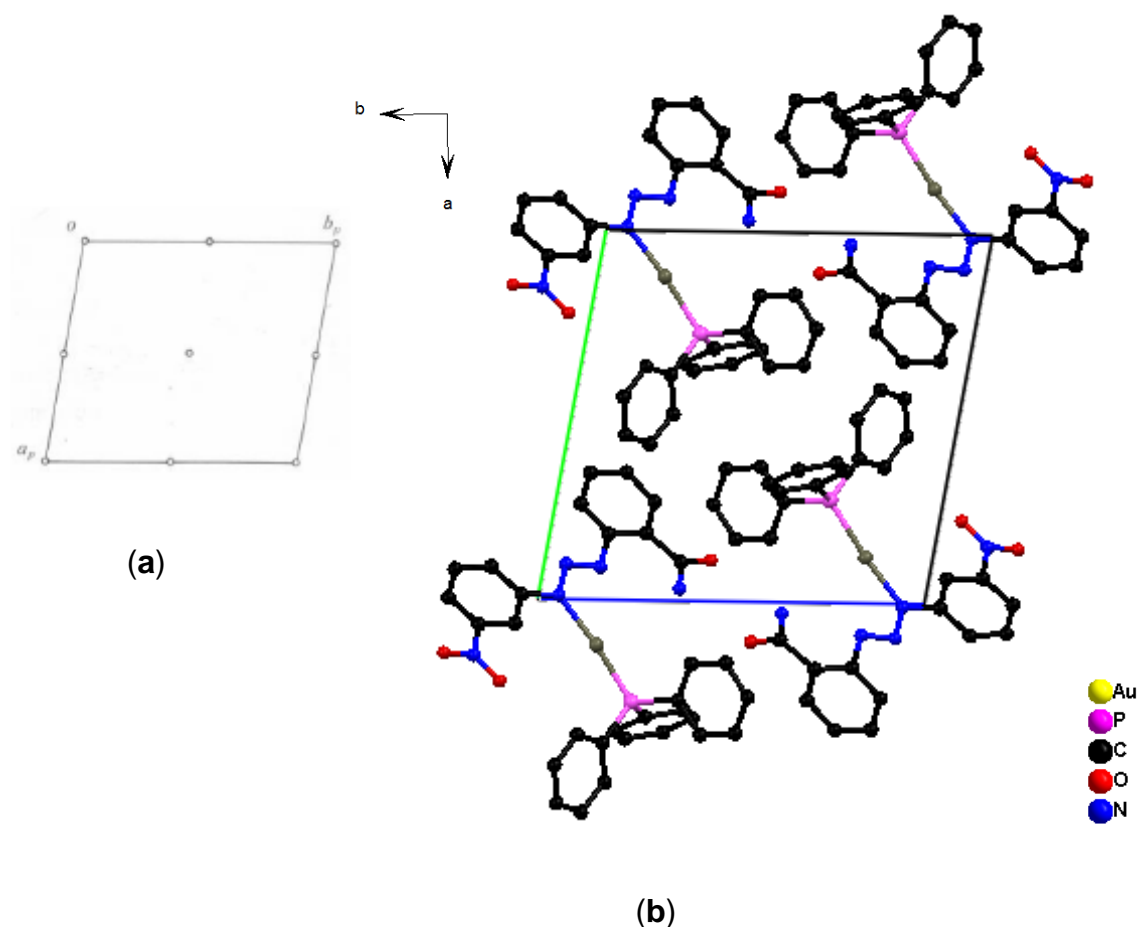
Na cela unitária monoclinica de **(7)** a reprodução sistemática da cela unitária para a estrutura de ouro pode ser prevista pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial centrossimétrico  $C2/c$ . Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup> com a projeção da cela de **(7)** na **Figura 50** é possível encontrar uma relação entre as figuras ao identificar as operações de simetria pertencentes ao grupo espacial.

A cela unitária de **(8)** é constituída de duas fórmulas elementares ( $Z$ ), onde a reprodução sistemática da cela unitária para a estrutura de ouro pode ser prevista pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial centrossimétrico  $P(-1)$ . Comparando-se o pictograma retirado da *International Tables for*

*Crystallography*<sup>54</sup> com a projeção da cela de (8) na **Figura 51** 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 50:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $C2/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>; (b) projeção da cela unitária monoclinica do complexo (7) no plano cristalográfico  $bc$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos par melhor visualização.



**Figura 51:** (a) Pictograma para o grupo espacial  $P(-1)$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>54</sup>; (b) cela unitária triclinica do complexo (8) no plano cristalográfico  $ab$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

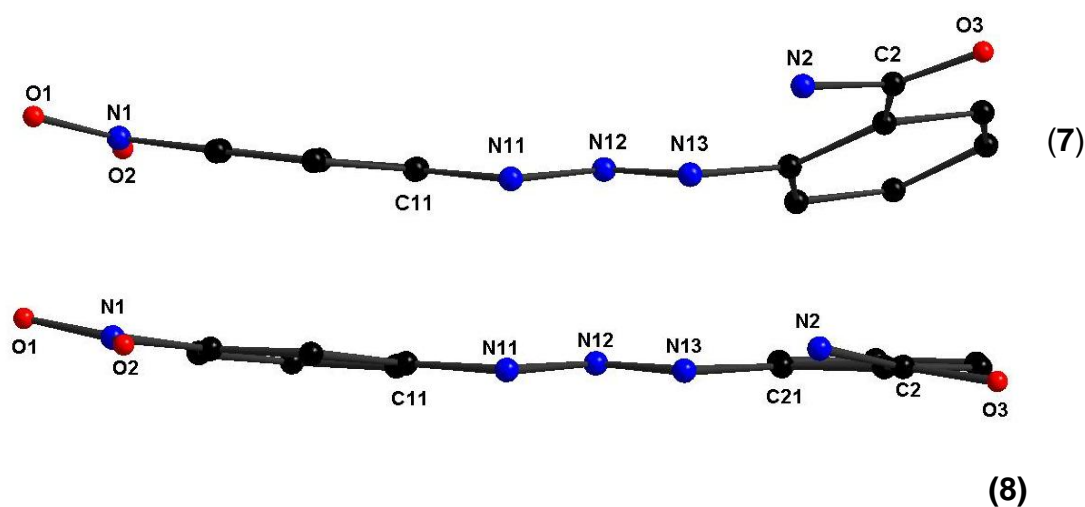
De maneira geral, a estrutura molecular de (7) apresenta um ligante 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno e a estrutura de (8) um ligante 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, ambos desprotonados e coordenados de maneira monodentada a um íon ouro e uma molécula neutra de trifenilfosfina. O complexo (7) ainda apresenta uma molécula de piridina como solvato de cristalização.

O íon ouro(I) nos complexos (7) e (8) encontram-se coordenado por um ânion  $[C(O)NH_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$  através do N11,  $[Au-N11 = 2,071(3) \text{ \AA}$  e  $Au-N11 = 2,0608(18) \text{ \AA}$ ], respectivamente e uma molécula neutra de trifenilfosfina através do P  $[Au-P = 2,2478(9) \text{ \AA}$  e  $Au-P = 2,2352(6) \text{ \AA}$ ], respectivamente, completando a esfera de coordenação do metal, resultando assim em uma geometria linear do íon



ouro(I), destaca-se os principais ângulos de ligação: [N11-Au-P = 177,95(9) °e N11-Au-P = 174,85(5) °], respectivamente.

Analisando os íons ligantes triazenidos [C(O)NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> nos complexos (7) e (8) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon Au(I) pode-se observar um significativo desvio da planaridade para o íon ligante no complexo (7). Já no complexo (8) o íon ligante se encontra praticamente planar, conforme ilustra a **Figura 52**.



**Figura 52:** Projeção separada dos íons ligantes [C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dos complexos (7) e (8) ressaltando o seu grau de distorção da planaridade total.

O grande desvio observado em (7) em relação ao anel onde se encontra o grupo amido *orto* substituído, se deve as interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio que levam a formação de arranjos supramoleculares.

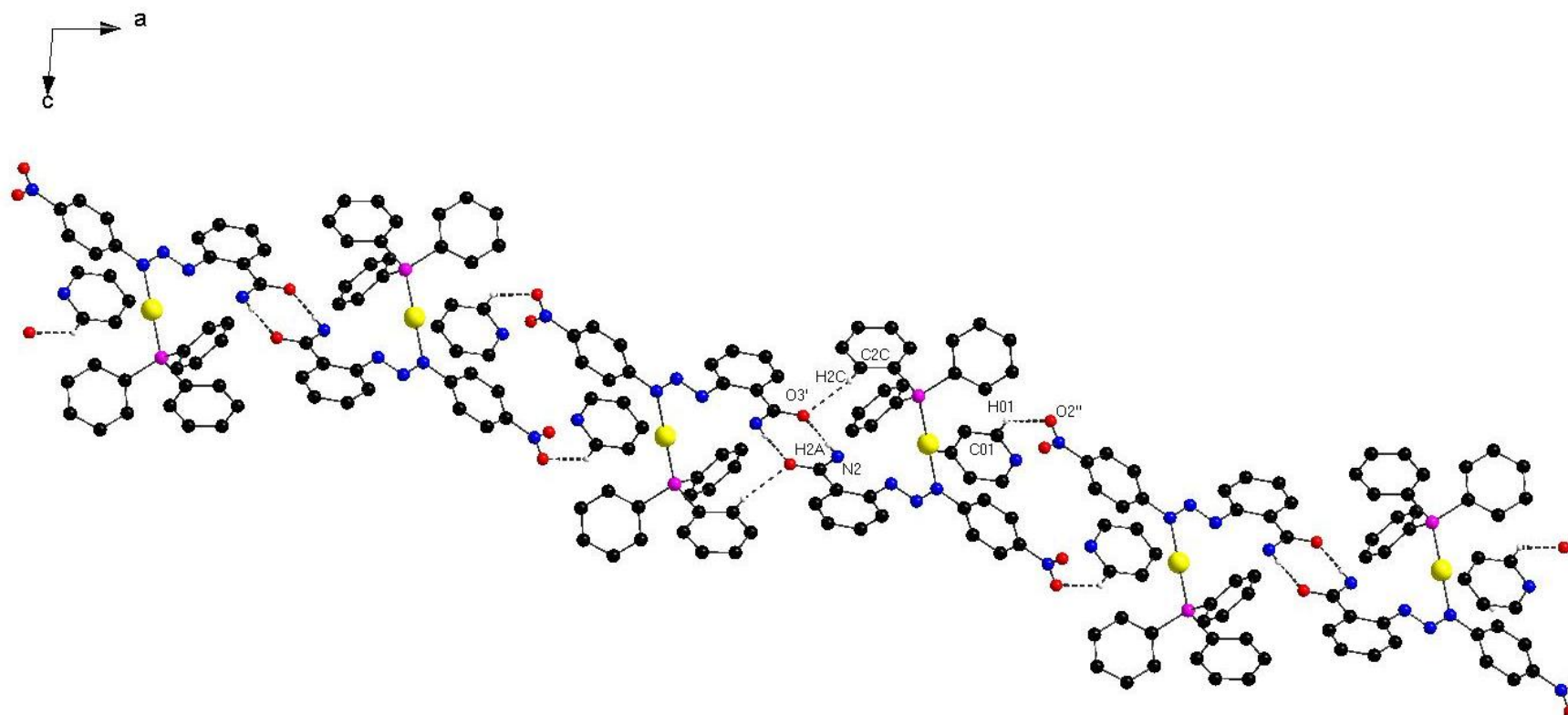
A **Tabela 34** traz os valores para os desvios médios da planaridade global para os anéis isolados do ambiente de coordenação dos complexos (7) e (8):

**Tabela 34:** Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (7) e (8) Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s.	Ângulo Interplanar
(7)	C11–C16/ C21–C26	0,0024/ 0,0084	27,90(2)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0024/ 0,0000	9,44(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0084/ 0,0000	28,37(2)
	C11–C16/ N1, O1, O2	0,0024/ 0,0000	8,14(4)
	C21–C26/ C2, O3, N2	0,0084/ 0,0000	3,68(2)
	N11–N12–N13/ C2, O3, N2	0,0000/ 0,0000	25,87(4)
	N11–N12–N13/ N1–O1–O2	0,0000/ 0,0000	17,58(4)
(8)	C11–C16/ C21–C26	0,0050/ 0,0077	5,28(2)
	C11–C16/ N11, N12, N13	0,0046/ 0,0000	9,63(2)
	C21–C26/ N11, N12, N13	0,0077/ 0,0000	4,90(2)
	C11–C16/ N1, O1, O2	0,0046/ 0,0000	8,63(2)
	C21–C26/ C2, O3, N2	0,0077/ 0,0000	10,53(2)
	N11–N12–N13/ N1, O1, O2	0,0000/ 0,0000	10,74(2)
	N11–N12–N13/ C2,O3, N2	0,0000/ 0,0000	13,58(2)

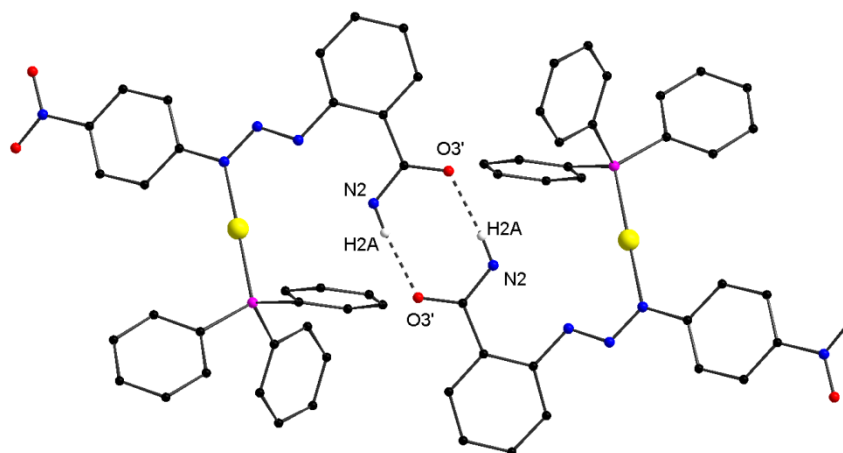
As moléculas dos complexos (7) e (8) no estado sólido associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares, conforme será discutido a seguir. Todas as ligações de hidrogênio observadas e discutidas foram identificadas com a parametrização incluída no programa *Platon*<sup>55</sup>.

Em (7) o arranjo supramolecular ocorre em função das ligações de hidrogênio clássicas N2–H2A···O3' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e o átomo de nitrogênio de uma molécula vizinha formando dímeros entre si e através das ligações não-clássicas C2C–H2C···O3' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo amido *orto* substituído ao anel e os hidrogênios pertencentes ao anel fenila da molécula de trifenilfosfina. O arranjo se completa através das ligações C01–H01···O2'' da molécula de piridina presente na estrutura como solvato de cristalização e o oxigênio do grupo nitro *para* substituído ao anel do ligante triazenido. (**Figura 53**)



**Figura 53:** Projeção do arranjo supramolecular do complexo (7) evidenciando as ligações de hidrogênio ao longo da direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$ , (")  $-x, 1-y, -z$ .

É possível perceber a formação de Synthons supramoleculares através das ligações de hidrogênio N-H...O presentes no complexo (7), conforme ilustra a **Figura 54**.



**Figura 54:** Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo (7).

Detalhes referentes aos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio existentes no complexo (7) estão listados na **Tabela 35**.

**Tabela 35:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo (7). Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
(7)	N2-H2A...O3'	0,86	2,00	2,858(4)	174
	C2C-H2C...O3'	0,93	2,40	2,709(4)	142
	C01-H01...O2''	0,93	2,31	3,055(9)	137

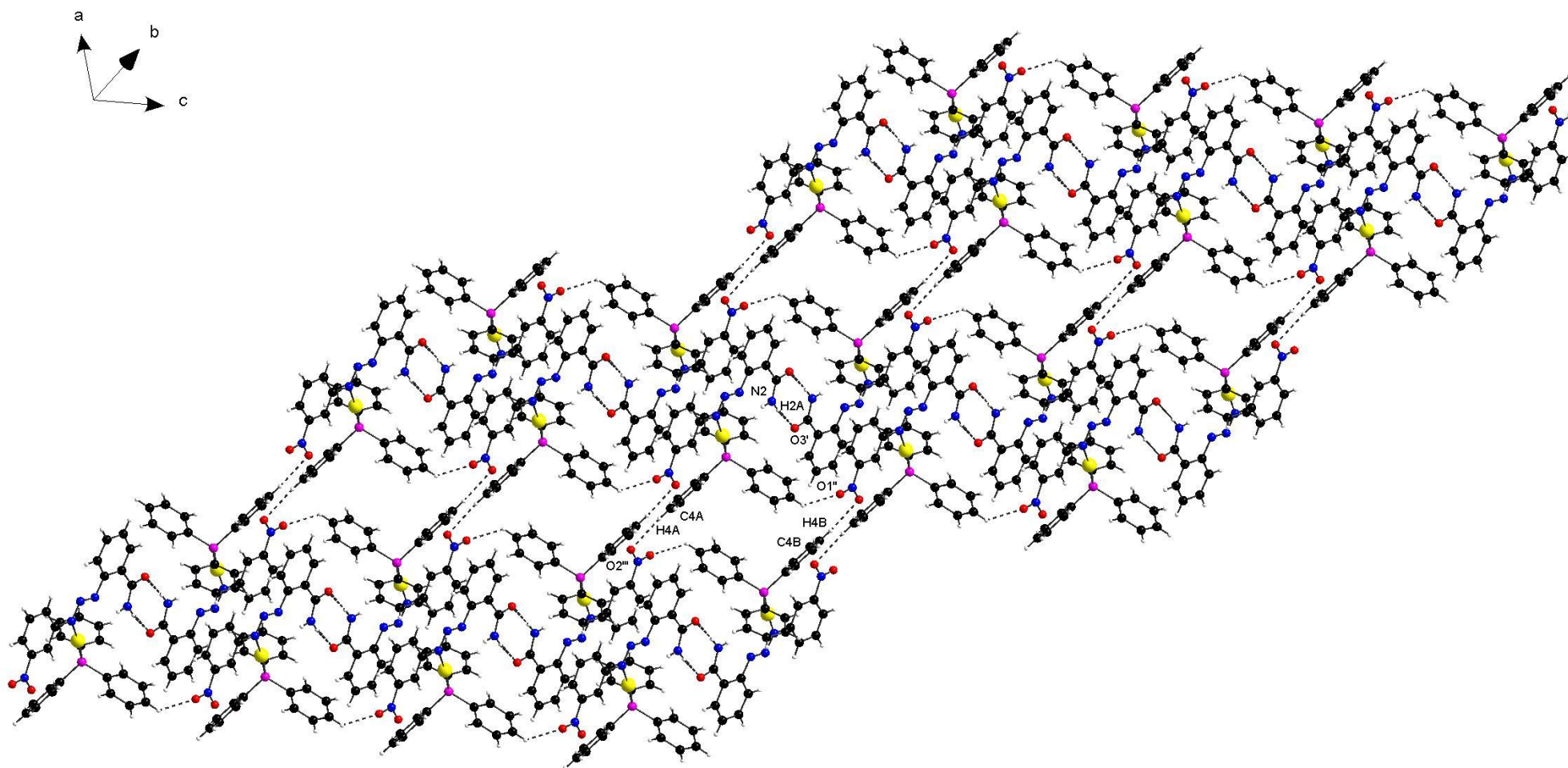
(D= átomo doador, A = átomo receptor)

Códigos de simetria: (')  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$ , (")  $-x, 1-y, -z$ .

As moléculas do complexo (8) no estado sólido associam-se na forma de um arranjo supramolecular bidimensional envolvendo ligações de hidrogênio intermoleculares, conforme **Figura 55**.

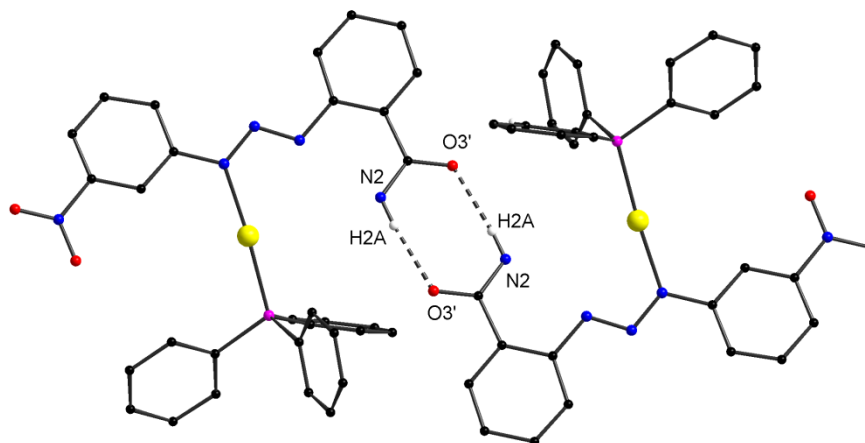
O arranjo supramolecular ocorre em função das ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas N2-H2A...O3' envolvendo o átomo de oxigênio do grupo

amido *orto* substituído ao anel fenila com os átomos de hidrogênio do grupamento amido dos anéis fenila, pertencente a outro ligante triazenido do complexo de ouro, formando assim dímeros entre si, relacionados através de um centro de inversão ao longo da direção cristalográfica [00-1]. O arranjo também é formado por ligações intermoleculares não-clássicas C4B-H4B...O1'' e C4A-H4A...O2'' que envolvem os átomos de oxigênio pertencente aos grupos nitro (*m*-NO<sub>2</sub>) e os átomos de hidrogênio de um dos anéis fenila (C1B-C6B) e (C1A-C6A) respectivamente, da molécula de trifetilfosfina, ao longo da direção cristalográfica [111].



**Figura 55:** Projeção do arranjo supramolecular do complexo (**8**) evidenciando as ligações de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio que não participam das ligações de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')  $-x, -y, 1-z$ ; (")  $x, y, -1+z$ ; (""')  $1-x, 1-y, 2-z$ .

Para o complexo **(8)** também é possível destacar a formação de Synthons supramoleculares através das ligações de hidrogênio N-H...O, conforme mostra a **Figura 56**.



**Figura 56:** Representação dos dímeros centrossimétricos a partir das ligações de hidrogênio N-H...O e formação dos Synthons supramoleculares no complexo **(8)**.

Detalhes referentes aos parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio existentes no complexo **(8)** estão listados na **Tabela 36**.

**Tabela 36:** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares (Å, °) presentes no complexo **(8)**. Desvio padrão em parênteses.

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
<b>(8)</b>	N2-H2A...O3'	0,86	2,11	2,967(3)	174
	C4A-H4A...O2'''	0,93	2,56	3,484(5)	173
	C4B-H4BO1''	0,93	2,36	3,046(4)	130

(D= átomo doador, A = átomo receptor)

Códigos de simetria: (') -x, -y, 1-z; (") x, y, -1+z; (''') 1-x, 1-y, 2-z.

Tanto os valores de comprimentos, como os ângulos de ligação encontrados nos complexos **(7)** e **(8)** assim como a geometria de coordenação ao centro metálico estão de acordo com os encontrados na literatura no composto [1,3-Bis(4-nitrofenil)triazênido]-(trifenilfosfina)ouro(I) discutido por Hörner e *col.*<sup>46</sup>: [Au-N1 =

2,108(5) Å, Au-P = 2,2524(13) Å, N1-N2 = 1,324(6) Å, N2-N3 = 1,290(7) Å, P-C1C = 1,809(5), P-C1D = 1,816(5), P-C1E = 1,812(6) Å, N1-Au-P = 178,70(13) °, N3-N2-N1 = 110,4(5) °].

Em relação aos espectros de infravermelho<sup>56,57</sup> dos complexos de ouro (7) e (8) (**Anexo B**), na **Tabela 37** são apresentadas as principais bandas que caracterizam os complexos de ouro (7) e (8) na região espectral de infravermelho.

**Tabela 37:** Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm<sup>-1</sup>) para os complexos (7) e (8).

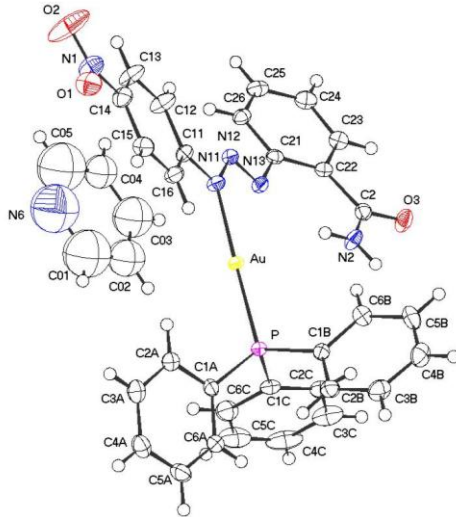
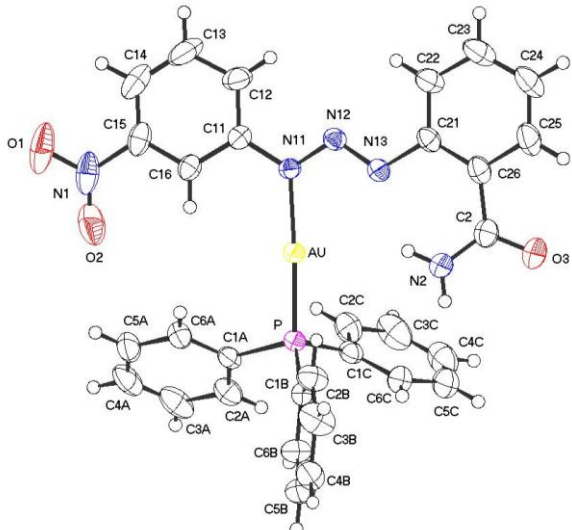
Atribuição	Complexos	
	(7)	(8)
$\nu$ (N-N)	1149	1193
$\nu$ (N=N)	1435	1437
$\nu$ (C=O)	1670	1659
$\nu_{as}$ (NO) <sub>2</sub>	1559	1523
$\nu_s$ (NO) <sub>2</sub>	1149	1193
$\nu_{arom}$ (C=C)	1482, 1435	1437, 1345
$\nu$ (C-P)	692, 520	695, 544
$\nu_s$ (C-N)py	1587	-

Os complexos de ouro também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de próton<sup>56</sup> (**Anexo G**). Como característica comum dos compostos triazenos, verifica-se a presença a presença de multipletes na região de 7 – 8 ppm, indicando a presença dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos. Já os deslocamentos na região de 10 ppm devido a presença do próton ligado a cadeia diazoamínica do pré-ligante livre, não são mais encontrados, devido a complexação com os íons Au (I). No complexo (7) é possível ainda encontrar a presença dos prótons da molécula de piridina como solvato de cristalização na região de 8,5 ppm.

Os dados de RMN <sup>1</sup>H dos complexos (7) e (8) se encontram discutidos na **Tabela 38**.



Tabela 38: Dados de RMN  $^1\text{H}$  para os complexos (7) e (8).

Complexos	RMN $^1\text{H}$	
	$\delta$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)
<p>(7)</p> 	<p>8,57 (dd, 2H, <math>^1J = 5,9</math> Hz, <math>^2J = 1,5</math> Hz, Py);  8,2 (d, 2H, <math>J = 9,3</math> Hz, C(13, 15));  7,81-7,75 (m, 4H, C(12, 16, 23, Py));  7,69-7,64 (m, 15H, C(PPh<sub>3</sub>));  7,57 (d, 1H, <math>J = 7,8</math> Hz, C(26));  7,49 (td, 1H, <math>^1J = 7,3</math> Hz, <math>^2J = 1,7</math> Hz, C(25));  7,39-7,35 (m, 2H, C(Py));  7,27 (td, 1H, <math>^1J = 7,8</math> Hz, <math>^2J = 1,2</math> Hz, C(24));</p>	
<p>(8)</p> 	<p>8,39 (s, 1H, C(16));  8,05 (d, 1H, <math>J = 8,1</math> Hz, C(14));  7,86 (dd, 1H, <math>^1J = 7,8</math> Hz, <math>^2J = 1,5</math>, C(12));  7,80 (d, 1H, <math>J = 7,8</math> Hz, C(25));  7,70-7,63 (m, 15H, C(PPh<sub>3</sub>));  7,62-7,58 (m, 2H, C(13, 22));  7,48 (td, 1H, <math>^1J = 7,8</math> Hz, <math>^2J = 1,5</math> Hz, C(23));  7,22 (td, 1H, <math>^1J = 7,8</math> Hz, <math>^2J = 1,2</math> Hz, C(24));</p>	

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES**

De acordo com os objetivos apresentados neste trabalho e analisando os resultados obtidos, é possível fazer algumas considerações finais frente aos pré-ligantes e complexos sintetizados:

1. Foram realizadas as caracterizações estruturais por difração de raios-X de 3 pré-ligantes trizenos e 8 complexos inéditos. De acordo com os índices de discordância nas medidas de raios-X, os valores finais se encontram bons indicando boa correlação entre os modelos idealmente esperados e os encontrados;
2. As caracterizações feitas mediante a utilização da espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis), análise termogravimétrica e a análise estrutural cristalina e molecular, por difração de raios-X em monocristal para os pré-ligantes 1-(2-amidofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (I), 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (II) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (III), se fizeram válidas pois colaboraram para a compreensão das características estruturais e moleculares destes compostos, bem como, as realizadas nos complexos (1) a (8);
3. A escolha dos substituintes que fizeram parte da estrutura molecular dos ligantes trizenidos é estratégica, quando o objetivo for explorar propriedades específicas como interações intermoleculares. Em alguns casos os substituintes terminais são responsáveis pelas interações intermoleculares observadas nos pré-ligantes e complexos. As interações são confirmadas como ligações de hidrogênio não-clássicas e clássicas;
4. O substituinte  $\sigma\text{-C(O)NH}_2$  que esteve presente em todos os compostos obtidos foi de grande importância, já que em várias estruturas se encontrou desprotonado e coordenado ao centro metálico, modificando sua geometria de coordenação e também a planaridade dos anéis fenila, bem como, contribui para a formação de arranjos supramoleculares através de interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio;
5. Todos os compostos obtidos neste trabalho tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares discutidas e analisadas quanto às interações intermoleculares

*via* ligação de hidrogênio, levando a formação de arranjos supramoleculares uni e bidimensionais.

Por fim, a contribuição deste trabalho de doutorado se dá na contribuição de um melhor entendimento da química de coordenação e supramolecular dos compostos obtidos. A difração de raios-X em monocristal foi o instrumento essencial para a elucidação estrutural e avaliação das auto-associações moleculares presentes nas estruturas cristalinas dos compostos deste trabalho.

## **CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 
- <sup>1</sup> MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30, 1, **1986**.
- <sup>2</sup> HÖRNER, M.; IGLESIAS, B. A.; MARTINS, P.; VILLIS, P. C. M.; VISENTIN, L. C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 1058, **2008**.
- <sup>3</sup> ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L. ORPEN, A. G. TAYLOR, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans, 2*, S1, **1987**.
- <sup>4</sup> FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **1989**.
- <sup>5</sup> BECK, J.; HÖRNER, M.; DITTMANN, G.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4314, **2009**.
- <sup>6</sup> GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9, 594, **1859**.
- <sup>7</sup> MELDOLA, R.; STREATFIELD, F. W.; *J. Chem. Soc.*; 51, 434, **1887**.
- <sup>8</sup> SILVA, A.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.
- <sup>9</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B.; *Inorg. Chim. Acta* 359: 4631, **2006**.
- <sup>10</sup> ALMEIDA, V. L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C. A.; DONNICI, C. L.; *Química Nova*, 28(1), 1118, **2005**.
- <sup>11</sup> RACHID, Z.; KATSOUGLAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B. J.; *Bioinorganic & Medicinal Chemistry*; 13, 2297, **2003**.
- <sup>12</sup> FARREL, N.; VARGAS, M. D.; MASCAREÑAS, Y. A.; GAMBARDELLA, M. T. D.; *Inorg. Chem.*; 26, 9, 1426, **1987**.
- <sup>13</sup> NISHIWAKI, K.; OKAMOTO, A.; MATSUO, K.; KAWAGUCHI, Y.; HAYASE, Y.; OHBA, K.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*; 15, 2856, **2007**.
- <sup>14</sup> LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRASE, S.; *Tetrahedron*, 57, 5825, **2001**.
- <sup>15</sup> NISHIWAKI, K.; OGAWA, T.; SHIGETA, K.; TAKAHASHI, K.; MATSUO, K.; *Tetrahedron*; 62, 7034, **2006**.
- <sup>16</sup> HE, X. L.; WANG, Y. Q.; LING, K. Q.; *Talanta*; 72, 747, **2007**.
- <sup>17</sup> HASHEMPUR, T.; ROFOUEI, M. K.; KHORRAMI, A. R.; *Microchemical Journal*; 89, 131, **2008**.
- <sup>18</sup> KOLLMAN, P. A.; ALLEN, L. C.; *Chem. Rev.*; 72, 283, **1972**.

- 
- <sup>19</sup> JEFFREY, G. A.; *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press Inc; 12, **1997**.
- <sup>20</sup> DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology*, Ed. Oxford University Press, **2001**.
- <sup>21</sup> BRAMMER, L.; SWEARINGEN, J. K.; BRUTON, E. A.; SHERWOOD, P.; *PANS*; 99, 4959, **2002**.
- <sup>22</sup> REDDY, D. S.; OVCHINNIKOV, Y. E.; SHISHKIN, O. V.; STRUCHKOV, Y. T.; DESIRAJU, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 118, 4085, **1996**.
- <sup>23</sup> REDDY, D. S.; CRAIG, D. C.; DESIRAJU, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 118, 4090, **1996**.
- <sup>24</sup> CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC. Banco de Dados. Disponível em: [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html). Acesso em 2010.
- <sup>25</sup> KONDRASHEV, Y. A.; *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) J. Struct. Chem.*, 15, 517, **1974**.
- <sup>26</sup> ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, 55, 102, **1999**.
- <sup>27</sup> YU, K.; HUAXUE, J.; *Chin. J. Struct. Chem.*, 19, 19, **2000**.
- <sup>28</sup> O'BRIEN, J. G.; GROUSNICK, K. E.; BAUGHMAN, R. G.; *Acta Crystallogr., Sect. E*; 57, o919, **2001**.
- <sup>29</sup> FEI, Z.; ZHANG, D.; *Chinese J. Struct. Chem.*; 20, 27, **2001**.
- <sup>30</sup> HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 59, 426, **2003**.
- <sup>31</sup> HÖRNER, M.; BRANCHER, A.L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MOSSMER, C.M.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 60, 303, **2004**.
- <sup>32</sup> SAEKI, T.; SON, E. C.; TAMAO, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 78, 1654, **2005**.
- <sup>33</sup> HÖRNER, M.; VISENTIN, L. C.; BEHM, M. B.; MACHADO, F. C.; BORTOLUZZI, A. J.; *Analytical Science*; 23, x247, **2007**.
- <sup>34</sup> CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; *Aust. J. Chem.*; 27, 665, **1974**.
- <sup>35</sup> COTTON, F. A.; POLI, R.; *Inorg. Chem.*; 26, 3652, **1987**.
- <sup>36</sup> DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2002**.
- <sup>37</sup> WESTPHALEN, A. B.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.

- 
- <sup>38</sup> BROWN, I. D.; DUNITZ, J. D.; *Acta Crystallogr.*; 14, 480, **1961**.
- <sup>39</sup> CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY, B. P.; *Aust. J. Chem.*; 28, 2377, **1975**.
- <sup>40</sup> HARTMANN, E.; STRÄHLE, E.; *J. Z. Naturforsch.*; 43b, 818, **1988**.
- <sup>41</sup> HARTMANN, E.; STRÄHLE, E.; *J. Z. Anorg. Allg. Chem.*; 583, 31, **1990**.
- <sup>42</sup> RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*, 18, 3051, **1999**.
- <sup>43</sup> RIOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G.; *Polyhedron*; 22, 4, 563, **2003**.
- <sup>44</sup> VILLIS, P. C. M.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2007**.
- <sup>45</sup> FANK, J. O.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2009**.
- <sup>46</sup> HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Crystallogr. C*; C59, m424, **2003**.
- <sup>47</sup> HARTMAN, W.W.; DICKEY, J.B.; *Org. Synth; Coll*: 2, 163, **1943**.
- <sup>48</sup> BRUKER (2004). APEX2 (Version 1.0.22), COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06<sup>a</sup>). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- <sup>49</sup> SHELDRIK, G. M., SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- <sup>50</sup> SHELDRIK, G. M.; *SHELXL97*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
- <sup>51</sup> SHELDRIK, G. M.; *SHELXS97*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
- <sup>52</sup> 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.
- <sup>53</sup> BRANDERBURG, K.; *DIAMOND*. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- <sup>54</sup> HAHN, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symetry, 2<sup>a</sup>Ed.; *The International Unio of Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- <sup>55</sup> SPEK, A.L.; *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.

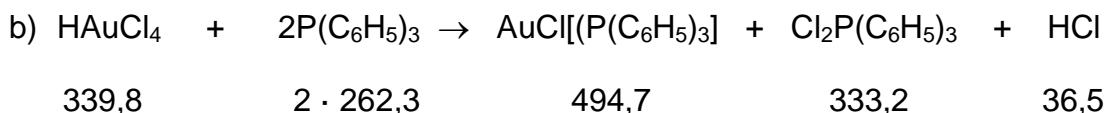
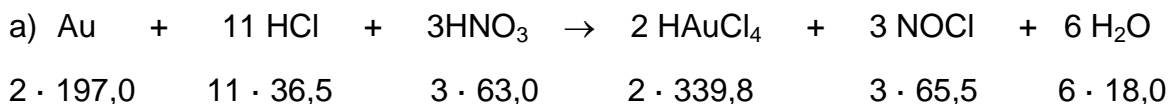


- 
- <sup>56</sup> SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Ident. Espect. de Comp. Organ.*; 5ªEd.; Edt LTC, São Paulo-SP; **1991**.
- <sup>57</sup> NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Coord. Comp*; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1986**.
- <sup>58</sup> ANDO, R.; SANTOS, A. P. V.; HÖRNER, M.; SANTOS, P.; *Journal of Raman Spectroscopy*; 39, 607, **2008**.
- <sup>59</sup> FARIAS, R. F.; *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Editora Átomo, Campinas, SP, **2005**.
- <sup>60</sup> CAVICHIOLO, L. J.; Dissertação de Mestrado, UFPR, **2008**.
- <sup>61</sup> PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; *Introdução à Espectroscopia*; Tradução da 4ª edição norte-americana, Editora Cengage Learning, **2010**.
- <sup>62</sup> KHRAMOV, D. M.; BIELAWSKI, C. W.; *J. Org. Chem.*; 72: 9407, **2007**.
- <sup>63</sup> OLIVEIRA, G. M.; HÖRNER, M.; MACHADO, A.; VILLETTI, M. A.; BACK, D. F.; IGLESIAS, B. A.; *J. of Molecular Structure*; 928, 85, **2009**.
- <sup>64</sup> [http://riodb.ibase.aist.go.jp/db092/E\\_index\\_list.html](http://riodb.ibase.aist.go.jp/db092/E_index_list.html). Acesso em 2010.
- <sup>65</sup> ADDISON, A. W.; RAO, T. N.; REEDIJK, J.; RIJN, J.; VERSCHOOR, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 1349, **1984**.
- <sup>66</sup> JANIAC, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 3885, **2000**.
- <sup>67</sup> CARRATU, Vanessa, *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
- <sup>68</sup> KAIZER, J.; CSONKA, R.; SPEIER, G.; GIORGI, M.; RÉGLIER, M.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 235, 81, **2005**.
- <sup>69</sup> JONES, L.; KILNER, C. A.; HALCROW, M. A.; *Polyhedron*, 26, 1977, **2007**.

**ANEXO A**

## SÍNTESE DA TRIFENILFOSFINA DE OURO (I)

### Cloro(trifenilfosfano)ouro – AuCl[(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]



Dissolvem-se 14,6 g (74,1 mmol) de ouro metálico em 20 mL de água régia contidos em uma cápsula de porcelana de 100 – 200 mL (3 partes de ácido clorídrico concentrado + 1 parte de ácido nítrico concentrado, misturados com muito cuidado em capela e utilizando-se óculos de segurança). Sob aquecimento, procede-se a evaporação da mistura ácida, evitando-se a secura completa. Observa-se a liberação de gás laranja escuro de cloreto de nitrosilo. Repete-se este procedimento, utilizando-se porções de 20 mL de ácido clorídrico concentrado, tantas vezes quantas necessárias, até não observar mais a liberação de gás cloreto de nitrosilo. A massa alaranjada resultante é então dissolvida em 200 mL de etanol. Segue-se a adição de uma solução quente de 39,3 g (0,15 mmol) de trifenilfosfina em aproximadamente 800 mL de etanol. Quase que instantaneamente, forma-se um precipitado branco em uma solução que adquire coloração amarela clara. Agita-se durante ½ hora. Separa-se o precipitado branco por filtração, que é lavado com uma porção de 50 mL de etanol, seguida de uma porção de 50 mL de éter dietílico. Seca-se o produto sob vácuo em dessecador contendo cloreto de cálcio.

Rendimento: 33,6 g ( 92 % teórico esperado)

Propriedades: Sólido microcristalino branco, sensível à luz e estável ao ar. Ponto de fusão: 230 – 240 °C. Recristalizado em uma mistura 1:1 de benzeno e éter de petróleo, apresenta um ponto de fusão de 248 – 249 °C.

Caracterização: IR [(vAuCl) cm<sup>-1</sup>, nujol]: 331 (forte), 323 (média-forte)

Literatura: Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3<sup>o</sup> Ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 2019, **1981**.

**ANEXO B**

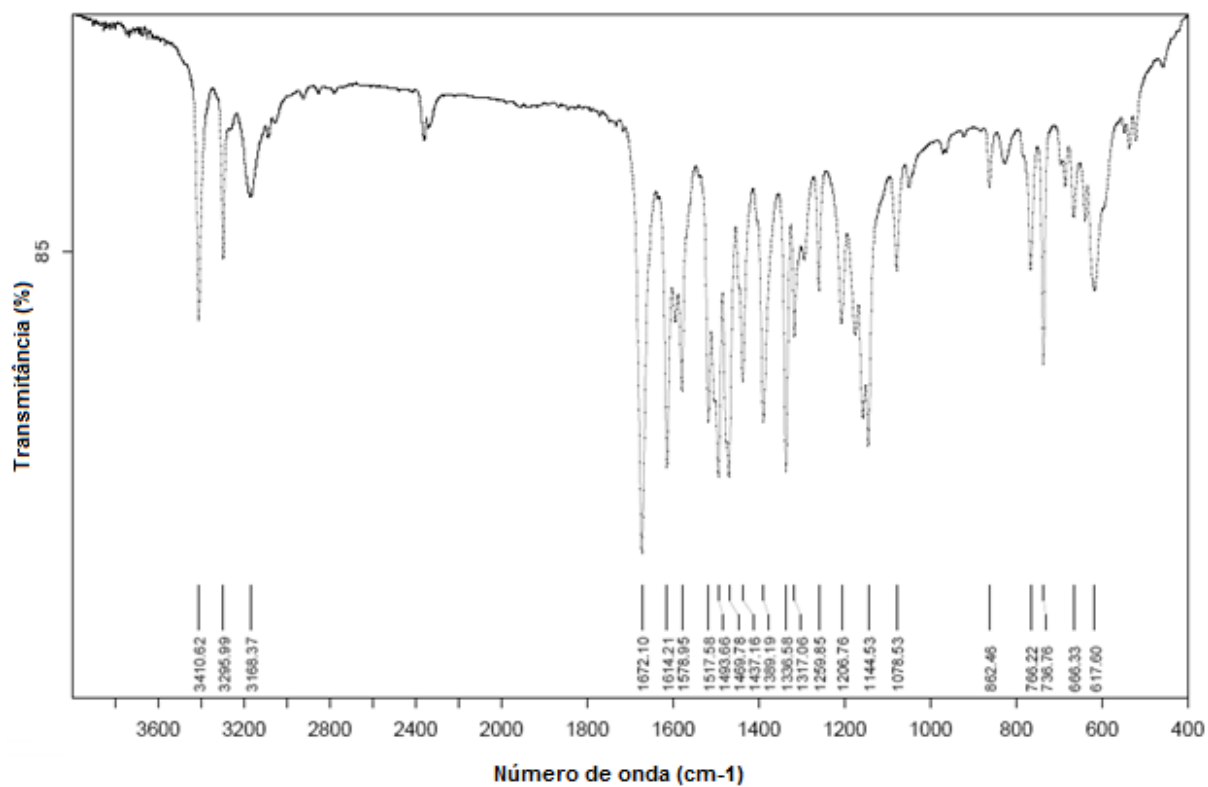


Figura B1: Espectro de infravermelho do ligante (I).

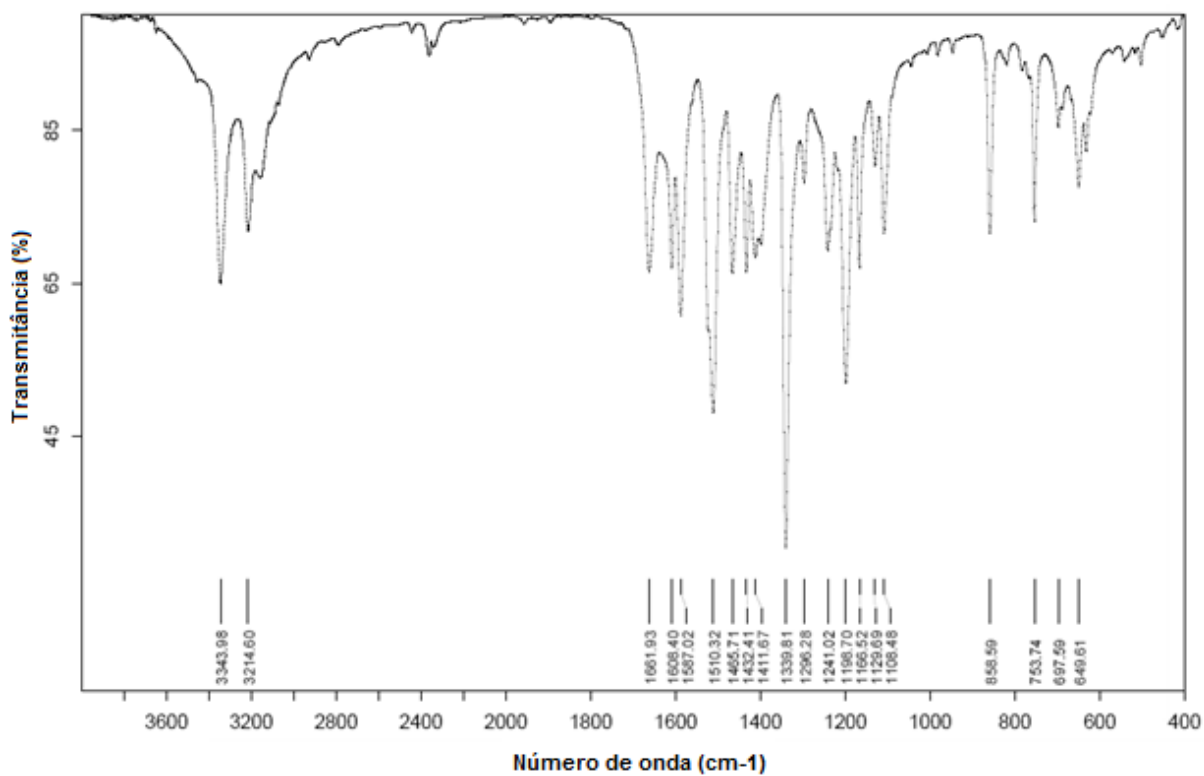


Figura B2: Espectro de infravermelho do ligante (II).

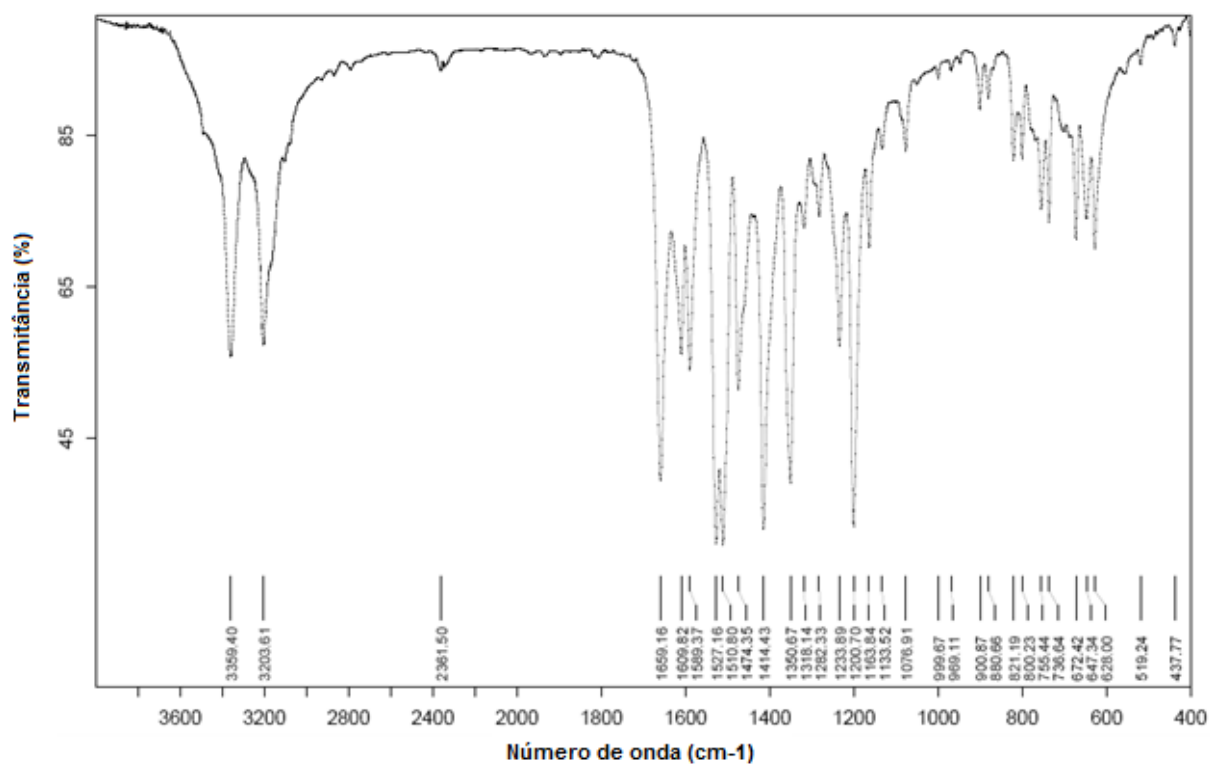


Figura B3: Espectro de infravermelho do ligante (III).

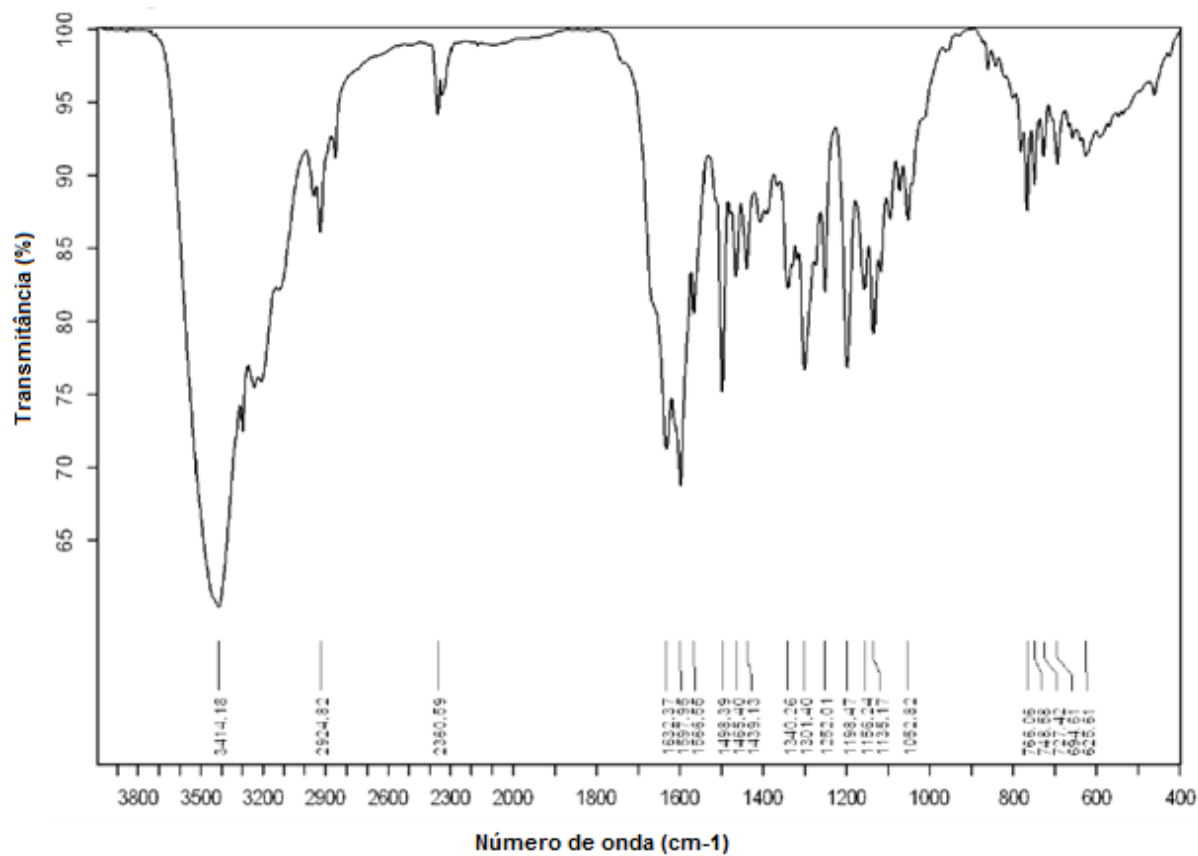


Figura B4: Espectro de infravermelho do complexo (1).

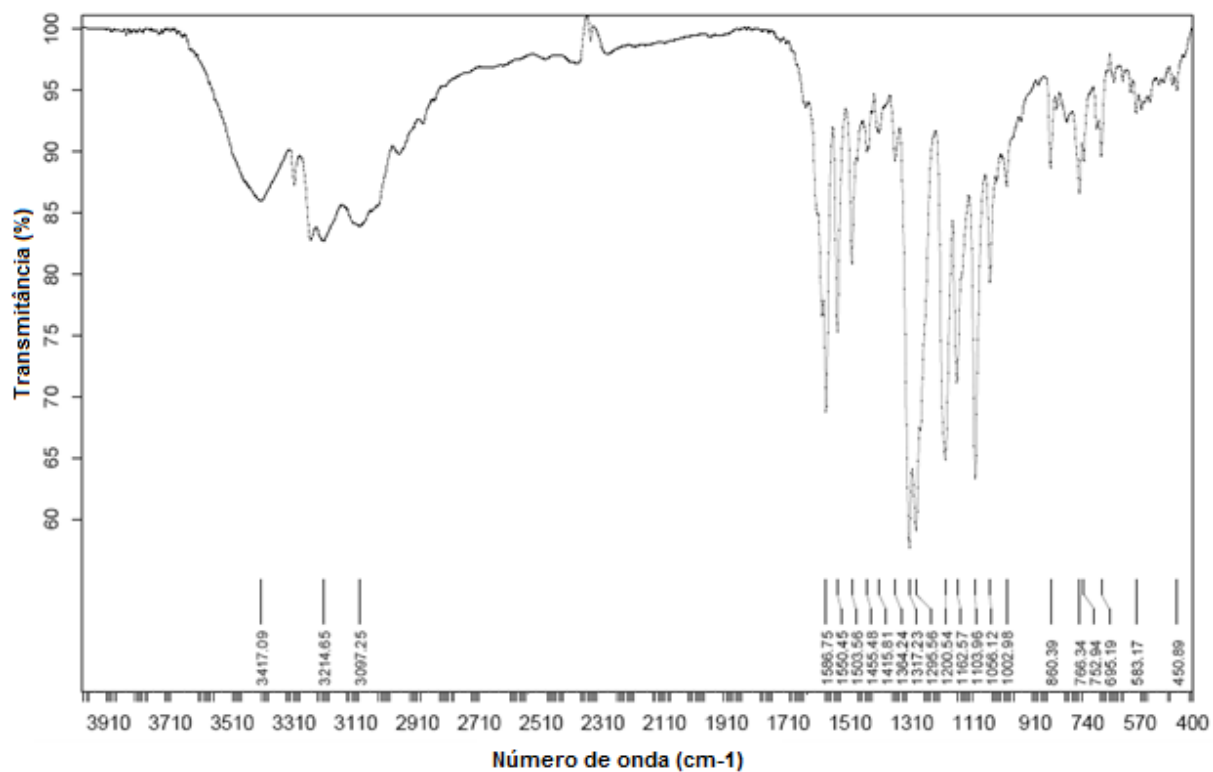


Figura B5: Espectro de infravermelho do complexo (2).

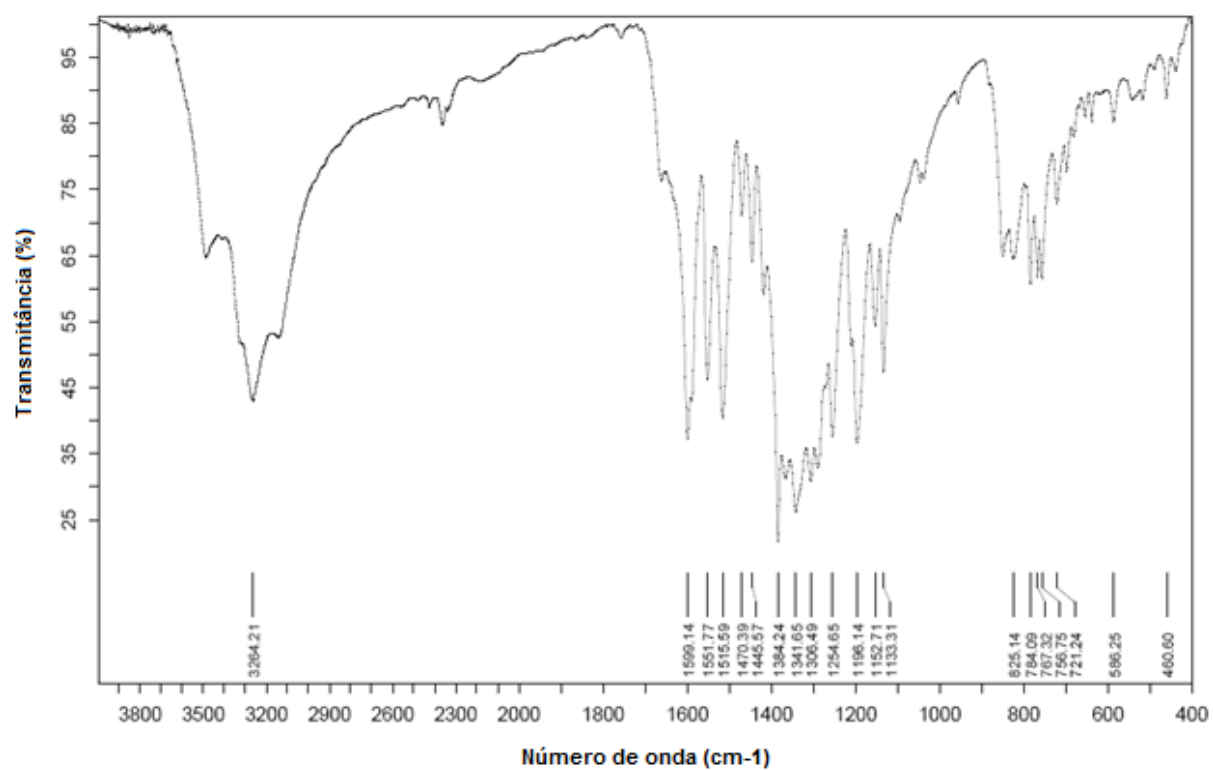


Figura B6: Espectro de infravermelho do complexo (3).

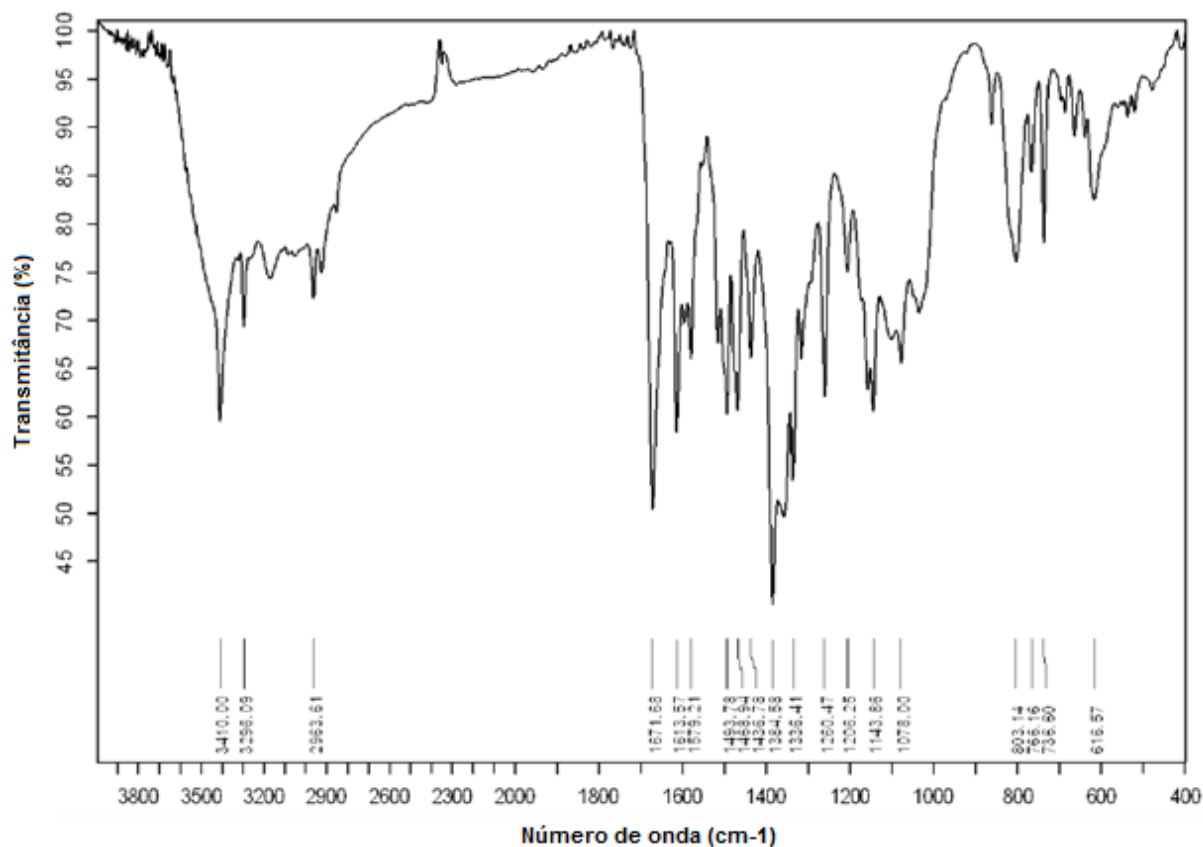


Figura B7: Espectro de infravermelho do complexo (4).

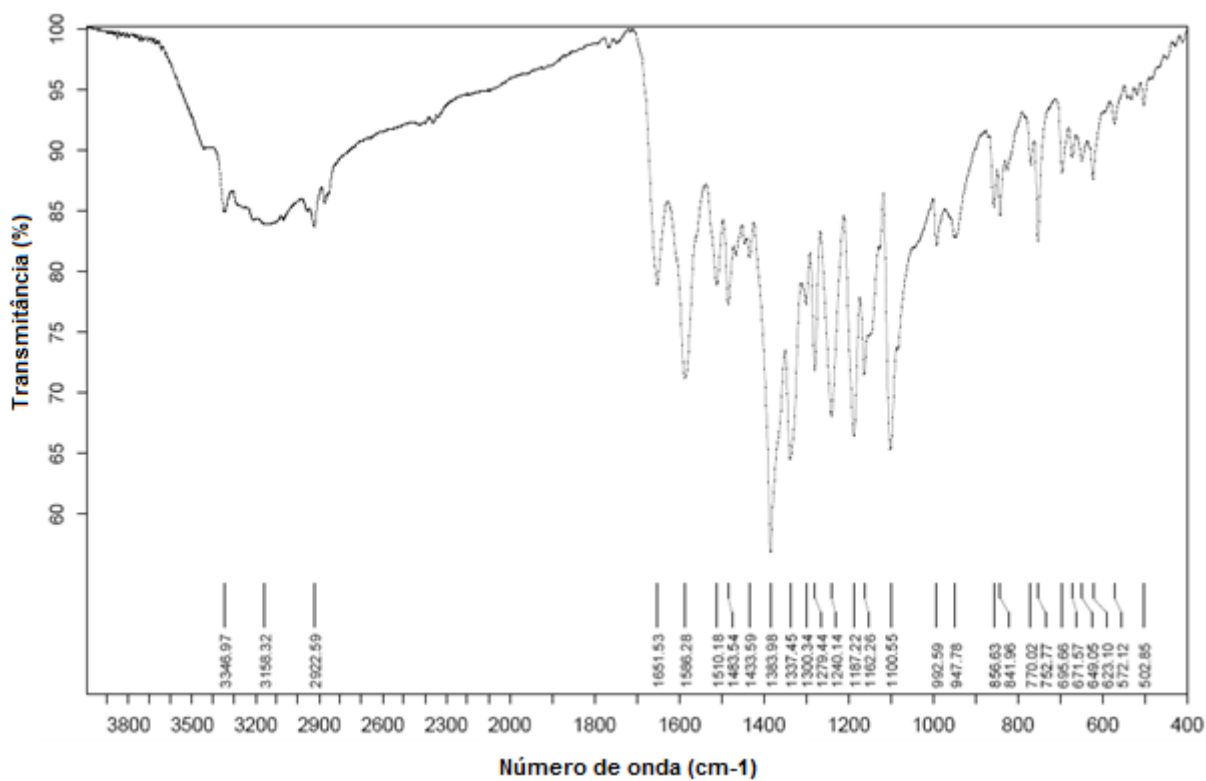


Figura B8: Espectro de infravermelho do complexo (5).



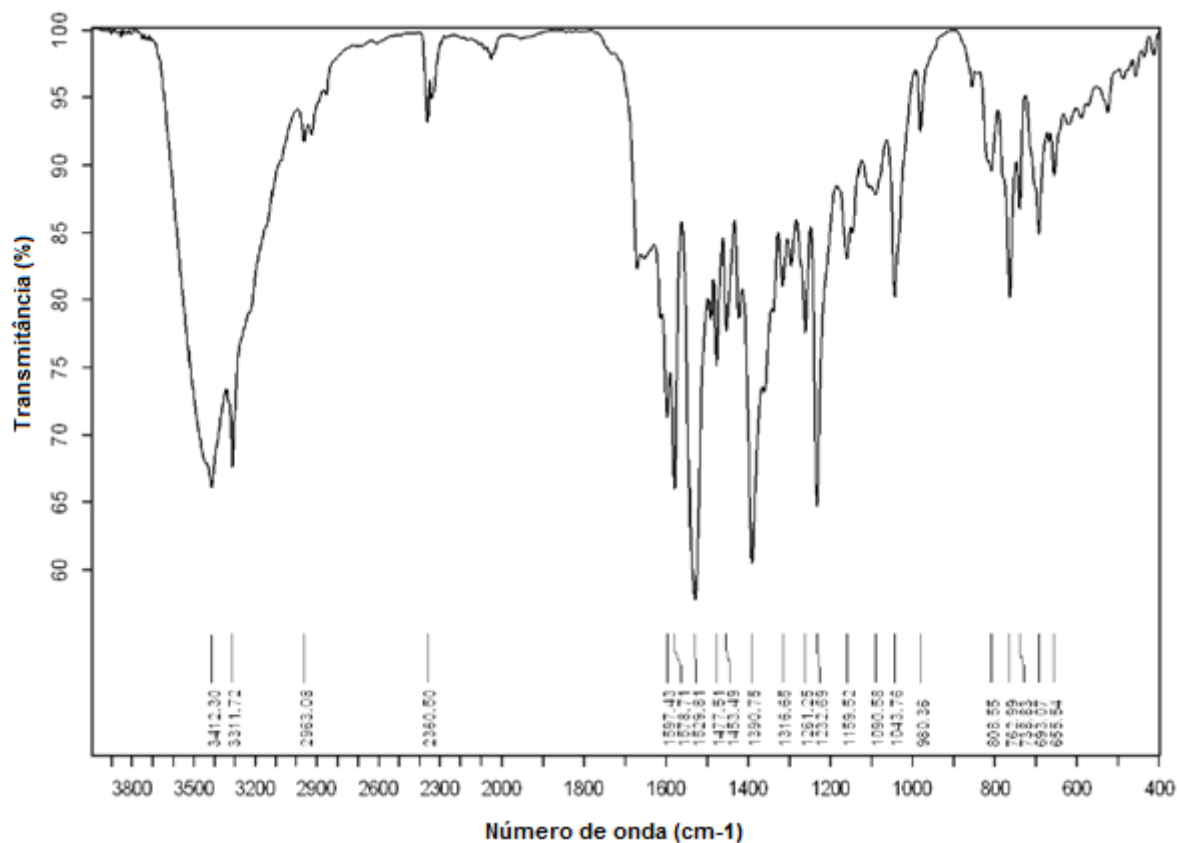


Figura B9: Espectro de infravermelho do complexo (6).

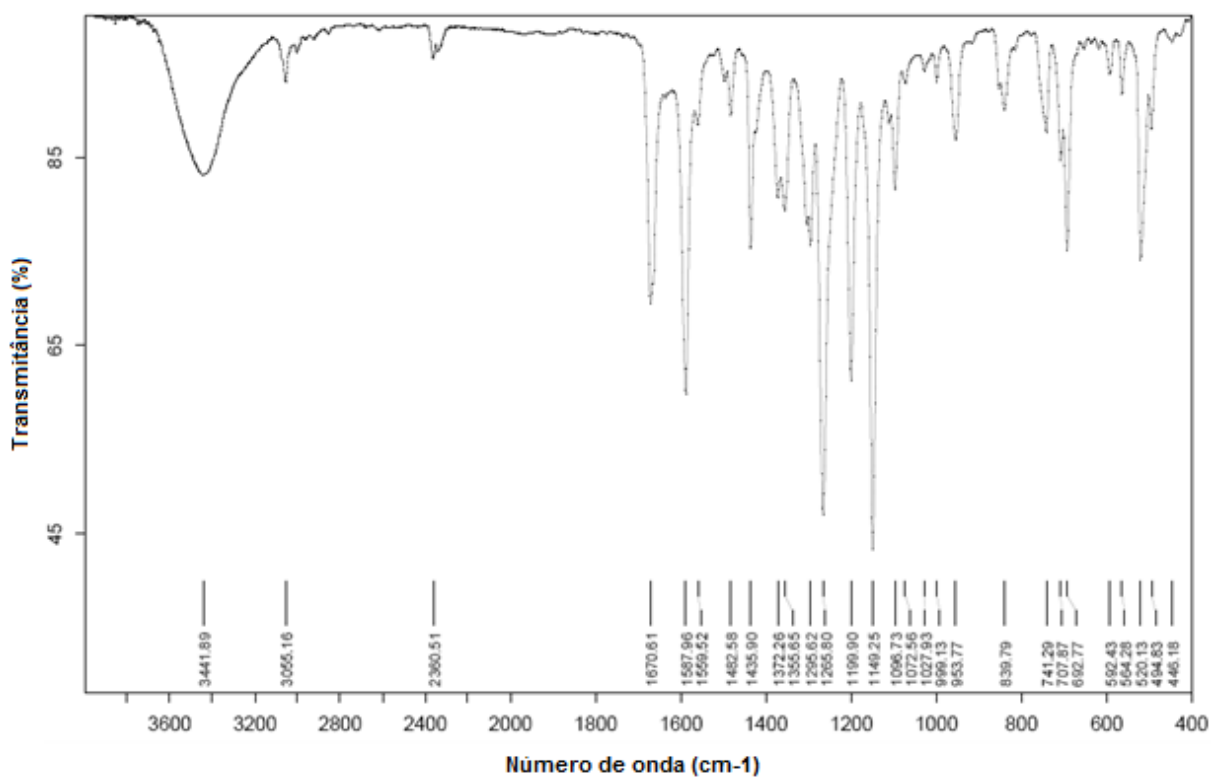


Figura B10: Espectro de infravermelho do complexo (7).

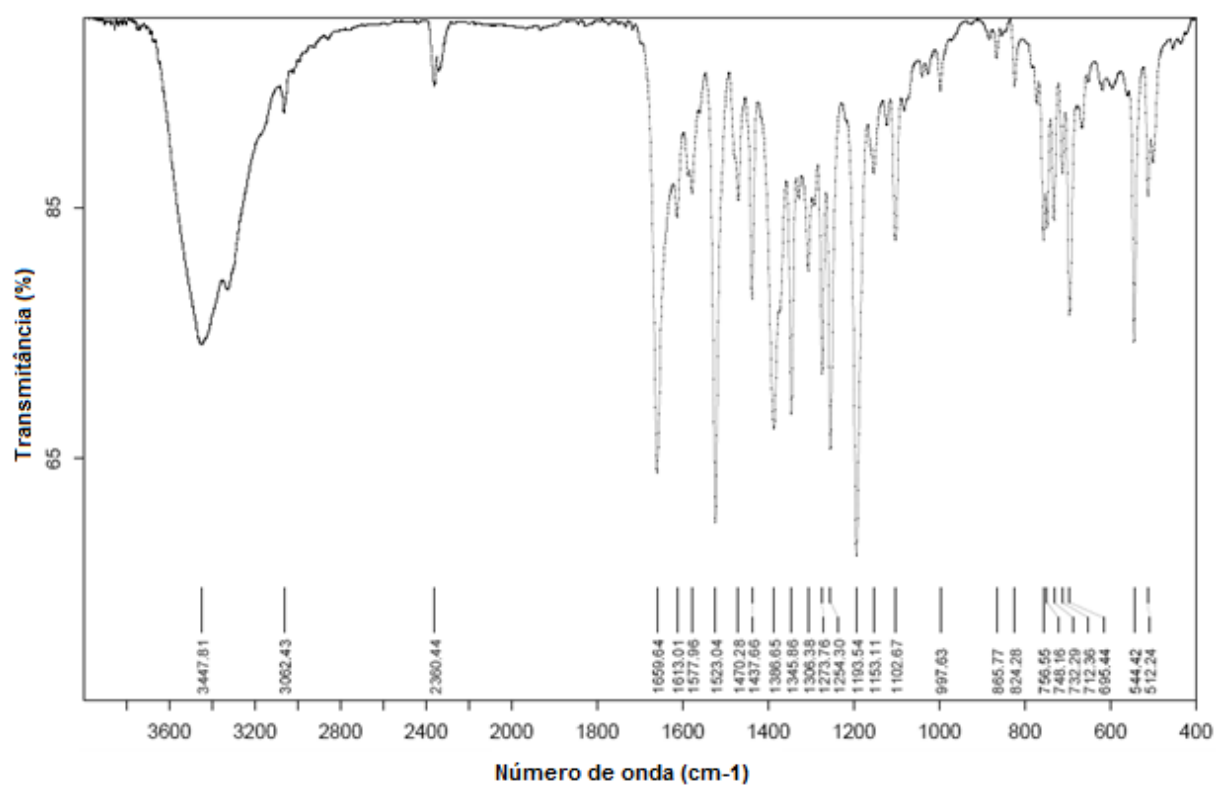


Figura B11: Espectro de infravermelho do complexo (8).

**ANEXO C**

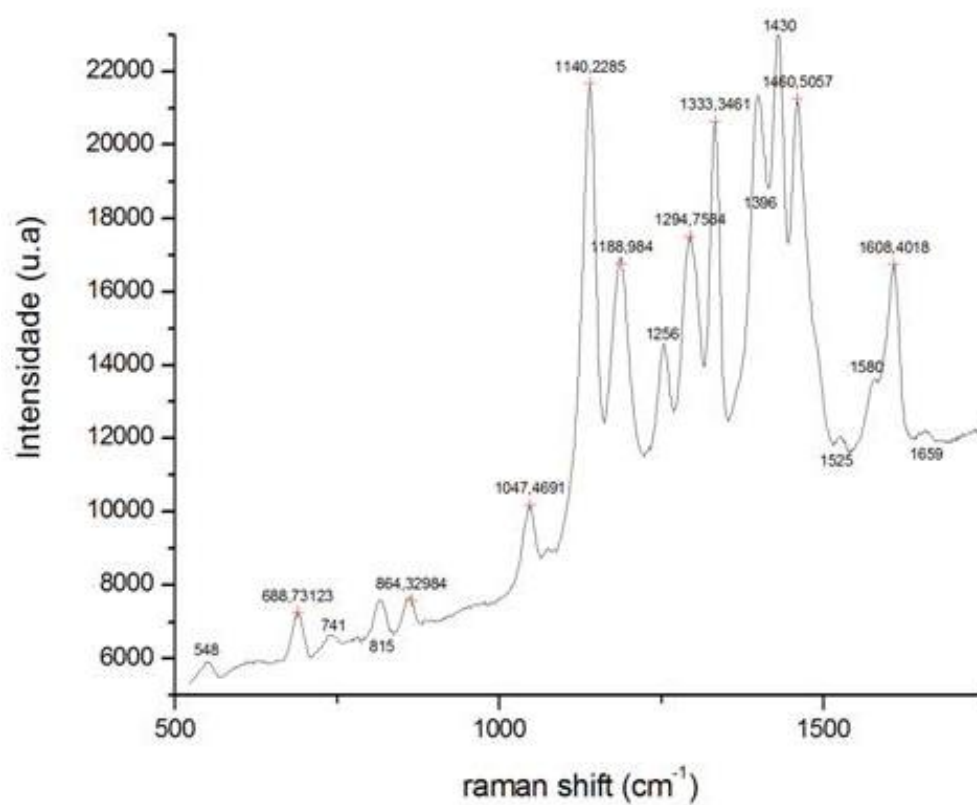


Figura C1: Espectro de Raman do pré-ligante (I).

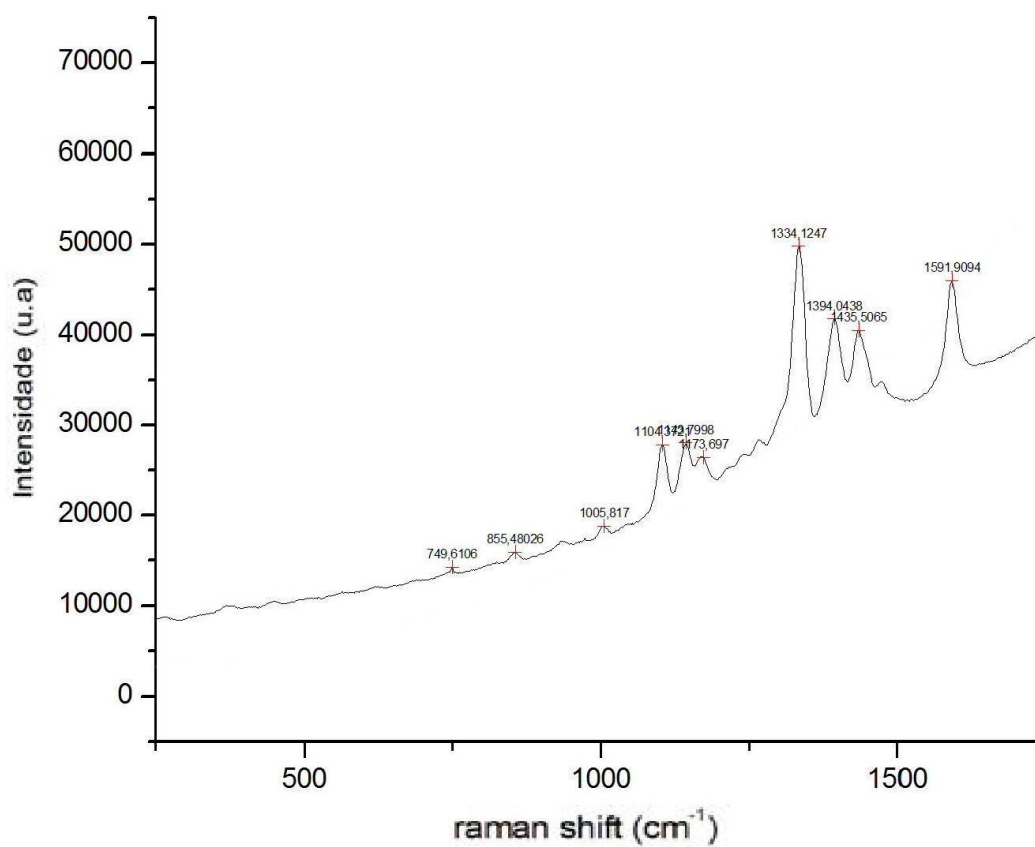


Figura C2: Espectro de Raman do pré-ligante (II).

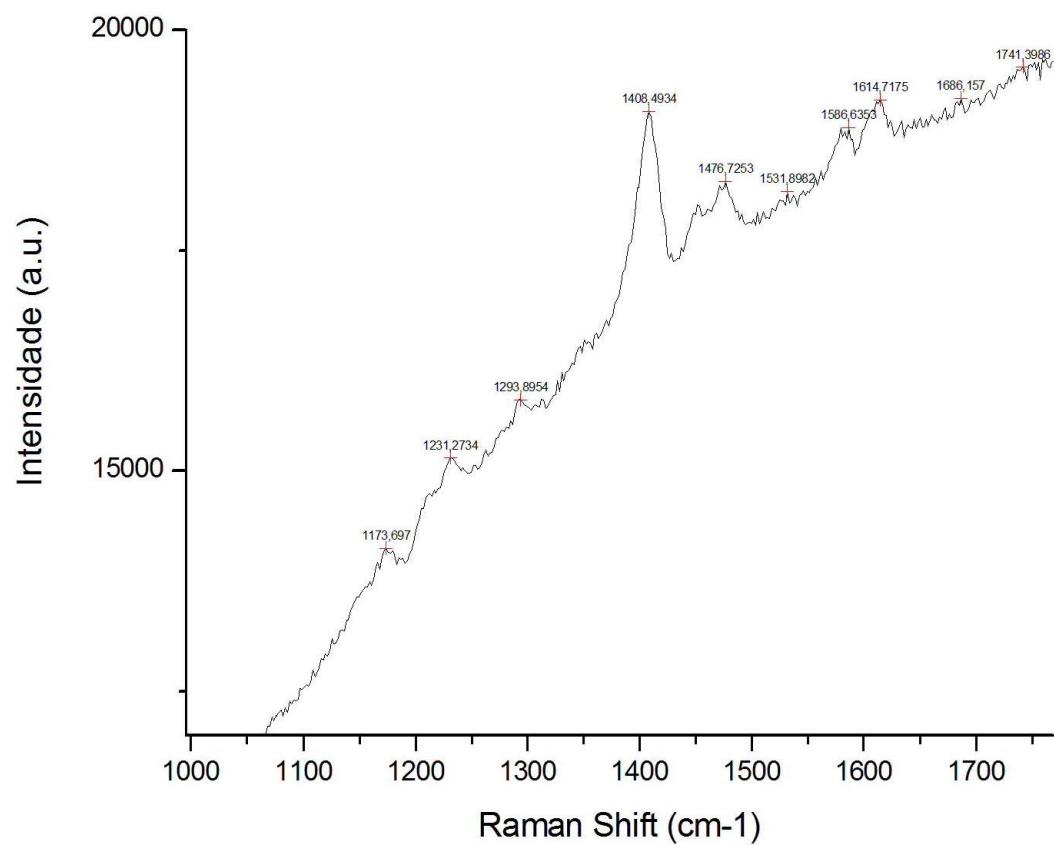


Figura C3: Espectro de Raman do pré-ligante (III).

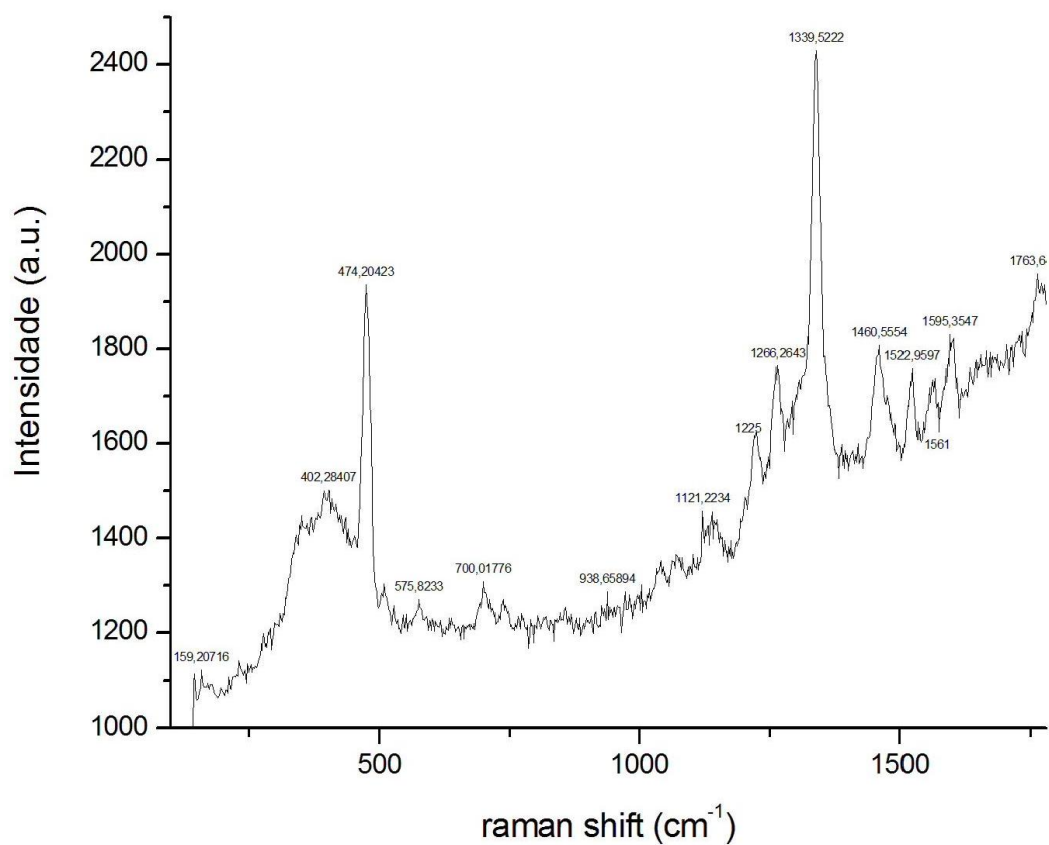


Figura C4: Espectro de Raman do Complexo (1).

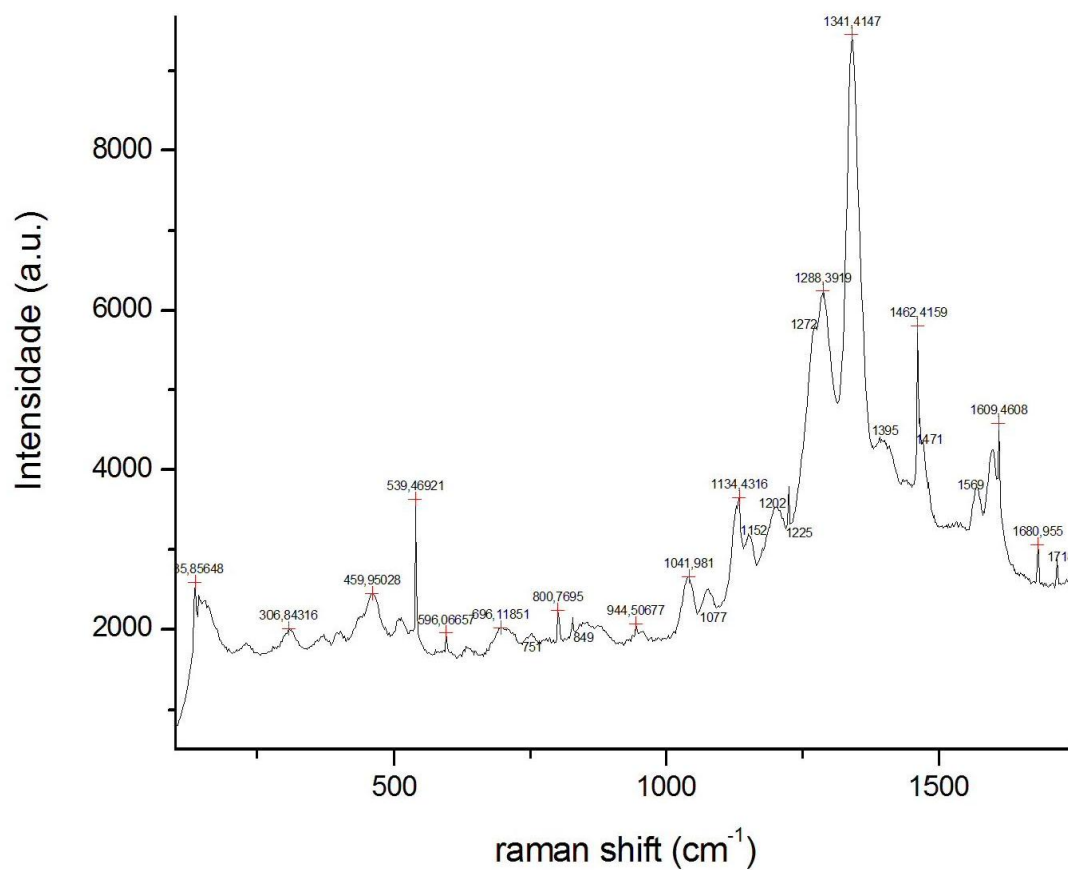


Figura C5: Espectro de Raman do complexo (3).

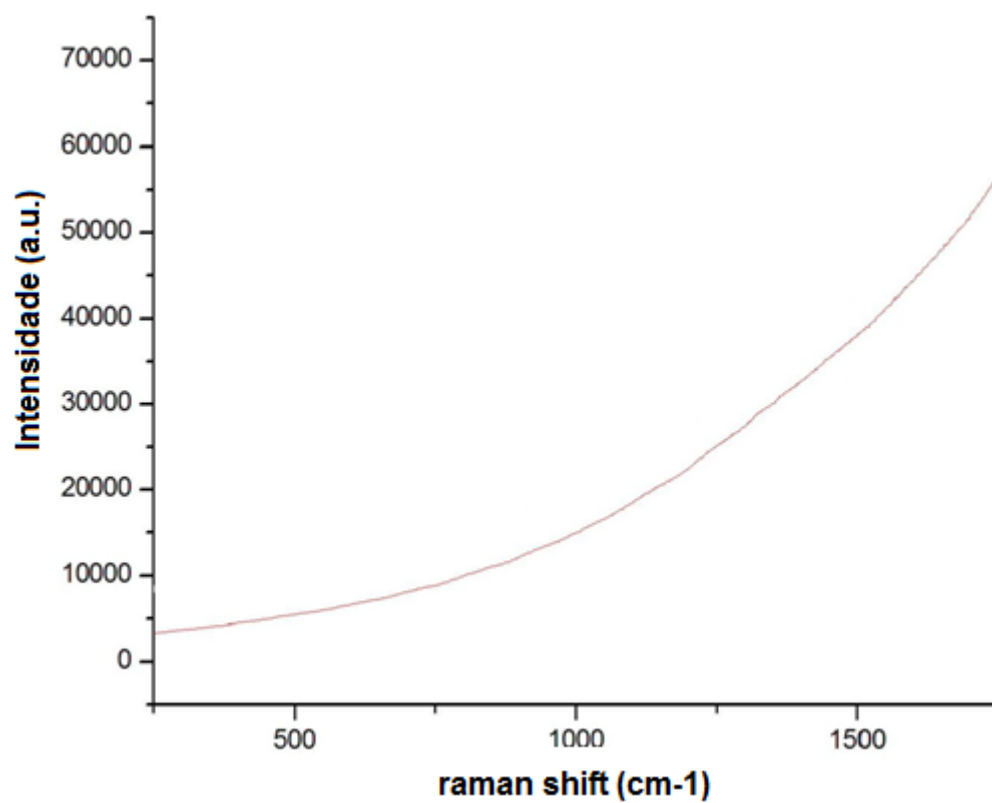
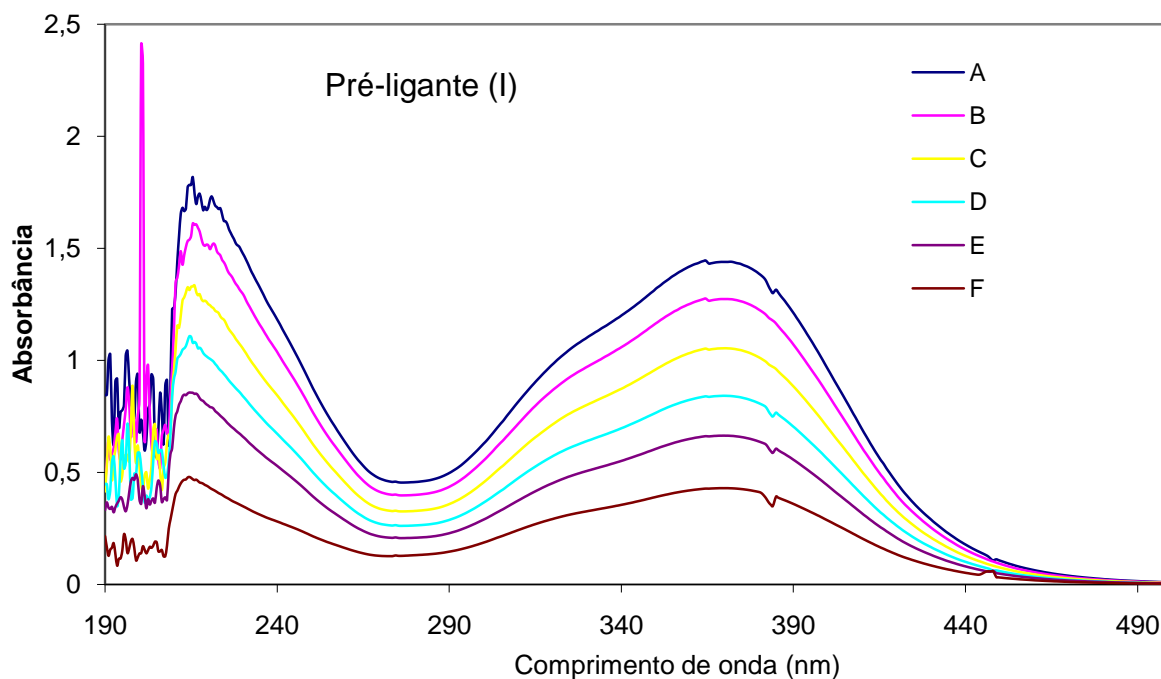
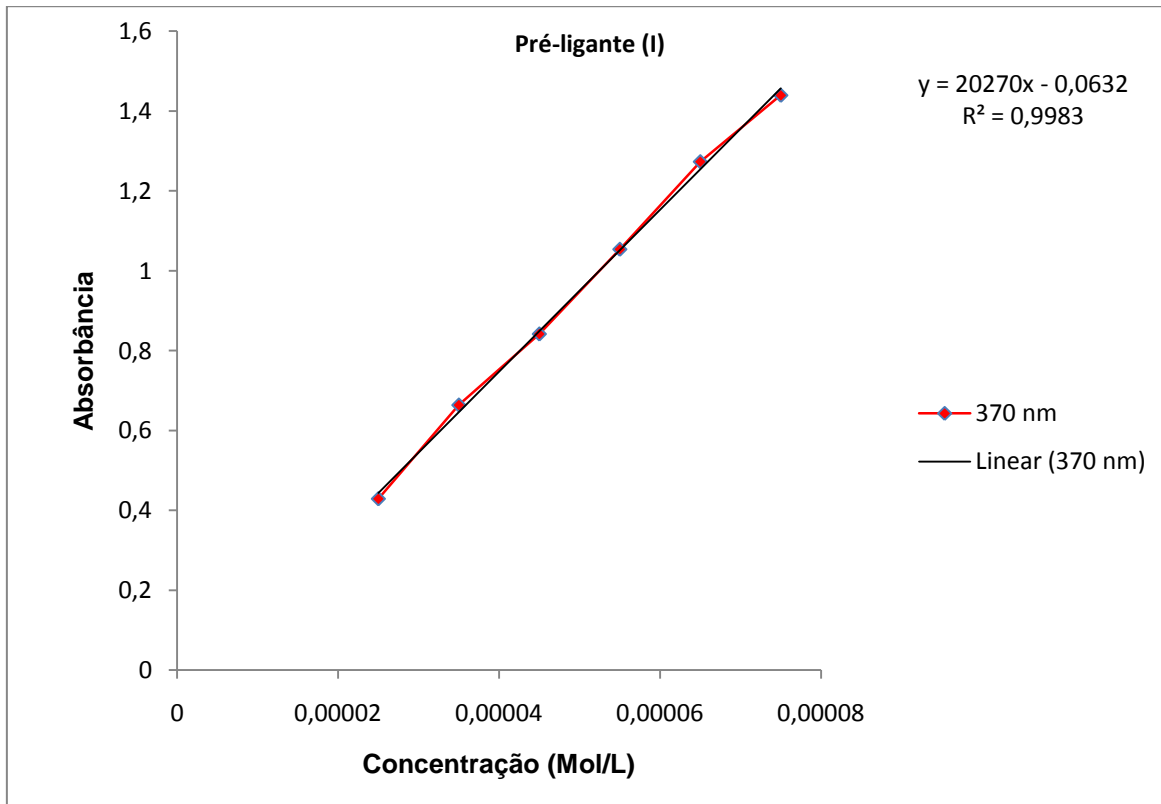


Figura C6: Espectro de Raman do complexo (5).

**ANEXO D**

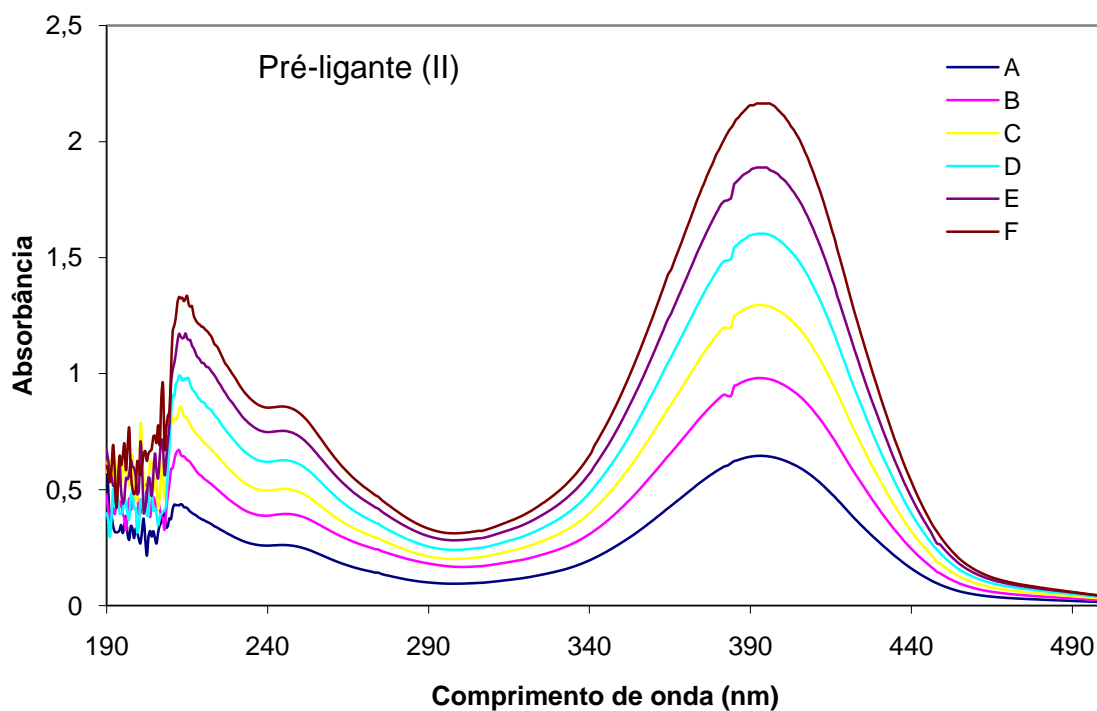


**Figura D1:** Espectros eletrônicos no pré-ligante (I): A -  $7,5 \times 10^{-5}$  mol/L; B -  $6,5 \times 10^{-5}$  mol/L; C -  $5,5 \times 10^{-5}$  mol/L; D -  $4,5 \times 10^{-5}$  mol/L; E -  $3,5 \times 10^{-5}$  mol/L; F -  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/L.

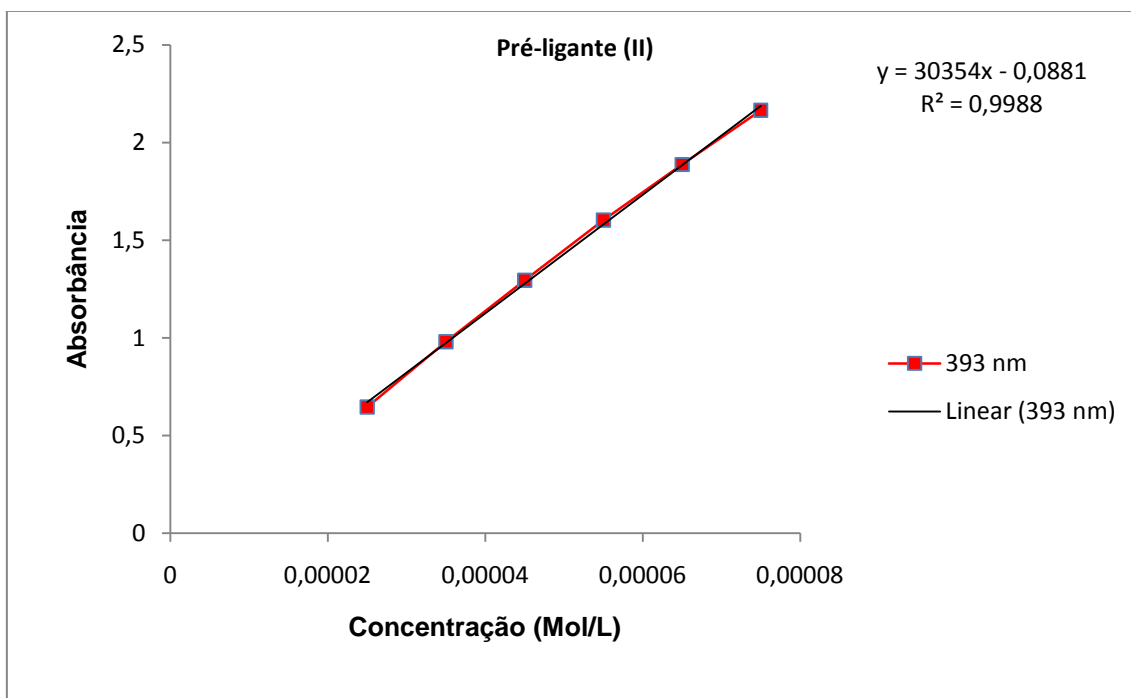


**Figura D2:** Curva de calibração do pré-ligante (I) para a banda  $\lambda = 370$  nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).

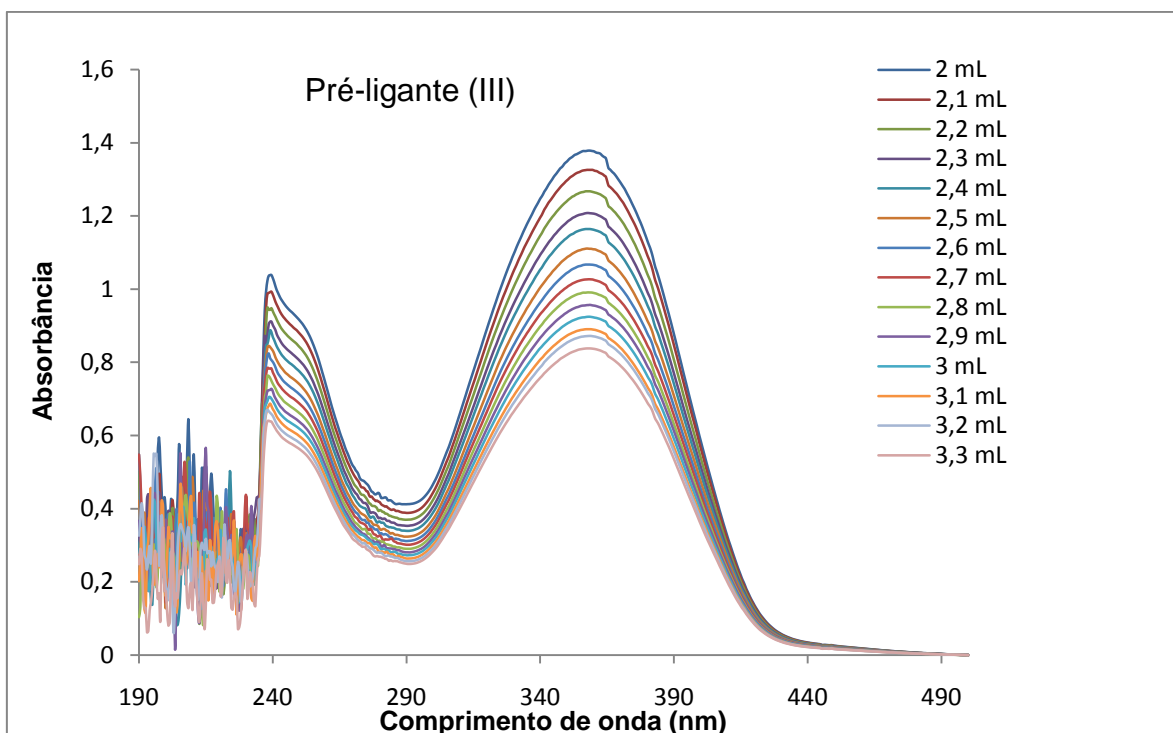




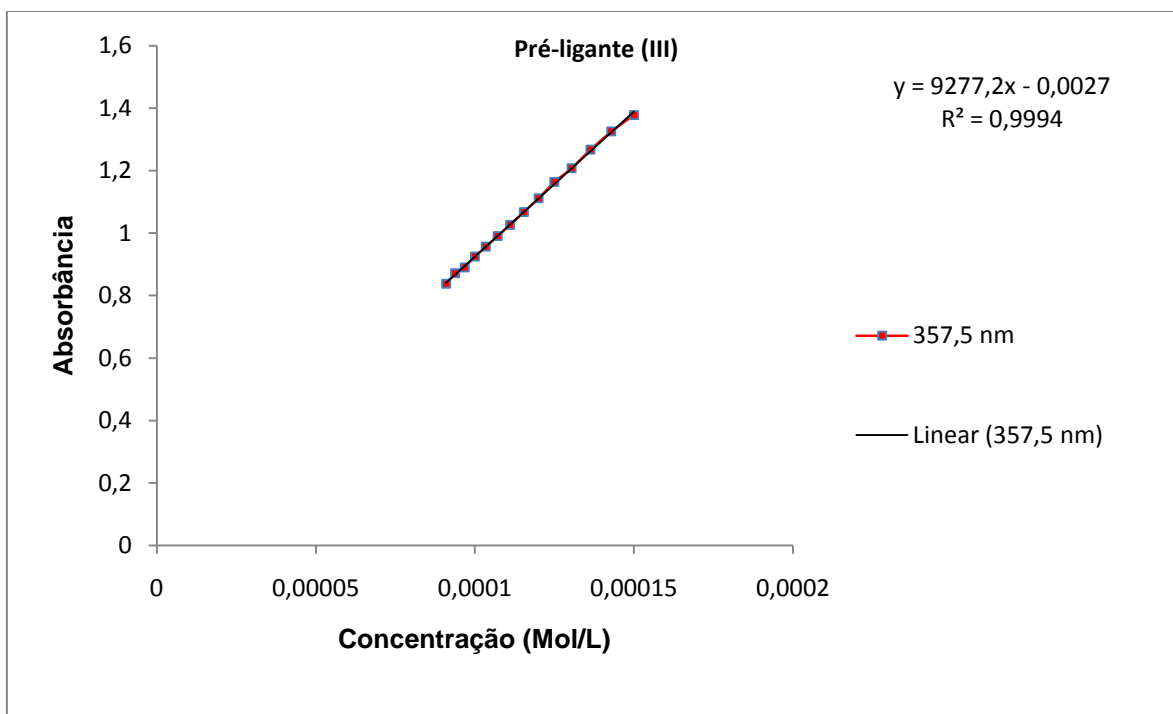
**Figura D3:** Espectros eletrônicos no pré-ligante (II): A –  $7,5 \times 10^{-5}$  mol/L; B -  $6,5 \times 10^{-5}$  mol/L; C -  $5,5 \times 10^{-5}$  mol/L; D -  $4,5 \times 10^{-5}$  mol/L; E -  $3,5 \times 10^{-5}$  mol/L; F -  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/L.



**Figura D4:** Curva de calibração do pré-ligante (II) para a banda  $\lambda = 393$  nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).



**Figura D5:** Espectros eletrônicos no pré-ligante (III): A – 2 mL ( $1,5 \times 10^{-4}$  mol/L); B até N – adição de 100  $\mu$ L de THF em cada diluição.



**Figura D6:** Curva de calibração do pré-ligante (III) para a banda  $\lambda = 357,5$  nm para a determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).

**ANEXO E**

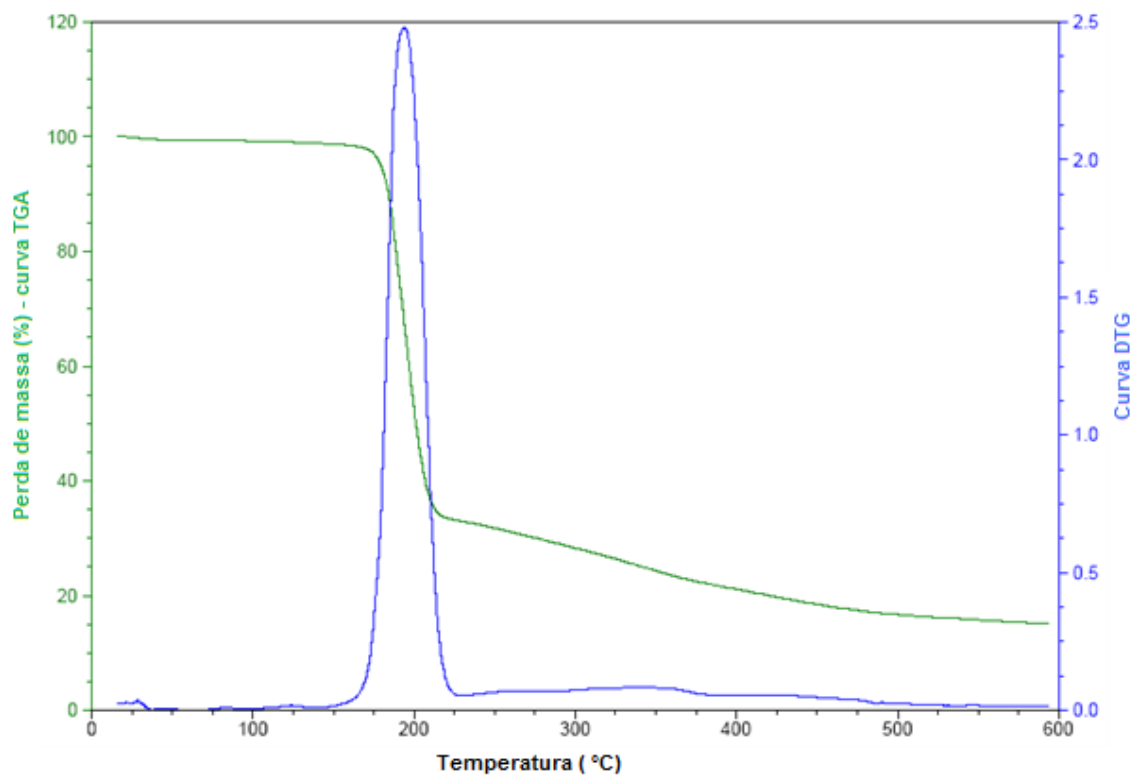


Figura E1: Análise termogravimétrica do pré-ligante (I).

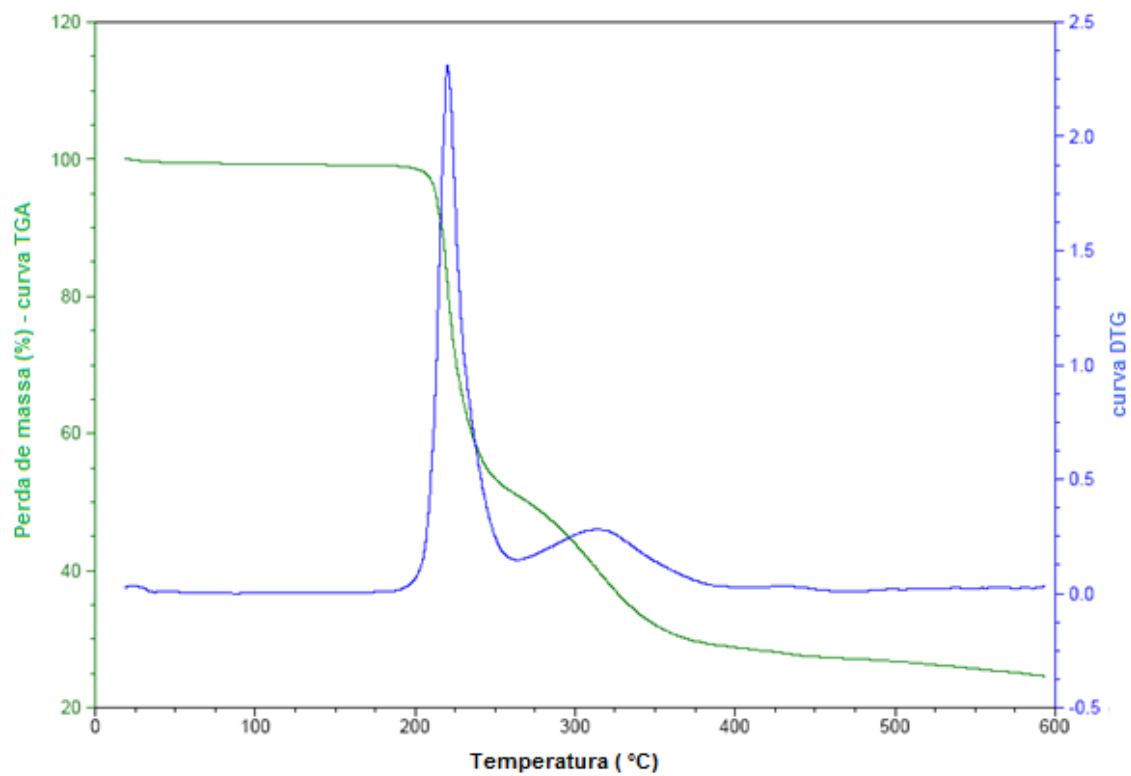
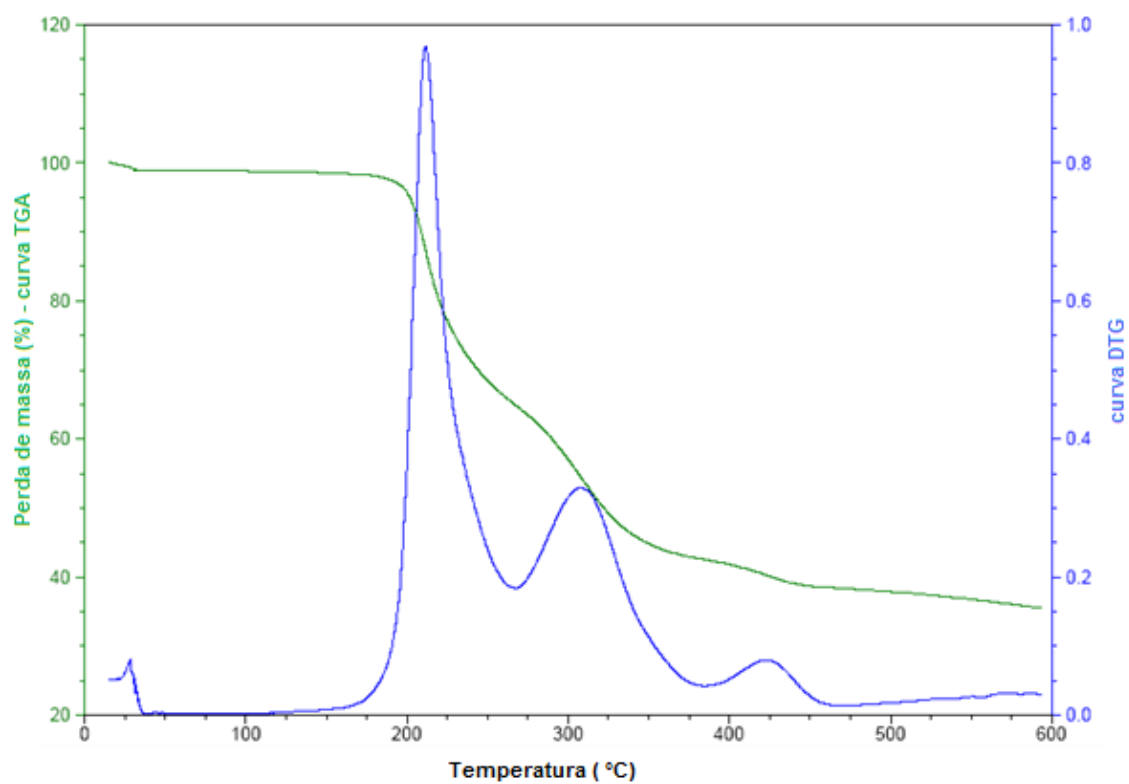


Figura E2: Análise termogravimétrica do pré-ligante (II).



**Figura E3:** Análise termogravimétrica do pré-ligante (III).

**ANEXO F**

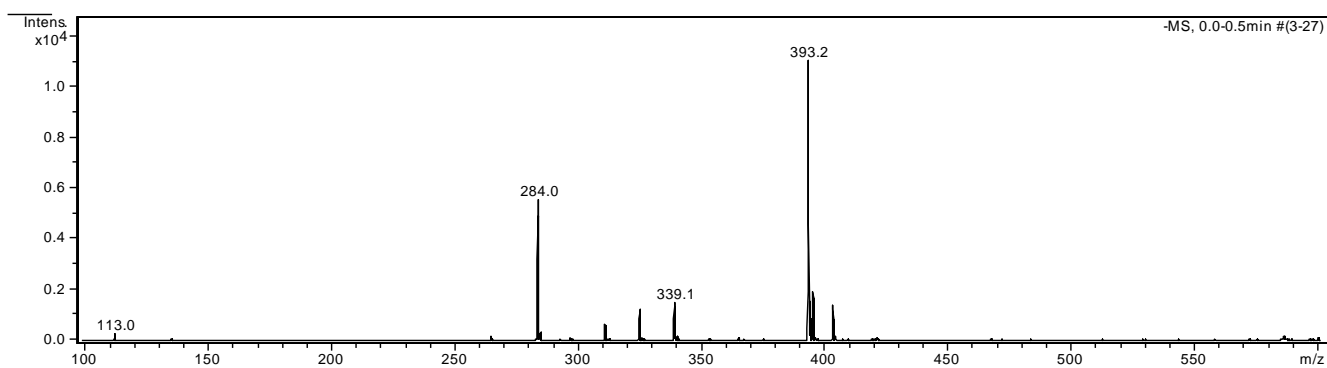


Figura F1: Espectro de massa do pré-ligante (I).

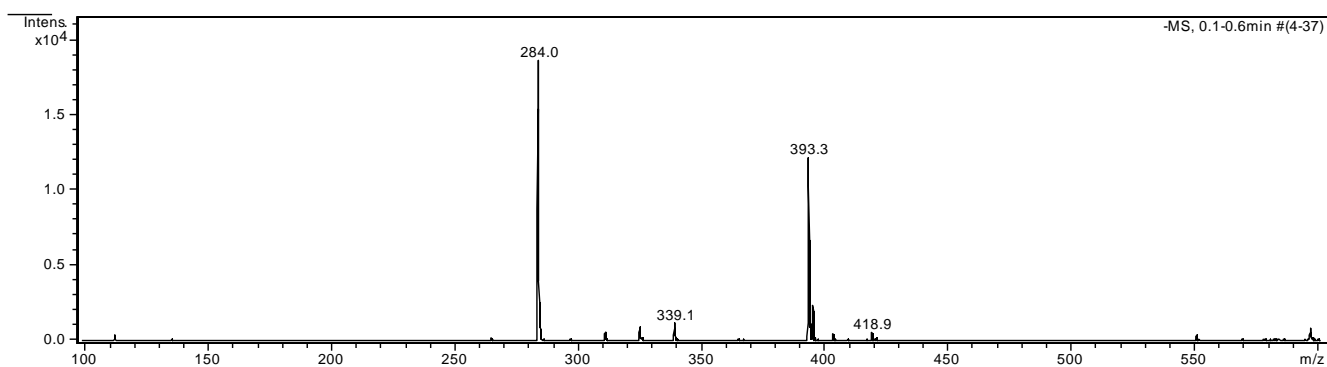


Figura F2: Espectro de massa do pré-ligante (II).

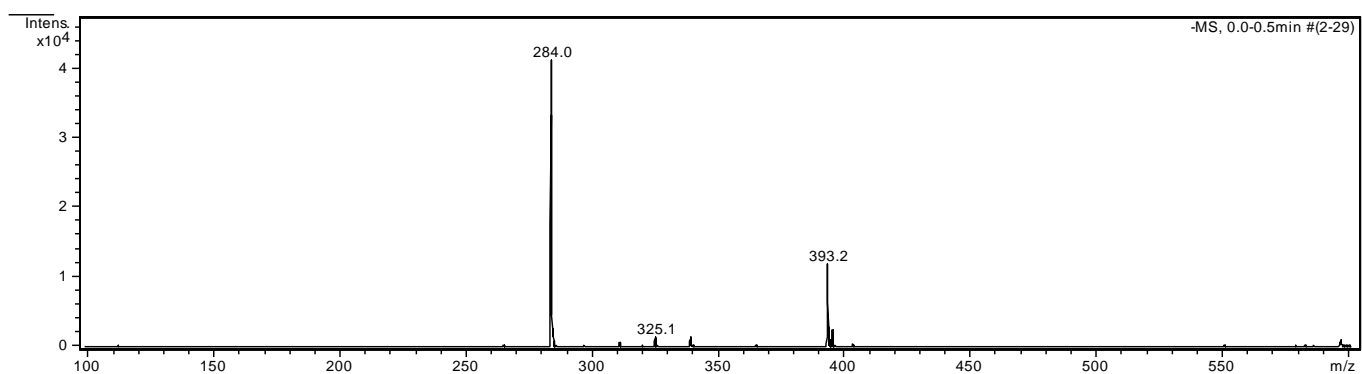


Figura F3: Espectro de massa do pré-ligante (III).

**ANEXO G**



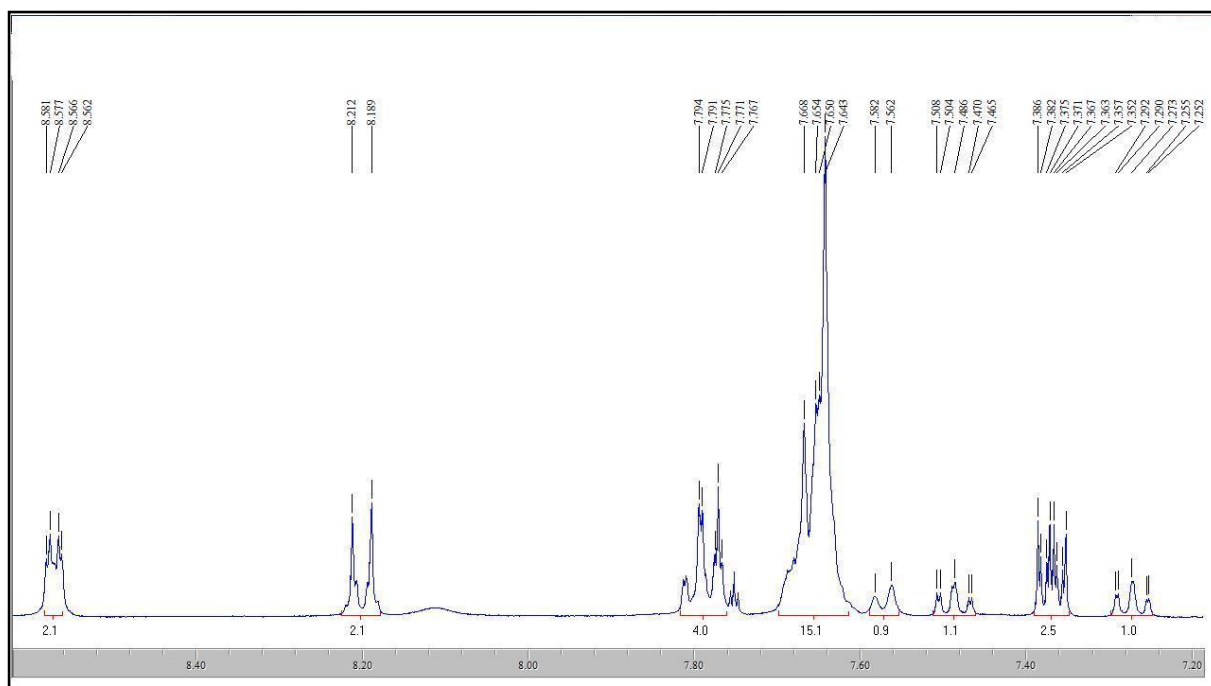


Figura G1: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo (7).

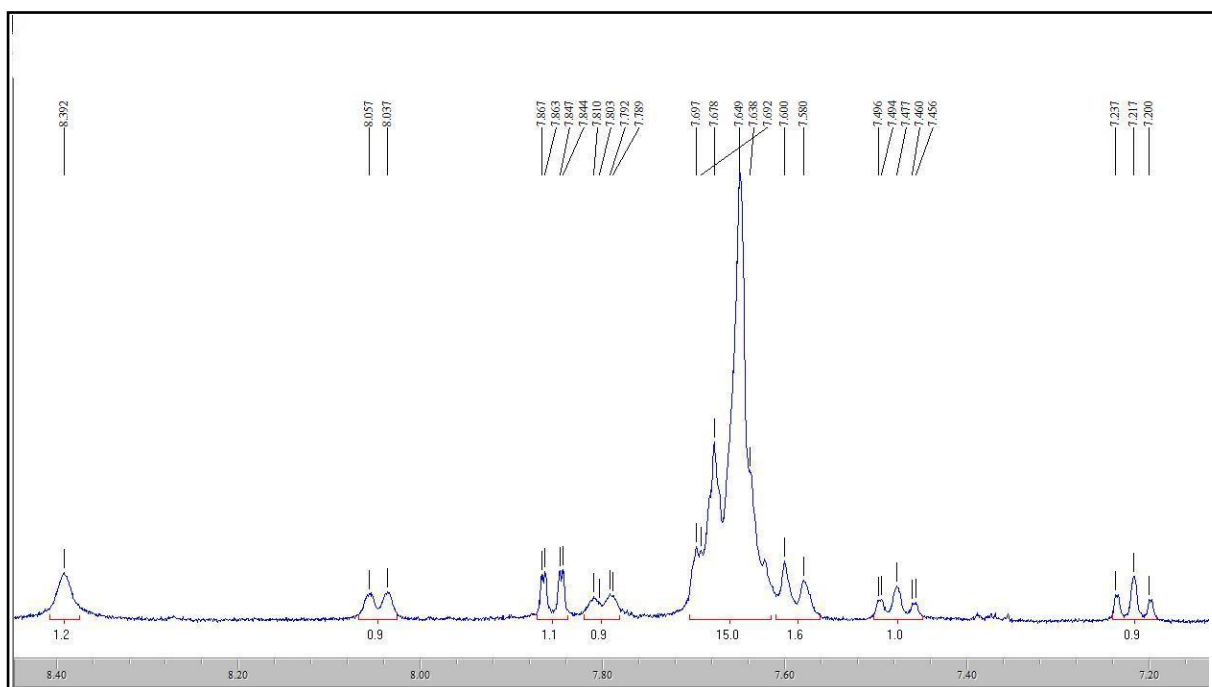


Figura G2: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo (8).