

UFSM

TESE DE DOUTORADO

Síntese, Propriedades e Avaliações de
Interações Intermoleculares no Estado Sólido de Trizenos e
Complexos
com Cádmio(II)

Vanessa Santana Carratú

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

Síntese, Propriedades e Avaliações de
Interações Intermoleculares no Estado Sólido de Triazenos e
Complexos
com Cádmio(II)

por

Vanessa Santana Carratú

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria, (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Química**.

Santa Maria, RS, Brasil
2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A TESE

SÍNTESE, PROPRIEDADES E AVALIAÇÕES DE INTERAÇÕES
INTERMOLECULARES NO ESTADO SÓLIDO DE TRIAZENOS E COMPLEXOS
COM CÁDMIO(II)

ELABORADA POR

VANESSA SANTANA CARRATÚ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner – Orientador
DQ – UFSM

Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich
UFPR

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior
UFRGS

Prof. Dr. Jairo Bordinhão
UFRJ

Prof. Dr. Herton Fenner
UFSM

Santa Maria, 23 de julho de 2004

AGRADECIMENTOS

ÀS PESSOAS QUE DE ALGUMA FORMA CONTRIBUÍRAM, AUXILIARAM E INCENTIVARAM A CONFEÇÃO DESTE TRABALHO, EM PARTICULAR:

- Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela orientação e confiança
- Aos Profs. Dr. Antonio Sálvio Mangrich, Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior, Jairo Bordinhão, Herton Fenner
- Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin, colega e amigo
- Aos colegas Ivan Carlos Casagrande, Adriano Bof de Oliveira e Ângela Silva
- Aos colegas de laboratório
- Às funcionárias e “psicólogas” Maria de Fátima “Mary” e Rosângela “Rô”, pelos cafés e pela “terapia”
- Ao Prof. Dr. João Batista Teixeira da Rocha, pela impressora e incentivo
- Ao Carlos Henrique e ao André pelo apoio e amizade
- Aos meus alunos da UNICRUZ e URI-Santo Ângelo, pela compreensão
- Aos amigos, que sempre incentivaram a busca dos ideais.
- Aos familiares que perto ou distante torceram e acreditaram em mim
- Às minhas irmãs, Agnes e Ingrid, pela paciência e afeto.
- Aos meus pais que nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui, e que sempre acreditaram e incentivaram meus estudos, a vocês, eu dedico este trabalho.
- Ao Félix, minha vida, meu equilíbrio, meu refúgio, meu psicólogo, minha paz, meu TDB, meu amigo, meu namorado, meu marido, meu AMOR: obrigada por toda a compreensão, paciência, apoio, e por me fazer tão feliz. TE AMO, SÓ PRA SEMPRE!!!!

RESUMO

“Síntese, propriedades e avaliações de interações intermoleculares no estado sólido de trizenos e complexos com cádmio(II)”

Autora: **Vanessa Santana Carratú**

Orientador: **Prof. Dr. Manfredo Hörner**

Este trabalho apresenta a determinação da estrutura cristalina/molecular de três complexos de cádmio(II) com ligantes trizenos monocatenados previamente desprotonados e as estruturas cristalinas/moleculares de dois compostos trizenos livres.

O complexo $\text{Cd}[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (1) cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $Iba2$ com parâmetros de cela $a = 9,835(3)\text{Å}$, $b = 19,229(2)\text{Å}$, $c = 16,750(6)\text{Å}$; $V = 3167,6(15)\text{Å}^3$; $Z = 4$. O refinamento desta estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0214$, $wR_2 = 0,0498$. A esfera de coordenação do íon cádmio(II) é formada por dois ligantes trizenos desprotonados e duas moléculas de piridina. Interações intermoleculares do tipo C–H...F são observadas nesta estrutura originando cadeias de moléculas orientadas na direção cristalográfica [001].

O complexo $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ com parâmetros de cela $a = 9,87830(10)\text{Å}$, $b = 15,9648(2)\text{Å}$, $c = 22,0289(4)\text{Å}$, $\beta = 98,4200(5)^\circ$; $V = 3436,62(8)\text{Å}^3$; $Z = 4$. O refinamento desta estrutura convergiu aos índices de discordância $R1 = 0,0281$, $wR2 = 0,0671$. A esfera de coordenação do íon cádmio(II) é semelhante a do complexo (1). As moléculas de (2) originam cadeias poliméricas tridimensionais através de ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas do tipo C–H...O.

O complexo $\{\text{Cd}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]_2\}$ (3) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, com parâmetros de cela $a = 10,7478(10)\text{Å}$, $b = 12,2886(2)\text{Å}$, $c = 13,9390(2)\text{Å}$, $\alpha = 84,2884(5)^\circ$, $\beta = 83,0651(5)^\circ$, $\gamma = 87,2919(8)^\circ$; $V = 1817,30(4)\text{Å}^3$; $Z = 2$. O refinamento da estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0216$, $wR_2 = 0,0528$. A esfera de coordenação do íon cádmio(II) assemelha-se as dos complexos (1) e (2), porém as moléculas de piridina são substituídas por duas moléculas de dimetilformamida. As moléculas do complexo formam cadeias moleculares originando um arranjo supramolecular tridimensional estendido (3D) através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C–H...O.

O composto trizeno $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ (4) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, com parâmetros de cela $a = 11,229(2)$

Å, $b = 11,737(3)$ Å, $c = 22,173(4)$ Å, $\beta = 98,410(16)^\circ$; $V = 2890,9(10)$ Å³; $Z = 8$. O refinamento da estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0528$, $wR_2 = 0,1348$. A estrutura cristalina de (4) revela cadeias moleculares unidas por ligações de hidrogênio clássicas N–H...O, que se relacionam por operações de simetria formando um arranjo supramolecular bidimensional (2D) em função das ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O.

O composto triazeno $C_6H_5NNN(OH)C_6H_4(CO)O-CH_2CH_3$ (5) cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*, com parâmetros de cela $a = 12,287(2)$ Å, $b = 11,499(2)$ Å, $c = 19,762(4)$ Å; $V = 2792,1(9)$ Å³; $Z = 8$. O refinamento da estrutura convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0425$, $wR_2 = 0,0998$. De forma semelhante à estrutura anterior (4), o composto (5) forma cadeias moleculares unidas por ligações de hidrogênio clássicas N–H...O e não-clássicas C–H...O que se relacionam por operações de simetria formando um arranjo supramolecular bidimensional (2D).

ABSTRACT

“Synthesis, properties and evaluations of intermolecular interactions in the solid state of triazenes and complexes with cadmium (II)”

Author: **Vanessa Santana Carratú**

Academic Supervisor: **Prof. Dr. Manfred Höner**

This work demonstrates the determination of the crystalline/molecular structure of three cadmium (II) complexes with monocatenated triazenes ligands previously deprotonated and the structures crystalline/molecular of two free triazenes compounds.

The complex $\text{Cd}[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (1) crystallizes in orthorhombic system, space group $Iba2$ with cell parameters $a = 9.835(3)\text{Å}$, $b = 19.229(2)\text{Å}$, $c = 16.750(6)\text{Å}$; $V = 3167.6(15)\text{Å}^3$; $Z = 4$. The refinement of this structure converge to the discordance indexes $R_1 = 0.0214$, $wR_2 = 0.0498$. Two deprotonated triazenes ligands and two pyridine molecules form the coordination sphere of cadmium (II) ion. Intermolecular interactions type $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ are observed in this structure given rise molecular chains at the $[001]$ crystallographic direction.

The complex $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2) crystallizes in monoclinic system, space group $P2_1/c$ with cell parameters $a = 9.87830(10)\text{Å}$, $b = 15.9648(2)\text{Å}$, $c = 22.0289(4)\text{Å}$, $\beta = 98.4200(5)^\circ$; $V = 3436.62(8)\text{Å}^3$; $Z = 4$. The refinement of this structure converge to the discordance indexes $R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0671$. The coordination sphere of cadmium ion is similar to the complex (1). The molecules of (2) develop a tridimensional polymeric chains binding by intermolecular non-classics hydrogen bonds type $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$.

The complex $\{\text{Cd}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]_2\}$ (3) crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$, with cell parameters $a = 10.7478(10)\text{Å}$, $b = 12.2886(2)\text{Å}$, $c = 13.9390(2)\text{Å}$, $\alpha = 84.2884(5)^\circ$, $\beta = 83.0651(5)^\circ$, $\gamma = 87.2919(8)^\circ$; $V = 1817.30(4)\text{Å}^3$; $Z = 2$. The refinement of the structure converge to the follow discordance indexes $R_1 = 0.0216$, $wR_2 = 0.0528$. We observe in this complex a similar coordination sphere to complexes (1) and (2) but the pyridine molecules are substituted by two molecules of dimethylformamide. The molecules of the complexes form molecular chains developing a extended tridimensional supramolecular arrangement (3D) binding by intermolecular non-classics hydrogen bonds $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$.

The triazene compound $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ (4) crystallizes in monoclinic system, space group $C2/c$, with cell parameters $a = 11.229(2)\text{Å}$, $b = 11.737(3)\text{Å}$, $c = 22.173(4)\text{Å}$, $\beta = 98.410(16)^\circ$; $V = 2890.9(10)\text{Å}^3$; $Z = 8$. The refinement of the structure converge to the discordance indexes $R_1 = 0.0528$, $wR_2 =$

0.1348. The crystalline structure of (4) shows molecular chains binding by classic hydrogen bonds N–H...O, which related by operations of symmetry given rise a bidimensional supramolecular arrangement (2D) by non-classic hydrogen bonds C–H...O.

The triazene compound $C_6H_5NNN(OH)C_6H_4(CO)O-CH_2CH_3$ (5) crystallizes in orthorhombic system, space group *Pbca*, with cell parameters $a = 12.287(2) \text{ \AA}$, $b = 11.499(2) \text{ \AA}$, $c = 19.762(4) \text{ \AA}$; $V = 2792.1(9) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$. The refinement of the structure converge to the discordance indexes $R1 = 0.0425$, $wR2 = 0.0998$. In a similar way that the previous structure (4), the triazene (5) shows molecular chains binding by classic hydrogen bonds N–H...O and non-classic hydrogen bonds C–H...O which related by operations of symmetry arising a bidimensional supramolecular arrangement (2D).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Triazenos.....	1
1.2 Aspectos de Importância Dos Triazenos.....	6
1.2.1 Aplicação Analítica.....	6
1.2.2 Atividade Biológica.....	7
1.3 Ligações de Hidrogênio.....	10
1.4 Objetivos.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 Ligantes Monocatenados.....	14
2.2 Ligantes Hidroxitriazenos.....	21
2.3 Complexos de Cádmio.....	23
2.4 Complexo de Prata.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Métodos de Identificação e Aparelhagem Utilizados.....	28
3.2 Síntese dos Ligantes.....	30
3.2.1 Síntese do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.....	30
3.2.2 Síntese do composto 1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno.....	31
3.2.3 Síntese do composto 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno.....	32
3.2.4 Síntese do composto 1-(4-etilcarboxifenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno....	33
3.2.5 Síntese do composto 1-(4-etilcarboxifenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido...	34
3.3 Síntese dos Complexos.....	36
3.3.1 Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[1,3-bis(2-fluórofenil)triazenido- $\kappa^2 n^1, n^3$]bis- (piridina- κn)cádmio(ii) (1)	36
3.3.2 Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-	

nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 n^1, n^3$]bis(piridina- κn)cádmio(ii) (2)	37
3.3.3 Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 n^1, n^3$]bis- (dimetilformamida- κo)cádmio(ii) (3)	38
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	40
4.1 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do <i>cis</i> -Bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido- $\kappa^2 N^3$]bis(piridina- κN)cádmio(II), Cd[FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ (1)	40
4.1.2 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1)	42
4.2. -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo <i>cis</i> -[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 N^3$]bis(piridina- κN)-cádmio(II), [Cd(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (2) ...	50
4.2.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (2)	52
4.3 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo <i>cis</i> -Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 N^3$]bis- (dimetilformamida- κO)-cádmio(II), {Cd[O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂] ₂ [(CH ₃) ₂ NCHO] ₂ } (3)	64
4.3.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (3)	66
4.4 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(2-fluorofenil)triazeno, CH ₃ CH ₂ O(CO)-C ₆ H ₄ N(H)NN-C ₆ H ₄ F (4)	77
4.4.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Triazeno (4)	79
4.5 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1-fenil-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno 1-óxido, C ₆ H ₅ NNN(OH)-C ₆ H ₄ (CO)O-CH ₂ CH ₃ (5)	88
4.5.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Triazeno 1-Óxido (5)	90
5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	99
5.1 Espectros na Região do Infravermelho para Compostos Triazenos	99
5.2 Espectros na Região do Infravermelho dos Complexos Triazenidos de Cádmio.....	103
6. DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA	

NUCLEAR (RMN – ^1H) DE TRIAZENOS.....	107
6.1 Espectroscopia de RMN - ^1H do 1-(etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)- triazeno.....	107
6.2 Espectroscopia de RMN - ^1H do 1-(etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido.....	108
6.3 Espectroscopia de RMN - ^1H e ^{13}C do complexo triazenido de prata, ([Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)).....	109
7. CONCLUSÕES.....	113
8. REFERÊNCIAS.....	114
9. ANEXO 1.....	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Representação de um composto triazeno	1
Figura 2:	Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos ² e hereroátomos ³ .	1
Figura 3:	Estrutura do 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)-triazeno. ⁴	2
Figura 4:	Ligante triazeno e os principais modos de coordenação.	2
Figura 5:	Projeção da estrutura do complexo $\{Cu_2(CH_3COO)_3(CH_3OOC-C_6H_4NNNC_6H_4COOCH_3)\}^5$ (a) e do polímero $\{Ag[CF_3C_6H_4NNNC_6H_4-CF_3]\}_n^6$ (b).	3
Figura 6:	Representação estrutural do complexo $[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido]-(trifenilfosfina)ouro(I)^7$	3
Figura 7:	Projeção da Estrutura do Complexo $[Ti(C_6H_5NNNC_6H_5)_2(NCH_3)_2]^8$.	4
Figura 8:	Representação estrutural do complexo $[Ti_2(O_2N-C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2]^9$.	4
Figura 9:	Representação estrutural do complexo $[Cu(1,3-bis(3-(5-amino-1,2,4-triazolil) triazeno)Cl)]^{10}$.	5
Figura 10:	Representação do modo de coordenação quelato do triazeno 1-óxido.	5
Figura 11:	Representação molecular dos reagentes (a) CADION ¹⁶ e (b) <i>m</i> -NPAAT ¹⁵ .	6
Figura 12:	Representação molecular dos reagentes (a) NPQT ¹⁷ e (b) 1-(4-clorofenil)3-(4-carboxifenil)triazeno 1-óxido ⁴ .	6
Figura 13:	Estrutura da DACARBAZINA [®]	7
Figura 14:	Mecanismo de formação do agente alquilante do DNA ²⁵ .	8
Figura 15:	Estrutura do BERENIL [®]	9
Figura 16:	Estruturas do (a) 3-(4-carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-óxido ³⁴ e do (b) 1,3-bis(4-carboxifenil)triazeno ⁹ .	9
Figura 17:	Representação genérica de uma ligação de hidrogênio ³⁷	10
Figura 18:	Representação de ligação de hidrogênio bifurcada no doador (a), no acceptor (b) ³⁷ .	11
Figura 19:	Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do <i>o</i> -nitrofenol. ³⁵	11
Figura 20:	Representação estrutural da molécula do pró-ligante 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno ⁴¹	14
Figura 21:	Representação estrutural da molécula do 2,4-dibromodiazaminobenzeno ⁴⁴ .	15
Figura 22:	Representação estrutural da molécula do <i>p</i> -nitro-diazoaminobenzeno ⁴⁵ .	15
Figura 23:	Projeção da estrutura molecular do $C_6H_5NNN(H)CF_3$ ⁴⁶ .	16
Figura 24:	Projeção da estrutura molecular do $(CH_3)_2NCH_2CH_2O(O)CC_6H_4NNN(H)C_6H_4COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ⁴⁷ .	16
Figura 25:	Projeção da estrutura molecular do $C_6F_5NNN(H)C_6F_5$ ⁴⁸ .	17
Figura 26:	Projeção da estrutura molecular do $CH_3O(O)CC_6H_5NNN(H)-C_6H_5C(O)OCH_3$ ⁵ .	17

Figura 27: Projeção da estrutura molecular do $O_2NC_6H_4NNN(H)C_6H_4NO_2$ ⁴⁹	18
Figura 28: Projeção da estrutura molecular do $ClC_5H_4NNN(H)C_6H_4-p-NO_2$ (a) e $ClC_6H_4NNNHCC_6H_4-o-NO_2$ (b) ^{50, 51}	18
Figura 29: Projeção da estrutura molecular do $Br_2C_6H_3NNNHCC_6H_3Br_2$ ⁵² .	19
Figura 30: Projeção da estrutura molecular do 1,3-bis(4-nitrofenil)-triazeno ⁵³ .	20
Figura 31: Projeção da estrutura molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)-triazeno ⁵⁴ .	20
Figura 32: Representação estrutural da molécula do 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido ⁵⁵ .	21
Figura 33: Representação estrutural da molécula do 3-(4-carbamoilfenil)-1,3-dimetiltriazeno 1-óxido ⁵⁶	21
Figura 34: Representação estrutural da molécula do 3-(2-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (a) e 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (b) ⁵⁷ .	22
Figura 35: Representação estrutural da molécula do 3-(<i>o</i> -carboxifenil)-1-etiltriazeno 1-óxido ⁵⁸ .	22
Figura 36: Representação da molécula do pró-ligante ABDAB ⁶⁴ .	23
Figura 37: Representação molecular dos ligantes {3-hidroxi-3- <i>o</i> -tolil-1-(<i>p</i> -carboxifenil)triazeno} e {3-hidroxi-3-etil-1-(<i>p</i> -carboxifenil)-triazeno} ⁶⁷ .	24
Figura 38: Representação da estrutura molecular do complexo $[Cd(EtOC_6H_4-N_5-C_6H_4OEt)_2(py)_2]$. ⁶⁸	24
Figura 39: Representação da estrutura molecular do complexo $[Cd\{PhN_3(H)-C_6H_4N_3(H)Ph\}\{PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph\}_2]$. ⁶¹	25
Figura 40: Projeções da estrutura do ânion $[Cd(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_3]$ complexo $K[Cd(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_3]$ (a) e interações do grúpo nitro com o contra-íon K^+ (b). ⁶²	26
Figura 41: Projeção da Estrutura do Complexo $[Ag_2(CH_3O(O)C-oC_6H_4NNN-C_6H_4o-C(O)OCH_3)_2]$. ⁶⁹	27
Figura 42: Estrutura esquemática da molécula do complexo (1)	46
Figura 43: Projeção ⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (1)	46
Figura 44: Projeção ⁸⁴ isolada do íon triazenido ligante $[FC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$.	48
Figura 45: A cela unitária de (1), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica $[010]$. ⁸⁴	49
Figura 46: Estrutura esquemática da molécula do complexo (2)	56
Figura 47: Projeção ⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (2)	56
Figura 48: Projeção ⁸⁴ da geometria da esfera de coordenação do íon Cd(II) do complexo $[Cd(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]$.	57
Figura 49: Projeção ⁷⁸ de um dos íons triazenido ligantes $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ livre do íon Cd(II) em (2) indicando a distorção da planaridade global.	59
Figura 50: Projeção ⁷⁸ do segundo íon triazenido ligante $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ livre do íon Cd(II) em (2) indicando um pequeno desvio da planaridade global.	59
Figura 51: A cela unitária incluindo um arranjo unidimensional de três	

	moléculas do complexo (2), em uma projeção na direção cristalográfica [100] ⁸⁴ .	60
Figura 52:	A cela unitária incluindo um arranjo bidimensional de nove moléculas do complexo (2), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100] ⁸⁴ .	61
Figura 53:	A cela unitária incluindo um arranjo tridimensional de 18 moléculas do complexo (2), em uma projeção na direção cristalográfica [100] ⁸⁴ .	62
Figura 54:	Estrutura esquemática da molécula do complexo (3)	69
Figura 55:	Projeção ⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (3)	70
Figura 56:	Projeção ⁷⁸ de um dos íons triazenido ligantes [O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂] ⁻ livre do íon Cd(II) em (3) indicando a distorção da planaridade global.	72
Figura 57:	Projeção ⁷⁸ do segundo íon triazenido ligante [O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂] ⁻ livre do íon Cd(II) em (3) indicando um pequeno desvio da planaridade global.	72
Figura 58:	A cela unitária incluindo um arranjo unidimensional de três moléculas do complexo (3), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100] ⁸⁴	73
Figura 59:	A cela unitária incluindo um arranjo bidimensional de seis moléculas do complexo (3), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100] ⁸⁴	74
Figura 60:	A cela unitária incluindo um arranjo tridimensional de 18 moléculas do complexo (3), em uma projeção na direção cristalográfica [100] ⁸⁴ .	75
Figura 61:	Projeção do esqueleto molecular preliminar do triazeno (4) obtido após o primeiro ciclo de refinamento da solução da estrutura molecular <i>via</i> Métodos Diretos ⁷⁵	81
Figura 62:	Estrutura esquemática da molécula (4)	83
Figura 63:	Projeção ⁷⁸ da estrutura molecular da molécula (4)	84
Figura 64:	A cela unitária incluindo um arranjo bidimensional (2D) de 12 moléculas do triazeno (4), em uma projeção na direção cristalográfica [010] ⁸⁴ .	86
Figura 65:	Projeção do esqueleto molecular preliminar do triazeno 1-óxido (5) obtido após o primeiro ciclo de refinamento da solução da estrutura molecular <i>via</i> Métodos Diretos ⁷⁵	92
Figura 66:	Estrutura esquemática da molécula (5)	95
Figura 67:	Projeção ⁷⁸ da estrutura molecular da molécula (5)	95
Figura 68:	A cela unitária incluindo um arranjo bidimensional (2D) de 5 moléculas do triazeno 1-óxido (5), em uma projeção inclinada na direção cristalográfica [100] ⁸⁴	97
Figura 69:	Espectro de infravermelho do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.	99
Figura 70:	Espectro de infravermelho do 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno.	100
Figura 71:	Espectro de infravermelho do 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno.	101
Figura 72:	Espectro de infravermelho do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-	

	fluorofenil)-triazeno.	102
Figura 73:	Espectro de infravermelho do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido.	103
Figura 74:	Espectro na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -Bis[1,3-bis(2-flúorofenil)triazenido- κ^2N^1, N^3]bis-(piridina- κN)cádmio(II).	104
Figura 75:	Espectro do complexo <i>cis</i> -Bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)-triazenido- κ^2N^1, N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II)	105
Figura 76:	Espectro do complexo <i>cis</i> -Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1, N^3]bis-(dimetilformamida- κO)cádmio(II)	106
Figura 77:	Espectro de RMN ¹ H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno em CDCl ₃ .	107
Figura 78:	Espectro de RMN ¹ H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido em CDCl ₃ .	108
Figura 79:	Espectro de RMN- ¹ H, do complexo [Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)]	109
Figura 80:	Espectro de RMN- ¹³ C do complexo [Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)]	110
Figura 81:	Espectro HMQC do complexo [Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)]	111
Figura 82:	Representação estrutural do complexo [Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)], no estado sólido.	112
Figura 83:	Representação estrutural do complexo [Ag ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (en)] em solução.	112

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).	40
TABELA 2:	Condições de reflexão observadas para a rede ortorrômbica do complexo (1), pertinente ao grupo espacial monoclinico <i>Iba2</i> .	42
TABELA 3:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (1)	49
TABELA 4:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2).	50
TABELA 5:	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo (2), pertencente ao grupo espacial monoclinico <i>P2₁/c</i>	52
TABELA 6:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2)	63
TABELA 7:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3).	64
TABELA 8:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (3)	76
TABELA 9:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do triazeno (4).	77
TABELA 10:	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto (4), pertencente ao grupo espacial monoclinico <i>C2/c</i> :	79
TABELA 11:	Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos da molécula (4).	85
TABELA 12:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no triazeno (4)	86
TABELA 13:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do triazeno (5).	88
TABELA 14:	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do triazeno 1-óxido (5), pertencente ao grupo espacial ortorrômbico <i>Pbca</i> .	90
TABELA 15:	Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos da molécula (5).	97
TABELA 16:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no triazeno 1-óxido (5).	98
TABELA 17:	Comparação das bandas de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(nitrofenil)triazeno obtida por HARTMANN e as deste trabalho	100
TABELA 18:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno	101
TABELA 19:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno	101
TABELA 20:	Principais bandas de absorção do composto 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno	102

TABELA 21:	Principais bandas de absorção do composto 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno)1-óxido	103
TABELA 22:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (1)	104
TABELA 23:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (2)	105
TABELA 24:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e do complexo (3)	106
TABELA 25:	Dados de RMN- ¹ H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno.	107
TABELA 26:	Dados de RMN- ¹ H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido.	108

1. INTRODUÇÃO

1.1 TRIAZENOS

Complexos metálicos formados por ligantes nitrogenados apresentam propriedades e aspectos estruturais muito interessantes. Dentre os inúmeros compostos nitrogenados que podem atuar como ligantes, nos desperta particular interesse a classe dos triazenos. Estes compostos são espécies químicas que envolvem cadeias abertas contendo três átomos de nitrogênio ligados em seqüência (Figura 1)¹. Estas cadeias de nitrogênio podem ser facilmente estabilizadas por conta da derivação destas espécies com substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais, levando a formação de sucessivos análogos substituídos.

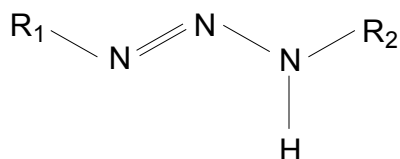


Figura 1 - Representação de um composto triazeno.

Substituintes aromáticos contribuem para a estabilização da cadeia nitrogenada através dos efeitos indutivos e mesoméricos, porém na literatura também são descritos compostos triazenos com substituintes alifáticos² e heteroátomos³ como mostra a Figura 2.

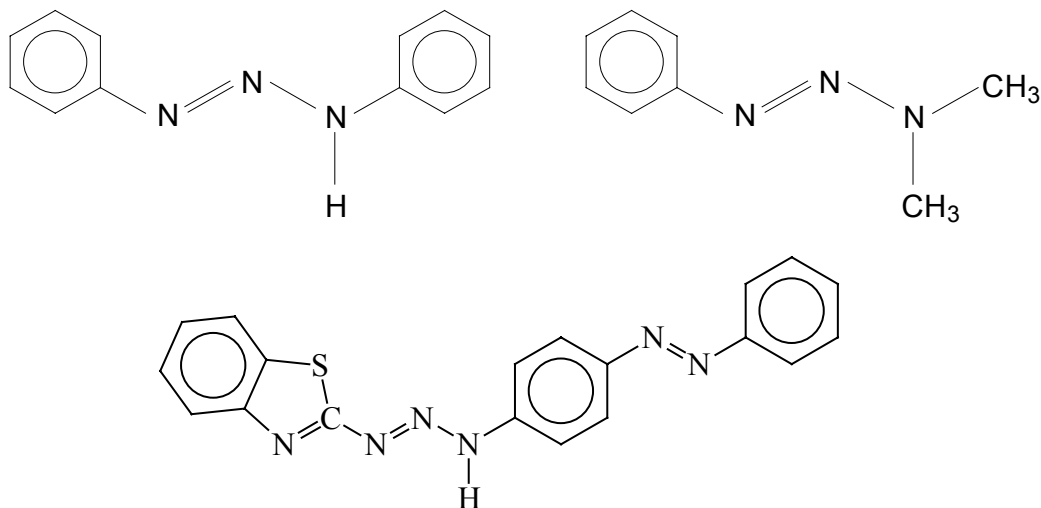


Figura 2 - Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos² e hereroátomos³.

O hidrogênio do grupamento $-N(H)-$ pode ser substituído por outros grupamentos, como por exemplo, um grupo hidroxila no caso dos trizenos 1-óxido formalmente designados como hidroxitrizenos. Esta classe de trizenos apresenta um modo de coordenação diferenciado, bem como amplia as possibilidades de investigação a cerca de suas propriedades e dos complexos por eles formados.

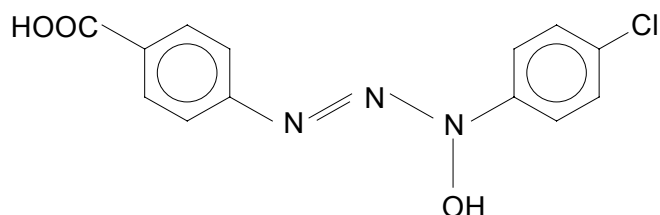


Figura 3 - Estrutura do 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)-triazeno.⁴

Os trizenos permitem diversos modos de coordenação devido à geometria molecular, e presença de sítios doadores de elétrons (basicidade de Lewis), que viabilizam a obtenção de um grande número de complexos com diferentes cátions metálicos.

As moléculas de trizenos podem coordenar-se aos centros metálicos de forma terminal com o ligante na forma neutra ou aniônica, como demonstrado na Figura 4 (a) e (b), respectivamente, podem ainda atuar como ligante quelato (c) ou ponte entre dois centros metálicos (d).

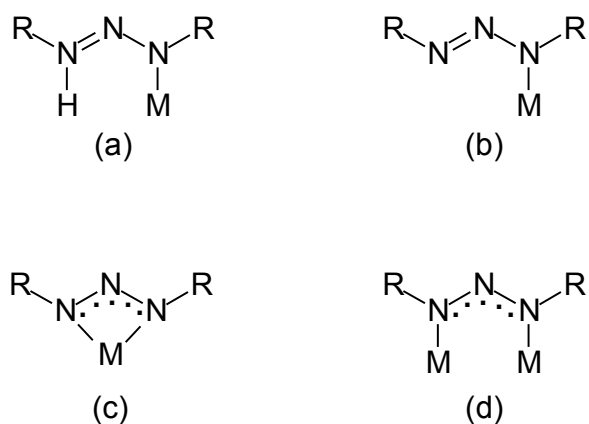


Figura 4 – Ligante triazeno e os principais modos de coordenação.

De acordo com a literatura, os ligantes trizenos atuam mais freqüentemente como ponte $\eta^1(N1)$, $\eta^1(N3)$, Figura 4 (d), entre dois centros metálicos. A coordenação em ponte favorece a formação de complexos com ligação intermetálica e é estudada em espécies mono e heterometálicas com formação de estruturas poliméricas. A Figura 5 ilustra dois exemplos de

coordenação em ponte onde são observadas: uma estrutura com dois centros metálicos de cobre⁵ e uma estrutura polimérica de prata⁶.

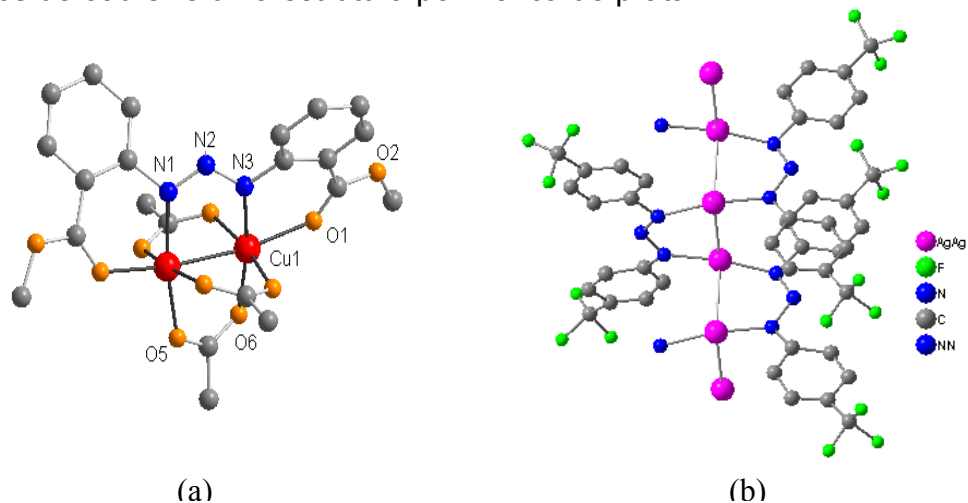


Figura 5 - Projeção da estrutura do complexo $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)\}_5^5$ (a) e do polímero $\{\text{Ag}[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3]\}_n^6$ (b).

Quanto ao modo de coordenação monodentado $\eta^1(\text{N}1)$, o exemplo mais recente encontrado na literatura descreve o complexo [1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)⁷, ilustrado na Figura 6.

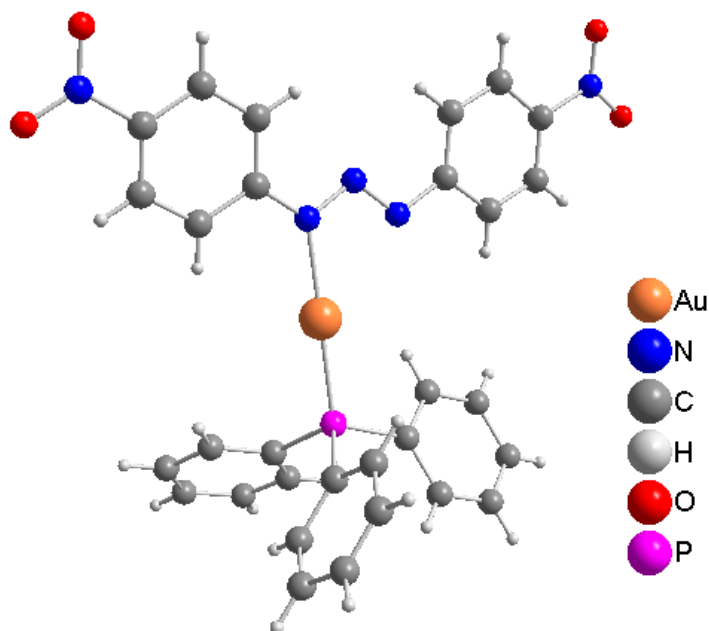


Figura 6 – Representação estrutural do complexo [1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido]-(trifenilfosfina)ouro(I)⁷

Os complexos que apresentam ligantes triazenos atuando como quelantes ocorrem com menor frequência, fato este atribuído muitas vezes a fatores estéricos dos substituintes terminais dos anéis fenila⁸, e a formação de anéis de quatro membros altamente tensionados. O complexo de titânio representado na Figura 7 ilustra este modo de coordenação.

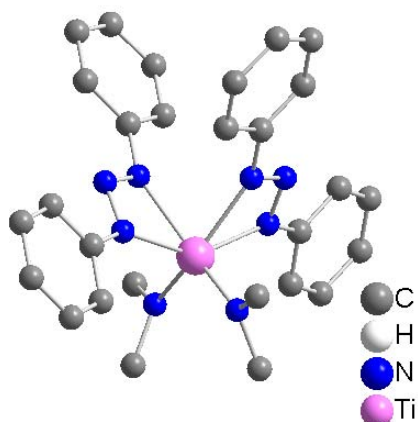


Figura 7 - Projeção da Estrutura do Complexo $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2(\text{NCH}_3)_2]^8$.

Algumas vezes nota-se modos de coordenação incomuns nos complexos triazenos. Exemplos interessantes incluem o complexo de Tálcio(I)⁹, Figura 8, onde a cadeia de nitrogênio comporta-se simultaneamente como ligante quelato e ponte entre os centros metálicos.

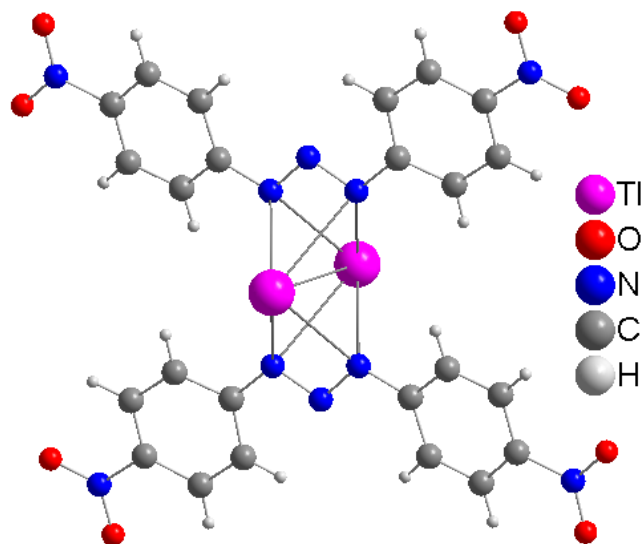


Figura 8 – Representação estrutural do complexo $[\text{Ti}_2(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2]^9$.

O outro modo de coordenação raro, descrito na literatura, inclui o complexo de Cobre, $[\text{Cu}(\text{1,3-bis}[3-(5\text{-amino-1, 2, 4 triazolil})\text{triazeno}]\text{Cl})]$, onde o átomo de nitrogênio central da cadeia diazoamínica coordena-se ao centro metálico, representado na Figura 9¹⁰.

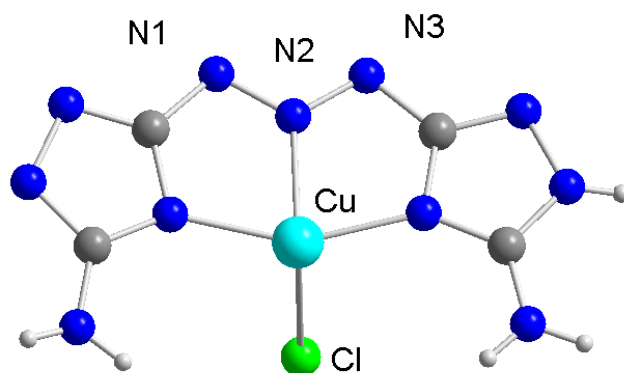


Figura 9 - Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{1,3-bis}(3-(5\text{-amino-1,2,4-triazolil})\text{triazeno})\text{Cl})]$ ¹⁰.

No que tange ao modo de coordenação dos triazenos 1-óxido percebe-se nos exemplos descritos na literatura que se mantêm o modo quelato preferencialmente, onde os átomos de nitrogênio e de oxigênio estabelecem ligações com o centro metálico formando anéis estáveis de cinco membros como mostra a Figura 10¹¹.

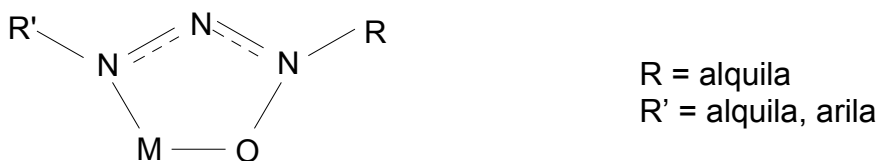


Figura 10 – Representação do modo de coordenação quelato do triazeno 1-óxido.

O interesse na pesquisa de compostos triazenos justifica-se em sua aplicação nos estudos de química de coordenação, na síntese inorgânica, nas determinações analíticas, na potencial atividade biológica e na síntese orgânica¹². Neste momento abordaremos com maiores detalhes alguns aspectos de importância dos triazenos, que mais se aproximam dos resultados a serem discutidos neste trabalho.

1.2 ASPECTOS DE IMPORTÂNCIA DOS TRIAZENOS

1.2.1 Aplicação analítica

Compostos trizenos apresentam afinidade química com vários metais de transição, que pode ser percebida em alguns trabalhos que relatam o uso dos trizenos como reagentes para a determinação espectrofotométrica de Cd(II)¹³, Hg(II)¹⁴ e Ag(I)¹⁵ por exemplo.

Reagentes como 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno, CADION¹⁶ (Figura 11a), usado para a determinação de Cd(II) e Hg(II), e o *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol, *m*-NPAAT¹⁵ (Figura 11b), utilizado na quantificação de Ag(I), são importantes exemplos de derivados de trizenos utilizados na química analítica.

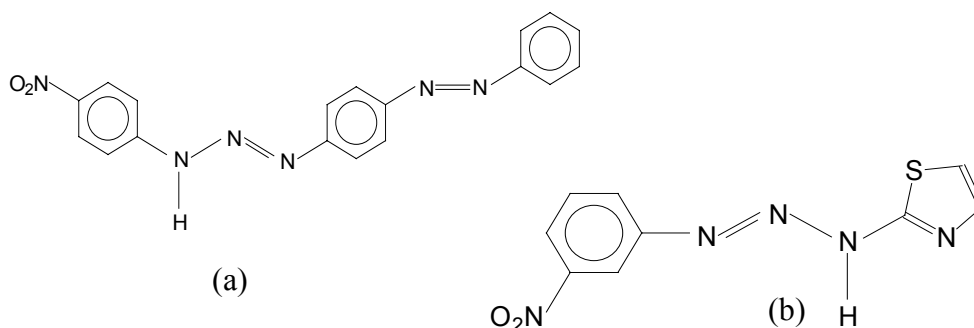


Figura 11 – Representação molecular dos reagentes (a) CADION¹⁶ e (b) *m*-NPAAT¹⁵.

O composto 1-(4-nitrofenil)-3-(2-quinolil)triazeno (NPQT)¹⁷ é usado para determinação espectrofotométrica de mercúrio. Já trizenos 1-óxido além de serem utilizados para determinação gravimétrica e espectrofotométrica, também atuam como indicadores metalocromáticos⁴ para determinação complexométrica envolvendo os íons Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) e V(IV). Exemplos destes compostos estão representados na Figura 12.

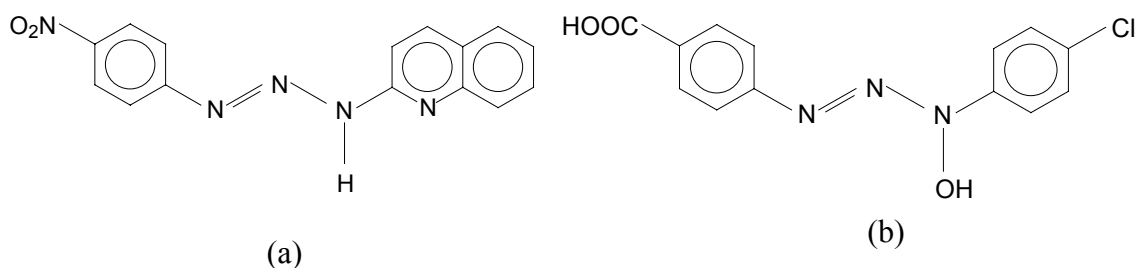


Figura 12 - Representação molecular dos reagentes (a) NPQT¹⁷ e (b) 1-(4-clorofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno 1-óxido⁴.

Embora o uso dos triazenos na química analítica seja evidente, pouquíssimos complexos envolvendo triazenos e íons Cd(II), apresentam análises estruturais descritas na literatura. Da mesma forma as estruturas descritas envolvendo triazenos e íons Ag(I), não apresentam discussões espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C , como se pretende discutir neste trabalho.

1.2.2 Atividade Biológica

Compostos triazenos apresentam ampla aplicação terapêutica, com propriedades antitumorais, antimetastáticas, imunossupressoras¹⁸ e antitripanossômicas¹⁹. Na literatura também se encontram algumas informações a cerca da citotoxicidade²⁰, mutagenicidade²¹ e carcinogenicia²² destes compostos.

O interesse no estudo da atividade biológica destas espécies surgiu com a síntese e comprovação da atividade anticancerígena da 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida, conhecida como DACARBAZINA[®] ²³, ilustrada na Figura 13.

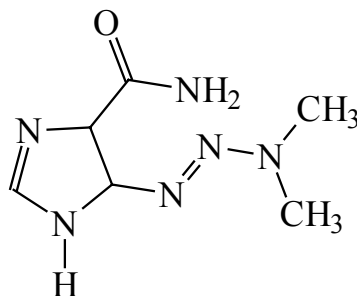


Figura 13 - Estrutura da DACARBAZINA[®]

Diversos estudos foram realizados na tentativa de elucidar o mecanismo de ação da DACARBAZINA[®], bem como minimizar os efeitos colaterais e aumentar sua biodisponibilidade²⁴. Estes fatores levaram a busca pela obtenção de análogos estruturais, como por exemplo o 1-aryl-3,3-dimetiltriazeno, que submetidos a testes biológicos conduzem ao mecanismo de alquilação do DNA, mediante degradação da cadeia diazoaminíca, e obtenção de um alquil-diazônio, responsável pela alquilação, como mostra a Figura 14 ²⁵.

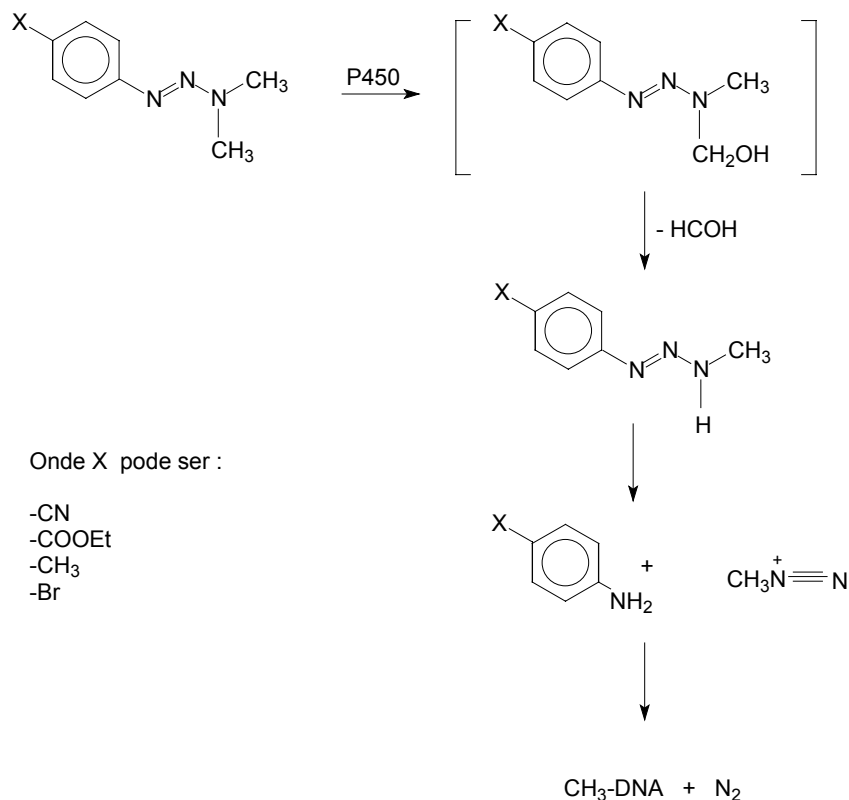


Figura 14 – Mecanismo de formação do agente alquilante do DNA²⁵.

A administração oral de 1,3-difenil-1-triazeno em ratos e camundongos, permitiu a avaliação dos efeitos tóxicos e carcinogênicos deste triazeno, cuja degradação leva a formação de anilina e benzeno, detectados em amostras de sangue, fezes e urina²². Este fato reforça a idéia de que derivados de triazenos com substituintes alquila degradam-se de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 14, podendo atuar como agentes alquilantes do DNA^{26, 27} e serem utilizados como antitumorais²⁶.

Assim a síntese destas pró-drogas^{28,29}, genericamente (ArN₁N₂N₃(R₁)R₂), está intimamente relacionada com a estrutura destes compostos. Moléculas deste tipo devem ser quimicamente estáveis, capazes de hidrolisar-se sob condições fisiológicas e apresentarem pelo menos um substituinte alquila (R₁ ou R₂) ligado ao N₃, e o outro grupamento (R₁ ou R₂) metabolicamente removível^{30, 31}.

Um outro mecanismo de atuação biológica dos triazenos tem como base de estudo o reconhecimento, por pequenas moléculas, de seqüências específicas de nucleotídeo, cuja seletividade muitas vezes é atribuída à combinação de fatores estéricos, eletrostáticos e de ligações de hidrogênio³².

Um típico exemplo dentre os compostos que atuam por interações, ou melhor, intercalação no DNA é o 4,4'-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina-bis(*N*-acetilglicinato), BERENIL[®], ilustrado na Figura 15.

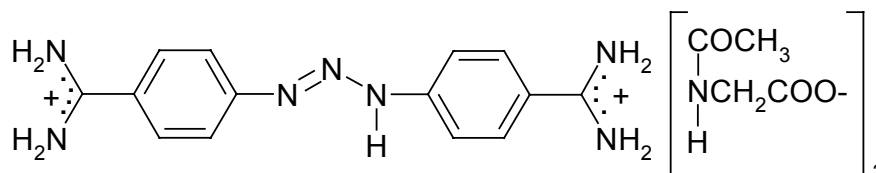


Figura 15 – Estrutura do BERENIL[®]

O BERENIL[®] é um agente antitripanossômico que se liga a dupla fita do DNA por intercalação. As interações ocorrem entre os grupos amidínicos terminais e sítios específicos do DNA, inibindo sua replicação¹⁹.

Assim, uma série de novos compostos triazenos bifuncionais têm sido desenvolvidos como protótipos para a intercalação no DNA, objetivando-se a dupla interação típica do BERENIL[®]³³.

HÖRNER³⁴ e BRESOLIN⁹ em seus trabalhos de doutorado apresentaram dois compostos triazenos, o 3-(4-carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-óxido e o 1,3-bis(4-carboxifenil)triazeno, Figura 16 (a e b), respectivamente, como potenciais agentes biológicos visto que respondem positivamente a técnica de clivagem do DNA, comprovada através de eletroforese em gel.

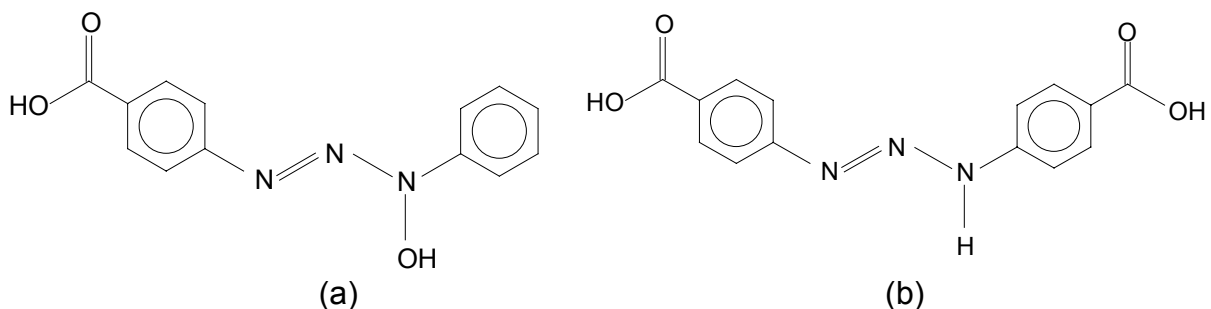


Figura 16 – Estruturas do (a) 3-(4-carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-óxido³⁴ e do (b) 1,3-bis(4-carboxifenil)triazeno⁹.

Às ligações de hidrogênio está reservado um papel biológico de grande relevância visto que um dos principais mecanismos de atuação biológica dos trizenos baseia-se nas ligações de hidrogênio, como exemplo a intercalação do DNA observada para o BERENIL[®] e derivados.

1.3 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

As ligações de hidrogênio dominam a química da água, das soluções aquosas, dos solventes hidroxílicos, das espécies que contêm OH em geral e são de grande importância nos sistemas biológicos. Estas fracas ligações são da ordem de 10kJ/mol³⁵ e determinam entre outras coisas as ligações das cadeias polipeptídicas nas proteínas e nos pares de bases dos ácidos nucleicos³⁶, o que mantém as moléculas grandes e as configurações moleculares específicas de suma importância para os genes e enzimas³⁵.

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 positiva³⁵. Desta forma, a ligação de hidrogênio refere-se a uma entidade estrutural composta de pelo menos três átomos³⁷. Em geral as ligações de hidrogênio são constituídas por um doador X-H e um acceptor A.

Hoje é comum o uso de três parâmetros independentes para descrever as ligações de hidrogênio: a distância entre H---A, o ângulo (θ) entre X-H--A e a distância entre X - H. Pode-se ainda considerar alguns parâmetros auxiliares: como a distância entre X-----A; e se a ligação de hidrogênio for estendida no lado do acceptor (X - H-----A - Y) um ângulo entre HAY (ϕ) pode ser definido, como mostra a Figura 17.

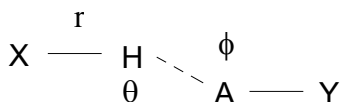


Figura 17 – Representação genérica de uma ligação de hidrogênio³⁷.

Como as ligações de hidrogênio permitem diversos modos de interações, um grupo X - H pode ser ligado a mais de um acceptor A ao mesmo tempo, A1 e A2, o que chamamos de doador bifurcado (Figura 18a) ou dois grupos doadores conectarem-se a um único acceptor o que designa-se por acceptor bifurcado (Figura 18b).

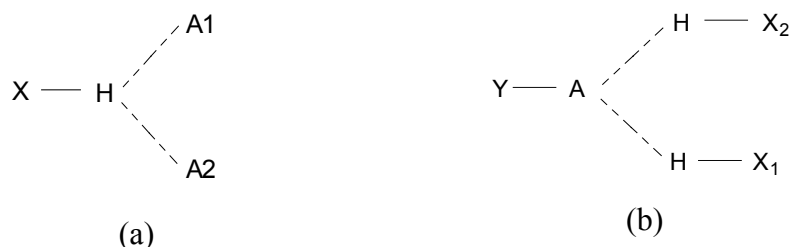


Figura 18 – Representação de ligação de hidrogênio bifurcada no doador (a), no receptor (b) ³⁷.

A distância H---A é dependente da natureza de R1 (átomo ligado ao doador X), X e Y, no caso da estrutura (R1 – X – H---A – Y) resultando em diversos arranjos moleculares, em vista da grande variação química permitida aos grupos doadores e aceptores da ligação de hidrogênio ³⁷.

Diante das possibilidades de diferentes substituintes, podemos comentar a ocorrência de ligações intermoleculares que são responsáveis por muitas propriedades físicas como: altos pontos de ebulição, fusão e entalpias de vaporização e sublimação ³⁵. Tais interações serão mais intensas se, tanto X quanto Y estiverem entre os principais doadores de prótons: N – H, O – H, F – H onde as ligações de hidrogênio mais comuns são O – H---O, N – H---O. Os grupos P – H, S – H, Cl – H, Br – H também podem atuar como doadores de prótons, o grupo C – H também o pode fazer sempre que esta ligação for relativamente polar ³⁶.

Podem ainda ocorrer interações intramoleculares como no caso do *o*-nitrofenol (Figura19), causando a diminuição da acidez em comparação ao *p*-nitrofenol ³⁵.

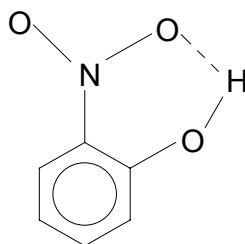


Figura 19 – Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do *o*-nitrofenol. ³⁵

A ocorrência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares podem levar a formação de estruturas supramoleculares cujo interesse reside não apenas na área de catálise e de materiais, mas também em muitos campos como óptica não-linear e química fundamental, contribuindo para a elucidação de questões concernentes às propriedades químicas de diversos materiais, tais como ligações químicas, novos arranjos, estruturas e reatividade³⁸.

Grosseiramente, o caráter supramolecular da química pode ser descrito como uma mistura, em vários graus de propriedades, de auto-arranjo e reconhecimento molecular. Desta forma, estruturas expandidas, covalentes ou não, podem ser chamadas de supramoleculares³⁹.

As ligações de hidrogênio são evidenciadas por estudos estruturais e ou espectros de absorção no infravermelho que permitem avaliar as frequências de estiramento das ligações O-H, N-H³⁵. As propriedades físicas que refletem a associação das moléculas têm, também utilidade para detectar as ligações de hidrogênio, porém a evidência mais satisfatória vem dos estudos de difração de raios-X, da difração de nêutrons e dos espectros de ressonância magnética nuclear³⁶.

1.4 OBJETIVOS

Em vista da ampla aplicação e importância dos compostos triazenos e seus derivados, que motivaram a realização deste trabalho; considerando que até o presente momento, apenas dois triazenido complexos de Cd(II) tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares descritas na literatura, e que o método de análise utilizado neste trabalho (difração de raios-X em monocristal), permite definir aspectos geométricos de ligações de hidrogênio, bem como determinar a ocorrência de arranjos moleculares poliméricos quando pertinentes; busca-se neste momento apresentar e discutir três estruturas inéditas de complexos envolvendo derivados de triazenos e íons Cd(II), e duas estruturas de compostos triazenos livres visando seu potencial biológico.

Como um complemento do trabalho que foi desenvolvido durante a formação em nível de mestrado, apresentaremos aqui os espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C de um complexo triazenido de prata, ([Ag₂(O₂Np-C₆H₄NNNC₆H₄p-NO₂)₂(en)]), já discutido quanto a sua análise estrutural no estado sólido, mas que traz importantes observações adicionais à cerca de seu diferenciado comportamento em solução, conferindo um aumento de simetria a molécula.

Desta forma, pode-se destacar como objetivos:

I – contribuir para estudos da química de coordenação do íon cádmio(II) com ligantes triazenos, visto o reduzido número de estruturas semelhantes descritas na literatura;

II – a síntese de diferentes triazenos contendo substituintes éster (- COOEt), halogênio (-F); e hidroxitriazeno como 1-(4- etoxicarbonilfenil)3-(feniltriazeno)1-óxido;

III – a caracterização dos complexos formados pelos ligantes triazenos: 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e 1-(2-fluorofenil)3-(4-nitrofenil)triazeno e o íon cádmio(II), com base no estudo estrutural por difração de raios – X em monocristal;

IV - a avaliação da influência dos ligantes triazenos, bem como de outras espécies ligantes como piridina e dimetilformamida; na química de coordenação do íon cádmio;

V – a investigação de interações intra e intermoleculares, através de ligações de hidrogênio, nas estruturas elucidadas por difração de raios-X em monocristal;

VI – discutir espectros de RMN para o complexo $[Ag_2(O_2Np-C_6H_4NNNC_6H_4p-NO_2)_2(en)]$, adicionalmente à estrutura no estado sólido, discutida na dissertação de mestrado que antecede este trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A obtenção de compostos trizenos data de 1859⁴⁰, porém somente a partir da década de 60, com os avanços tecnológicos, é que compostos deste tipo passaram a ser caracterizados estruturalmente por difração de raios-X⁴¹. Todavia, muitos compostos trizenos são conhecidos através da sua caracterização por métodos espectroscópicos⁴².

Não só moléculas de trizenos livres, ou o que chamamos de pró-ligantes, são descritos desde então, mas paralelamente a estas descobertas, estão os complexos formados por trizenos e íons metálicos, permitindo um grande avanço no estudo da química de coordenação destas espécies⁴³.

Desta forma, é importante salientar que o propósito desta revisão não é apresentar todos os trabalhos conhecidos do tema em questão. A intenção principal é selecionar e apresentar cronologicamente os compostos que mais se aproximam dos objetivos e aspectos experimentais deste trabalho.

Sendo assim, durante a revisão da literatura serão apresentados primeiramente os compostos trizenos monocatenados livres ou pró-ligantes, caracterizados por difração de raios-X. As estruturas de interesse são as que apresentam substituintes nitro(-NO₂), éster(-COOR), ácidos carboxílicos(-COOH), halogênios e hidroxitrizenos. Num segundo momento serão relatados os complexos envolvendo ligantes trizenidos e íons cádmio. E por fim o único complexo trizenido de prata relatado após a revisão da literatura que consta no trabalho de mestrado de CARRATU, V. S., UFSM 2000.

2.1 LIGANTES MONOCATENADOS

Algumas das estruturas apresentadas a seguir tem os átomos de hidrogênio da cadeia diazoamínica omitidos, em função de suas coordenadas não estarem disponíveis na literatura.

Em 1961⁴¹, foi relatado o composto 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno, configurando-se a primeira determinação estrutural de um composto triazeno monocatenado.

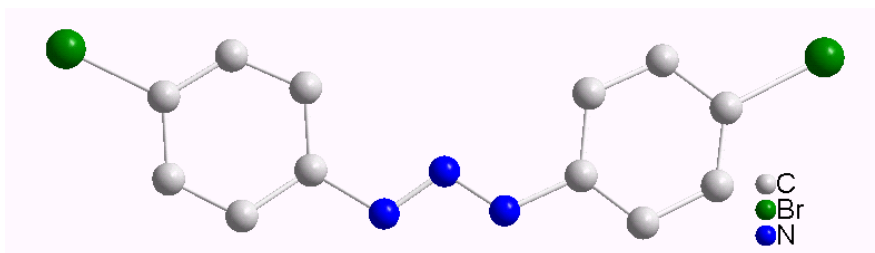


Figura 20 - Representação estrutural da molécula do pró-ligante 1,3-bis(4-bromofenil)triazeno⁴¹.

OMEL'CHENKO e colaboradores⁴⁴, em 1965 relataram, a síntese e caracterização estrutural do triazeno 2,4-dibromodiazaminobenzeno, representado na Figura 21.

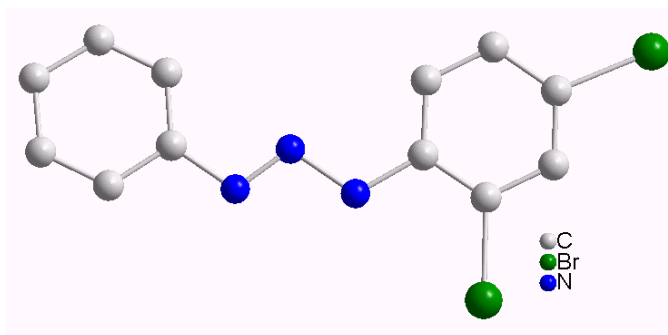


Figura 21 - Representação estrutural da molécula do 2,4-dibromodiazaminobenzeno⁴⁴.

No ano de 1974, KONDRASHEV⁴⁵, determinou por difração de raios-X a estrutura do *p*-nitro-diazaminobenzeno, representado na Figura 22. Um composto assimétrico com um grupo nitro na posição *para* do anel fenílico, que viabiliza interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio.

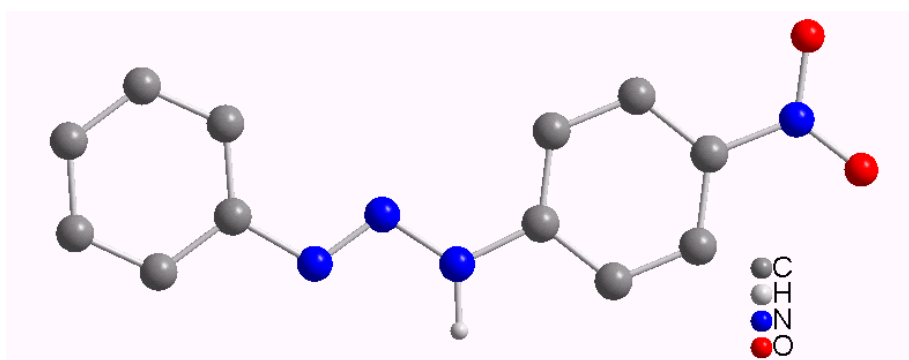


Figura 22 – Representação estrutural da molécula do *p*-nitro-diazaminobenzeno⁴⁵.

BRAUER e colaboradores⁴⁶, descreveram em 1988 a caracterização do 3-fenil-1-trifluorometil-triazeno como mostra a Figura 23.

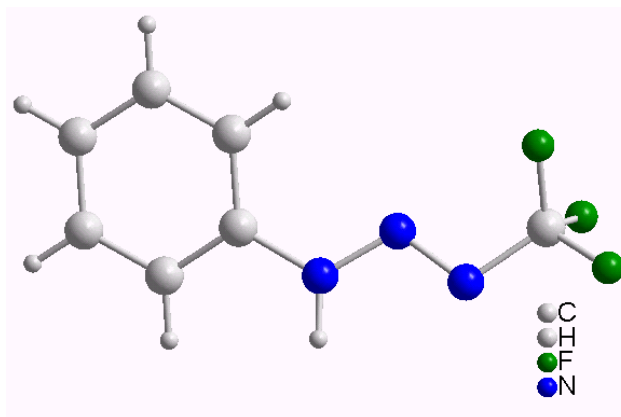


Figura 23 – Projção da estrutura molecular do $C_6H_5NNN(H)CF_3$ ⁴⁶.

Em 1991, WALTON e colaboradores publicaram a estrutura do 1,3-bis(4-(2-dimetilamino)etoxicarbonilfenil)triazeno⁴⁷, onde se pode observar a presença de substituintes amino-ésteres na posição *para* dos anéis fenila, marcadamente mais volumosos quando comparados às estruturas dos triazenos até então conhecidas.

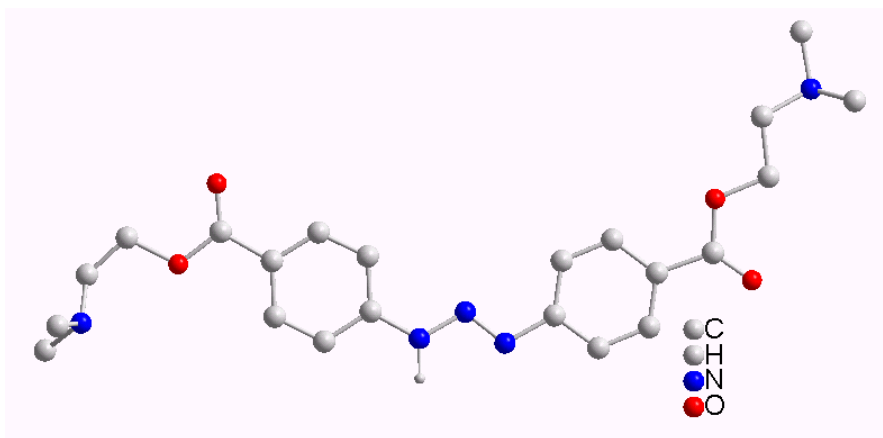


Figura 24 – Projção da estrutura molecular do $(CH_3)_2NCH_2CH_2O(O)C-C_6H_4NNN(H)C_6H_4COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ⁴⁷.

Mais tarde, LEMAN e colaboradores⁴⁸ descreveram a estrutura do 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno, representado na Figura 25, um pró-ligante simétrico cujos substituintes flúor encontram-se nas cinco posições do anel fenílico. Este composto encontra-se como dímero no estado sólido em função das ligações de hidrogênio N – H...N.

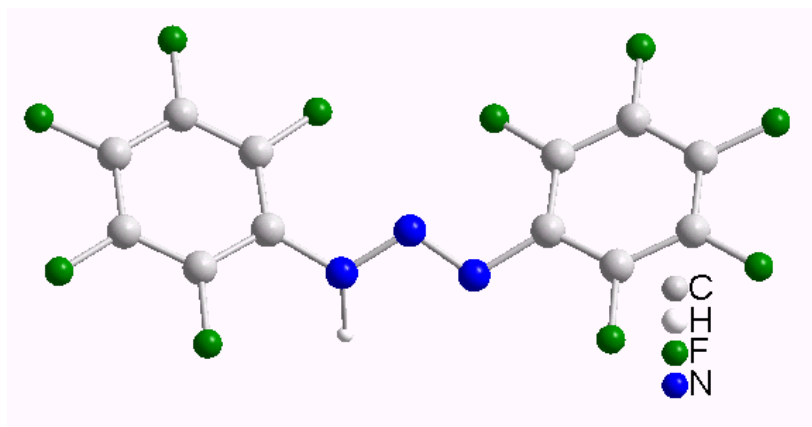


Figura 25 – Projeção da estrutura molecular do $C_6F_5NNN(H)C_6F_5$ ⁴⁸.

Um novo triazeno com substituintes ésteres no anel fenila, foi relatado por RODRIGUEZ e colaboradores⁵. em 1999. A representação estrutural do 1,3-bis(2-metoxicarbonilbenzeno)triazeno, pode ser observada na Figura 26.

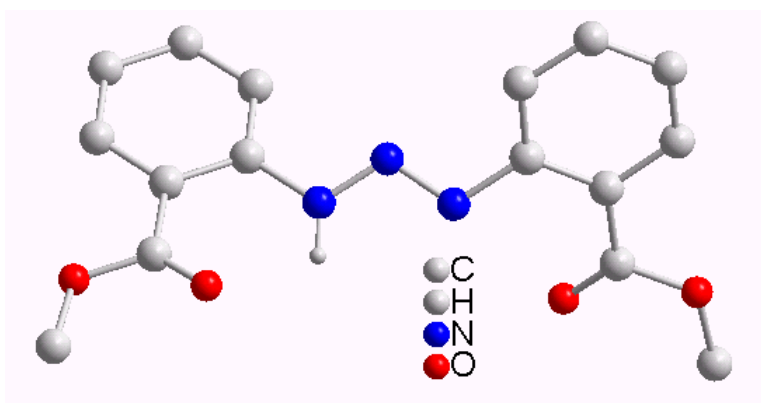


Figura 26 – Projeção da estrutura molecular do $CH_3O(O)CC_6H_4NNN(H)-C_6H_4C(O)OCH_3$ ⁵.

No mesmo ano, DE-CHUNG ZHANG e colaboradores⁴⁹ relataram a síntese e caracterização da estrutura cristalina e molecular do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno, representada na Figura 27, que no estado sólido apresentam-se como dímeros em função das ligações de hidrogênio.

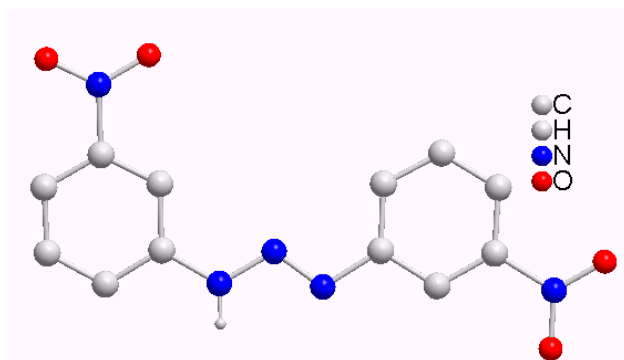
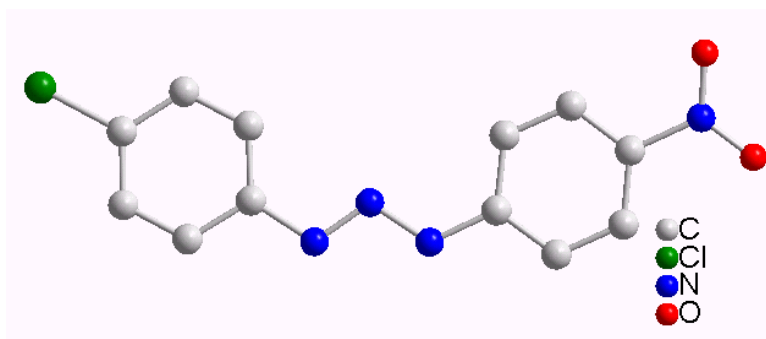
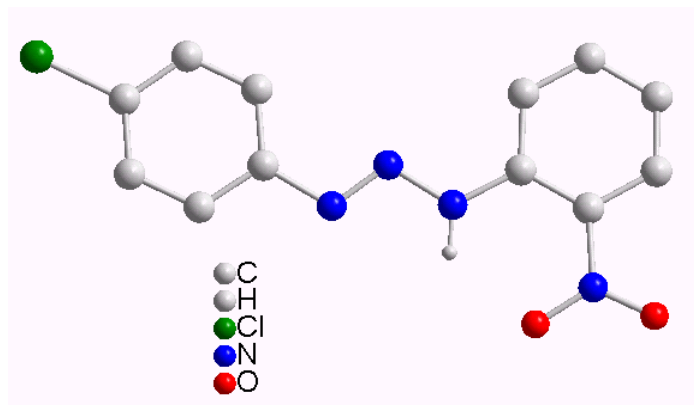


Figura 27 – Projeção da estrutura molecular do $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ⁴⁹.

Em 2000 e 2001, o mesmo grupo publicou^{50, 51} as estruturas do 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno representada na Figura 28a e do 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno mostrada na Figura 28b.



(a)



(b)

Figura 28 – Projeção da estrutura molecular do $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2$ (a) e $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NO}_2$ (b) ^{50, 51}.

No ano de 2002, HÖRNER e colaboradores⁵², publicaram a síntese e caracterização do 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno, onde descrevem fracas interações intramoleculares e intermoleculares entre N – H....Br.

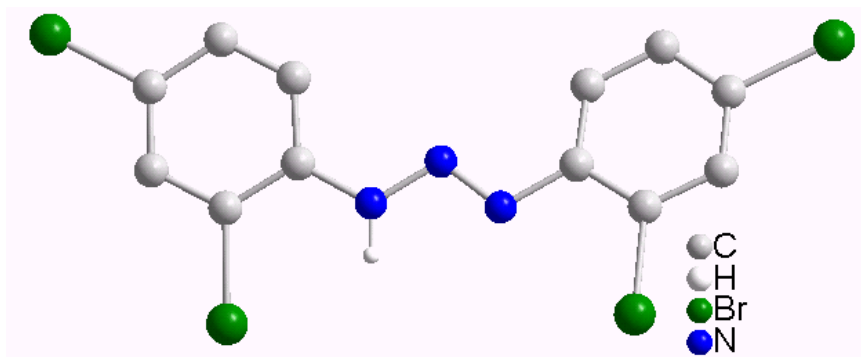


Figura 29 – Projeção da estrutura molecular do $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ ⁵².

Em 2003, HÖRNER e colaboradores⁵³, publicaram a síntese e a estrutura do 1,3-bis-(4-nitrofenil)triazeno⁵³, Figura 30. Este composto apresenta cadeias poliméricas devido às interações intermoleculares do tipo N – H...O e C – H...O.

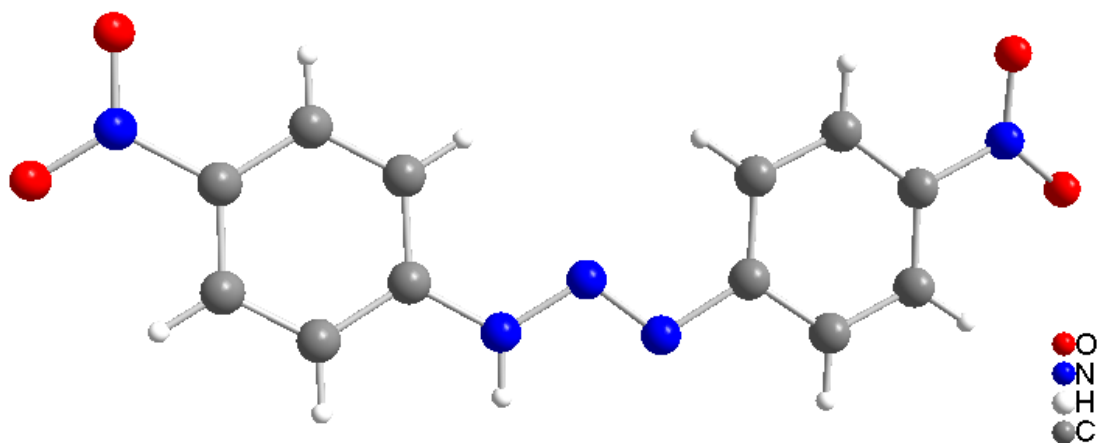


Figura 30 – Projeção da estrutura molecular do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno⁵³.

A mais recente publicação envolvendo a síntese e caracterização de um composto triazeno monocatenado livre, apresenta o 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno⁵⁴, Figura 31. Este composto apresenta cadeias poliméricas devido às interações intermoleculares do tipo N–H...O, que são unidas *via* interações π – π N...O envolvendo os nitrogrupos terminais.

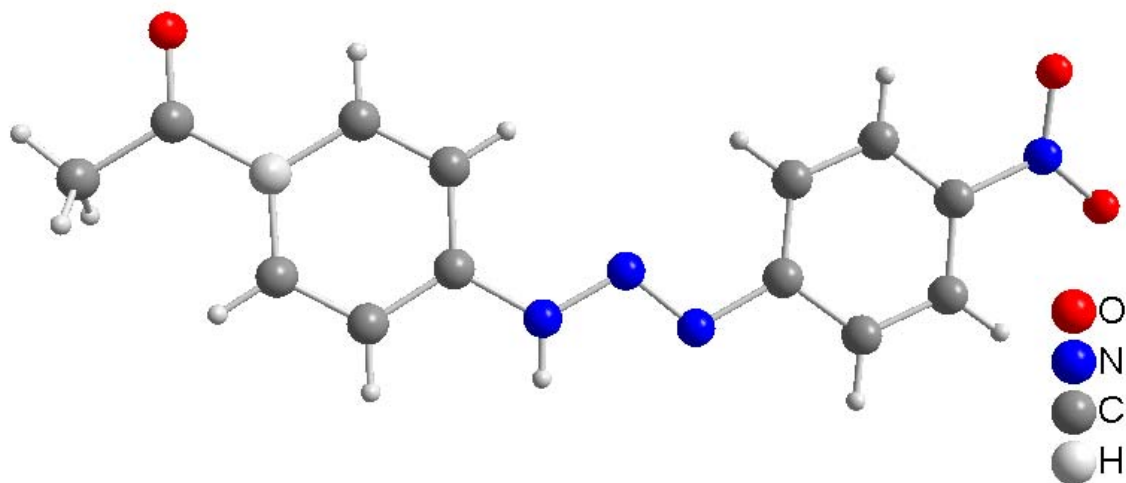


Figura 31 – Projeção da estrutura molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno⁵⁴.

2.2 LIGANTES HIDROXITRIAZENOS

KURODA e WILMAN⁵⁵, publicaram em 1985, a estrutura cristalina do 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido, onde os átomos de hidrogênio do substituinte amida participam de ligações de hidrogênio intermoleculares.

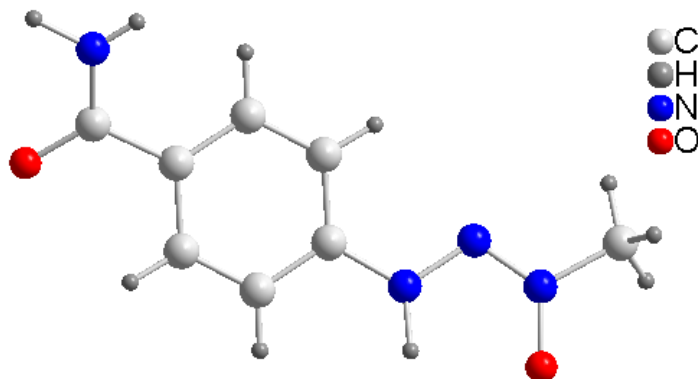


Figura 32 – Representação estrutural da molécula do 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido⁵⁵.

Mais tarde o mesmo grupo⁵⁶, publicou a síntese e estrutura do 3-(4-carbamoilfenil)1,3-dimetiltriazeno 1-óxido, representada na Figura 33.

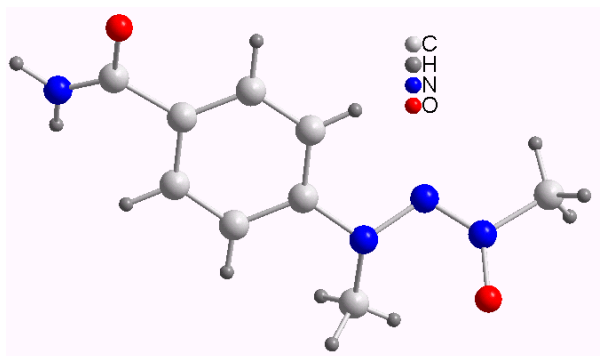
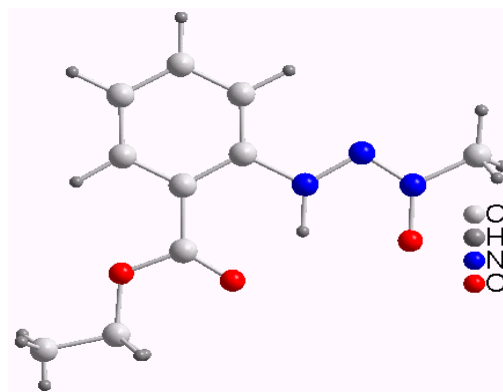
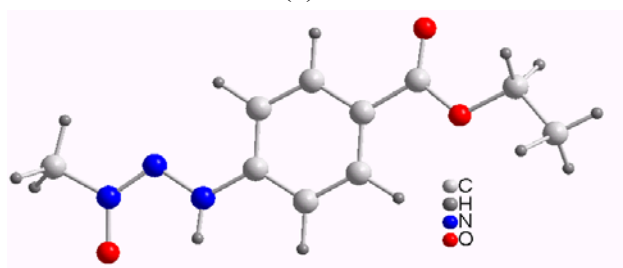


Figura 33 – Representação estrutural da molécula do 3-(4-carbamoilfenil)-1,3-dimetiltriazeno 1-óxido⁵⁶.

VAUGUAN e colaboradores⁵⁷, publicaram em 1992 as sínteses e estruturas dos isômeros 3-(2-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (Figura 34a) e do 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (Figura 34b). O isômero *orto* substituído apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares N - H...O, com o substituinte éster.



(a)



(b)

Figura 34 – Representação estrutural da molécula do 3-(2-etoxicarbonylfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (a) e 3-(4-etoxicarbonylfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (b)⁵⁷.

Em 1998, SAMANTA e colaboradores⁵⁸ publicaram a síntese e estrutura do 3-(*o*-carboxifenil)-1-etiltriazeno 1-óxido, que apresenta ligações de hidrogênio intra e intermoleculares via átomos de oxigênio do grupo carboxílico.

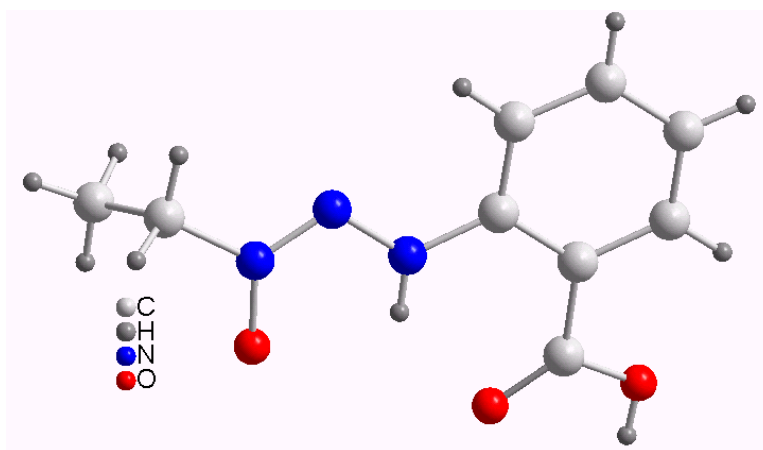


Figura 35 – Representação estrutural da molécula do 3-(*o*-carboxifenil)-1-etiltriazeno 1-óxido⁵⁸.

2.3 COMPLEXOS DE CÁDMIO

Existe na literatura científica a descrição de trabalhos que envolvem a obtenção de compostos de cádmio coordenados por ligantes monocatenados de nitrogênio^{59,60}, porém os trabalhos que descrevem a estrutura cristalina e molecular destes complexos são apenas três^{61, 62, 63} sendo um deles o complexo a ser discutido no decorrer deste trabalho⁶³.

Parte do interesse pelos complexos de cádmio reside no fato de sua aplicação na química analítica. Os ligantes trizenos se apresentam como uma alternativa, na determinação espectrofotométrica de íons cádmio(II).

Um exemplo é o pró-ligante *amido black diazoaminoazobenzene*, ABDAB⁶⁴ (Figura 36) derivado de trizenos, utilizado na química analítica para a detecção de íons Cd(II).

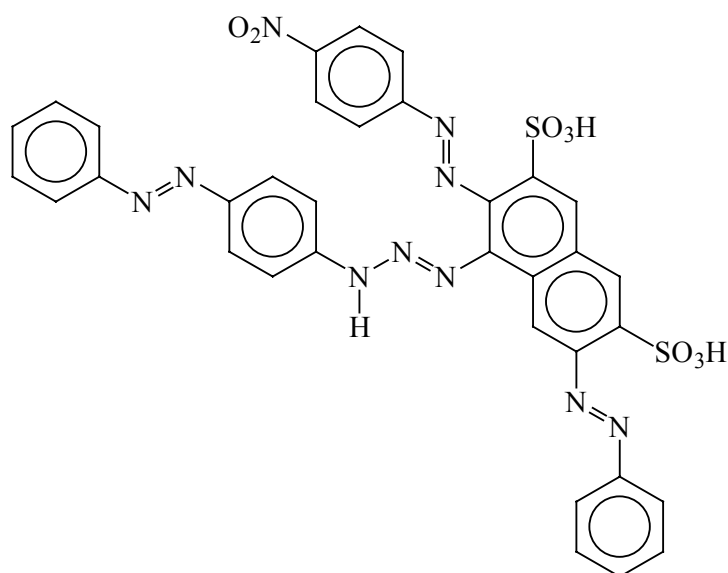


Figura 36 - Representação da molécula do pró-ligante ABDAB⁶⁴.

O ligante conhecido como Cadion¹⁶ (Figura 11a), também utilizado para determinação de íons Cd(II), forma complexos coloridos e estáveis sendo classificado como um reagente cromogênico de alta seletividade^{65, 66}.

Estudos polarográficos também são descritos com ligantes hidroxitriazenos, para a quantificação de íons Cd(II)⁶⁷. Os ligantes triazenos utilizados nestes estudos são apresentados nas Figuras 37a e 37b, respectivamente.

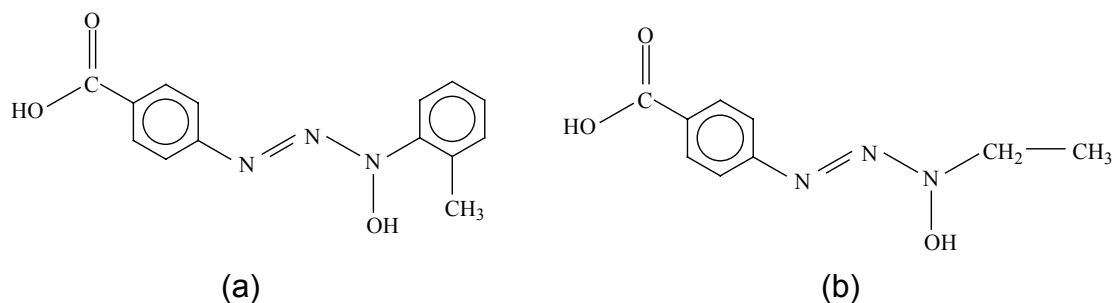


Figura 37 – Representação molecular dos ligantes {3-hidroxi-3-*o*-tolil-1-(*p*-carboxifenil)triazeno} (a) e {3-hidroxi-3-etil-1-(*p*-carboxifenil)triazeno} (b)⁶⁷.

Somente em 1993, DIETRICH e STRÄHLE⁶⁸ descreveram a primeira estrutura cristalina/molecular de um complexo pentaazadienido de cádmio(II), representado na Figura 38, onde o íon metálico aparece coordenado por três dos cinco átomos de nitrogênio da cadeia.

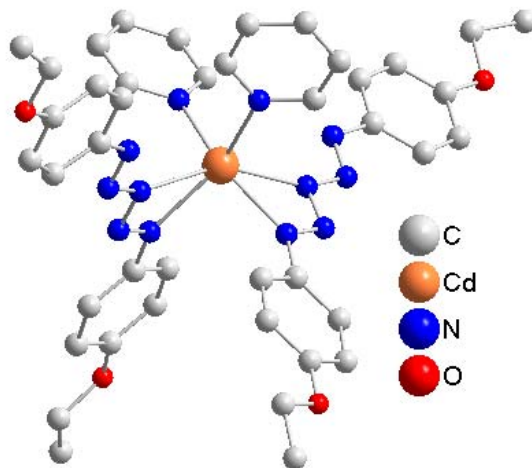


Figura 38 – Representação da estrutura molecular do complexo [Cd(EtOC₆H₄-N₅-C₆H₄OEt)₂(py)₂].⁶⁸

HÖRNER e colaboradores⁶¹, publicaram em 1996, a estrutura cristalina de um complexo de cádmio(II) com o ligante biscatenado 1,2-bis(feniltriazeno)benzeno conforme a Figura 39, onde se observam, simultaneamente, moléculas neutras e parcialmente desprotonadas atuando como ligantes.

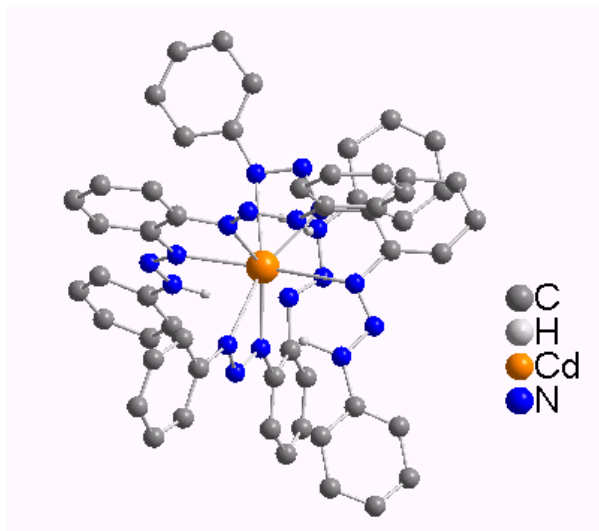


Figura 39 - Representação da estrutura molecular do complexo $[Cd\{PhN_3(H)-C_6H_4N_3(H)Ph\}\{PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph\}_2]$ ⁶¹.

Em 2003, HÖRNER e colaboradores⁶², apresentaram a estrutura aniônica de um complexo de cádmio(II) com o ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, representado na Figura 40 (a). A neutralidade no composto é conferida pela presença de um contra-íon potássio que interage com os átomos de oxigênio dos substituintes nitro terminais formando um icosaédro truncado, como mostra a Figura 40 (b).

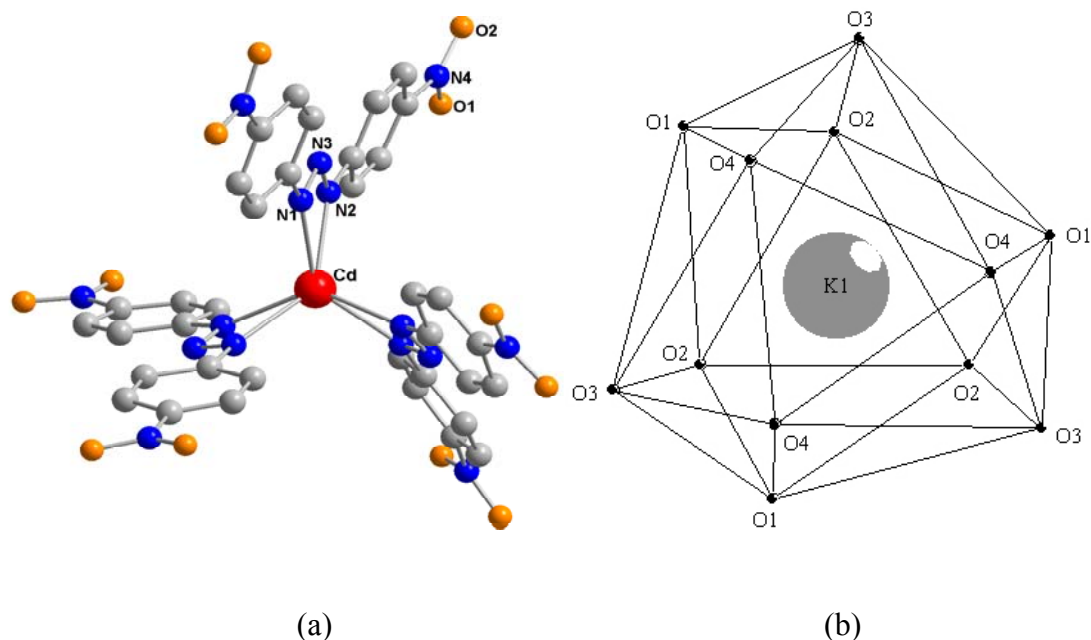


Figura 40 - Projeções da estrutura do ânion $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$ do complexo $\text{K}[\text{Cd}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]$ (a) e interações do grupo nitro com o contra-íon K^+ (b).⁶²

2.4 COMPLEXO DE PRATA

São descritos na literatura diversos trabalhos que envolvem a obtenção e discussão da estrutura cristalina e molecular de compostos de prata coordenados por ligantes monocatenados e até biscatenados de nitrogênio. Uma revisão da literatura onde constam estes compostos foi apresentada na dissertação de mestrado de CARRATU V. S., UFSM 2000, que antecede este trabalho. Cabe aqui acrescentar uma única estrutura que surgiu desde então.

No ano de 2003, RÍOS-MORENO e colaboradores⁶⁹ relataram a estrutura de um novo complexo triazenido de prata, onde os ligantes monocatenados coordenam-se em ponte aos centros metálicos. Os ligantes apresentam substituintes carbonílicos na posição orto dos anéis fenílicos terminais que também estabelecem ligações com os centros metálicos, como mostra a Figura 41. Este modo de coordenação foi confirmado por dados de infravermelho, RMN em solução além dos dados cristalográficos no estado sólido.

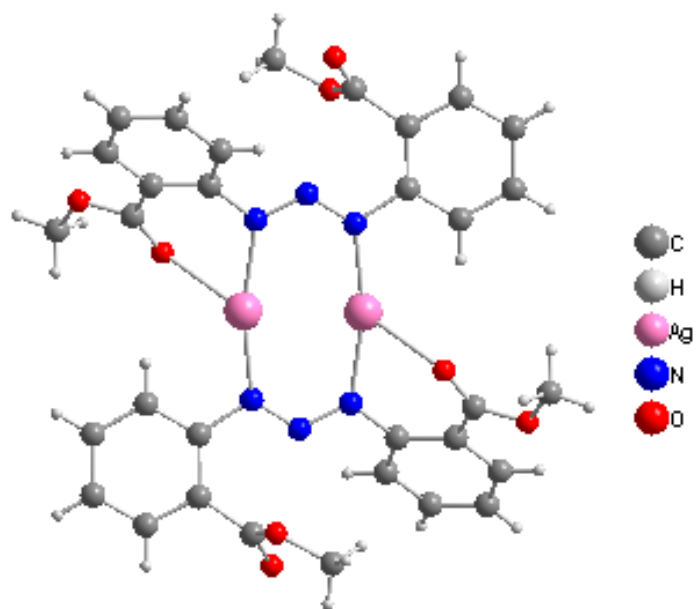


Figura 41 – Projeção da Estrutura do Complexo $[Ag_2(CH_3O(O)C-oC_6H_4NNNC_6H_4o-C(O)OCH_3)_2]^{69}$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO E APARELHAGEM EMPREGADOS

Determinação dos Pontos de Fusão

A determinação dos valores de ponto de fusão para os compostos sintetizados e descritos neste trabalho foram obtidos em um aparelho do tipo MEL-TEMP II (DQ–UFSC).

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Alguns dos espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 16PC, com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - DQ/UFSC, os demais foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR - 2000, com leituras na região de 4.000 a 400 cm^{-1} , no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC), Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - DQ/UFSC.

As amostras foram preparadas por dispersão em KBr de grau espectroscópico (Merck) e prensadas (10 toneladas) formando pastilhas com cerca de 1 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Essas pastilhas foram introduzidas diretamente no caminho óptico do equipamento para leitura do percentual de transmitância (%T) das amostras.

Análise por Difração de Raios-X

As coletas de dados, dos monocristais dos complexos sintetizados, para posterior resolução das estruturas cristalina/moleculares, foram realizadas a temperatura ambiente ou à baixa temperatura (-65 °C), em um difratômetro

automático de 4 ciclos, CAD-4 Enraf-Nonius, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação $Mo K\alpha$, $\lambda = 0,71073\text{\AA}$, (UFSC). Utilizou-se também difratômetro Nonius KappaCCD com detector de área. Universidade de Bonn/Alemanha, coletas de dados feitas à temperatura de $20(2)^{\circ}\text{C}$

Análises por Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN obtidos para os compostos triazenos livres sintetizados e cujas estruturas são discutidas neste trabalho foram registrados no Departamento de Química–UFSM, espectrômetro de RMN BRUCKER DPX 200.

Os espectros de RMN ^1H , ^{13}C e os bidimensionais do complexo triazenido de prata a serem discutidos, foram obtidos pelo Departamento de Química orgânica e inorgânica – UFC.

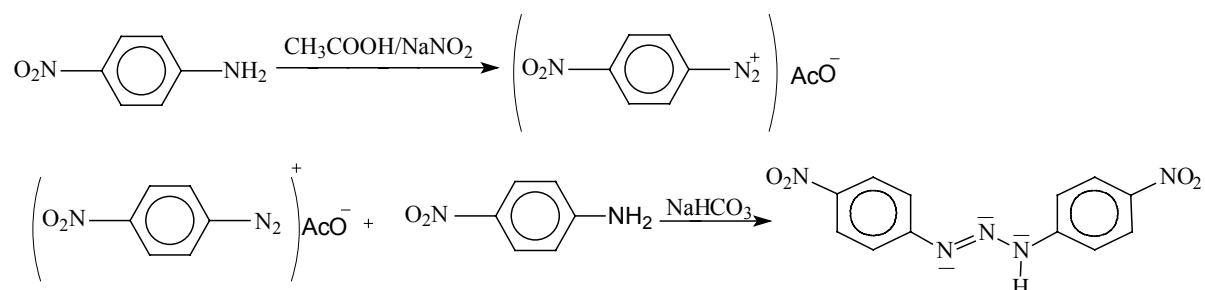
Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes são de procedência Merck e Aldrich P.A. Os solventes são procedentes das marcas Merck, Synth e Nuclear, utilizados sem tratamento prévio.

3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES TRIAZENOS

3.2.1 Síntese do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita por HARTMANN⁷⁰. Segundo este procedimento o pró-ligante é obtido mediante diazotação da *p*-nitroanilina com NaNO₂, na proporção 2:1 como descrito a seguir.

Prepara-se uma solução de *p*-nitroanilina (1,38 g / 10 mmol) dissolvida em ácido acético glacial (55 mL), à qual adiciona-se, lentamente, sob agitação e banho de gelo, uma solução de nitrito de sódio (0,34 g / 5 mmol) em 4 mL de água. Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução de NaHCO₃ a 10%. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se o precipitado repetidas vezes com água gelada. Seca-se o precipitado em linha de vácuo e recristaliza-se em acetato de etila.

Rendimento: 91%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

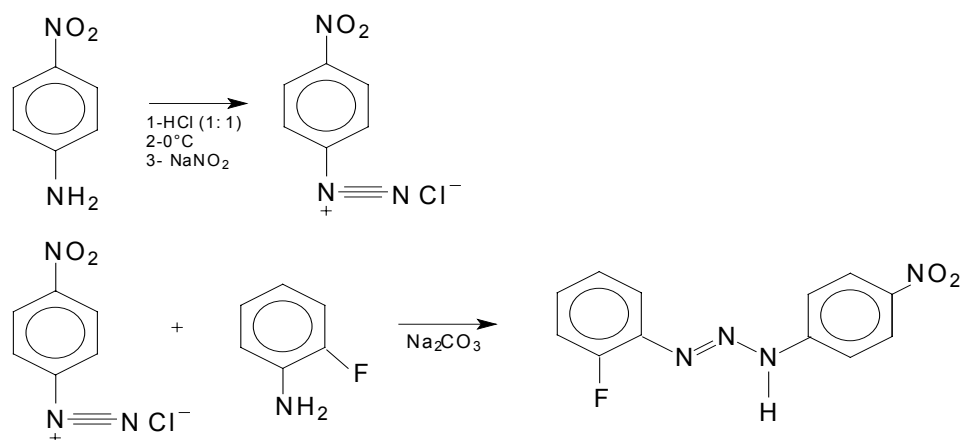
O composto foi caracterizado pelo ponto de fusão, espectro de Infravermelho.

Ponto de Fusão.: 233-234°C (233°C)⁷⁰

Espectro vibracional na região do infravermelho, Figura 69, página 99: As principais bandas encontradas no espectro foram: 861 cm^{-1} (ν C_{ar}-N), 1170 cm^{-1} (ν N-N), 1344 cm^{-1} (ν_s NO₂), 1409 cm^{-1} (ν N=N), 1521 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1591 cm^{-1} (δ C=C), 3282 cm^{-1} (ν N-H).

3.2.2 Síntese do composto 1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

Reação:



O composto 1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno foi primeiramente sintetizado e caracterizado por DAHMER⁷¹. Segundo este procedimento a síntese ocorre a partir da diazotação da 4-nitroanilina com NaNO₂ na proporção de 1:1 e posterior reação de acoplamento com a 2-fluoroanilina, como descrito a seguir.

Em um béquer de 1 L, dissolvem-se 1,38 g (10 mmol) de 4-nitroanilina numa solução 1:1 de água desionizada/ácido clorídrico. A mistura é resfriada com banho de gelo a 0°C. Nesta, adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,07 g (10 mmol) nitrito de sódio sob agitação. Em seguida, adiciona-se, gota a gota, uma solução contendo 1,11 g (10 mmol) de 2-fluoroanilina em 20 mL de ácido acético glacial. Após 20 min da adição dos reagentes, ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução 20% de carbonato de sódio. Obtém-se um precipitado amarelo-alaranjado. Este é filtrado, lavado com água, e posteriormente seco em linha de alto vácuo. Rendimento: 55%.

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

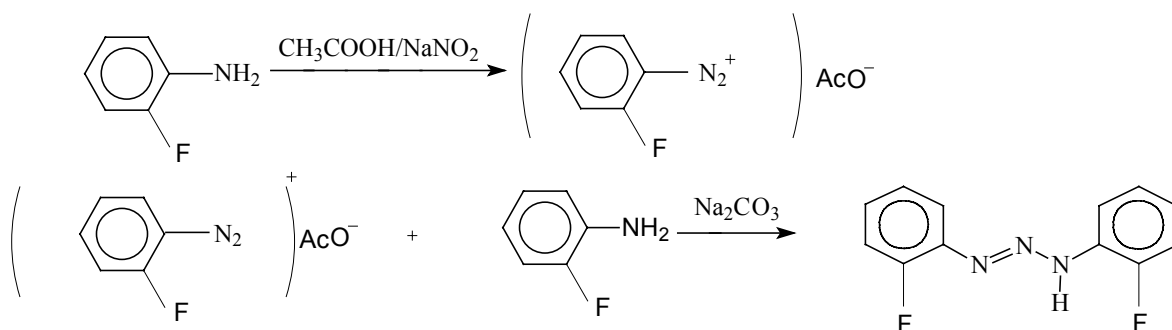
O composto foi caracterizado por ponto de fusão e espectro de Infravermelho.

Ponto de Fusão: 185 °C

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Figura 70, pág. 100, Principais Bandas: 848 cm^{-1} (ν C_{ar}-N), 1162 cm^{-1} (ν N-N), 1254 cm^{-1} (ν F-C_{ar}), 1324 cm^{-1} (ν_s NO₂), 1445 cm^{-1} (ν N=N), 1508 cm^{-1} (δ N-H), 1531 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1596 cm^{-1} (ν C=C) 3296 cm^{-1} (ν N-H).

3.2.3 Síntese do composto 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita a seguir. Segundo este procedimento o pró-ligante é obtido mediante diazotação da *o*-fluoroanilina com NaNO₂, na proporção 2:1 e posterior neutralização do meio de reação.

Prepara-se uma solução de *o*-fluoroanilina (3,45 g / 31,10 mmol) dissolvida em ácido acético 1:1 (10 mL), à qual adiciona-se, lentamente, sob agitação e banho de gelo, uma solução de nitrito de sódio (1,07 g / 15,55 mmol) em 4 mL/mmol de água. Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução de NaHCO₃ a 10%. Separa-

se o produto por filtração a vácuo e lava-se o precipitado repetidas vezes com água gelada. Seca-se o precipitado em linha de vácuo. Rendimento: 90%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

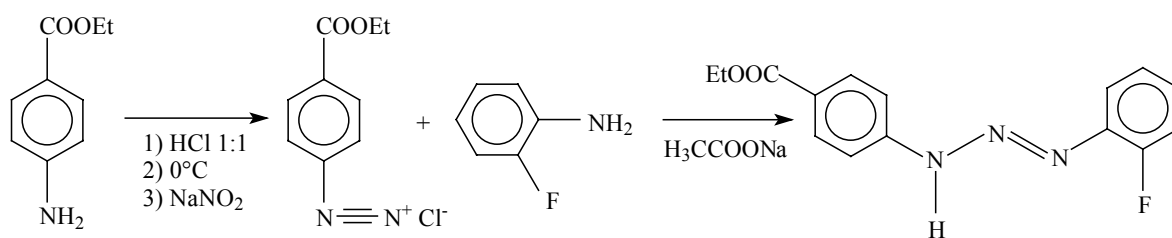
O composto foi caracterizado em função do ponto de fusão e espectro de Infravermelho.

Ponto de Fusão: 80 °C

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Figura 71, pág. 101. Principais bandas: 812 (ν C_{ar}-N), 1176 cm⁻¹(ν N-N), 1261 cm⁻¹(ν F-C_{ar}), 1421 cm⁻¹ (ν N=N), 1535 cm⁻¹(δ N-H), 1622 cm⁻¹(ν C=C), 3177 cm⁻¹(ν N-H)

3.2.4 Síntese do composto 1-(4-etilcarboxifenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno (4)

Reação:



A síntese desse pró-ligante está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho. A metodologia utilizada é semelhante aos outros ligantes já descritos. O reagente de partida é o *p*-aminobenzoato de etila que é diazotado com nitrito de sódio com relação estequiométrica 1:1 e posterior reação de acoplamento com a *o*-fluoroanilina.

Prepara-se uma solução contendo 1,71 g (10,37 mmol) de *p*-aminobenzoato de etila, dissolvido em 60 mL de ácido clorídrico (1:1) à qual adiciona-se lentamente, sob agitação e banho de gelo e sal (0°C), uma solução de nitrito de sódio com 0,80 g (10,37 mmol) em 20 mL de água destilada gelada.

Observa-se a total dissolução do sal de diazônio. Em seguida, adiciona-se, gota a gota, uma solução contendo 1,51 g (10,37 mmol) de 2-fluoroanilina em 20 mL de ácido acético (1:1). Após 20 min da adição dos reagentes, ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução 20% de acetato de sódio. Obtém-se um precipitado amarelo-alaranjado. Este é filtrado, lavado com água, e posteriormente seco em linha de alto vácuo. Recristalizado em metanol. Rendimento: 90%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto foi caracterizado em função do ponto de fusão, espectro de Infravermelho e difração de raios-X.

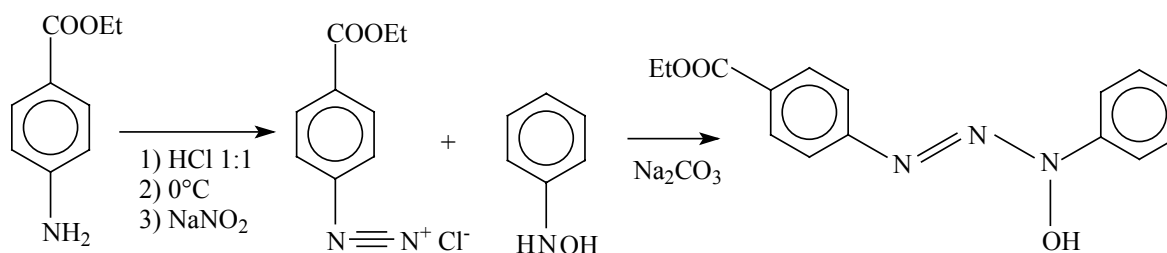
Ponto de Fusão: 160 °C

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Figura 72, pág. 102. Principais bandas: 852cm^{-1} (ν C_{ar}-N), 1170cm^{-1} (ν N-N), 1249cm^{-1} (ν F-C_{ar}), 1433cm^{-1} (ν N=N), 1528cm^{-1} (δ N-H), 1607cm^{-1} (ν C=C), 1690cm^{-1} (ν C=O), 3211cm^{-1} (ν N-H).

Difração de raios-X em monocristal apresentada a página 77

3.2.5 Síntese do composto 1-(4-etilcarboxifenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido (5)

Reação



O composto 1-(4-etilcarboxifenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido foi primeiramente sintetizado e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e ponto de fusão por DAHMER⁷¹. Segundo este procedimento a síntese ocorre a partir da diazotação do *p*-aminobenzoato de etila, com NaNO₂ na proporção de 1:1 e

posterior reação de acoplamento com a β -fenil-hidroxilamina, que foi sintetizada conforme VOGEL, A. I.; *Análise Orgânica Qualitativa*, 1977.

Adicionam-se 1,81 g (10 mmol) de 4-aminobenzoato de etila a uma solução 1:1 de água desionizada/ácido clorídrico. Resfria-se a mistura com banho de gelo a 0°C. Nesta, verte-se lentamente uma solução aquosa de 0,69 g (10 mmol) de nitrito de sódio sob agitação. Em seguida, adiciona-se, gota a gota, uma solução contendo 1,09 g (10 mmol) de β -fenil-hidroxilamina em 20 mL de ácido acético glacial.

Deixa-se o sistema sob agitação por aproximadamente 30 min depois da adição dos reagentes, e em seguida neutraliza-se o meio de reação com uma solução 20% de carbonato de sódio. Obtém-se um precipitado castanho-claro, que é filtrado, lavado com água, e posteriormente seco em linha de alto vácuo. Recristalizado em metanol. Rendimento: 57%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto foi caracterizado em função do ponto de fusão, espectro de infravermelho e difração de raios-X apresentada pela primeira vez neste trabalho.

Ponto de Fusão Encontrado: 145 °C (146 °C)⁷¹

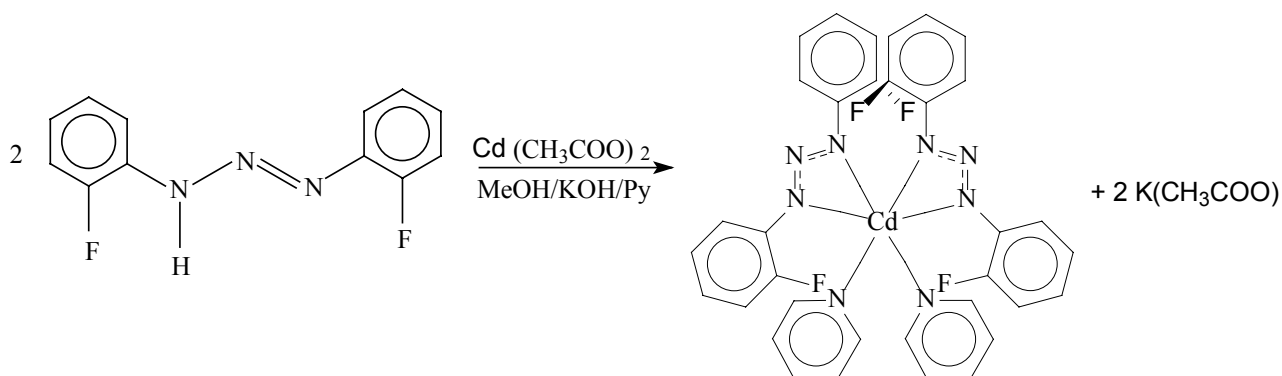
Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Figura 73, pág. 103. Principais bandas: 847 cm^{-1} (ν C_{ar}-N), 1107 cm^{-1} (ν N-O), 1170 cm^{-1} (ν N-N), 1280 cm^{-1} (ν_s N-O), 1424 cm^{-1} (ν N=N), 1522 cm^{-1} (δ N-H), 1608 cm^{-1} (ν C=C), 1711 cm^{-1} (ν C=O), 3140 cm^{-1} (ν N-OH).

Difração de raios-X em monocristal do composto (5) apresentada à página 88.

3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

3.3.1 Síntese do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$]bis-(piridina- κN)cádmio(II) (1)

Reação:



Para a síntese do complexo (1), realizou-se a reação do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno previamente desprotonado com KOH em metanol, com acetato de cádmio na proporção molar 2:1, conforme procedimento que segue.

Dissolve-se 0,20 g (0,86 mmol) do pró-ligante 1,3-bis-(2-fluorofenil)triazeno em cerca de 20 mL de metanol. A esta solução adiciona-se uma pastilha de KOH, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de laranja para vermelho devido à desprotonação do ligante. Paralelamente dissolve-se 0,11 g (0,43 mmol) de acetato de cádmio em 20 mL de metanol.

Misturam-se as duas soluções e deixa-se sob agitação por cerca de 10 horas. Filtra-se. Do filtrado preparam-se ensaios de cristalização com sobre-camada de piridina. A lenta difusão e evaporação dos solventes promovem a formação de cristais prismáticos vermelhos.

Rendimento: 20%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

Ponto de Fusão: 140°C sob decomposição

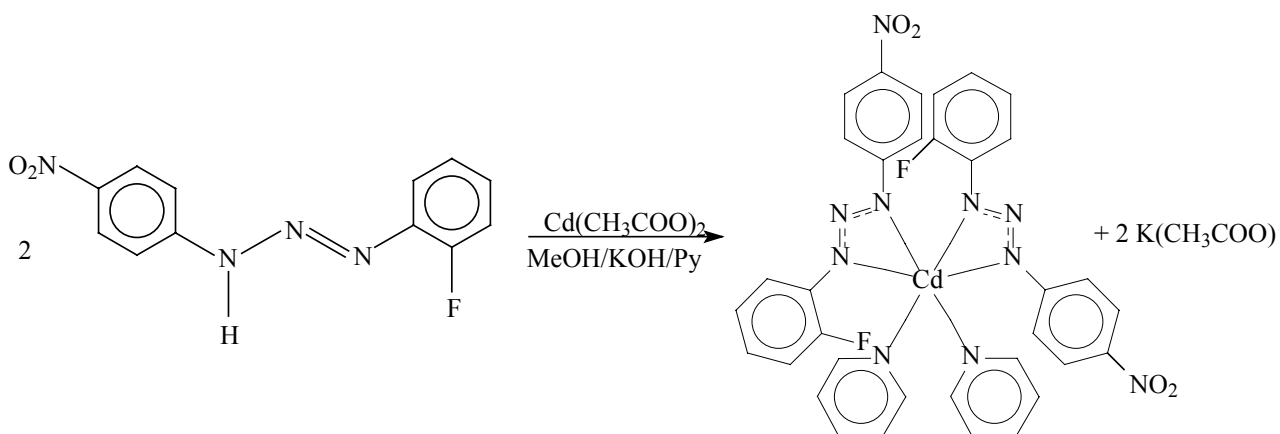
Espectro vibracional, IV na região de 4000 a 200 cm^{-1} , Figura 74, página 104.

Principais bandas: 750 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}}$), 1236 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{N}=\text{N}$), 1270 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{N}=\text{N}$) sobreposta ao 1270 cm^{-1} ($\nu \text{F}-\text{C}_{\text{ar}}$), 1600 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{C}$).

Análise cristalina/molecular por difração de raios-X em monocristal do composto (1), discutida na página 40.

3.3.2 Síntese do complexo *cis*-Bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$]bis(piridina- κN)cádmio(II) (2)

Reação:



Para a síntese do complexo (2), realizou-se a reação do pró-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno desprotonado com KOH em metanol, com acetato de cádmio na proporção molar 2:1, conforme procedimento que segue.

Dissolve-se 0,20 g (0,77 mmol) do pró-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno em cerca de 20 mL de metanol. A esta solução adiciona-se uma pastilha de KOH, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de laranja

para vermelho devido à desprotonação do ligante. Paralelamente dissolve-se 0,10 g (0,38 mmol) de acetato de cádmio em 20 mL de metanol.

Misturam-se as duas soluções e deixa-se sob agitação por cerca de 10 horas. Filtra-se. Do filtrado preparam-se ensaios de cristalização com sobre-camada de piridina. A lenta difusão e evaporação dos solventes promovem a formação de cristais prismáticos avermelhados. Rendimento: 20%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

Ponto de Fusão: 157 °C sob decomposição

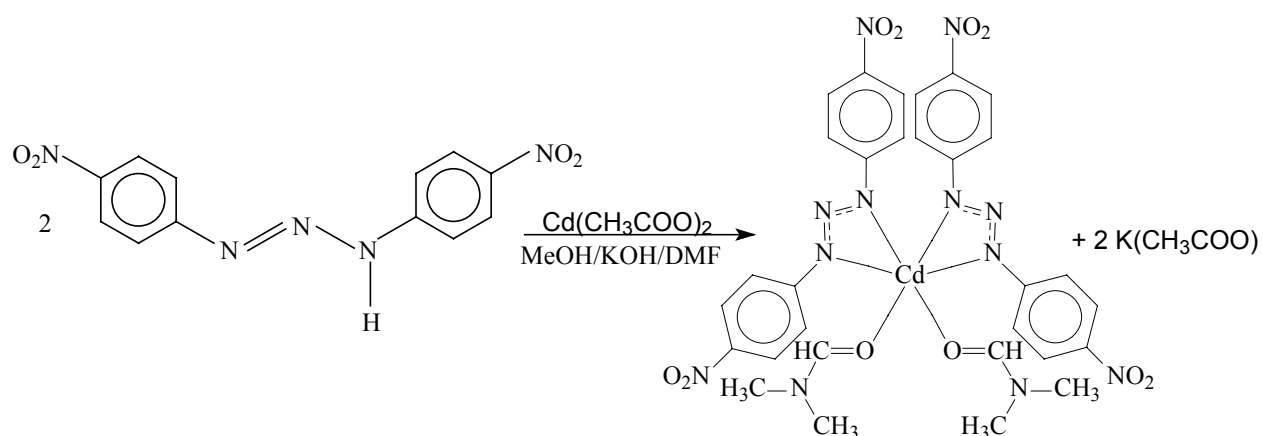
Espectro vibracional, IV na região de 4000 a 200 cm^{-1} , Figura 75, página 105.

Principais Bandas: 752 cm^{-1} (ν $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$), 1305 cm^{-1} (ν_{s} NO_2), 1486 cm^{-1} (ν_{as} NO_2), 1251 cm^{-1} (ν_{s} $\text{N}=\text{N}=\text{N}$), 1286 cm^{-1} (ν_{as} $\text{N}=\text{N}=\text{N}$) sobreposta ao 1270 cm^{-1} (ν F-C_{ar}), 1589 cm^{-1} (ν $\text{C}=\text{C}$).

Análise cristalina/molecular por difração de raios-X em monocristal do composto (2), discutida na página 50.

3.3.3 Síntese do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- $\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^3$]bis-(dimetilformamida- κO)cádmio(II) (3)

Reação:



Prepara-se inicialmente uma solução de 0,09 g (0,35 mmol) de acetato de cádmio em aproximadamente 20 mL de metanol. Paralelamente dissolve-se 0,20 g (0,70 mmol) do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, em cerca de 20 mL de metanol, ao qual são adicionadas duas pastilhas de KOH, a fim de promover a desprotonação do pró-ligante. Misturam-se as duas soluções, e deixa-se sob agitação por aproximadamente seis horas. Filtra-se. Do filtrado preparam-se ensaios de cristalização com sobre-camada de dimetilformamida, o único solvente dentre os testados que possibilitou a obtenção de cristais. A lenta difusão e evaporação dos solventes promovem a formação dos cristais prismáticos vermelhos.

Rendimento: 10%

CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

Ponto de Fusão: > 205 °C sob decomposição

Análise Elementar:

Calculado : C: 42,77% H: 3,03% N: 20,33%

Observado: C: 42,73% H: 3,46% N: 19,29%

Espectro vibracional, IV na região de 4000 a 200 cm^{-1} , Figura 76, página 106. Principais bandas: 852 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}}$), 1207 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{N}=\text{N}$), 1249 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{N}=\text{N}$), 1326 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 1506 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1583 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1652 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{O}_{\text{DMF}}$).

Análise cristalina/molecular por difração de raios-X em monocristal do composto **(3)**, discutida na página 64.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do *cis*-Bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II), Cd[FC₆H₄NNNC₆H₄F]₂(C₅H₅N)₂ (1)

Obeve-se o complexo (1) na forma de cristais laranja-avermelhados, com hábito prismático à partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo piridina e metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,35 x 0,30 x 0,20 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de -65 °C com um difratômetro automático de quatro círculos, Enraf-Nonius CAD-4⁷².

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos com base no refinamento de 25 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular $\theta = 7.7 - 14.0^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades⁷². A coleta de intensidades envolveu a técnica de varredura $\theta/2\theta$.

As 4462 intensidades coletadas foram submetidas às correções de polarização e de Lorentz com o programa *WinGX* e então envolvidas na sua totalidade para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura⁷³.

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

Nome	<i>cis</i> -Bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II)	
Fórmula empírica	[Cd(C ₁₂ H ₈ F ₂ N ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂]	
Peso molecular	735,03g	
Temperatura	208(2) K	
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	
Sistema cristalino/ Grupo espacial	Ortorrômico / <i>Iba2</i> (n.º. 45) ⁷⁴	
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,835(3)\text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19,229(2)\text{Å}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16,750(6)\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3167,6(15) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,541 mg/m ⁻³	
Coeficiente de absorção	0,75 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Região angular de varredura para a coleta de dados	7,7° a 14,0°	

Região de índices	$-1 \leq h \leq 12, -1 \leq k \leq 25, -22 \leq l \leq 22$	
Reflexões coletadas	4462	
Reflexões independentes	3800 [$R_{int.} = 0,017$]	
Reflexões observadas	3233	
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	
Transmissão, máxima e mínima	0,8643 e 0,7789	
Número de reflexões padrão	3	
Intervalo contagem/tempo	400 reflexões / 3600 s	
Decaimento de intensidade	< 1 %	
Solução da estrutura	SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) ⁷⁵	
Refinamento da estrutura	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶	
Tabelas	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶	
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz incluindo F^2	completa
Solução primária	Métodos Diretos ⁷⁵	
Dados / restrições / parâmetros	3800 / 1 / 214	
Índices finais de discordância	$R_1 = 0,0214, wR_2 = 0,0498$	
$[I > 2\sigma(I)]$		
S, F^2 Índice de confiança incluindo	1,031	
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0340, wR_2 = 0,0530$	
Coeficiente de extinção	0,00193(13)	
Estrutura absoluta	Flack (1983), 1829 pares de Friedel	
Parâmetro de Flack	-0,03(2)	
Densidade eletrônica residual (max. e min.)	0,25 e -0,24 e.Å ⁻³	

4.1.2 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO (1)

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com o difratômetro de raios-X para monocristal, referentes às reflexões componentes da rede cristalina recíproca ortorrômbica, foram reduzidos resultando um arquivo incluindo reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número total de reflexões foi submetido a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁷³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser *Iba2* (n.º. 45 - *International Tables for Crystallography*⁷⁴), uma vez que foram observadas as condições de reflexão expressas na Tabela 2.

O grupo espacial *Iba2* (simbologia completa) é não-centrossimétrico em função da simetria de Laue *m m 2*.

Tabela 2: Condições de reflexão observadas para a rede ortorrômbica do complexo (1), pertinente ao grupo espacial monoclinico *Iba2*.

Classe	Reflexão	Condição geral Observada	Informação	Direção Cristalográfica
<i>hkl</i> (integral)	<i>h+k+l</i>	$2n$	Tipo de Bravais <i>I</i>	
<i>0kl</i> (zonal)	<i>k,l</i>	$2n$	<i>a, b, c</i>	[1 0 0]
<i>h0l</i> (zonal)	<i>h,l</i>	$2n$	<i>a, b, c</i>	[0 1 0]
<i>hk0</i> (zonal)	<i>h+k</i>	$2n$	<i>a, b</i>	[0 0 1]
<i>h00</i> (serial)	<i>h</i>	$2n$	2_1	[1 0 0]
<i>0k0</i> (serial)	<i>k</i>	$2n$	2_1	[0 1 0]
<i>00l</i> (serial)	<i>l</i>	$2n$	2_1	[0 0 1]

Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

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

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *Iba2* e assim, um número de fórmulas elementares (*Z*) igual a oito (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo resulta em:

$$N_{AM} = 3167,5 \text{ \AA}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 21,99 \sim 22 \text{ \AA}^3$$

Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a fórmula empírica $C_{17}CdN_4F_2$, ou seja, $Cd[FC_6H_4NNNC_6H_4F](C_5H_5N)$, considerando-se portanto, apenas um íon triazenido, $[FC_6H_4NNNC_6H_4F]^-$ e uma molécula piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon $Cd(II)$. Entretanto, neste caso específico com o íon $Cd(II)$ envolvendo uma geometria de coordenação octaédrica, o ambiente de coordenação do centro metálico necessita um segundo íon triazenido e uma segunda molécula piridina como ligantes – dois ligantes triazenido, cada qual com uma carga formal -1 , neutralizam a carga formal $+2$ do íon $Cd(II)$. Esta previsão mostrou-se correta, pois os ligantes podem ser operados por um eixo de rotação de ordem cristalográfica 2 que integra o grupo espacial *Iba2*, admitindo-se uma estrutura molecular com simetria axial 2 para o complexo **(1)** - o íon de $Cd(II)$ portanto encontra-se situado sobre um eixo de rotação de ordem 2. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **(1)**.

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁵, incluindo 3800 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 4462 reflexões coletadas e o grupo espacial *Iba2*.

A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias do átomo de cádmio no âmbito da parte assimétrica da cela elementar decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo escolhido como solução apresentou um índice de confiabilidade de 78,4% (CFOM = 0,216) e um índice de discordância residual de 21,6% [$R_{(alfa)} = 0,216$], ou seja, um índice de **concordância** de 78,4% entre o modelo proposto para a solução da estrutura para com o modelo teórico ideal. As coordenadas fracionárias do átomo metálico encontradas no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar foram:

$$\begin{aligned} x &= 0,0000 \\ y &= 0,0000 \\ z &= 0,1415 \end{aligned}$$

Estas coordenadas correspondem à posição cristalográfica especial do átomo de cádmio situado sobre um eixo de rotação cristalográfico 2 e um fator de ocupação 0,5 no grupo espacial *Iba2*. Para a solução preliminar considerada correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o átomo metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos no ambiente de coordenação:

$$\begin{aligned} \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,3662 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,3748 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{piridina}} &= 2,4586 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0$, $y = 0$, $z = 0,1415$ do átomo metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁷⁶, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,3713 \text{ para o total de 3800 reflexões únicas}$$

$$R = 0,3622 \text{ para 3233 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se para o átomo de cádmio os seguintes dados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Cd1	0,000000	0,000000	0,141499	10,50000	0,03027

onde:

x , y , z – coordenadas cristalográficas fracionárias,
 SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição especial sobre um eixo de rotação cristalográfico 2,
 U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico,

e, demonstrando-se que 63,78% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o átomo metálico nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Via de regra nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar, espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica maior que 40%. O valor de 63,78% indica claramente que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas serem corretas para o átomo de cádmio e conseqüentemente condizerem com a solução da estrutura molecular.

As coordenadas cristalográficas 0, 0, 0,141499 localizam o átomo de cádmio sobre o eixo cristalográfico c , mantendo a maior parte da molécula fora do ambiente da cela elementar. Para deslocar a molécula com o maior números de átomos possíveis para o interior da cela elementar são permitidos a soma de 0.5 com a coordenada fracionária correspondente ao eixo cristalográfico b , resultando as coordenadas 0, 0,5, 0,141499, mantendo-se a posição especial sobre um eixo de rotação cristalográfico 2 do átomo de cádmio, genericamente 0, $\frac{1}{2}$, z no grupo espacial $Iba2$. Estas foram adotadas como referência para localizar o restante dos átomos do complexo.

A partir da solução da estrutura e a observação acima incluindo a movimentação do átomo de cádmio por $\frac{1}{2}$ na direção cristalográfica $[0 \ 1 \ 0]$, os

átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos incluindo 3233 reflexões observadas. Na etapa final do refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, incluindo 95 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 7,90% para 3233 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 9,12% considerando-se 3800 reflexões simetricamente independentes do número total de 4462 reflexões coletadas, respectivamente.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio. A localização geométrica implica no cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular completo e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Nesta etapa, os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular, incluindo 95 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 7,44% para 3233 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 8,68% considerando-se 3800 reflexões simetricamente independentes do número total de 4462 reflexões coletadas, respectivamente.

O refinamento final da estrutura molecular completa, com parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico ψ -scan⁷⁷, inclusão do fator de extinção, reunindo 214 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 2,18% para 3233 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 3,40% considerando-se 3800 reflexões simetricamente independentes do número total de 4462 reflexões coletadas, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0965P)^2 + 25,9297P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001. O Parâmetro de Flack resultou igual a $-0,03(2)$, sem incluir os valores médios das intensidades dos pares de Friedel coletados. O valor $-0,03(2)$ observado demonstra o refinamento da antípoda ótica correta no grupo espacial quiral $Iba2$.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97⁷⁶.

A estrutura molecular de (1) revelou um complexo mononuclear de Cd(II) com número de coordenação seis. Dois ligantes quelantes, 1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido juntamente com duas moléculas de piridina atuando como ligantes neutros determinam uma geometria de coordenação octaédrica com distorção rômbrica ao centro metálico (Figura 42).

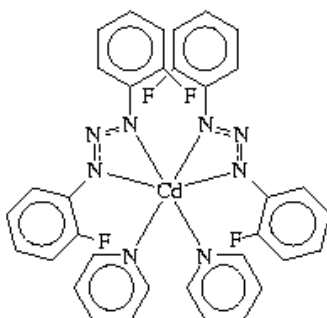


Figura 42: Estrutura esquemática da molécula do complexo (1).

A estrutura cristalina de (1) reúne quatro moléculas discretas do complexo mononuclear de Cd(II) hexacoordenado (Figura 43).

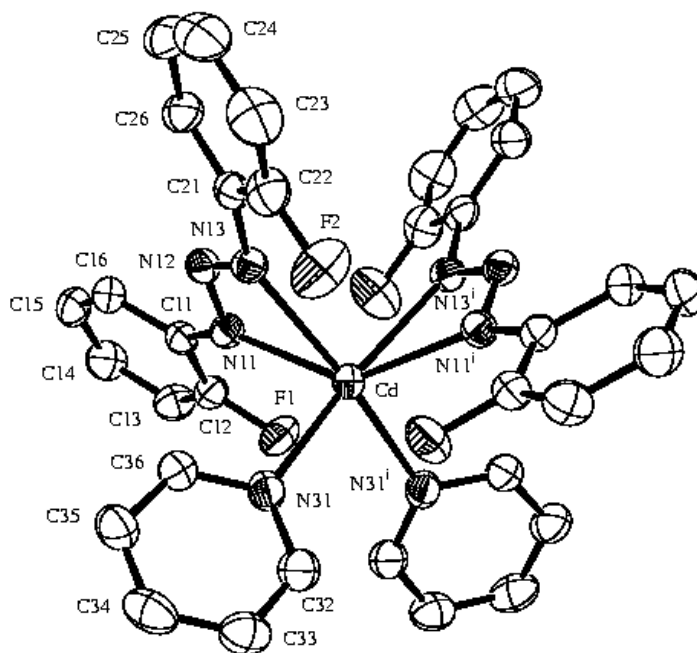


Figura 43: Projeção⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio e solvatos de cristalização de piridina omitidos para maior clareza. Código de simetria para átomos equivalentes: -x, 1 -y, z.

O íon metálico Cd(II) situa-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2, com as coordenadas fracionárias 0, 1/2, 0,1518(1) de maneira que a parte assimétrica da molécula compõe-se de um íon ligante [FC₆H₄NNNC₆H₄-F]⁻ e de uma molécula de piridina. A operação de rotação por 180° transforma as coordenadas dos átomos componentes dos ligantes na parte assimétrica para os átomos equivalentes por simetria, completando-se a geometria de coordenação do íon Cd(II). As moléculas de piridina encontram-se coordenadas *cis* uma relativa a outra (Figura 43).

A geometria de coordenação do íon de Cd(II) é octaédrica com distorção rômbrica, incluindo as ligações Cd-N11 [2,374 (2) Å], Cd-N13 [2,379 (3) Å], Cd-N31 [2,347 (3) Å] e as respectivas ligações geradas pela operação de rotação 2, Cd-N11ⁱ, Cd-N13ⁱ e Cd-N31ⁱ; código de simetria : (i) -x, 1-y, z (Figura 43).

A molécula de (1) com a simetria cristalográfica local 2, apresenta o íon de Cd(II) alocado em uma base quadrada distorcida determinada pelos átomos N13, N13ⁱ, N31 e N31ⁱ [r.m.s. = 0,286 Å; código de simetria:(i) -x, 1-y, z]. O eixo de rotação de ordem dois forma uma bissetriz entre os ângulos N13-Cd-N13ⁱ [89,09 (9)°], N31-Cd-N31ⁱ [91,40 (10)°] e, o ângulo axial N11-Cd-N11ⁱ [141,42 (8)°]. Estes valores apresentam uma boa concordância com os ângulos equivalentes encontrados no complexo Co[C₆H₅NNNC₆H₅]₂(C₅H₅N)₂, [N3-Co-N3ⁱ [90,3 (1)°], N4-Co-N4ⁱ [89,6 (1)°] e, o ângulo axial N1-Co-N1ⁱ [149,6 (1)°]⁷⁹.

Dado ao modo de coordenação bidentado do triazenido ligante, o comprimento das ligações N-N são iguais no âmbito do valor triplo do desvio padrão, correspondendo ao valor médio de 1,307 (4) Å (Tabela 3). Este valor médio é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁶², e muito próximo aos valores observados no complexo aniônico, K[Cd(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₃] [1,310 (5) e 1,317 (6)°]⁶². Por outro lado as ligações N11-C11 [1,398 (3) Å] e N13-C21 [1,405 (3) Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização sp²)⁸⁰. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciam uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N-N=N desprotonada na direção dos substituintes 2-fluorofenila terminais.

Os comprimentos de ligação Cd-N11 [2,374 (2) Å] e Cd-N13 [2,379 (3) Å] são mais longos que a soma dos raios covalentes (2,27 Å)^{81, 82} e, correspondem a ligações covalentes simples. Estes valores apresentam boa concordância com os observados no complexo [Cd{PhN₃(H)C₆H₄N₃(H)Ph}{PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph}₂]⁶¹ [2,350 (4) Å e 2,397 (4) Å] e no complexo K[Cd(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₃]⁶² [2,350 (4) Å e 2,376 (4) Å].

O modo de coordenação bidentado do ligante triazenido aliado ao ângulo agudo N11-Cd-N13 [53,33 (6)°], originam um anel tensionado com quatro

membros Cd/N11-N13. O ângulo de ligação do grupo triazenídico, N11-N12-N13 [109,46 (17)°], diferencia-se pouco dos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos a exemplo do *trans*-[Pd(FC₆H₄-N=N-NC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] [110,0 (3)°]⁸³ e [Au(O₂NC₆H₄-N=N-NC₆H₄-NO₂){P(C₆H₅)₃}]⁷, nos quais, o ligante triazenido atua como monodentado.

A Figura 44, mostra uma projeção do ligante [FC₆H₄NNNC₆H₄F]⁻ isolado do ambiente de coordenação do íon Cd(II). Os substituintes 2-fluorofenila terminais formam um ângulo diedro de 24,6 (1)° indicando o desvio da planaridade global do ligante triazenídico desprotonado.

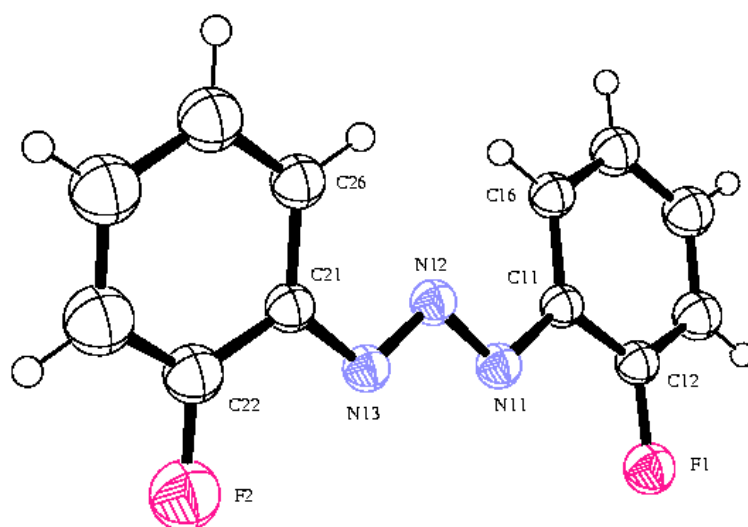


Figura 44: Projeção⁸⁴ isolada do íon triazenido ligante [FC₆H₄NNNC₆H₄F]⁻, indicando sua distorção da planaridade global.

A estrutura cristalina de (1) apresenta cadeias de moléculas orientadas na direção cristalográfica [001] através de interações intermoleculares C–H...F [C24ⁱⁱ...F1 = 3,351 (3) Å e C24ⁱⁱ–H24...F1 = 101,12°; código de simetria: (ii) -x, y, -1/2 + z. Estas cadeias de moléculas relacionam-se através do plano de reflexão-translação axial c, gerando camadas de moléculas no plano cristalográfico (010) (Figura 45). Estes valores são comparáveis aos encontrados para interações intermoleculares C–H...F na estrutura cristalina do pentafluorobenzeno C₆HF₅ [C6...F11 = 3,46 Å e C6–H1...F11 = 120,4°]⁸⁵.

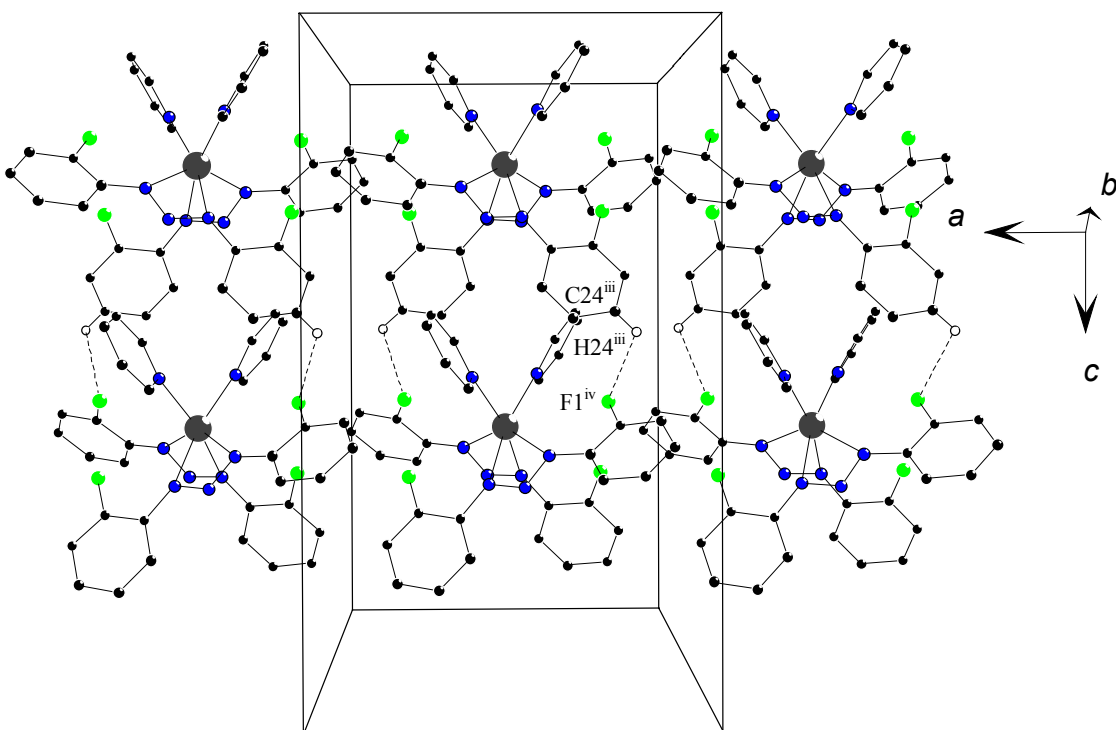


Figura 45: A cela unitária de (1), em uma projeção inclinada em relação à direção cristalográfica [010]⁸⁴. As interações intermoleculares C–H...F estão representadas por linhas pontilhadas. [Códigos de simetria: (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$].

O anel de piridina (N31/C32–C36) forma um ângulo diedro de 56,4° com o fragmento N11–Cd–N11ⁱ. O comprimento da ligação Cd–N31 [2,3461 (19) Å] é maior que a soma dos respectivos raios covalentes (2,27 Å)⁶ e pode ser comparado com a média dos comprimentos observados para a ligação Cd–N no complexo Cd(py)₄Cr₂O₇ [2,347 (5) Å]⁸⁶. Detalhes adicionais da geometria da molécula do complexo (1) podem ser obtidos na Tabela 3.

Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (1).

Comprimentos de ligações selecionados (Å)			
Cd–N31	2,3461(19)	N11–C11	1,398(3)
Cd–N11	2,3757(18)	N12–N13	1,303(3)
Cd–N13	2,3800(19)	N13–C21	1,405(3)
N11–N12	1,311(2)		
Ângulos de ligações selecionados (°)			
N31–Cd–N31 ⁱ	91,40(10)	N31–Cd–N13	91,44(6)
N31–Cd–N11	94,24(6)	N11 ⁱ –Cd–N13	97,26(6)
N31 ⁱ –Cd–N11	112,80(6)	N11–Cd–N13	53,33(6)
N11 ⁱ –Cd–N11	141,42(8)	N13 ⁱ –Cd–N13	89,09(9)
N31–Cd–N13 ⁱ	166,03(6)	N13–N12–N11	109,46(17)

Código de simetria: (i): $-x, 1 - y, z$.

4.2. -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *cis*-[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(piridina- κN)-cádmio(II), [Cd(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] (2).

O complexo (2) foi obtido na forma de cristais laranja-avermelhados com hábito prismático, através da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo piridina e metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,30 x 0,25 x 0,15 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro Nonius KappaCCD com detector de área⁸⁷.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos com base no refinamento de 18811 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular $\theta = 7,7 - 14,0^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados⁷². A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ e ω .

A coleta envolveu 18811 intensidades que foram submetidas às correções de polarização e de Lorentz com o programa *HKL DENZO*⁸⁸ resultando 6066 reflexões independentes envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura⁸⁸.

Tabela 4: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	<i>cis</i> -[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(piridina- κN)-cádmio(II)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₆ CdF ₂ N ₁₀ O ₄
Peso fórmula (g)	789,05
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/c</i> (n.º. 14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,87830(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,9648(2)$ Å $\beta = 98,4200(5)^\circ$ $c = 22,0289(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3436,62(8) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,525 mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,700 mm ⁻¹
F(000)	1592
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,58 a 25,02°
Região de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 26
Reflexões coletadas	18811
Reflexões independentes	6066 [$R_{int.} = 0,0282$]

Reflexões observadas	4760
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) ⁷⁵
Refinamento da estrutura	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Tabelas	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Solução primária	Métodos Diretos ⁷⁵
Dados / restrições / parâmetros	6066 / 0 / 461
Final R índices $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0281, wR2 = 0,0671$
S, Índice de confiança incluindo F^2	1,032
Índices finais de discordância (todas as reflexões) R_1 / wR_2	0,0424 / 0,0740
Coefficiente de extinção	0,0009(2)
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,361 e -0,359 e.Å ³

4.2.1 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO (2)

Determinação do grupo espacial

A coleta dos dados de difração realizada com um difratômetro de raios-X para monocristal e referentes a 18811 reflexões componentes da rede cristalina recíproca monoclinica, conduziram após a redução a um arquivo incluindo 6066 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número de reflexões independentes foi submetido a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁷³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser $P2_1/c$ (n°. 14 - *International Tables for Crystallography*⁷⁴). Da ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl , confirmou-se o tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

Na Tabela 5 reúnem-se a condição de reflexão observada relacionada ao tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e c .

O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico em função da simetria de Laue $2/m$.

Tabela 5: Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do complexo(2), pertencente ao grupo espacial monoclinico $P2_1/c$:

Classe	Reflexão	Condição geral observada	Informação Rede/operador	Direção Cristalográfica
hkl (integral)	$h + k + l$	nenhuma	Tipo de Bravais P	
$h0l$ (zonal)	l	$2n$	C	$[0\ 1\ 0]$
$0k0$	k	$2n$	2_1	$[0\ 1\ 0]$
$00l$	l	$2n$	2_1	$[0\ 0\ 1]$

Solução da estrutura molecular

Resulta da fórmula geral e empírica:

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

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

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P2_1/c$ e assim, um número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides

constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 3436,62 \text{ \AA}^3/4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 47,7 \sim 48 \text{ átomos.}$$

Este número, que leva em conta apenas os átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular, levou a previsão um complexo mononuclear com a fórmula empírica $C_{34}CdF_2N_{10}O_4$, mais próxima com 48 átomos, ou seja, $\{Cd[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2[(C_5H_5)_2]\}$, incluindo-se uma molécula de complexo completa, reunindo dois íons triazenido, $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e duas moléculas de piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon Cd(II). Esta previsão indica ser correta, pois os ligantes não são operados por inversão ou por rotação com ordem dois (operadores de simetria no grupo espacial $P2_1/c$), admitindo-se uma estrutura molecular assimétrica com simetria local 1. Desta forma, o íon de Cd(II), bem como todos os outros átomos componentes da molécula encontram-se situados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P2_1/c$. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (2).

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁵, incluindo 6066 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 18811 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/c$.

A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias do átomo de cádmio no âmbito da parte assimétrica da cela elementar decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo escolhido como solução apresentou um índice de confiabilidade de 84,71% (CFOM = 0,1529) e um índice de discordância residual de 14,1% [$R_{(alfa)}$ = 0,133] após o refinamento preliminar das posições cristalográficas de 48 átomos não-hidrogenóides, ou seja, um índice de **concordância** de 85,9% entre o modelo proposto para a solução da estrutura molecular para com o modelo teórico ideal. As coordenadas fracionárias do átomo metálico, encontradas no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar foram:

$$x = 0,2581$$

$$y = 0,5308$$

$$z = 0,2727$$

Estas coordenadas correspondem à posição cristalográfica geral do átomo de cádmio e um fator de ocupação 1,0 no grupo espacial $P2_1/c$. Para a solução preliminar considerada correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o átomo metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos no ambiente de coordenação:

$$\begin{aligned} \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,283 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,308 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,364 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,563 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{piridina}} &= 2,312 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{piridina}} &= 2,319 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,2581$, $y = 0,5308$, $z = 0,2727$ do íon Cd(II) ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁷⁶, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,4165 \text{ para o total de 6066 reflexões simetricamente independentes}$$

e

$$R = 0,3912 \text{ para 4760 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se para o átomo de cádmio os seguintes dados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Cd	0,258130	0,530759	0,272752	11,00000	0,05121

onde:

x, y, z – coordenadas cristalográficas fracionárias,
 SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,
 U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico,

e, demonstrando-se que 60,88% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o átomo metálico nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Este valor de 60,06% indica que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas para o íon de Cd(II) e conseqüentemente correspondem a solução da estrutura molecular.

A partir da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, incluindo 205 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 9,03% para 4760 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 10,68% considerando-se 6066 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Na seqüência ao refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. A localização geométrica deu-se através do cálculo das coordenadas fracionárias

dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular completo, refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular, incluindo 205 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 8,37% para 4760 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 10,01% considerando-se 6066 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

O refinamento final da estrutura molecular completa, com parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, inclusão do fator de extinção, reunindo 461 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 2,81% para 4760 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 4,24% considerando-se 6066 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0325P)^2 + 1,0534P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Dado ao pequeno valor do coeficiente de absorção linear observado ($0,70 \text{ mm}^{-1}$), foi dispensada a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97⁷⁶.

A estrutura molecular de **(2)** refere-se a um complexo mononuclear de Cd(II) com número de coordenação seis. Dois ligantes 3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido atuam como bidentados, enquanto que duas moléculas de piridina atuam como ligantes monodentados neutros. O centro metálico apresenta uma geometria de coordenação octaédrica com distorção rômbrica (Figura 46).

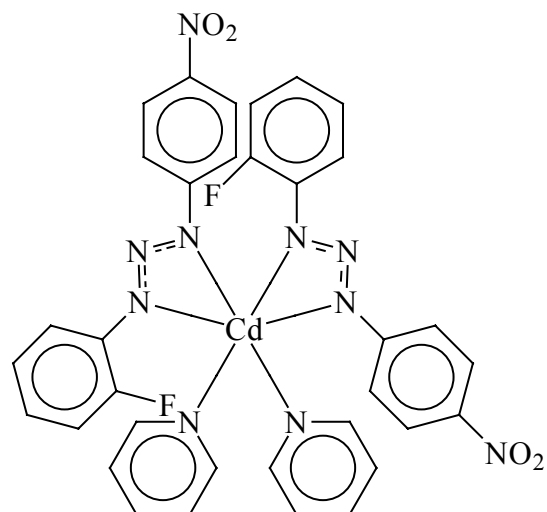


Figura 46 - Estrutura esquemática da molécula do complexo (2).

A estrutura cristalina de (2) reúne quatro moléculas discretas do complexo mononuclear de Cd(II) hexacoordenado na cela elementar, cuja a unidade molecular está representada na Figura 47.

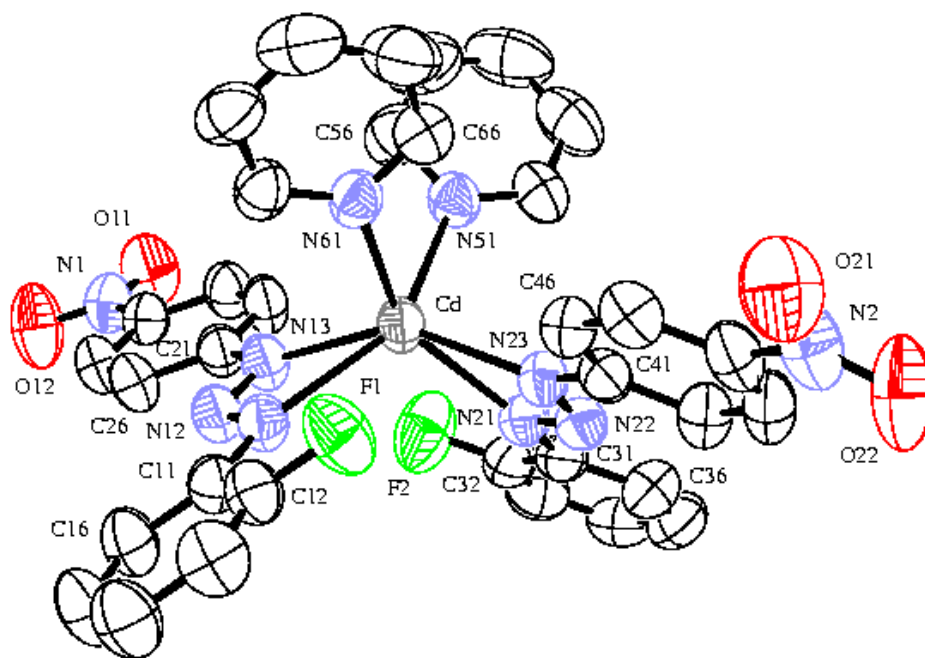


Figura 47 - Projeção⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.

O íon de Cd(II) situa-se em uma posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$, com as coordenadas fracionárias 0,2421(1), 0,5307(1), 0,2272(1). A molécula do complexo, com a simetria cristalográfica local 1 (assimétrica), compõe-se de dois íons ligantes $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ e de duas moléculas neutras de piridina. As moléculas de piridina encontram-se coordenadas *cis* uma relativa a outra (Figura 47).

Analogamente ao complexo de Cd(II) anterior (1), também neste complexo (2), a geometria de coordenação do íon Cd(II) é octaédrica com distorção rômbrica, incluindo as ligações Cd-N(11) [2,466 (2) Å], Cd-N(21) [2,406 (2) Å], Cd-N(13) [2,331 (2) Å], Cd-N(23) [2,366 (2) Å], Cd-N(51) [2,378 (2) Å] e Cd-N(61) [2,361 (2) Å].

Considerando-se como eixo axial a seqüência de átomos N13–Cd–N23 (148,40 (7)°), na molécula de (2) com a simetria cristalográfica local 1, observa-se que o íon de Cd(II) se insere em uma base quadrada distorcida determinada pelos átomos N11, N21, N51 e N61 (r.m.s. = 0,5912 Å) – Figura 48. O ângulo diedro observado entre a aresta formada pelos átomos N21, N51 e N11 e N61 equivale a 41 (3)°. O íon Cd(II) encontra-se deslocado apenas por 0,023 (1) Å do centro geométrico da base quadrada distorcida. O apreciável desvio da planaridade da base quadrada é confirmada pela soma dos ângulos internos de 374,44° (360° ideal).

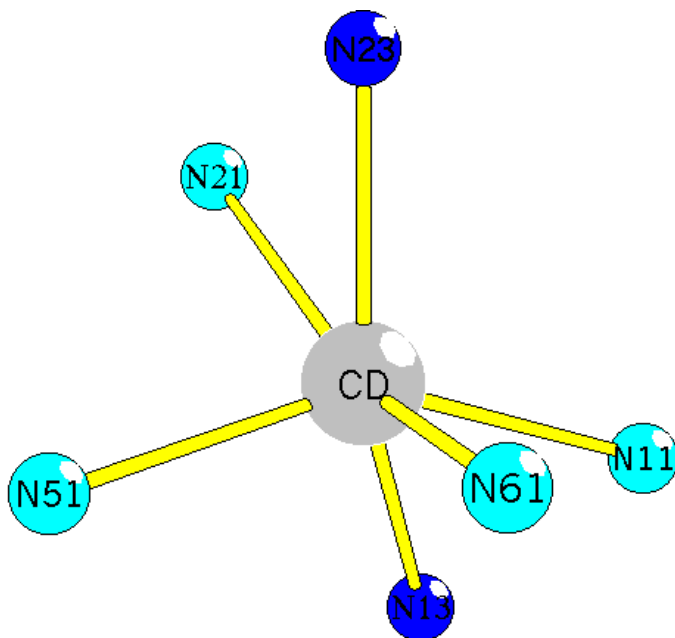


Figura 48: Projeção⁸⁴ da geometria da esfera de coordenação do íon Cd(II) do complexo (2).

Em função do modo de coordenação bidentado do ligante triazenido, o comprimento das ligações N-N são iguais no âmbito do valor triplo do desvio padrão, correspondendo ao valor médio de 1,300 (3) Å (Tabela 6). Como já citado na discussão do complexo (1), este valor médio é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁶², e muito próximos aos valores observados no complexo aniônico, K[Cd(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₃] [1,310 (5) e 1,317 (6)]⁶². Por outro lado as ligações N11-C11 [1,414 (3) Å], N13-C21 [1,395 (3) Å], N21-C31 [1,412(3) Å] e N23-C41 [1,394 (3) Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização sp²)⁸⁰. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciam uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes 2-fluorofenila e 4-nitrofenila terminais.

Também neste complexo (2), observa-se que os comprimentos de ligação Cd–N11 [2,466 (2) Å], Cd–N13 [2,331 (2) Å], Cd–N21 [2,406 (2) Å] e Cd–N23 [2,366 (2) Å] são mais longas que a soma dos raios covalentes (2,27 Å)⁶² e, correspondem a ligações covalentes simples. Estes valores apresentam boa concordância com os observados no complexo [Cd{PhN₃(H)C₆H₄N₃(H)Ph}{PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph}₂]⁶¹ [2,350 (4) Å e 2,397 (4) Å] e no complexo K[Cd(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₃]⁶² [2,350 (4) Å e 2,376 (4) Å].

O anel de piridina (N51/C52–C56) forma um ângulo diedro de 49 (1)° com o fragmento N13–Cd–N23 [considerado como eixo axial no poliedro de coordenação do íon Cd(II)], enquanto que o segundo anel de piridina (N61/C62–C66) forma um ângulo diedro de 59 (1)° com o fragmento N13–Cd–N23. O comprimento da ligação Cd–N51 [2,378 (2) Å] e Cd–N61 [2,361 (2) Å] são mais longos que a soma dos respectivos raios covalentes (2,27 Å)⁸⁶ e podem ser comparados com a média dos comprimentos observados para a ligação Cd–N no complexo Cd(py)₄Cr₂O₇ [2,347 (5) Å]⁸⁶.

As moléculas ligantes de piridina, (N51/C52–C56) (r.m.s. = 0.0021 Å) e (N61/C62–C66) (r.m.s. = 0.0089 Å) são planas no âmbito do erro experimental e formam um ângulo diedro de 69,5 (8)° entre si.

O modo de coordenação quelato dos ligantes triazenido combinado com o ângulo agudo N11–Cd–N13 [52,93 (7)°] e N21–Cd–N23 [53,18 (7)°] originam anéis tensionados com quatro membros Cd/N11–N13 e Cd/N21–N23, respectivamente. Os ângulos de ligação dos grupo triazenídicos, N11–N12–N13 [110,6 (2)°] e N21–N22–N23 [110,6 (2)°], diferenciam-se pouco dos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, como os já destacados *trans*-[Pd(FC₆H₄-N=N-NC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] [110,0 (3)°]⁸³ e [Au(O₂NC₆H₄-N=N-NC₆H₄NO₂){P(C₆H₅)₃}]⁷, nos quais, o ligante triazenídico atua monodentado.

A Figura 49 e a Figura 50 mostram uma projeção dos ligantes simetricamente independentes $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ isolados do ambiente de coordenação do íon $\text{Cd}(\text{II})$. O ligante representado na Figura 49 apresenta os grupos fenila terminais formando um ângulo diedro de $14,3 (1)^\circ$ entre si indicando seu desvio da planaridade global, enquanto que o grupo nitro praticamente orienta-se de forma co-planar com o respectivo anel de fenila [ângulos diedro $\text{O11,N1,O12/C11-C16} = 3,8 (3)^\circ$]. Por outro lado, a Figura 50 demonstra que o segundo ligante triazenido simetricamente independente ao primeiro, que apresenta um pequeno desvio da planaridade total em função do pequeno ângulo diedro de $4,9 (2)^\circ$ entre os anéis fenila terminais. Também se observa neste segundo ligante triazenido o grupo nitro praticamente co-planar com o respectivo anel fenila [ângulo diedro $\text{O21,N2,O22/C41-C46} = 5,9 (5)^\circ$].

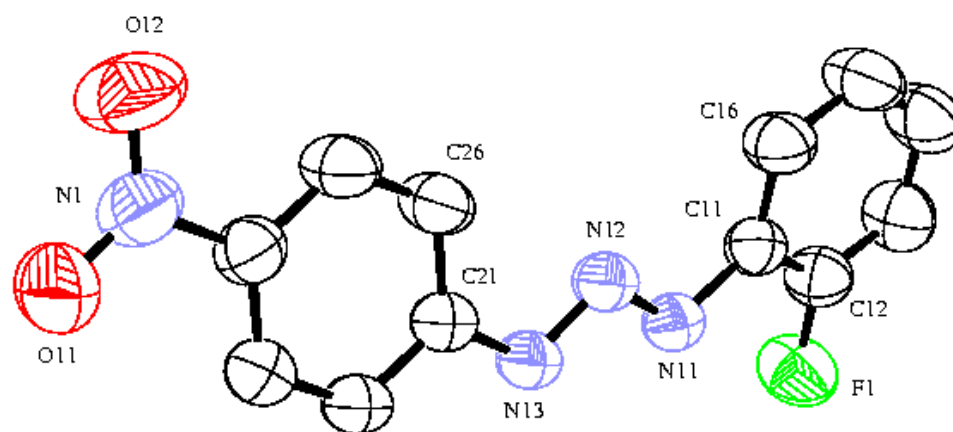


Figura 49 - Projeção⁷⁸ de um dos íons triazenido ligantes $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ livre do íon $\text{Cd}(\text{II})$ em (2) indicando a distorção da planaridade global.

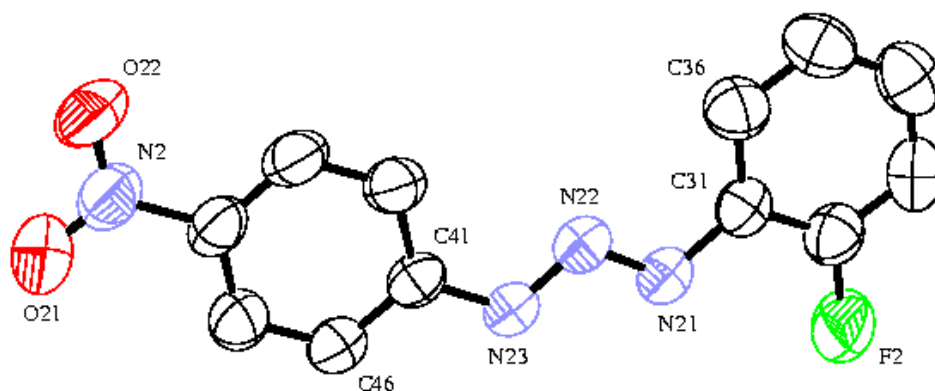


Figura 50 – Projeção⁷⁸ do segundo íon triazenido ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ livre do íon $\text{Cd}(\text{II})$ em (2) indicando um pequeno desvio da planaridade global.

A estrutura cristalina do complexo (2) demonstra moléculas operadas por um plano axial de reflexão-translação c resultando cadeias orientadas na direção cristalográfica $[001]$ através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares $C-H\cdots O$. As cadeias moleculares formam um arranjo supramolecular tridimensional estendido (3D) através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares $C-H\cdots O$ transversais. Também neste caso do complexo (2) serão deduzidas a seguir as etapas do arranjo 3D.

As moléculas de (2) originam a cadeia destacada na Figura 51 através de ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas $C-H\cdots O$ envolvendo uma das moléculas simetricamente independentes de piridina (N51/C52–C56). Estas ligações se repetem por uma unidade do comprimento do eixo cristalográfico c através da operação de simetria envolvendo o plano axial de reflexão-translação c . Esta operação de simetria está de acordo com o grupo espacial $P2_1/c$. Especificamente, estão envolvidos os átomos C54, H54 e o átomo $O12^i$ da molécula operada pelo código de simetria (i): $x, 3/2 - y, -1/2 + z$ [$C54\cdots O12^i = 3,356$ (5) Å e $C54-H54\cdots O12^i = 158,75^\circ$]. Os átomos de cádmio envolvidos nesta cadeia da Figura 51 se originam através dos seguintes códigos de simetria: (Cd) x, y, z ; (Cd1) $x, 3/2 - y, 1/2 + z$ e (Cd2) $x, 3/2 - y, -1/2 + z$.

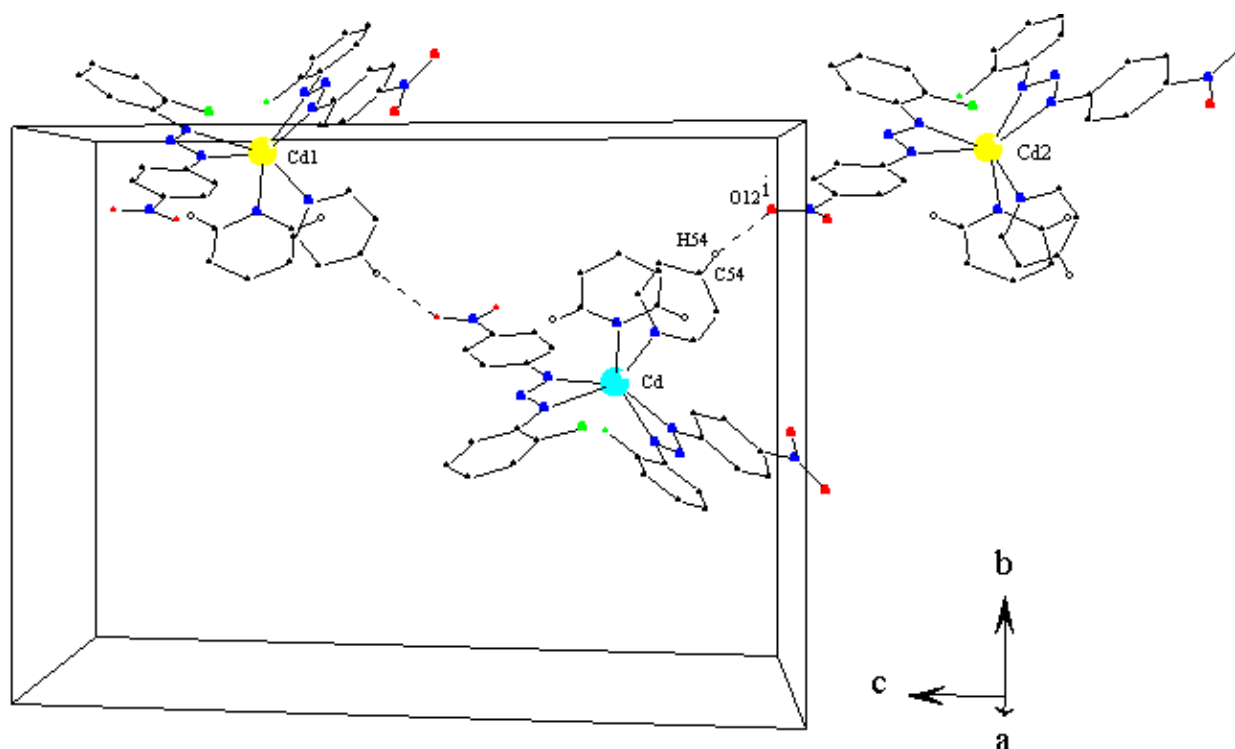


Figura 51 – Projeção da célula unitária incluindo um arranjo unidimensional de três moléculas do complexo (2), em uma projeção na direção cristalográfica $[100]$ ⁸⁴. As interações intermoleculares $C-H\cdots O$ estão representadas por linhas tracejadas. [Códigos de simetria: (i) $x, 3/2 - y, -1/2 + z$].

Ao se adicionar à cadeia destacada na Figura 51 as ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C–H...O envolvendo a segunda molécula simetricamente independente de piridina (N61/C62–C66), observa-se uma expansão bidimensional (2D) do arranjo de cadeias originalmente orientadas na direção cristalográfica [001] (Figura 52). Especificamente estão envolvidos os átomos C62, H62 e o átomo O11ⁱⁱ da molécula operada pelo código de simetria (ii) $1 + x, y, z$: [C62...O11ⁱⁱ = 3,154 (4) Å e C62–H62...O11ⁱⁱ = 124,43°].

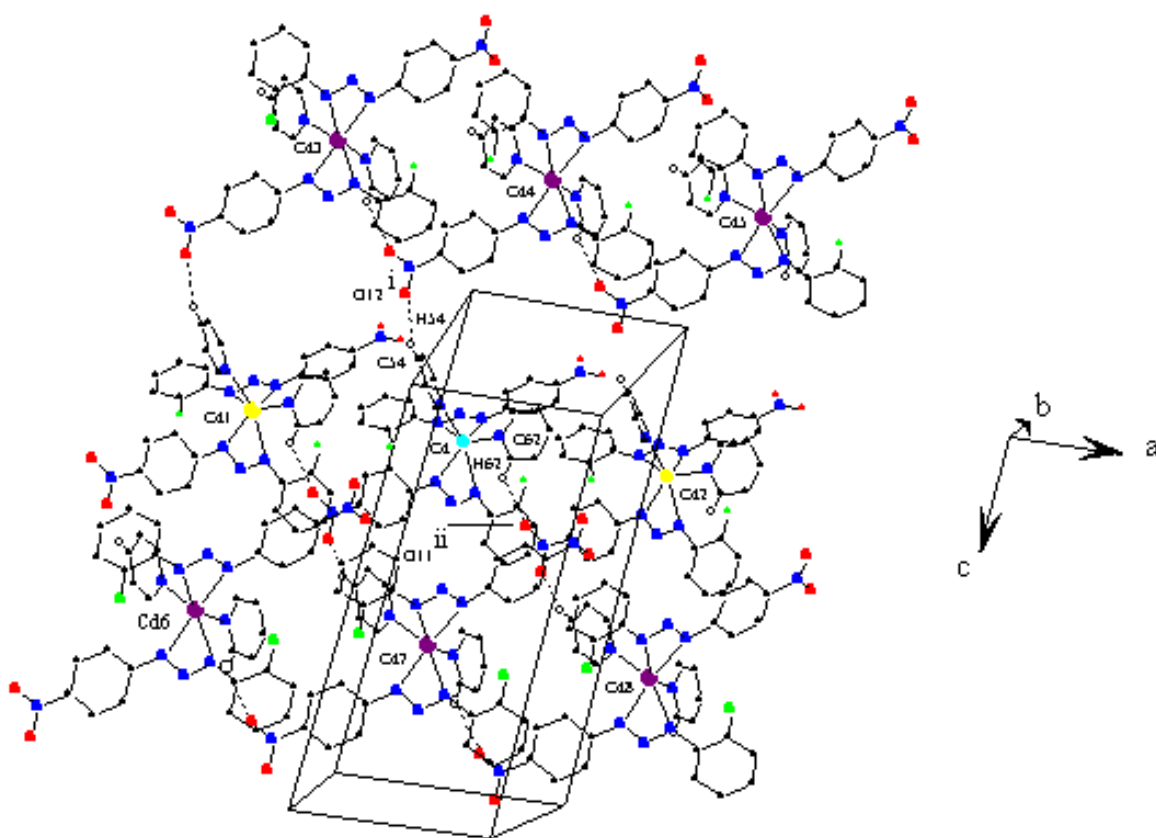


Figura 52 - A célula unitária incluindo um arranjo bidimensional de nove moléculas do complexo (2), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100]⁸⁴. As interações intermoleculares C–H...O estão representadas por linhas tracejadas. [Códigos de simetria: (i) $x, 3/2-y, -1/2+z$, (ii) $1+x, y, z$; (Cd) x, y, z ; (Cd1) $-1+x, y, z$; (Cd2) $1+x, y, z$; (Cd3) $-1+x, 3/2-y, -1/2+z$; (Cd4) $x, 3/2-y, -1/2+z$; (Cd5) $1+x, 3/2-y, -1/2+z$; (Cd6) $-1+x, 3/2-y, 1/2+z$; (Cd7) $x, 3/2-y, 1/2+z$; (Cd8) $1+x, 3/2-y, 1/2+z$].

Finalmente, as cadeias de moléculas representadas na Figura 52 relacionam-se através de ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C–H...O envolvendo o ligante neutro piridina (N61/C62–C66). Estas ligações se repetem pelas operações de simetria combinadas $2_1/c$, previstas no grupo

especial $P2_1/c$, originando mais nove moléculas do complexo (2) em relação ao conteúdo indicado na Figura 52. Portanto, o conteúdo indicado na Figura 53 totaliza 18 moléculas do complexo (2), formando uma estrutura colunar reconhecida na direção do eixo cristalográfico a . O arranjo indicado na Figura 53 demonstra a expansão tridimensional (3D) do arranjo de cadeias de moléculas do complexo (2). Especificamente estão envolvidos nesta última etapa da expansão 3D, os átomos C66, H66 e o átomo O22ⁱⁱⁱ da molécula operada pelo código de simetria (iii) $1-x, 1-y, -z$: [C66...O22ⁱⁱⁱ = 3,235 (4) Å e C66–H66...O22ⁱⁱⁱ = 168.18°].

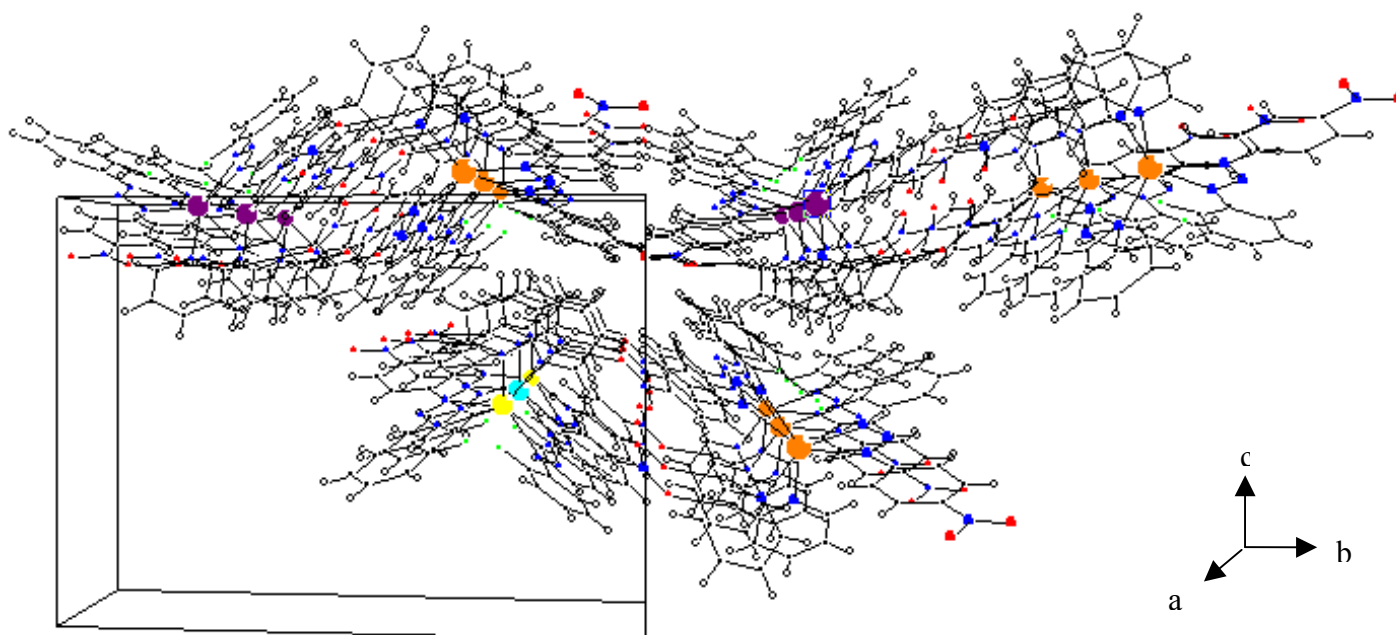


Figura 53 – Projeção da cela unitária incluindo um arranjo tridimensional de 18 moléculas do complexo (2), em uma projeção na direção cristalográfica $[100]^{84}$. As interações intermoleculares C–H...O não estão representadas devido a efeitos de sobreposição. Os íons de Cd(II) com coloração laranja ilustram o crescimento do arranjo nas direções cristalográfica $[010]$ e $[001]$.

Detalhes adicionais da geometria da molécula do complexo (2) podem ser obtidos na Tabela 6.

Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2).

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação selecionados (°)	
Cd-N(13)	2,331(2)	N(13)-Cd-N(61)	105,60(7)
Cd-N(61)	2,361(2)	N(13)-Cd-N(23)	148,40(7)
Cd-N(23)	2,366(2)	N(61)-Cd-N(23)	96,84(7)
Cd-N(51)	2,378(2)	N(13)-Cd-N(51)	99,88(7)
Cd-N(21)	2,406(2)	N(61)-Cd-N(51)	84,52(7)
Cd-N(11)	2,466(2)	N(23)-Cd-N(51)	104,21(7)
N(11)-N(12)	1,290(3)	N(13)-Cd-N(21)	107,76(7)
N(11)-C(11)	1,414(3)	N(61)-Cd-N(21)	146,64(7)
C(12)-F(1)	1,355(3)	N(23)-Cd-N(21)	53,18(7)
C(24)-N(1)	1,451(3)	N(51)-Cd-N(21)	89,11(7)
N(1)-O(11)	1,220(3)	N(13)-Cd-N(11)	52,93(7)
N(1)-O(12)	1,222(3)	N(61)-Cd-N(11)	88,43(7)
N(21)-N(22)	1,290(3)	N(23)-Cd-N(11)	106,94(7)
N(21)-C(31)	1,12(3)	N(51)-Cd-N(11)	148,66(7)
N(22)-N(23)	1,308(3)	N(21)-Cd-N(11)	112,38(7)
N(23)-C(41)	1,394(3)	N(11)-N(12)-N(13)	110,6(2)
C(32)-F(2)	1,353(3)	O(11)-N(1)-O(12)	122,1(3)
C(42)-N(2)	1,458(4)	N(21)-N(22)-N(23)	110,6(2)
N(2)-O(21)	1,215(4)	O(21)-N(2)-O(22)	123,1(3)
N(2)-O(22)	1,226(4)		
N(51)-C(52)	1,321(3)		
N(51)-C(56)	1,328(4)		
N(61)-C(66)	1,323(4)		
N(61)-C(62)	1,334(3)		

4.3 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(dimetilformamida- κO)-cádmio(II), $\{Cd[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2[(CH_3)_2NCHO]_2\}$ (3).

Obteve-se o complexo $\{Cd[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2[(CH_3)_2NCHO]_2\}$ na forma de cristais laranja-avermelhados, com hábito prismático à partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo dimetilformamida e metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,30 x 0,20 x 0,10 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro Nonius Kappa CCD com detector de área⁸⁷.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos com base no refinamento de 29799 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular $\theta = 7,7 - 14,0^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados⁸⁸. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ e ω .

As 29799 intensidades coletadas foram submetidas às correções de polarização e de Lorentz com o programa *HKL DENZO*⁸⁸ resultando 4220 reflexões independentes envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura⁸⁸.

Tabela 7: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	<i>cis</i> -Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(dimetilformamida- κO)-cádmio(II)	
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₃₀ CdN ₁₂ O ₁₀	
Peso fórmula	831,06g	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$ (n.º. 2)	
Parâmetros da cela unitária	$a = 10,7478(10)\text{Å}$ $b = 12,2886(2)\text{Å}$ $c = 13,9390(2)\text{Å}$	$\alpha = 84,2884(5)^\circ$ $\beta = 83,0651(5)^\circ$ $\gamma = 87,2919(8)^\circ$
Volume	1817,30(4) Å ³	
Z	2	
Densidade (calculada)	1,519 mg/m ³	
Coeficiente de absorção	0,672 mm ⁻¹	
F(000)	844	
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,48° a 21,64°	
Região de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexões coletadas	29799	
Reflexões independentes	4220 [$R_{int.} = 0,0399$]	

Reflexões observadas	3870		
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$		
Decaimento de intensidade	< 1 %		
Solução da estrutura	SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) ⁷⁵		
Refinamento da estrutura	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶		
Tabelas	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁶		
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz incluindo F^2	matriz	completa
Solução primária	Métodos Diretos ⁷⁵		
Dados / restrições / parâmetros	4220 / 0 / 491		
Final R índices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0216$, $wR_2 = 0,0528$		
S, Índice de confiança incluindo F^2	1,048		
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0252$ $wR_2 = 0,0547$		
Coeficiente de extinção	0,0012(3)		
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,199 e -0,209432 e.Å ⁻³		
