

4.3.1 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO (3)

Determinação do grupo espacial

Os dados obtidos com um difratômetro de raios-X para monocristal e referentes a 29799 reflexões componentes da rede cristalina recíproca triclinica, após redução conduziram a um arquivo incluindo 4220 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 *WinGX*⁷³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser $P\bar{1}$ (n.º. 2 - *International Tables for Crystallography*⁷⁴), uma vez que não foi observada nenhuma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices *hkl*. Da ausência desta sistemática na condição para a observação de reflexões com índices específicos para redes diferentes de uma primitiva, confirma-se o tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico em função da simetria de Laue $\bar{1}$.

Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

resulta 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 $P\bar{1}$ e assim, um número de fórmulas elementares (*Z*) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 1817,30 \text{ \AA}^3/2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 50,49 \sim 51 \text{ átomos.}$$

Este número, que pode incluir um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a fórmula empírica $C_{30}CdN_{12}O_{10}$, ou seja, $\{Cd[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]_2[(CH_3)_2NCHO]_2\}$, considerando-se portanto, uma molécula de complexo completa, reunindo dois íon triazenido, $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e duas moléculas de dimetilformamida como ligantes no ambiente de coordenação do íon Cd(II). Esta previsão mostrou-se correta, pois os ligantes não podem ser operados por inversão (único operador de simetria no grupo espacial $P\bar{1}$), admitindo-se uma estrutura molecular com simetria local 1,

portanto assimétrica. Neste caso, o íon de Cd(II), bem como todos os outros átomos componentes da molécula encontram-se situados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P\bar{1}$). Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (3).

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁵, incluindo 4220 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 29799 reflexões coletadas e o grupo espacial $P\bar{1}$.

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 91,4% (CFOM = 0,086) e um índice de discordância residual de 13,3% [$R_{(alfa)} = 0,133$] após o refinamento preliminar das posições cristalográficas de 51 átomos não-hidrogenóides, ou seja, um índice de **concordância** de 86,7% 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:

$$\begin{aligned}x &= 0,0368 \\y &= 0,3096 \\z &= 0,7533\end{aligned}$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do átomo de cádmio e um fator de ocupação 1,0 no grupo espacial $P\bar{1}$. 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:

$$\begin{aligned}\text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,305 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,377 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,392 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{triazenido}} &= 2,426 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{dimetilformamida}} &= 2,285 \text{ \AA} \\ \text{Cd-N}_{\text{dimetilformamida}} &= 2,299 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,0368$, $y = 0,3096$, $z = 0,7533$ do átomo metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁷⁶, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,4142 \text{ para o total de 4220 reflexões simetricamente independentes}$$

e

$R = 0,3994$ para 3870 reflexões observadas com intensidade [$I > 2\sigma(I)$] observando-se para o átomo de cádmio os seguintes dados:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>U_{eq}</i>
Cd	0,038308	0,310449	0,751749	11,00000	0,03908

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 60,06% 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 60,06% indica claramente que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas para o átomo de cádmio e conseqüentemente condizem com 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 213 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado *R* e ponderado *wR* alcançados foram de 8,08% para 3870 reflexões observadas com [*I*>2($\sigma(I)$)] e 8,61% considerando-se 4220 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o 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 envolveu o 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(sp²)-H = 0,93 Å. Os átomos de H dos grupos metila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,5 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante C(sp³)-H = 0,96 Å. Já os átomos de H dos fragmentos metílicos das moléculas de dimetilformamida (H1 e H4), foram localizados diretamente no mapa da Fourier Diferença e refinados com fatores térmicos isotrópicos.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular, incluindo 225

parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 7,25% para 3870 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 7,76% considerando-se 4220 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, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método analítico⁸⁹, inclusão do fator de extinção, reunindo 491 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 2,16% para 3870 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 2,52% considerando-se 4220 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0249P)^2 + 0,7668P]$ 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.

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

A estrutura molecular de **(3)** se apresenta como um complexo mononuclear de Cd(II) com número de coordenação seis. Dois ligantes bidentados, 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido aliados a duas moléculas de dimetilformamida atuando como ligantes monodentados neutros, determinam uma geometria de coordenação com distorção rômbrica ao centro metálico (Figura 54).

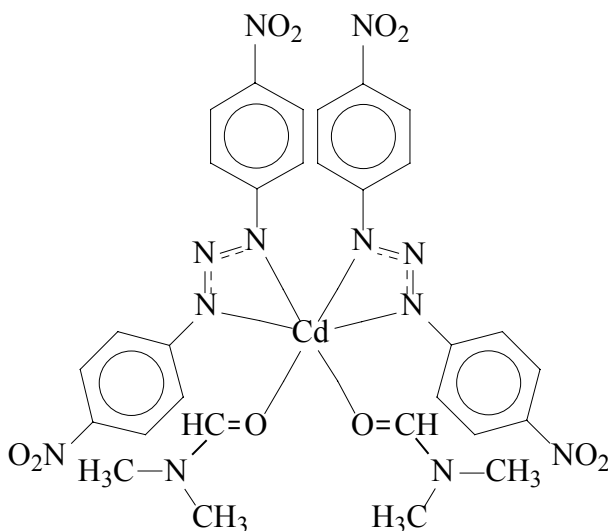


Figura 54 - Estrutura esquemática da molécula do complexo **(3)**.

A estrutura cristalina de **(3)** reúne duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Cd(II) hexacoordenado na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na Figura 55.

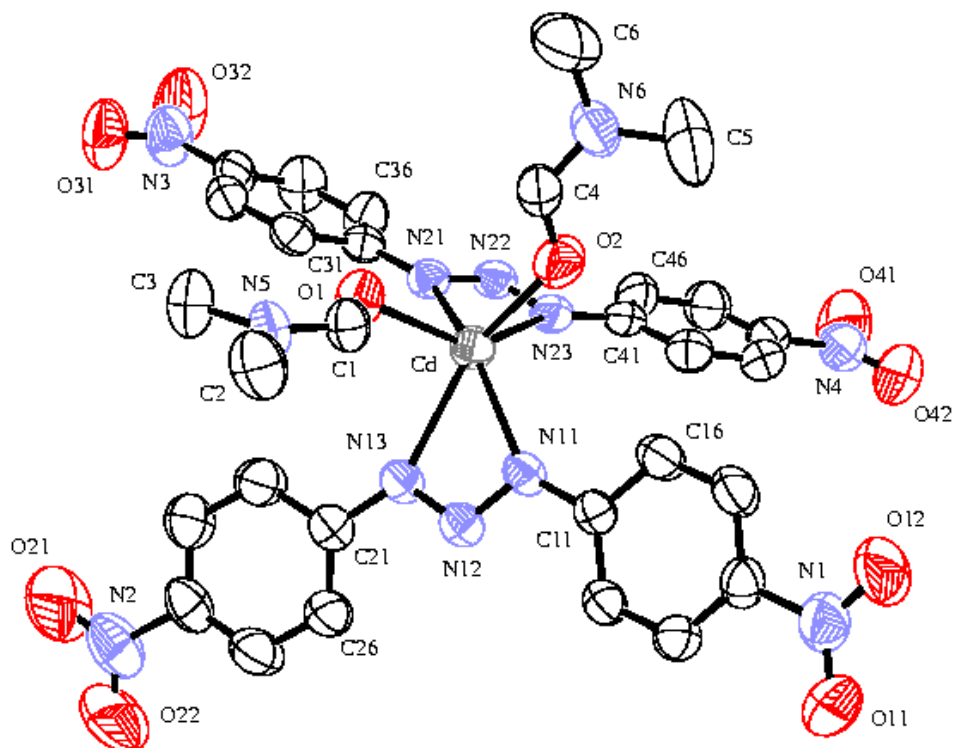


Figura 55 - Projeção⁷⁸ da estrutura molecular do complexo (**3**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.

O íon de Cd(II) situa-se em uma posição cristalográfica geral no grupo espacial $P\bar{1}$, com as coordenadas fracionárias 0,0368(1), 0,3098(1), 0,7519(1). A molécula do complexo, com a simetria cristalográfica local 1 (assimétrica), compõe-se de dois íons ligantes $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ e de duas molécula neutras de dimetilformamida. As moléculas de dimetilformamida encontram-se coordenadas *cis* uma relativa a outra (Figura 55).

A geometria de coordenação do íon Cd(II) é octaédrica com distorção rômbrica, incluindo as ligações Cd-N(11) [2,304 (2) Å], Cd-N(21) [2,313 (2) Å], Cd-N(13) [2,4131 (19) Å], Cd-N(23) [2,371 (2) Å], Cd-O(1) [2,2944 (18) Å] e Cd-O(2) [2,2889 (19) Å].

A molécula de (**3**) com a simetria cristalográfica local 1, apresenta o íon de Cd(II) localizado em uma base quadrada distorcida determinada pelos átomos O2, N23, N13 e O1 (r.m.s. = 0,6735 Å) – Figura 55. O ângulo diedro observado entre a aresta formada pelos átomos O2, N23 e N13 e O1 equivale a 49,46 (7)°. O íon Cd(II) encontra-se deslocado apenas por 0,013 (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 380,09° (360° ideal).

A geometria de coordenação rômbrica distorcida do íon Cd(II) completa-se com as posições ocupadas pelos átomos N11 e N21 em relação aos átomos constituintes da base quadrada distorcida, observando-se um ângulo axial N11–Cd–N21 de 147,02°.

Por consequência 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 1,303 (3) Å (Tabela 8). 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 [1,395 (3) Å], N13-C21 [1,402 (3) Å], N21-C31 [1,395 (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 diazoamínica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes 4-nitrofenila terminais.

Os comprimentos de ligação Cd–N11 [2,304 (2) Å], Cd–N13 [2,4131(19) Å], Cd–N21 [2,313(2) Å] e Cd–N23 [2,371(2) 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}]₂⁶¹ [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].

Relativo aos ligantes dimetilformamida, os comprimentos de ligação Cd–O1 [2,2944(18) Å] e Cd–O2 [2,2888(19) Å] são mais longas que a soma dos raios covalentes (2,227 Å)⁸² correspondendo portanto a ligações covalentes simples. Estes valores apresentam boa concordância com os observados no complexo [Cd₃(BDC)_{0,5}(BTC)₂(DMF)(H₂O). 3DMF.H₃O.H₂O, onde o BDC é o 1,4-benzenodicarboxilato e BTC é o 1,3,5-benzenotricarboxilato, descrito na literatura, que apresenta distância de ligação Cd–O_{DMF} [2,371(4) Å]⁹⁰.

O modo de coordenação bidentado dos ligantes triazenido combinado com o ângulo agudo N11–Cd–N13 [53,63 (7)°] e N21–Cd–N23 [53,84 (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 [109,71 (19)°] e N21–N22–N23 [109,20 (19)°], 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.

As moléculas ligantes de dimetilformamida, O1C1N5C2C3 (r.m.s. = 0,0027 Å) e O2C4N6C5C6 (r.m.s. = 0,0011 Å) são planas no âmbito do erro experimental e formam um ângulo diedro de 87,1 (1)° entre si.

A Figura 56 e a Figura 57 mostram projeções dos ligantes $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ isolados do ambiente de coordenação do íon Cd(II). O ligante representado na Figura 56 apresenta os grupos fenila terminais formando um ângulo diedro de 18,5 (1)° entre si indicando seu desvio da planaridade global, enquanto que os grupos nitro praticamente orientam-se de forma co-planar com os respectivos anéis de fenila [ângulos diedro O11,N1,O12/C11-C16 = 5,4 (3)° e O21,N2,O22/C21-C26 = 1,9 (6)°]. Entretanto a Figura 57 demonstra que o segundo ligante triazenido apresenta um pequeno desvio da planaridade total em função do pequeno ângulo diedro de 5,6 (2)° entre os anéis fenila terminais. Também este segundo ligante triazenido apresenta os grupos nitro praticamente co-planares com os respectivos anéis fenila [ângulos diedro O31,N3,O32/C31-C36 = 8,2 (6)° e O41,N4,O42/C41-C46 = 1,3 (6)°].

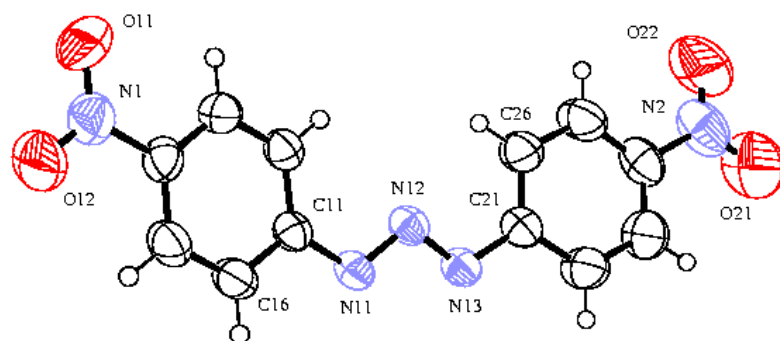


Figura 56 - Projeção⁷⁸ de um dos íons triazenido ligantes $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ livre do íon Cd(II) em (3) indicando a distorção da planaridade global.

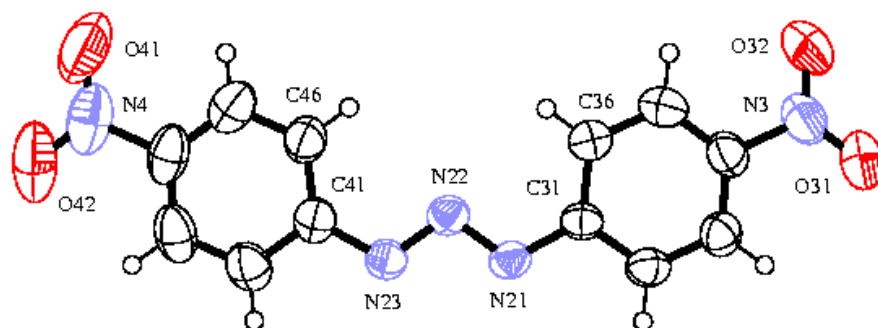


Figura 57 - Projeção⁷⁸ do segundo íon triazenido ligante $[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ livre do íon Cd(II) em (3) indicando um pequeno desvio da planaridade global.

Na estrutura cristalina do complexo (3) observam-se moléculas operadas por translação formando cadeias orientadas na direção cristalográfica [100]

através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C–H...O. As cadeias moleculares formam um arranjo supramolecular tridimensional estendido (3D) através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C–H...O transversais. As etapas do arranjo 3D são deduzidas a seguir.

A Figura 58 apresenta um arranjo de três moléculas do complexo (3) unidas na direção cristalográfica [100] via ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O. As ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C–H...O se repetem por translação por uma unidade de *a* e, envolvem o fragmento C1–H1 do ligante dimetilformamida da molécula de referência e o átomo O21ⁱ da molécula operada pelo código de simetria (i) $-1+x, y, z$: [$C1...O21^i = 3,358$ (4) Å e $C1-H1...O21^i = 146$ (2)°].

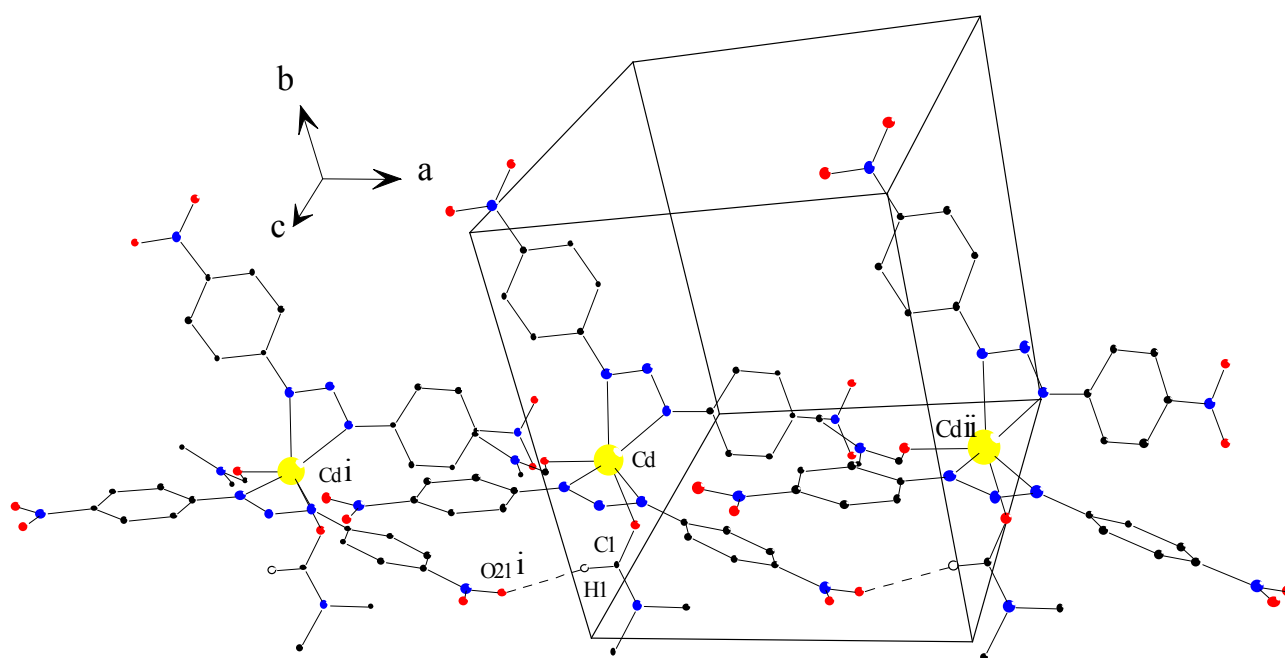


Figura 58 – Projeção da célula unitária incluindo um arranjo unidimensional de três moléculas do complexo (3), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100]⁸⁴. As interações intermoleculares C–H...O estão representadas por linhas tracejadas. [Códigos de simetria: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $1 + x, y, z$].

As cadeias de moléculas destacadas na Figura 58 relacionam-se através ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C–H...O envolvendo um grupo metila do fragmento $N(CH_3)_2$ do ligante dimetilformamida $O1=C1(H1)N5(C2H_3)(C3H_3)$ e um átomo de oxigênio do grupo NO_2 , substituinte terminal do ligante triazeno, da molécula de complexo subsequente. Estas ligações se repetem por translação por uma unidade de *a* observando-se a expansão bidimensional (2D) do arranjo de cadeias na direção cristalográfica [001]

(Figura 59). Especificamente estão envolvidos os átomos C3, H3B e o átomo O22ⁱⁱ da molécula operada pelo código de simetria (ii) 1-x, -y, 2-z: [C3...O22ⁱⁱ = 3,361 (4) Å e C3-H3B...O22ⁱⁱ = 145 (2)°].

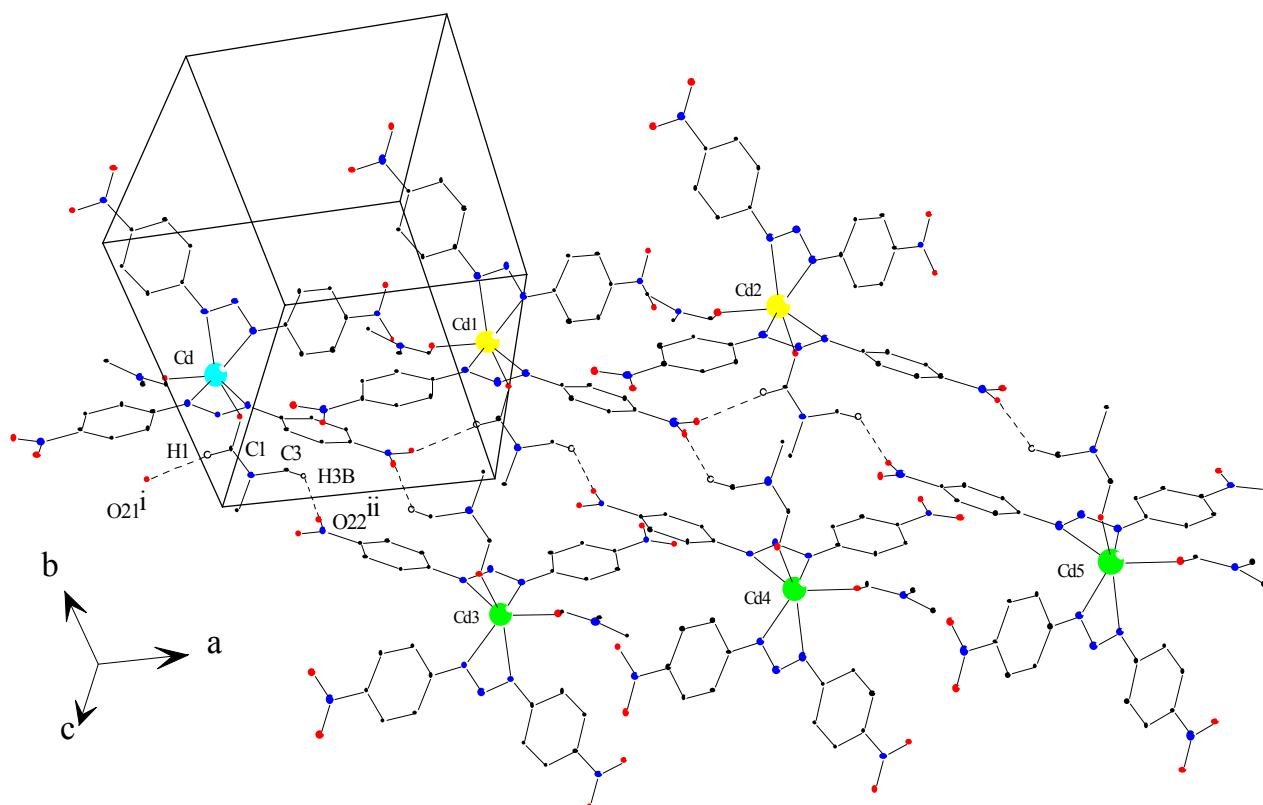


Figura 59 – Projeção da cela unitária incluindo um arranjo bidimensional de seis moléculas do complexo (**3**), em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [100]⁸⁴. As interações intermoleculares C-H...O estão representadas por linhas tracejadas. [Códigos de simetria: (i) $-1 + x, y, z$, (ii) $1 - x, -y, 2 - z$; (Cd) x, y, z ; (Cd1) $1 + x, y, z$; (Cd2) $2 + x, y, z$; (Cd3) $1 - x, -y, 2 - z$; (Cd4) $2 - x, -y, 2 - z$; (Cd5) $3 - x, -y, 2 - z$].

Finalmente, as cadeias de moléculas representadas na Figura 59 relacionam-se através ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas C-H...O envolvendo um grupo metila do fragmento N(CH₃)₂ do ligante dimetilformamida O2=C4(H4)N6(C5H₃)(C6H₃) e um átomo de oxigênio do grupo nitro terminal do anel fenila da molécula de complexo seguinte. Estas ligações se repetem por translação por uma unidade de *a* observando-se a expansão tridimensional (3D) do arranjo de cadeias na direção cristalográfica [010] (Figura

60). Especificamente estão envolvidos os átomos C6, H6C e o átomo O41ⁱⁱⁱ da molécula operada pelo código de simetria (iii) $x, -1 + y, z$: $[C6 \cdots O41^{iii} = 3,505 (4) \text{ \AA}$ e $C6-H6C \cdots O41^{iii} = 166 (2)^\circ$].

Observa-se adicionalmente na Figura 60, que as cadeias de moléculas do complexo (3) encontram-se relacionadas através de um centro de inversão localizado na origem do sistema de coordenadas cristalográficas. Este arranjo se completa na cela unitária através da operação de inversão (operador de simetria $\bar{1}$ localizado no centro geométrico da cela unitária com as coordenadas fracionárias $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), de forma que o número de seis cadeias representadas na figura se eleva para doze (36 moléculas do complexo).

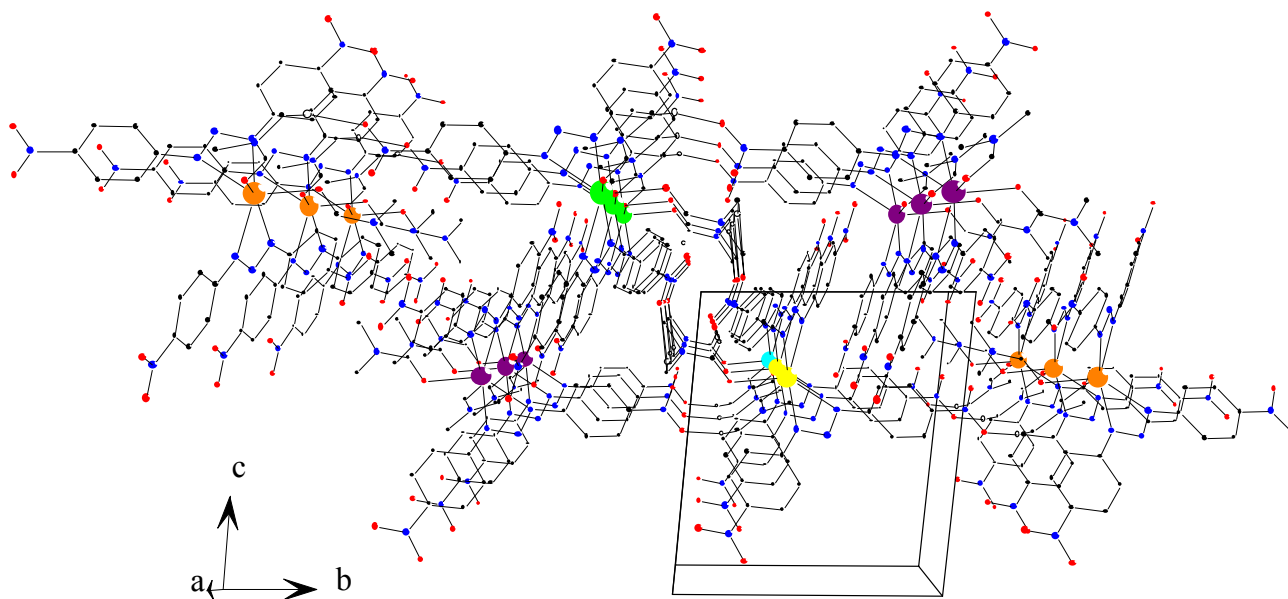


Figura 60 – Projeção da cela unitária incluindo um arranjo tridimensional de 18 moléculas do complexo (3), em uma projeção na direção cristalográfica $[100]^{84}$. As interações intermoleculares C–H \cdots O não estão representadas devido a efeitos de sobreposição. Os íons de Cd(II) com coloração violeta e amarela-pontilhada ilustram o crescimento do arranjo na direção cristalográfica $[010]$.

Detalhes adicionais da geometria da molécula do complexo (3) podem ser obtidos na Tabela 8.

Tabela 8: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (3).

Comprimentos de ligação selecionados(Å)			
Cd-O(2)	2,2888(19)	N(3)-C(34)	1,461(4)
Cd-O(1)	2,2944(18)	N(4)-C(44)	1,478(4)
Cd-N(11)	2,304(2)	N(5)-C(1)	1,307(3)
Cd-N(21)	2,313(2)	N(5)-C(3)	1,445(3)
Cd-N(23)	2,371(2)	N(5)-C(2)	1,456(3)
Cd-N(13)	2,4131(19)	N(6)-C(4)	1,314(4)
O(1)-C(1)	1,237(3)	N(6)-C(5)	1,438(4)
O(2)-C(4)	1,213(3)	N(6)-C(6)	1,444(4)
O(11)-N(1)	1,221(3)	N(11)-N(12)	1,310(3)
O(12)-N(1)	1,217(3)	N(11)-C(11)	1,395(3)
O(21)-N(2)	1,196(4)	N(12)-N(13)	1,295(3)
O(22)-N(2)	1,192(4)	N(13)-C(21)	1,402(3)
O(31)-N(3)	1,214(3)	N(21)-N(22)	1,302(3)
O(32)-N(3)	1,220(3)	N(21)-C(31)	1,395(3)
O(41)-N(4)	1,219(4)	N(22)-N(23)	1,301(3)
O(42)-N(4)	1,209(4)	N(23)-C(41)	1,394(3)
N(1)-C(14)	1,462(3)	C(1)-H(1)	0,95(3)
N(2)-C(24)	1,468(4)	C(4)-H(4)	0,98(3)
Ângulos de ligação selecionados (°)			
O(2)-Cd-O(1)	86,81(7)	N(21)-Cd-N(13)	107,04(7)
O(2)-Cd-N(11)	94,56(7)	N(23)-Cd-N(13)	118,13(7)
O(1)-Cd-N(11)	110,07(7)	C(1)-O(1)-Cd	119,45(18)
O(2)-Cd-N(21)	110,51(7)	C(4)-O(2)-Cd	125,19(19)
O(1)-Cd-N(21)	92,92(7)	O(12)-N(1)-O(11)	122,9(3)
N(11)-Cd-N(21)	147,02(7)	O(22)-N(2)-O(21)	122,2(3)
O(2)-Cd-N(23)	88,81(8)	O(31)-N(3)-O(32)	123,1(3)
O(1)-Cd-N(23)	142,05(7)	O(42)-N(4)-O(41)	124,4(4)
N(11)-Cd-N(23)	107,85(7)	O(42)-N(4)-C(44)	118,1(4)
N(21)-Cd-N(23)	53,84(7)	N(13)-N(12)-N(11)	109,71(19)
O(2)-Cd-N(13)	142,10(7)	N(23)-N(22)-N(21)	109,20(19)
O(1)-Cd-N(13)	86,36(7)	O(1)-C(1)-H(1)	121,0(16)
N(11)-Cd-N(13)	53,63(7)	O(2)-C(4)-H(4)	120,4(16)

4.4 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(2-fluorofenil)triazeno, CH₃CH₂O(CO)C₆H₄N(H)NN-C₆H₄F (4).

O composto triazeno livre CH₃CH₂O(CO)C₆H₄N(H)NNC₆H₄F foi obtido na forma de cristais amarelo-claros com hábito prismático, através da recristalização do sólido amarelo e lenta evaporação de metanol. Fixou-se um monocristal com as dimensões de 0,23 x 0,23 x 0,36 mm em um fio de vidro, submetendo-o à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °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 $\theta = 10,60 - 13,40^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados com o programa SET-4⁷⁴. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura $\theta/2\theta$ ⁷⁴.

As 3221 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 9: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do triazeno (4). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-(2-fluorofenil)triazeno
Fórmula empírica	C ₁₅ H ₁₄ F N ₃ O ₂
Peso fórmula (g)	287,29
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / C2/c (n.º. 15) ⁷⁴
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,229(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,737(3) \text{ \AA}$ $\beta = 98,410(16)^\circ$ $c = 22,173(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2890,9(10) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,320 mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,099 mm ⁻¹
F(000)	1200
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,52° a 26,97°
Região de índices	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 28$
Reflexões coletadas	3221
Reflexões independentes	3136 [$R_{int.} = 0,0286$]
Reflexões observadas	3136
Crítério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]

Transmissão, máxima e mínima	0,9994 e 0,9099
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	<i>SHELXS-97</i> (Sheldrick, 1990) ⁷⁵
Refinamento da estrutura	<i>SHELXL-97</i> (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Tabelas	<i>SHELXL-97</i> (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Solução primária	Métodos Diretos ⁷⁶
Dados / restrições / parâmetros	3136 / 0 / 191
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0528$, $wR_2 = 0,1348$
S, Índice de confiança incluindo F^2	0,994
Índices finais de discordância (todas as reflexões) R_1 / wR_2	0,1717 / 0,1755
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,200 e -0,192 e. Å ³

4.4.1 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO TRIAZENO (4)

Determinação do grupo espacial

A coleta dos dados de difração realizada com um difratômetro de raios-X para monocristal e referentes a 3221 reflexões componentes da rede cristalina recíproca monoclinica, conduziram após a redução a um arquivo com 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 *WinGX*⁷³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser *C2/c* (n°. 15 - *International Tables for Crystallography*⁷⁴).

Na Tabela 10 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 *C2/c* é centrossimétrico em função da simetria de Laue $2/m$.

Tabela 10: Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto (4), pertencente ao grupo espacial monoclinico *C2/c*:

Classe	Reflexão	Condição geral observada	Informação Rede/operador	Direção Cristalográfica
<i>hkl</i> (integral)	$h + k$	$2n$	Tipo de Bravais C	
<i>h0l</i> (zonal)	l	$2n$	c	$[0\ 1\ 0]$
<i>h00</i>	h	$2n$	2_1	$[1\ 0\ 0]$
<i>0k0</i>	k	$2n$	2_1	$[0\ 1\ 0]$
<i>00l</i>	l	$2n$	2_1	$[0\ 0\ 1]$

Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

Deduz-se 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 $C2/c$ 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 triazeno corresponde:

$$N_{AM} = 2890,9 \text{ \AA}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 20,07 \sim 20 \text{ átomos.}$$

Este número, que leva em conta apenas os átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular, levou a previsão um triazeno com a fórmula empírica $C_{15}FN_3O_2$ mais próxima de 20 átomos, ou seja, $CH_3CH_2O(CO)-C_6H_4N(H)NNC_6H_4F$, incluindo-se uma molécula completa. Esta previsão indica ser correta, pois nenhum átomo da molécula envolveria equivalência com outro através de um eixo de rotação de ordem 2 (operador de simetria também encontrado no grupo espacial $C2/c$), admitindo-se portanto uma estrutura molecular assimétrica com simetria cristalográfica local 1. Desta forma, todos átomos componentes da molécula encontrariam-se situados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $C2/c$. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (4).

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁵, incluindo 3136 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 3221 reflexões coletadas e o grupo espacial $C2/c$.

A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias dos átomos da molécula do triazeno (4) 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 90,79% (CFOM = 0,0921) e um índice de discordância residual de 22,9% após o refinamento preliminar das posições cristalográficas de 21 átomos não-hidrogenóides, ou seja, um índice de **concordância** de 77,1% entre o modelo proposto para a solução da estrutura molecular para com o modelo teórico ideal. A Figura 61 comparada com a Figura 63 (pág 83) mostra que o procedimento da solução da estrutura resultou na obtenção das coordenadas fracionárias de 20 dos 21 átomos não-hidrogenóides que compõem a molécula de (4) – o único átomo que faltou na solução preliminar foi C03 (metila do substituinte etoxicarbonil do anel fenila C11-C16, Figura 63).

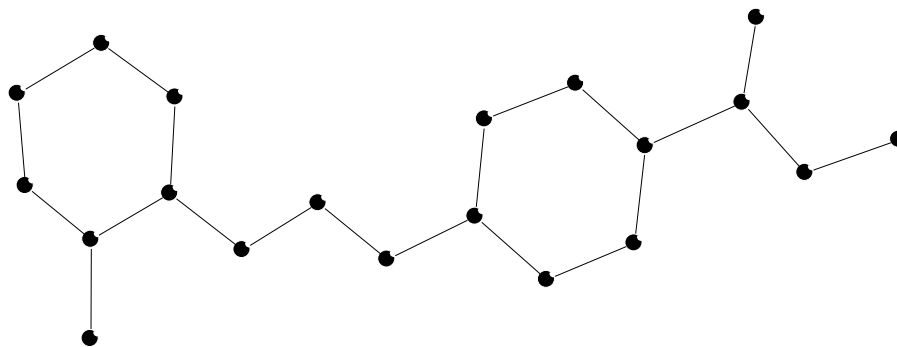


Figura 61 - Projeção do esqueleto molecular preliminar do triazeno (**4**) obtido após o primeiro ciclo de refinamento da solução da estrutura molecular *via* Métodos Diretos⁷⁵ (compare com a Figura 63, pág. 84).

Para a solução preliminar considerada correta (Figura 61), com todos os átomos não-hidrogenóides localizados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *C2/c*, foram também consideradas as seguintes distâncias observadas entre os átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica, N–N=N:

$$\begin{aligned} \text{N–N} &= 1,318 \text{ \AA} \\ \text{N=N} &= 1,303 \text{ \AA} \\ \text{N–N=N} &= 114,05^\circ \end{aligned}$$

Atribuindo-se o tipo de átomo correto de acordo com a lógica da estrutura molecular esperada para o triazeno (**4**) (Figura 63) e, submetendo-se as correspondentes coordenadas, *x*, *y*, *z* encontradas ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁷⁵, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (*R*):

$$R = 0,3352 \text{ para o total de 3136 reflexões simetricamente independentes}$$

e

$$R = 0,2176 \text{ para 1367 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se os seguintes dados para os átomos refinados:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	<i>U</i> _{eq}
N12	0,667944	0,561240	0,622854	11,00000	0,04618
N11	0,681081	0,523329	0,568210	11,00000	0,05587
O02	0,459324	0,105689	0,411980	11,00000	0,06419
N13	0,735335	0,648442	0,636676	11,00000	0,05405
C14	0,491427	0,237346	0,491290	11,00000	0,04773
C16	0,521939	0,381052	0,570028	11,00000	0,05021
C11	0,614312	0,428040	0,543269	11,00000	0,04529
C13	0,583937	0,286444	0,462887	11,00000	0,05389

C15	0,460341	0,285953	0,544537	11,00000	0,05210
C01	0,427622	0,139428	0,463272	11,00000	0,04937
C12	0,646545	0,381949	0,490164	11,00000	0,05247
C21	0,727525	0,688655	0,696445	11,00000	0,04618
O01	0,347893	0,087678	0,485373	11,00000	0,07733
C22	0,800406	0,775496	0,717693	11,00000	0,06283
F	0,877965	0,820972	0,682841	11,00000	0,10897
C02	0,401249	0,004436	0,382388	11,00000	0,07050
C24	0,731586	0,778237	0,812672	11,00000	0,08246
C23	0,805331	0,823233	0,774860	11,00000	0,08981
C26	0,654646	0,645529	0,737848	11,00000	0,07417
C25	0,654421	0,688009	0,792489	11,00000	0,08682

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 78,24% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com os átomos não-hidrogenóides devidamente atribuídos de acordo com a lógica da molécula esperada pela síntese executada. Este valor de 78,24% nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura indica que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas serem corretas e, conseqüentemente corresponderem à solução da estrutura molecular.

A partir da solução da estrutura, o átomo não-hidrogenóide complementar C03 da molécula do triazeno (**4**) foi localizado a partir da Síntese de Fourier diferencial e refinado com parâmetros térmicos isotrópicos. No último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do triazeno (**4**), incluindo 85 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado *R* e ponderado *wR* alcançados foram de 15,80% para 1367 reflexões observadas com [$I > 2(\sigma(I))$] e 27,77% considerando-se 3136 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do triazeno, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono alifáticos e dos anéis aromáticos. A localização geométrica envolveu o 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 $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$. Os átomos de H dos grupos metileno CH_2 e, metila foram

refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,5 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^3)-H = 0,96$ Å. Já o átomo de H da cadeia diazoamínica $N=N-N(H)$, ligado ao átomo N11 (H11), foi localizado diretamente no mapa da Fourier Diferença e refinado com fatores térmicos isotrópicos.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular, incluindo 86 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 14,24% para 1367 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 26,23% considerando-se 3136 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 191 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 5,28% para 1367 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 17,17% considerando-se 3136 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0902P)^2 + 0,0001P]$ 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.

Devido o pequeno valor do coeficiente de absorção linear observado ($0,099 \text{ mm}^{-1}$) 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-97*⁷⁶.

A estrutura molecular de (4) refere-se a um triazeno neutro, com a cadeia diazoamínica, $N=N-N(H)$, estabilizada na posição 3 pelo grupo arila 4-etoxicarbonilfenila e, na posição 1 pelo grupo arila 2-fluorofenila (Figura 62).

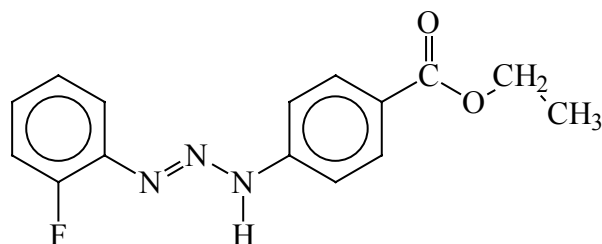


Figura 62 - Estrutura esquemática da molécula (4).

A estrutura cristalina de (4) reúne oito moléculas discretas na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na Figura 63.

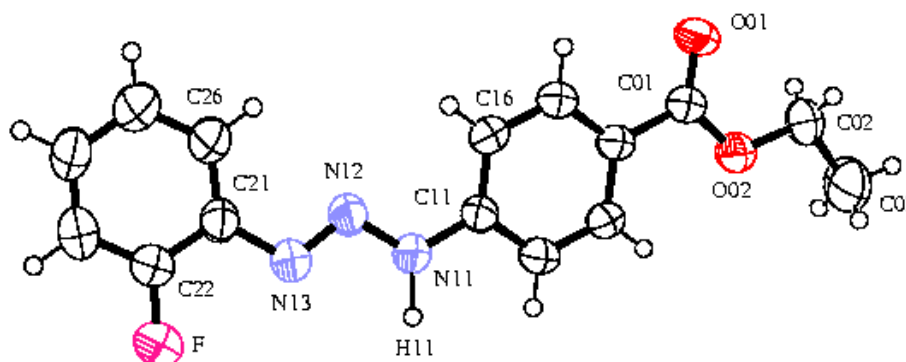


Figura 63 - Projeção⁷⁸ da estrutura molecular da molécula (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

A molécula de (4) apresenta a simetria cristalográfica local 1 (assimétrica) e, confirma a estereoquímica *trans* em relação à dupla ligação N=N. Todos os átomos componentes da estrutura molecular encontram-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *C2/c* (Figura 63).

Uma propriedade típica de 1,3-diariltriazenos livres se refere a deslocalização dos elétrons π sobre a cadeia diazoamínica e os substituintes arila terminais. Esta observação é suportada pelo desvio do comprimento da ligação N-N e $C_{arila}-N$ do valor normalmente esperado para estes fragmentos, respectivamente.

O comprimento da ligação N12=N13 [1,263 (3) Å] é mais longo que o valor característico para uma ligação dupla (1,236 Å), enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,337 (3) Å] é mais curto que o valor característico para uma ligação simples (1,404 Å)⁶². Por outro lado as ligações N11-C11 [1,394 (3) Å] e N13-C21 [1,420 (3) Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N- C_{arila} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR_2 , com R envolvendo carbono com hibridização sp^2)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 diazoamínica N(H)-N=N protonada na direção dos substituintes 2-fluorofenila e 4-etoxicarbonilfenila terminais. Estes valores apresentam boa concordância com os encontrados em compostos análogos como o 3-(4-acetilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno [N11=N12 1,267 (2) Å; N12-N13 1,322 (2) Å]⁵⁴ e o 1,3-*bis*(4-acetilfenil)triazeno [N=N 1,267 (4) Å; N-N 1,329 (3) Å]³².

O ângulo de ligação N11-N12-N13 no grupo diazoamínico N(H)-N=N é [111.8 (2)°], diferenciando-se muito pouco do ângulo equivalente observado em

outros triazenos livres a exemplo do 3-(4-acetilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno [N11-N12-N13 = 111,74 (17)°]⁵⁴. Os ângulos C11–N11–H11 [119,9°] e N12–N11–H11 [118,1°] demonstram que o átomo N11 assume uma hibridização sp^2 .

A Figura 63 indica que a molécula (4) não é totalmente plana (r.m.s. = 0,1265 Å).

O desvio da planaridade global da molécula (4) se confirma pela análise dos ângulos interplanares entre os principais fragmentos da estrutura molecular. Os anéis fenila C11–C16 (r.m.s. = 0,0041 Å) e C21–C26 (r.m.s. = 0,0066 Å) são planos no âmbito do erro experimental, formando um ângulo diedro de 11,98 (21)° entre si. Outros ângulos interplanares estão indicados na Tabela 11. Observe-se também, que o substituinte etoxicarbonil, C01, O01, O02, C02, C03, é planar no âmbito do erro experimental (r.m.s. = 0,0067 Å).

Tabela 11: Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos da molécula (4).

Fragmento 1 / 2	Planaridade 1 ; 2 (r.m.s., Å)	Ângulo interplanar 1 / 2 (°)
O01, C01, O02 / O02, C02, C03	0	1,3 (7)
C21 – C26 / N13, N12, N11	0,0066 ; 0	4,4 (4)
N13, N12, N11 / C11–C16	0 ; 0,0041	8,4 (4)
C11–C16 / C21–C26	0,0041 ; 0,0066	11,98 (21)
C21–C26 / C01, O01, O02, C02, C03	0,0066 / 0,0067	9,7 (3)

A estrutura cristalina de (4) (Figura 64) revela cadeias ao longo dos vetores base [110] e [1-10], envolvendo moléculas individualmente operadas por translação e unidas por ligações de hidrogênio clássicas N11–H11...O01ⁱ [N11...O01ⁱ 2,905(3) Å; N11-H11...O01ⁱ 148,80(1)°; código de simetria: (i) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$]. Estas cadeias relacionadas entre si por um centro de inversão conseqüente da operação de rotação $2 // [010]$, perpendicular ao operador reflexão-translação c , formam um arranjo supramolecular bidimensional (2D) em função das ligações de hidrogênio não-clássicas C12ⁱⁱ–H12ⁱⁱ...O01 [C12ⁱⁱ...O01 3,346(3) Å; C12ⁱⁱ-H12ⁱⁱ...O01ⁱ 138,85(1)°; código de simetria: (ii) $-1/2+x, -1/2+y, z$].

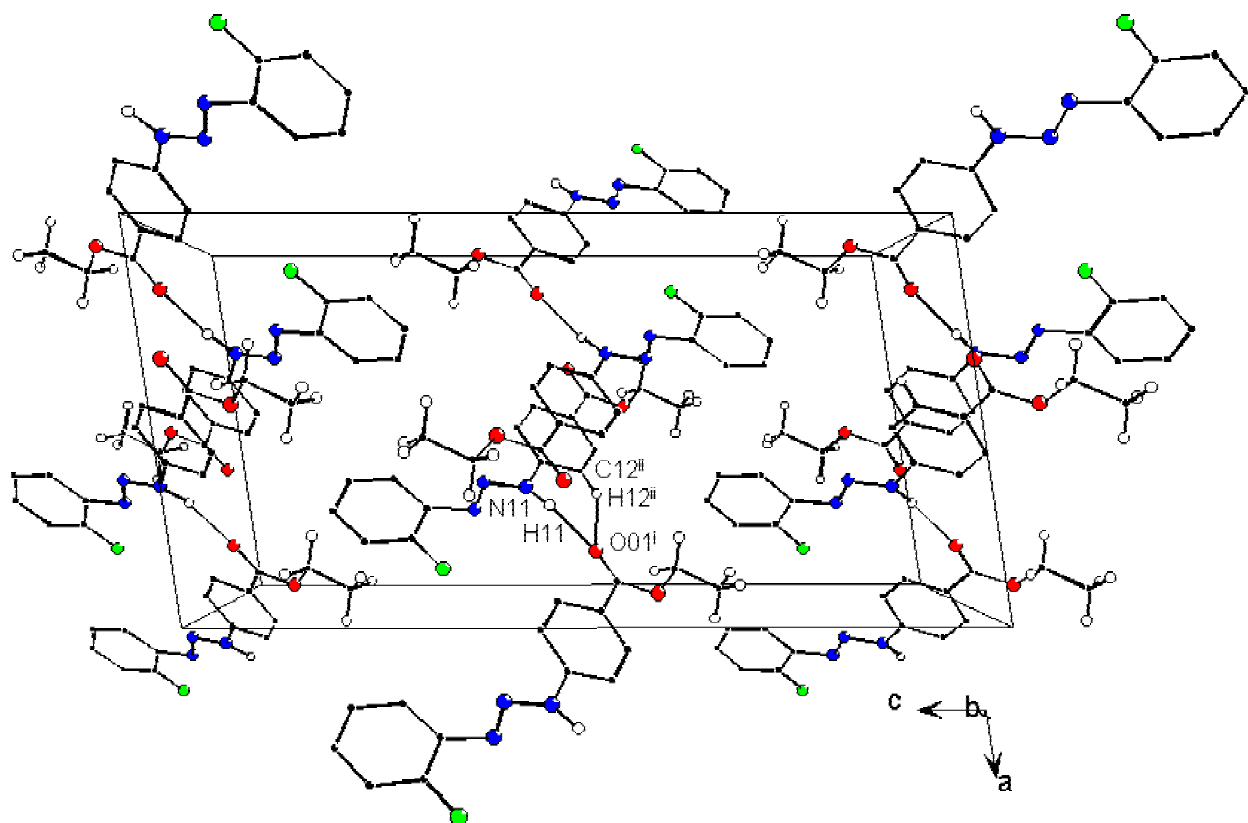


Figura 64 – Projeção da célula unitária incluindo um arranjo bidimensional (2D) de 12 moléculas do triazeno (**4**), em uma projeção na direção cristalográfica $[010]^{84}$. As interações intermoleculares N–H...O e C–H...O estão representadas por linhas finas. [Código de simetria: (i) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$].

Detalhes adicionais da geometria da molécula do triazeno (**4**) podem ser obtidos na Tabela 12 .

Tabela 12: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no triazeno (**4**).

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação selecionados (°)	
N(12)-N(13)	1,263(3)	N(12)-N(11)-C(11)	120,6(2)
N(12)-N(11)	1,337(3)	N(12)-N(11)-C(11)	120,6(2)
N(11)-C(11)	1,394(3)	N(12)-N(11)-H(11)	118,1
N(11)-H(11)	1,0916	C(11)-N(11)-H(11)	119,9
O(02)-C(01)	1,322(3)	C(01)-O(02)-C(02)	117,8(2)
O(02)-C(02)	1,446(3)	N(12)-N(13)-C(21)	113,1(2)
N(13)-C(21)	1,420(3)	C(15)-C(14)-C(01)	120,0(2)
C(14)-C(01)	1,479(4)	C(13)-C(14)-C(01)	121,3(2)

C(01)-O(01)	1,206(3)	O(01)-C(01)-O(02)	122,7(3)
C(22)-F	1,334(3)	O(01)-C(01)-C(14)	124,5(3)
C(02)-C(03)	1,471(4)	O(02)-C(01)-C(14)	112,8(2)
		C(26)-C(21)-N(13)	126,4(3)
		C(22)-C(21)-N(13)	117,5(3)
		F-C(22)-C(23)	118,5(3)
		F-C(22)-C(21)	118,7(3)
		O(02)-C(02)-C(03)	107,5(3)

4.5 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1-fenil-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno 1-óxido, C₆H₅NNN(OH)C₆H₄(CO)OCH₂CH₃ (5).

Obteve-se o triazeno 1-óxido livre C₆H₅NNN(OH)C₆H₄(CO)OCH₂CH₃ na forma de cristais amarelo-claros com hábito prismático, através da recristalização do sólido amarelo e lenta evaporação de metanol. A coleta de dados deu-se a partir de um monocristal com as dimensões de 0,20 x 0,30 x 0,33 mm fixo em um fio de vidro. Procedeu-se a coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro automático de quatro círculos Enraf-Nonius CAD-4⁷².

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos com base no refinamento de 22 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular $\theta = 10,80 - 15,19^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados com o programa SET-4⁷⁴. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura $\theta/2\theta$ ⁷².

As 2565 intensidades coletadas foram submetidas às correções de polarização e de Lorentz com o programa WinGX⁷³ e então envolvidas na sua totalidade para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

Tabela 13: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do triazeno (5). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-fenil-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno 1-óxido
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₆
Peso fórmula (g)	570,60
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Ortorrômbico / <i>Pbca</i> (n.º. 61) ⁷⁴
Parâmetros da cela unitária	$a = 12,287(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,499(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 19,762(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2792,1(9) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,357 mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,097 mm ⁻¹
F(000)	1200
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,64° a 25,72°
Região de índices	$0 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 0$
Reflexões coletadas	2565
Reflexões independentes	2565 [<i>R</i> _{int.} = 0,0]
Reflexões observadas	2563
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]

Transmissão, máxima e mínima	0,9980 e 0,9751
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	<i>SHELXS-97</i> (Sheldrick, 1990) ⁷⁵
Refinamento da estrutura	<i>SHELXL-97</i> (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Tabelas	<i>SHELXL-97</i> (Sheldrick, 1997) ⁷⁶
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Solução primária	Métodos Diretos ⁷⁵
Dados / restrições / parâmetros	2563 / 0 / 195
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0425$, $wR2 = 0,0998$
S, Índice de confiança incluindo F^2	0,992
Índices finais de discordância (todas as reflexões) R_1 / wR_2	0,1226 / 0,1224
Coefficiente de extinção	0,0018(5)
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,187 e $-0,166 \text{ e.Å}^3$

4.5.1 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO TRIAZENO 1-ÓXIDO (5)

Determinação do grupo espacial

A coleta dos dados de difração realizada com um difratômetro de raios-X para monocristal envolveu 2565 reflexões componentes da rede cristalina recíproca ortorrômbica sendo que não foram coletadas as reflexões simetricamente equivalentes. Desta forma o índice de discordância interno das intensidades coletadas, R_{int} é zero (Tabela 13). As 2565 reflexões simetricamente independentes conduziram após a redução, a um arquivo com 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 *WinGX*⁷³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser *Pbca* (n°. 61 - *International Tables for Crystallography*⁷⁴).

A Tabela 14 resume a condição de reflexão observada relacionada ao tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes integrais, zonais e seriais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e a , b , c . 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.

O grupo espacial *Pbca* é centrossimétrico em função da simetria de Laue $m m$.

Tabela 14: Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do triazeno 1-óxido (5), pertencente ao grupo espacial ortorrômbico *Pbca*:

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

Solução da estrutura molecular

Aplicando-se a fórmula geral e empírica:

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

obtem-se 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 *Pbca* 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 triazeno 1-óxido corresponde:

$$N_{AM} = 2792,1 \text{ \AA}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 19,5 \sim 20 \text{ átomos.}$$

Este número reúne apenas os átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular, prevendo-se neste caso, um triazeno 1-óxido com a fórmula empírica $C_{15}N_3O_3$ mais próxima de 20 átomos, ou seja, $C_6H_5NNN(OH)C_6H_4(CO)OCH_2CH_3$, admitindo-se uma molécula completa. Esta previsão indica ser correta, pois nenhum átomo da molécula envolveria equivalência com outro através de um eixo de rotação de ordem 2 (operador de simetria também admitido no grupo espacial *Pbca*), admitindo-se portanto uma estrutura molecular assimétrica com simetria cristalográfica local 1. Desta forma, todos átomos componentes da molécula estariam situados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *Pbca*. Esta modelagem resultou ser correta após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **(5)**.

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁵, incluindo 2563 reflexões únicas das 2565 reflexões simetricamente independentes coletadas e o grupo espacial *Pbca*.

Analogamente as discussões anteriores, a obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias dos átomos da molécula do triazeno 1-óxido **(5)** no âmbito da parte assimétrica da cela elementar sucedeu-se da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do triazeno, a partir do refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo escolhido como solução apresentou um índice de confiabilidade de 95,24% (CFOM = 0,0476) e um índice de discordância residual de 19,0% após o refinamento preliminar das posições cristalográficas de 21 átomos não-hidrogenóides, ou seja, um índice de **concordância** de 81% entre o modelo proposto para a solução da estrutura molecular para com o modelo teórico ideal. A Figura 65 comparada com a Figura 67 (pág 94) mostra que o procedimento da solução da estrutura resultou na obtenção das coordenadas fracionárias da totalidade dos átomos componentes do triazeno **(5)**, incluindo 21 átomos não-hidrogenóides.

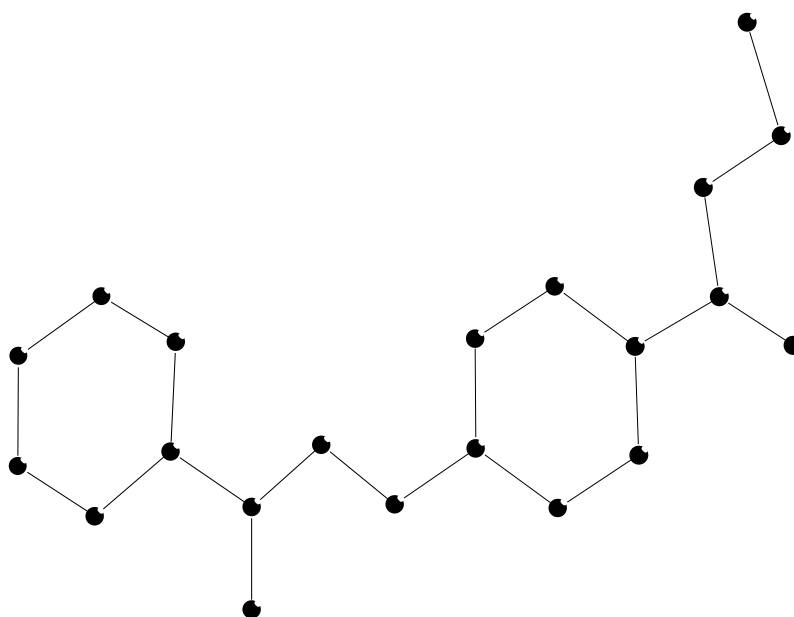


Figura 65 - Projeção do esqueleto molecular preliminar do triazeno 1-óxido (**5**) obtido após o primeiro ciclo de refinamento da solução da estrutura molecular *via* Métodos Diretos⁷⁵ (compare-se com a Figura 67, pág. 95).

Para a solução preliminar considerada correta (Fig. 65), com todos os átomos não-hidrogenóides localizados em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *Pbca*, foram também consideradas as seguintes distâncias observadas entre os átomos de nitrogênio, de nitrogênio e oxigênio da cadeia diazoamínica 1-óxido, N(H)-N=N→O:

$$\begin{aligned}
 \text{N-N} &= 1,362 \text{ \AA} \\
 \text{N=N} &= 1,272 \text{ \AA} \\
 \text{N}\rightarrow\text{O} &= 1,269 \text{ \AA} \\
 \text{N-N}\rightarrow\text{O} &= 123,60^\circ \\
 \text{C-N}\rightarrow\text{O} &= 121,40^\circ \\
 \text{N-N=N} &= 110,59^\circ
 \end{aligned}$$

Atribuindo-se o tipo de átomo correto de acordo com a lógica da estrutura molecular esperada para o triazeno 1-óxido (**5**) (Figura 67) e, submetendo-se as correspondentes coordenadas, *x*, *y*, *z* encontradas ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁷⁶, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (*R*):

$$R = 0,2099 \text{ para o total de 2652 reflexões simetricamente independentes}$$

e

$$R = 0,1192 \text{ para 1453 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se os seguintes dados para os átomos refinados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
O2	0,138835	0,221524	0,683525	11,00000	0,05314
O3	0,313303	0,274028	0,695199	11,00000	0,04305
C21	0,126532	0,582347	0,826773	11,00000	0,03826
C24	0,182169	0,386903	0,750850	11,00000	0,03570
N12	0,170310	0,738043	0,897706	11,00000	0,04402
N11	0,133091	0,828911	0,926225	11,00000	0,04724
N13	0,093641	0,682441	0,862965	11,00000	0,04693
C26	0,235200	0,549789	0,820496	11,00000	0,04160
C25	0,261935	0,452191	0,783052	11,00000	0,04075
C22	0,044285	0,515727	0,796576	11,00000	0,04505
C23	0,071366	0,418647	0,758799	11,00000	0,04468
C16	0,163878	0,995540	0,998526	11,00000	0,05414
O1	0,032671	0,862653	0,918641	11,00000	0,07245
C12	0,310876	0,859791	0,977342	11,00000	0,05562
C1	0,342660	0,175274	0,652181	11,00000	0,04792
C11	0,206451	0,896787	0,968198	11,00000	0,04069
C15	0,231179	1,060906	1,040659	11,00000	0,05935
C13	0,377772	0,924583	1,020403	11,00000	0,06629
C2	0,464451	0,181348	0,639078	11,00000	0,06823
C14	0,336111	1,024703	1,050985	11,00000	0,06864
C3	0,207536	0,285716	0,707624	11,00000	0,03758

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 88,08% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com os átomos não-hidrogenóides devidamente atribuídos de acordo com a lógica da molécula esperada pela síntese executada. Este valor de 88,08% nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura indica que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas e, conseqüentemente correspondem à solução da estrutura molecular.

Como o refinamento da solução da estrutura já incluiu todos os átomos não-hidrogenóides que compõem o esqueleto molecular de **(5)**, não foi necessária nenhuma complementação com a localização de átomos ainda ausentes a partir de ciclos de refinamento adicionais e as respectivas Sínteses de Fourier diferenciais.

Após a etapa anterior envolvendo o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do triazeno 1-óxido (**5**), foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono alifáticos e dos anéis aromáticos. Analogamente ao procedimento discutido com o triazeno (**4**), a localização geométrica envolveu o 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 $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$. Os átomos de H dos grupos metileno e, metila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,5 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^3)-H = 0,96 \text{ \AA}$. Já o átomo de H da cadeia diazoamínica 1-óxido $N(H)-N=N \rightarrow O$, ligado ao átomo N13 (H1), foi localizado diretamente no mapa da Fourier Diferença e refinado com fatores térmicos isotrópicos.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular, incluindo 90 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 9,22% para 1367 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 18,35% considerando-se 2652 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 195 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 4,25% para 1453 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 12,26% considerando-se 2652 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0532P)^2 + 0,4190P]$ 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 ($0,097 \text{ mm}^{-1}$) 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-97*⁷⁶.

A estrutura molecular de (**5**) refere-se a um triazeno 1-óxido neutro, com a cadeia diazoamínica 1-óxido, $N(H)-N=N \rightarrow O$, estabilizada na posição 3 pelo grupo arila 4-etoxicarbonilfenila e, na posição 1 pelo grupo fenila (Figura 66).

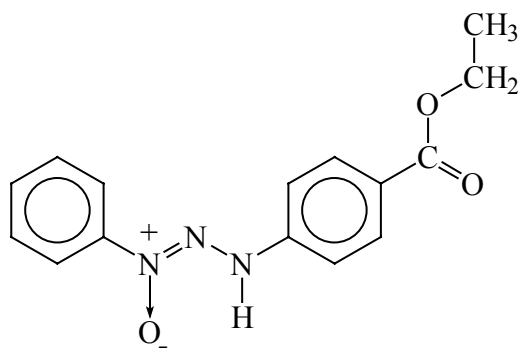


Figura 66 - Estrutura esquemática da molécula (**5**).

A estrutura cristalina de (**5**) reúne oito moléculas discretas na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na Figura 67.

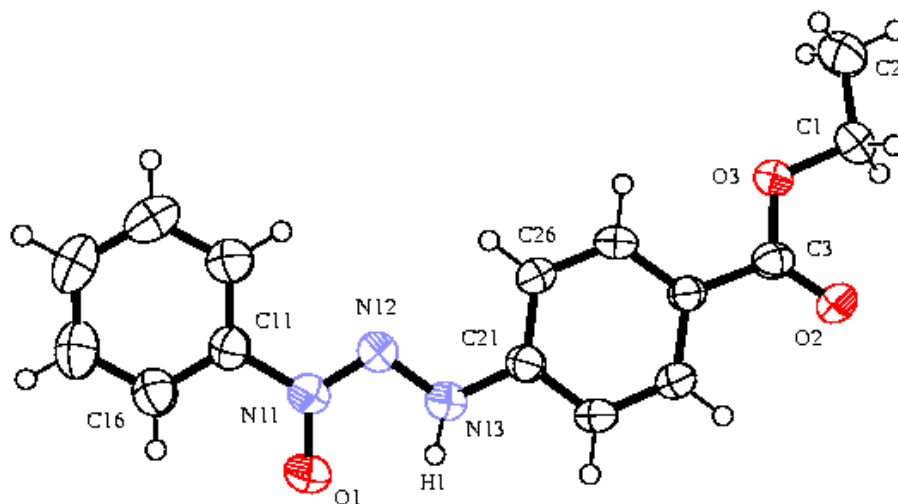


Figura 67 - Projeção⁷⁸ da estrutura molecular da molécula (**5**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

A molécula de (**5**) apresenta a simetria cristalográfica local 1 (assimétrica) e, confirma a estereoquímica *trans* em relação à dupla ligação N=N. Todos os átomos componentes da estrutura molecular encontram-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *Pbca* (Figura 67).

Uma propriedade típica de 1,3-diariltriazeno 1-óxidos livres se refere a deslocalização dos elétrons π sobre a cadeia diazoamínica e os substituintes arila e fenila terminais. Esta observação é suportada pelo desvio do comprimento da ligação N-N e C_{arila}-N do valor normalmente esperado para estes fragmentos, respectivamente. O comprimento da ligação N11=N12 [1,278 (3) Å] é mais longo que o valor característico para uma ligação dupla (1,236 Å), enquanto que o

comprimento da ligação N13–N12 [1,337 (3) Å] é mais curto que o valor característico para uma ligação simples (1,404 Å)^{81, 82}. Por outro lado as ligações N11–C11 [1,444 (3) Å] e N13–C21 [1,393 (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 sp^2)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(H)–N=N protonada na direção dos substituintes fenila e 4-etoxicarbonilfenil terminais. Por outro lado, o comprimento de ligação N→O, N11→O1 [1,278 (2) Å] é bastante curto, diferenciando-se neste triazeno 1-óxido (**5**) apenas pelo desvio padrão do comprimento da dupla-ligação N11=N12 [1,278 (3) Å]. Estes valores apresentam boa concordância com os encontrados em compostos análogos como o 3-(2-hidroxifenil)-1-(fenil)triazeno 1-óxido [N1=N2 1,280 (2) Å; N2–N3 1,328 (3) Å; N1→O1 [1,298 (2) Å]⁹¹.

O ângulo de ligação N11–N12–N13 no grupo diazoamínico N(H)–N=N é [111,98 (19)°], diferenciando-se muito pouco do ângulo equivalente observado em outros triazenos livres a exemplo do 3-(2-hidroxifenil)-1-(fenil)triazeno 1-óxido [N1–N2–N3 = 112,1 (2)°]⁹¹.

Os ângulos C11–N11→O1 [120,1 (2)°] e N12–N11→O1 [122,9 (2)°] demonstram que o caráter de hibridização do átomo N11 é sp^2 . Estes valores estão com excelente concordância com os equivalentes encontrados no 3-(2-hidroxifenil)-1-(fenil)triazeno 1-óxido, C9→O1 [120,2 (2)°] e N2–N1→O1 [122,2 (2)°]⁹¹. Entretanto, os ângulos C21–N13–H1 [125,6 (19)°] e N12–N13–H1 [114,9 (19)°] demonstram que o átomo N13 assume uma hibridização entre sp^2 e sp^3 .

A Figura 67 indica que a molécula do triazeno 1-óxido(**5**) não é totalmente plana (r.m.s. = 0,1851 Å).

O desvio da planaridade global da molécula (**5**) se confirma pela análise dos ângulos interplanares entre os principais fragmentos da estrutura molecular. Os anéis fenila C11–C16 (r.m.s. = 0,0015 Å) e C21–C26 (r.m.s. = 0,0067 Å) são planos no âmbito do erro experimental, formando um ângulo diedro de 13,2 (1)° entre si. Outros ângulos interplanares estão indicados na Tabela 14. Observe-se também, que o substituinte etoxicarbonil, C2, C1, O3, C3, O2 (r.m.s. = 0,0239 Å) apresenta um pequeno desvio da planaridade, enquanto que o grupo N→O, O1, N11, N12, N13 (r.m.s. = 0,0062 Å) é plano no âmbito do erro experimental.

Tabela 15: Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos da molécula (**5**).

Fragmento 1 / 2	Planaridade 1 ; 2 (r.m.s., Å)	Ângulo interplanar 1 / 2 (°)
O2, C3, O3 / O3, C1, C2	0	3,8 (5)
C11 – C16 / N13, N12, N11	0,0015 ; 0	4,0 (2)
N13, N12, N11 / C21–C26	0 ; 0,0067	9,7 (2)
C11–C16 / C21–C26	0,0015 ; 0,0067	13,2 (1)
C21–C26 / O2, C3, O3, C1, C2	0,0067 / 0,0239	9,8 (2)
O1, N11, N12, N13 / C11–C16	0,0062 / 0,0015	3,4 (2)°

A estrutura cristalina do triazeno 1-óxido (**5**) (Figura 68) revela cadeias envolvendo moléculas individualmente operadas por translação e unidas por ligações de hidrogênio clássicas N13–H1...O2ⁱ [N13...O2ⁱ 3,046 (3) Å; N13-H1...O2ⁱ 148 (3)°; código de simetria: (i) -x, ½+y, 3/2-z] e, por ligações de hidrogênio não-clássicas C22–H22...O2ⁱ [C22...O2ⁱ 3,302 (3) Å; C22-H1...O2ⁱ 137,73°; código de simetria: (i) -x, ½+y, 3/2-z]. Estas cadeias relacionadas entre si formam um arranjo supramolecular bidimensional (2D) ao longo dos vetores base [010] e [0 $\bar{1}$ 0] em função destas ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas.

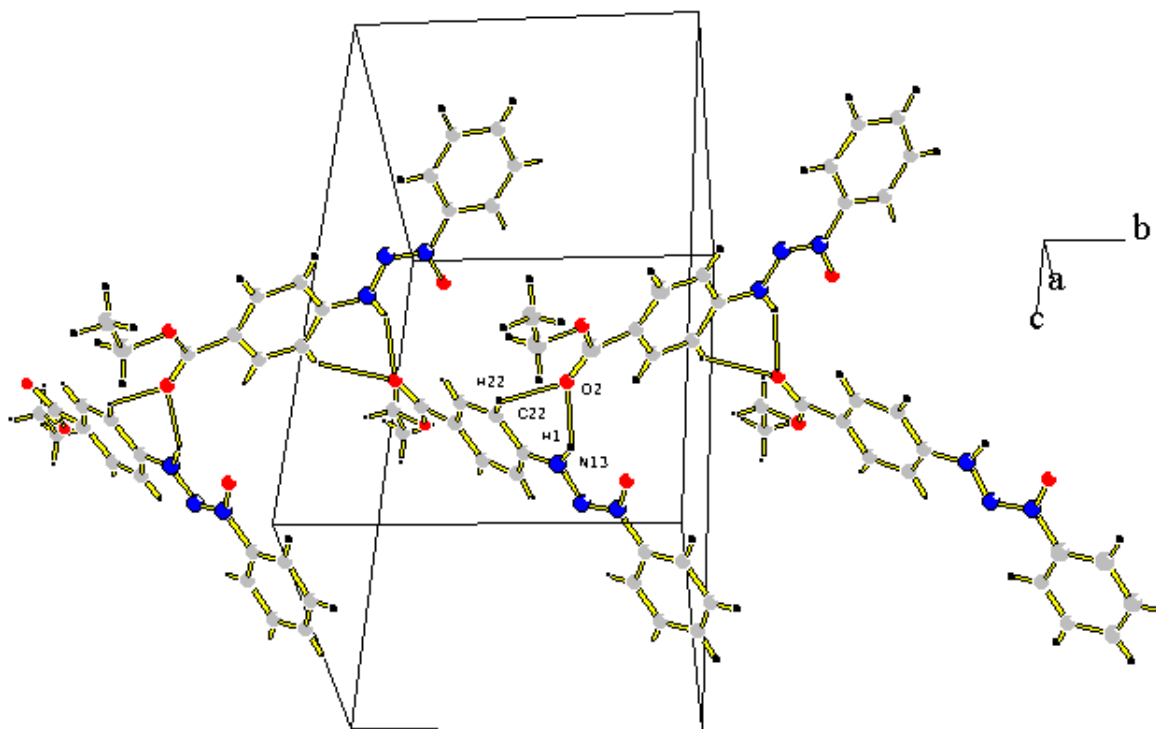


Figura 68 – Projeção da célula unitária incluindo um arranjo bidimensional (2D) de 5 moléculas do triazeno 1-óxido (**5**), em uma projeção inclinada na direção cristalográfica [100]⁸⁴. As interações intermoleculares N–H...O e C–H...O estão representadas por linhas cheias. [Código de simetria: (i) -x, ½+y, 3/2-z].

Detalhes adicionais da geometria da molécula do triazeno 1-óxido (5) podem ser obtidos na Tabela 16 .

Tabela 16: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no triazeno 1-óxido (5).

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação selecionados (°)	
O(2)-C(3)	1,214(3)	C(3)-O(3)-C(1)	115,78(18)
O(3)-C(3)	1,338(3)	C(22)-C(21)-N(13)	118,4(2)
O(3)-C(1)	1,454(3)	N(13)-C(21)-C(26)	121,8(2)
C(21)-N(13)	1,393(3)	C(25)-C(24)-C(3)	123,4(2)
N(12)-N(11)	1,278(3)	C(23)-C(24)-C(3)	118,6(2)
N(12)-N(13)	1,337(3)	N(11)-N(12)-N(13)	111,98(19)
N(11)-O(1)	1,278(2)	N(12)-N(11)-O(1)	122,9(2)
N(11)-C(11)	1,444(3)	N(12)-N(11)-C(11)	117,0(2)
N(13)-H(1)	0,90(3)	O(1)-N(11)-C(11)	120,1(2)
C(1)-C(2)	1,496(3)	N(12)-N(13)-C(21)	118,7(2)
		N(12)-N(13)-H(1)	114,9(19)
		C(21)-N(13)-H(1)	125,6(19)
		O(3)-C(1)-C(2)	108,2(2)
		C(16)-C(11)-N(11)	118,0(2)
		C(12)-C(11)-N(11)	120,5(2)
		O(2)-C(3)-O(3)	122,7(2)
		O(2)-C(3)-C(24)	124,2(2)
		O(3)-C(3)-C(24)	113,0(2)

5 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos oferece importantes informações à cerca das bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada que permite a caracterização destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes.

Especial atenção deve ser dispensada às bandas características do estiramento N-H, nos espectros dos pró-ligantes, que desaparecem quando feitas comparações com os espectros dos complexos, visto que em todos os casos discutidos os ligantes triazenidos coordenam-se na forma aniônica. Outras características importantes são as vibrações atribuídas às ligações N-N e N=N dos pró-ligantes, que são perturbadas na formação dos complexos, visto que as distâncias de ligação dos nitrogênios são muito próximas, a banda no espectro do complexo terá um valor intermediário àquelas que caracterizam as ligações N-N e N=N, porém com maior intensidade.

5.1 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPOSTOS TRIAZENOS

O espectro de infravermelho para o composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno está representado na Figura 69, onde pode-se observar bandas intensas consideradas características dos grupos funcionais que determinam esta estrutura. Pode-se também compará-las com as bandas descritas na literatura, tese de doutorado de HARTMANN⁷⁰, para este composto.

Os espectros de absorção no infravermelho na região de 4000 a 500 cm^{-1} de todos os compostos foram feitos em pastilhas de KBr.

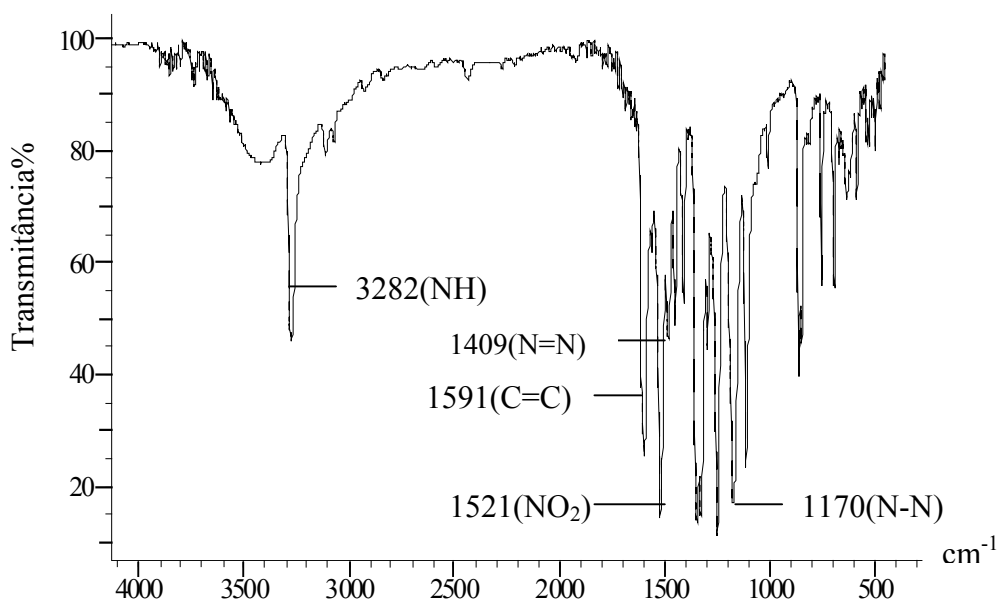


Figura 69 - Espectro de infravermelho do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.

Na Tabela 17 apresenta-se a comparação entre as principais bandas descritas na literatura e as bandas observadas neste trabalho.

Tabela 17 – Comparação das bandas de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(nitrofenil)triazeno obtida por HARTMANN e as deste trabalho			
Atribuição	Intensidade	HARTMANN (cm ⁻¹)	Trabalho atual (cm ⁻¹)
v(C _{ar} -N)	F	850	850
v(N-N)	MF	1170	1170
v _{as} (-NO ₂)	MF	1345	1348
v(N=N)	f	1409	1409
v(-NO ₂)	MF	1520	1521
v(C=C)	F	1590	1591
v _{as} (N-H)	F	3272	3282

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

O espectro na região do infravermelho do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno, Figura 70, apresenta os estiramentos relativos à cadeia diazoamínica deslocados para a região de menor frequência devido a presença dos substituintes -F e -NO₂ que exercem efeitos indutivos e mesoméricos sobre os anéis fenílicos terminais.

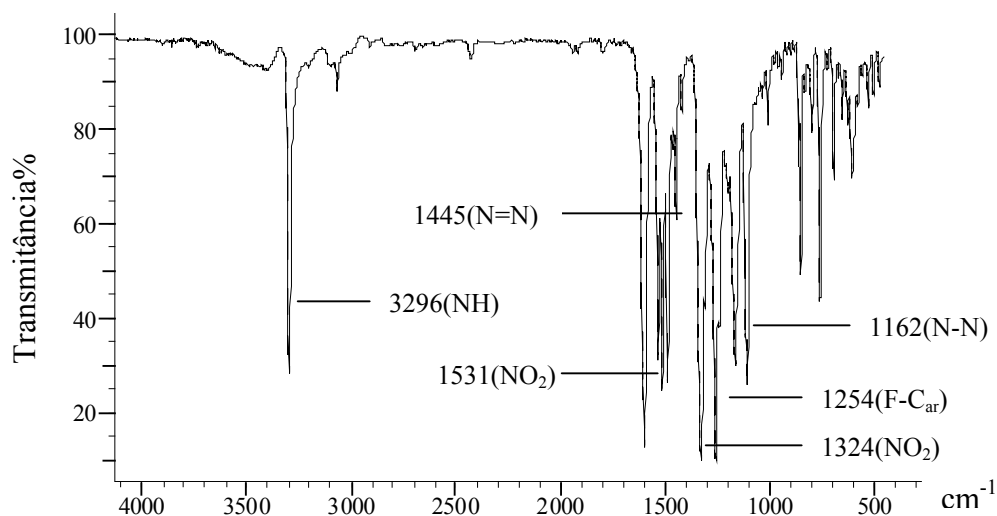


Figura 70 - Espectro de infravermelho do 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno.

A Tabela 18, apresenta as principais atribuições das bandas de absorção do espectro na região do infravermelho para o ligante neutro 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno.

Tabela 18 – Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno		
Atribuição	intensidade	Frequência (cm ⁻¹)
v(C _{ar} -N)	F	848
v(N-N)	MF	1162
v(F-C _{ar})	MF	1254
v(-NO ₂)	MF	1324
v(N=N)	F	1445
v _{as} (NO ₂)	MF	1531
v _{as} (N-H)	MF	3296

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

De forma análoga pode-se interpretar o espectro na região do infravermelho referente às bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno, representado na Figura 71, cujas principais bandas relata-se na Tabela 19.

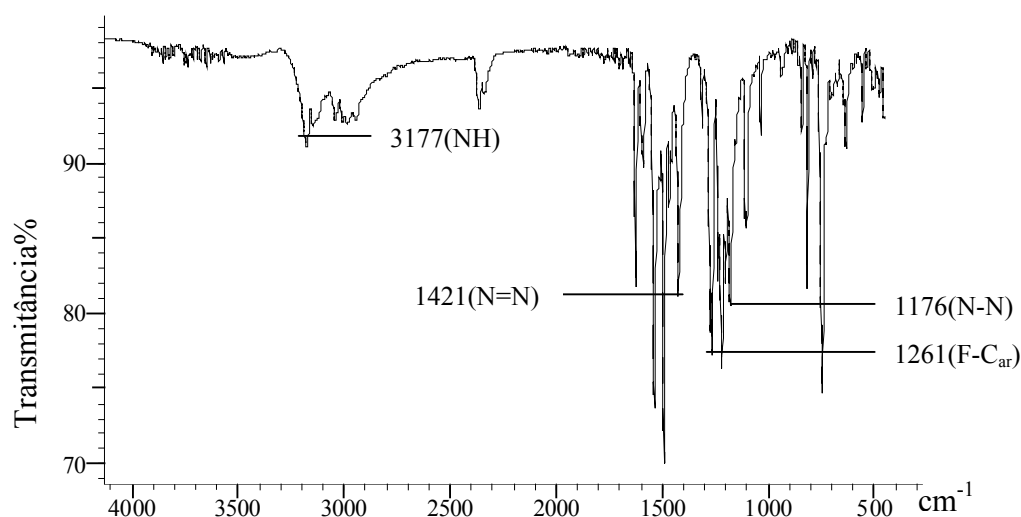


Figura - 71 – Espectro de infravermelho do 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno.

Tabela 19 – Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno		
Atribuição	intensidade	Frequência (cm ⁻¹)
v(C _{ar} -N)	MF	812
v(N-N)	MF	1176
v(F-C _{ar})	MF	1261
v(N=N)	M	1421
v _{as} (N-H)	f	3177

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

No espectro do pró-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno a presença do grupo carbonila é evidenciada pela forte absorção na região 1690 cm^{-1} , característica para ésteres, as demais bandas características da cadeia diazoamínica são apresentadas na Tabela 20 e devidamente representadas na Figura 72.

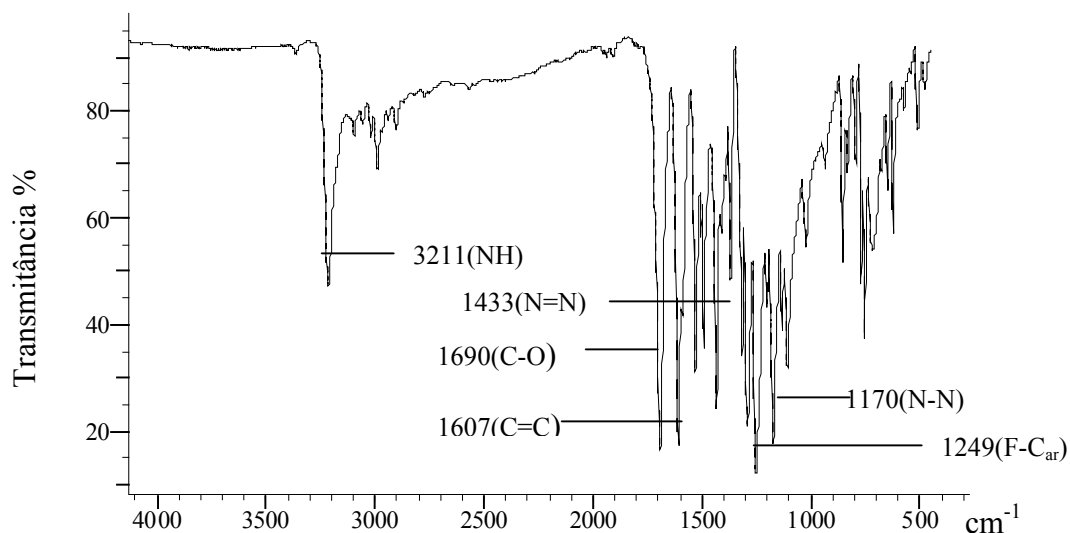


Figura 72 – Espectro de infravermelho do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno.

Tabela 20 – Principais bandas de absorção do composto 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno

Atribuição	intensidade	Freqüência (cm^{-1})
$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	F	852
$\nu(\text{N}-\text{N})$	MF	1170
$\nu(\text{F}-\text{C}_{\text{ar}})$	MF	1249
$\nu(\text{N}=\text{N})$	MF	1433
$\nu(\text{C}-\text{O})$	MF	1690
$\nu(\text{C}=\text{C})$	MF	1607
$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$	f	3211

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

A caracterização espectroscópica do pró-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido, evidencia a presença do substituinte hidróxido ligado a cadeia diazoamínica diante do alargamento da banda na região de 3140 cm^{-1} , que pode ser atribuída às interações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares levando ao estiramento da ligação OH que absorve nesta região do espectro. As demais bandas características podem ser observadas na Figura 73 e na Tabela 21.

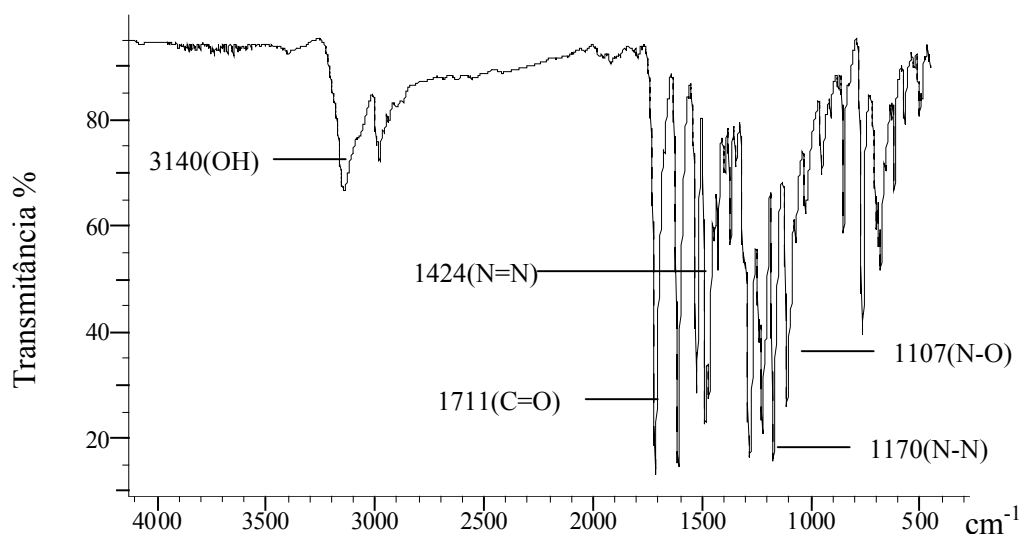


Figura 73 – Espectro de infravermelho do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido.

Tabela 21 – Principais bandas de absorção do composto 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno)1-óxido

Atribuição	Intensidade	Freqüência (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	F	847
$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{O})$	F	1107
$\nu(\text{N}-\text{N})$	MF	1170
$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{O})$	MF	1280
$\nu(\text{N}=\text{N})$	F	1424
$\nu(\text{C}=\text{C})$	MF	1608
$\nu(\text{C}=\text{O})$	MF	1711
$\nu(\text{NO}-\text{H})$	F	3140

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

5.2 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE CÁDMIO

Neste trabalho são discutidas três estruturas de complexos de cádmio com ligantes triazenos, onde estes atuam desprotonados e formando complexos quelatos com o centro metálico.

Como dito anteriormente os ligantes na forma aniônica apresentam a densidade eletrônica deslocalizada ao longo da cadeia diazoamínica, portanto os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos formados devem suprimir as bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{N}-\text{N})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu(\text{N}-\text{H})$ e devem adicionalmente apresentar uma banda de forte intensidade de freqüência intermediária aos estiramentos da cadeia nitrogenada.

As bandas correspondentes aos estiramentos Cd-N_{triazeno} situam-se na região entre 600 e 400 cm⁻¹, onde também estão localizadas as bandas provenientes dos anéis fenílicos (800 a 300 cm⁻¹), impossibilitando suas exatas atribuições.

A análise espectroscópica do complexo, o *cis*-Bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido-κ²N¹,N³]bis- (piridina-κN)cádmio(II), evidencia a formação do complexo pelo surgimento da banda na região de 1236 cm⁻¹ intermediária as bandas referentes a cadeia nitrogenada. O espectro está representado na Figura 74 e a Tabela 22 traz os dados comparativos entre o ligante livre 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e o complexo de cádmio formado.

Tabela 22 - Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(2-fluórofenil)triazenido-κ²N¹,N³]bis- (piridina-κN)cádmio(II).

Pró-ligante			Complexo		
Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm ⁻¹)
v(N-N)	F	1176	v(N-N-N)	MF	1236
v(F-C _{ar})	MF	1261	v(F-C _{ar})	F	1270
v(N=N)	f	1421			
v(N-H)	MF	3296	v(N-H)	-	ausente

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

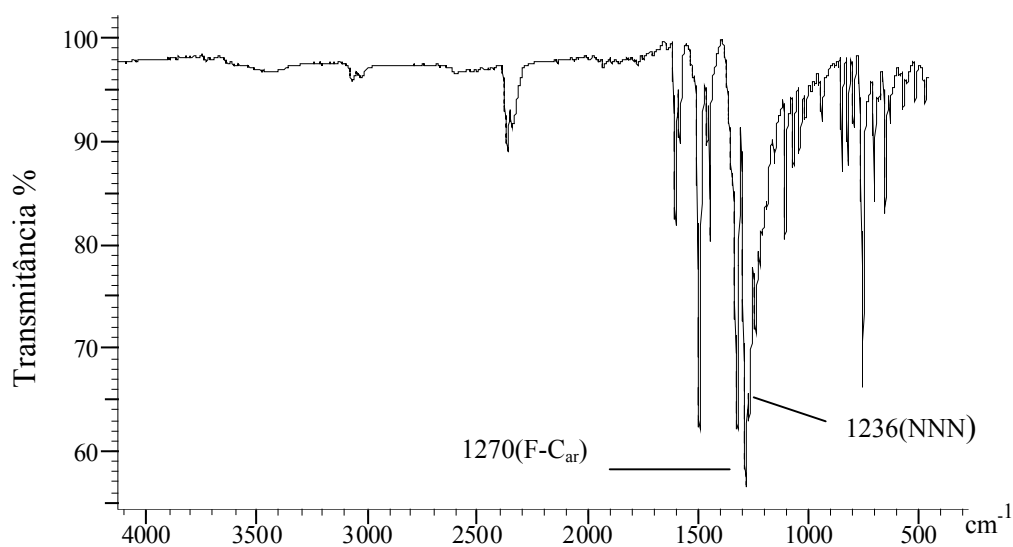


Figura 74 – Espectro na região do infravermelho do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(2-fluórofenil)triazenido-κ²N¹,N³]bis- (piridina-κN)cádmio(II).

No espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *cis*-Bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II), pode-se perceber com clareza o surgimento da banda na região de 1251cm^{-1} intermediária aos estiramentos característicos atribuídos a cadeia diazoamínica no ligante livre. Esta constatação pode ser feita observando-se o espectro da Figura 75 bem como os dados comparativos das principais bandas do referido pró-ligante e do complexo apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)3-(2-fluorofenil)triazeno e do complexo *cis*-Bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II).

Pró-ligante			Complexo		
Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-N})$	F	1162	$\nu(\text{N-N-N})$	MF	1251
$\nu(\text{F-C}_{\text{ar}})$	MF	1254	$\nu(\text{F-C}_{\text{ar}})$	F	1270
$\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$	MF	1324			
$\nu(\text{N=N})$	f	1445	$\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$	F	1305
$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	MF	1531	$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	F	1486
$\nu(\text{N-H})$	MF	3296	$\nu(\text{N-H})$	-	ausente

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

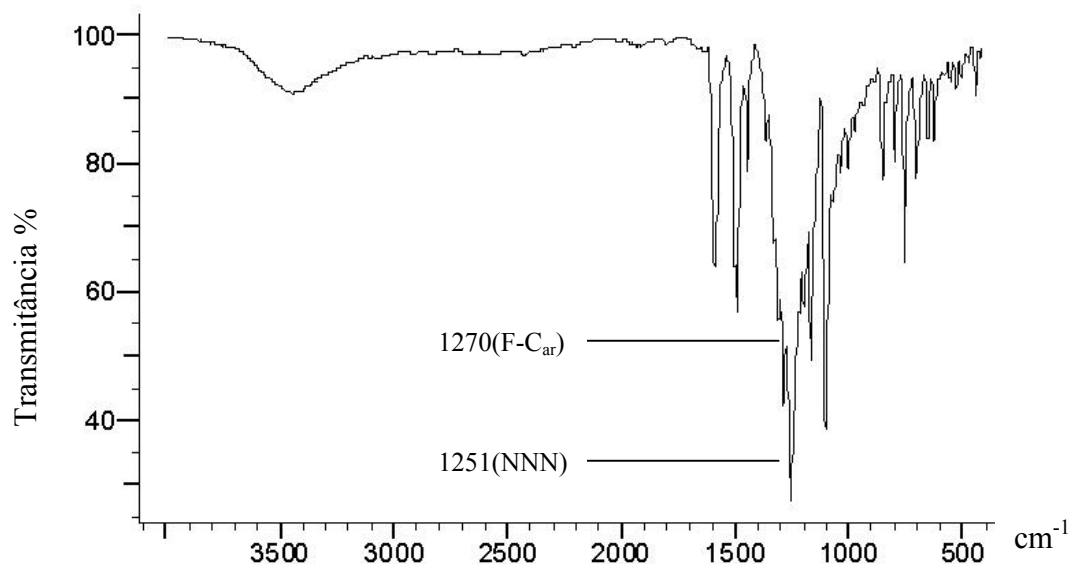


Figura 75 – Espectro do complexo *cis*-Bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II).

A Tabela 24 traz uma comparação entre as bandas de absorção da ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e o complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis-(dimetilformamida- κO)cádmio(II), onde o estiramento na região de 1249 cm^{-1} intermediário aos estiramentos característicos da cadeia diazoamínica caracteriza a formação do complexo. O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo está representado na Figura 76.

Tabela 24 - Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis-(dimetilformamida- κO)cádmio(II).

Pró-ligante			Complexo		
Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-N})$	MF	1170			
$\nu_s(-\text{NO}_2)$	MF	1348	$\nu(\text{N-N-N})$	F	1249
$\nu(\text{N=N})$	f	1409	$\nu_s(-\text{NO}_2)$	F	1326
$\nu_{as}(-\text{NO}_2)$	MF	1521	$\nu_{as}(-\text{NO}_2)$	F	1506
			$\nu(\text{C-O}_{\text{DMF}})$	F	1652
$\nu(\text{N-H})$	F	3282	$\nu(\text{N-H})$	-	Ausente

Onde: MF = muito forte, F= forte, M = média, f= fraca, o= ombro

O ombro observado no espectro de absorção na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuído às interações de hidrogênio intermoleculares.

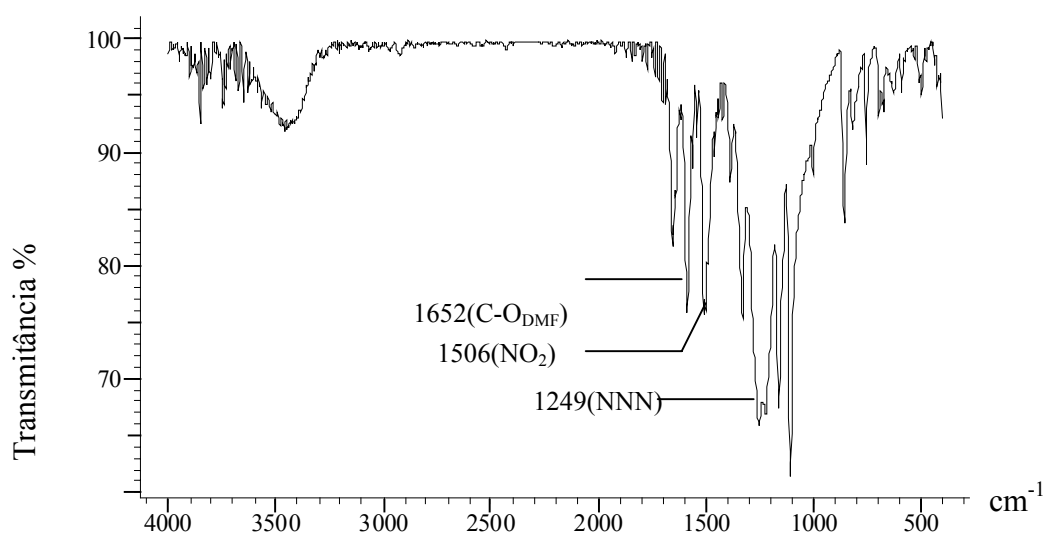


Figura 76 – Espectro do complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis-(dimetilformamida- κO)cádmio(II).

6 - DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN - ^1H e ^{13}C) DE COMPOSTOS TRIAZENOS

6.1 Espectroscopia de RMN - ^1H do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno

O espectro de RMN- ^1H do triazeno representado na Figura 77, foi obtido pela análise de uma solução aproximadamente 0,1 mol/L do triazeno dissolvido em clorofórmio deuterado.

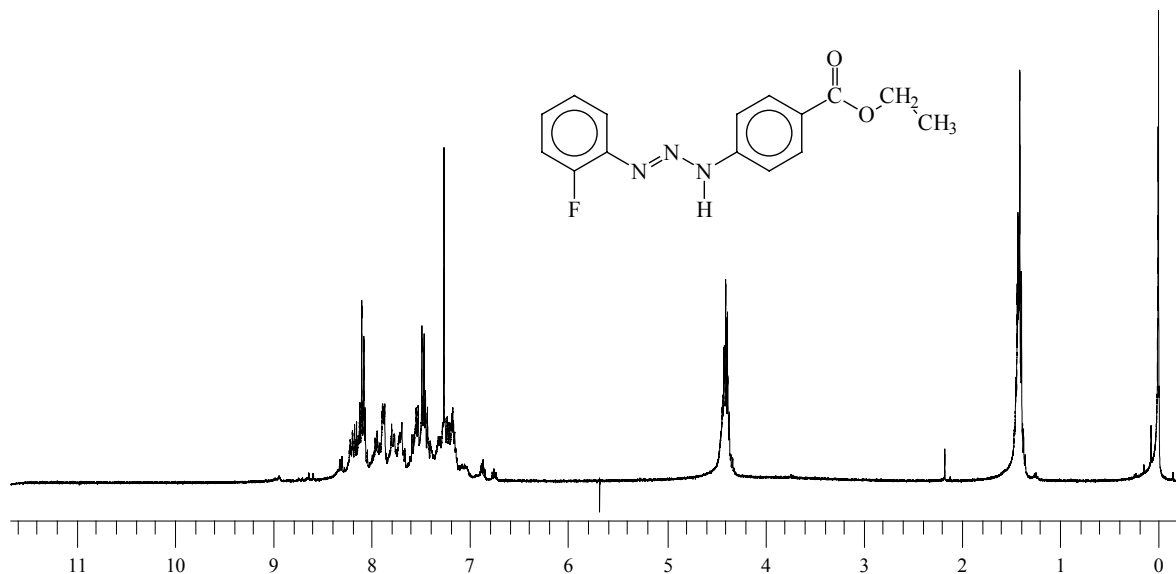


Figura 77 – Espectro de RMN ^1H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno em CDCl_3 .

Na Tabela 25 pode-se observar os principais deslocamentos (ppm) observados no espectro de RMN, bem como as atribuições dos grupos que estabelecem estes deslocamentos.

Tabela 25 – Dados de RMN- ^1H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno

COMPOSTO	DESLOCAMENTO(ppm)	GRUPOS
1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno	8,14 - 7,26	$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$
	4,39	CH_2
	1,41	CH_3

Pode-se observar a presença de um multiplete entre 7,26 a 8,14 ppm relativo a existência de oito hidrogênios dos anéis fenila *para* e *orto* substituídos. O fragmento etila pode ser reconhecido pelo triplete referente ao CH_3 (1,41 ppm) e pelo quarteto do CH_2 (4,39).

6.2 Espectroscopia de RMN-¹H do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido

O espectro de RMN-¹H do triazeno representado na Figura 78, foi obtido pela análise de uma solução aproximadamente 0,1mol/L do triazeno dissolvido em clorofórmio deuterado.

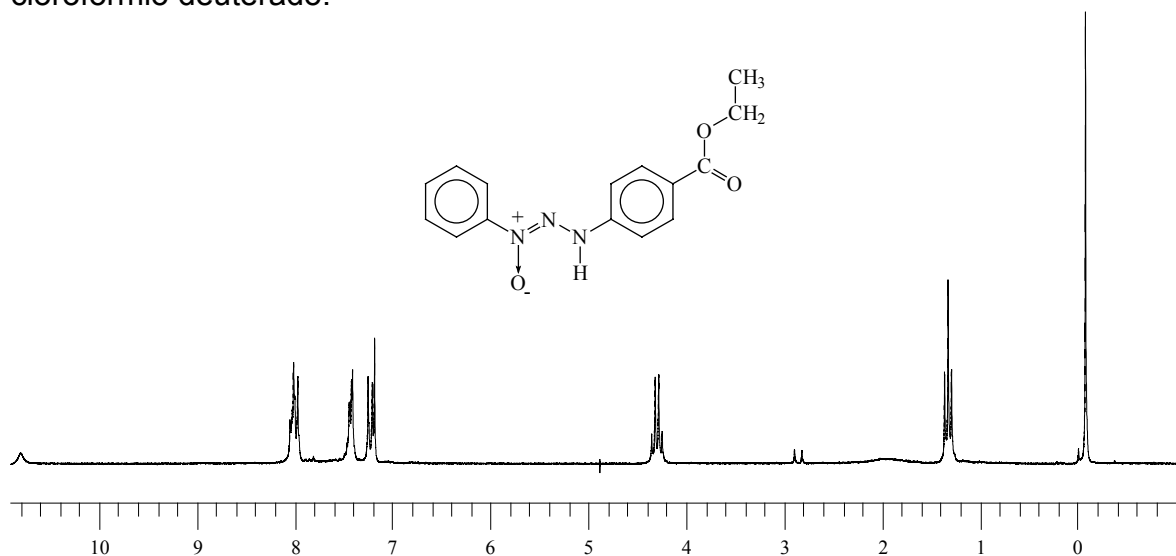


Figura 78 – Espectro de RMN¹H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido em CDCl₃.

Na Tabela 26 pode-se observar os principais deslocamentos (ppm) observados no espectro de RMN, bem como as atribuições dos grupos que estabelecem estes deslocamentos.

Tabela 26 – Dados de RMN-¹H do triazeno 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno) 1-óxido

COMPOSTO	DESLOCAMENTO(ppm)	GRUPOS
1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(feniltriazeno)1-óxido	10,78	N-O-H
	7,94 - 7,24	C _{Ar} -H
	4,31	CH ₂
	1,35	CH ₃

Pode-se observar a presença de um multiplete entre 7,24 a 7,94 ppm relativo a existência de nove hidrogênios dos anéis fenila sendo um deles *para* substituído. O fragmento etila pode ser reconhecido pelo triplete referente ao CH₃ (1,35 ppm) e pelo quarteto do CH₂ (4,31 ppm). E o deslocamento em 10,78 ppm é característico de oximas, neste caso o O-H da cadeia diazoamínica.

6.3 Espectroscopia de RMN-¹H e ¹³C do complexo triazenido de prata, ([Ag₂(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(en)]).

O complexo, cujos espectros serão apresentados, apresenta estrutura cristalina molecular devidamente discutida na dissertação de mestrado que antecede este trabalho, na intenção de dar continuidade à discussão deste composto, traz-se no presente momento a discussão dos espectros de RMN de próton e carbono, obtidos em solução de DMSO-d₆.

A Figura 79 traz o espectro de próton (¹H), onde se podem constatar três tipos diferentes de hidrogênio que estão numa relação 2:2:1, o que indica a simetria da molécula, que por sua vez apresenta oito hidrogênios na posição *orto* (8,19 ppm) e oito hidrogênios na posição *meta* (7,64 ppm) em relação aos nitro grupos dos anéis fenila, e quatro hidrogênios dos dois grupos metilenos da etilenodiamina (2,72 ppm).

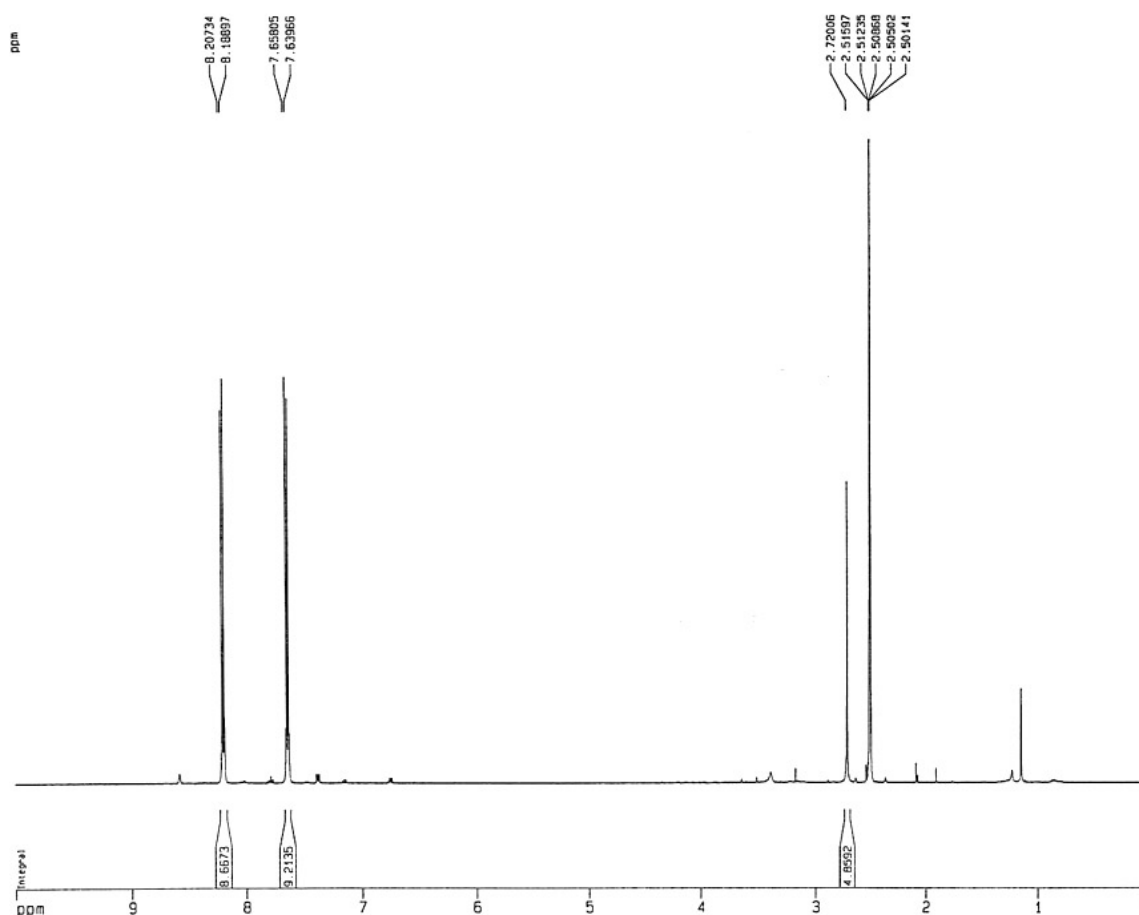


Figura 79 – Espectro de RMN-¹H, do complexo [Ag₂(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(en)].

O espectro DEPT 135 representado na Figura 80 vem confirmar as atribuições dos sinais de carbonos monoidrogenados dos anéis fenila, visto que neste tipo de espectro não constam os sinais referentes aos carbonos não-hidrogenados, pode-se distinguir com clareza os sinais referentes ao C-H (119,14 ppm), C-H (124,90 ppm) e os carbonos metilênicos, CH₂ (40,59 ppm), da etilenodiamina como um único sinal.

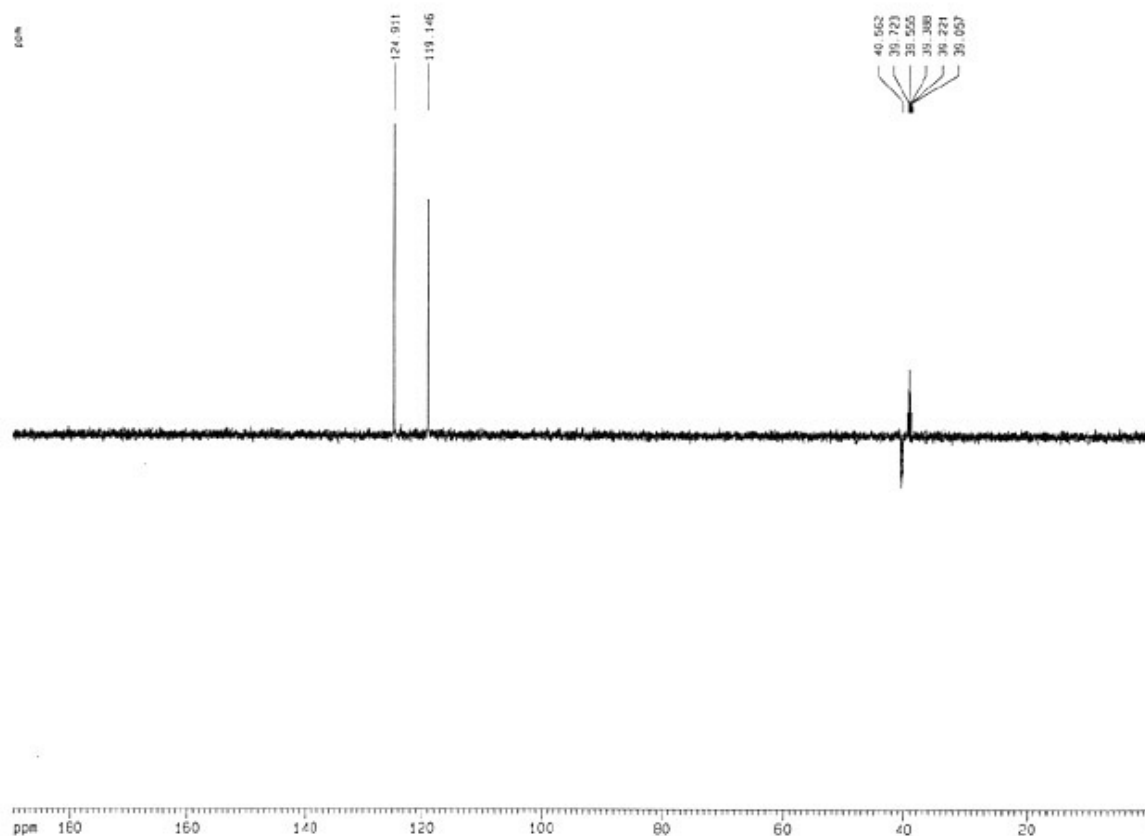


Figura 80 – Espectro de RMN-¹³C do complexo [Ag₂(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂-(en)].

Na Figura 81 temos os diagrama de contorno de um espectro bidimensional de correlação heteronuclear, carbono-hidrogênio, à uma ligação com detecção inversa (HMQC), que mostra a correlação entre os hidrogênios ligados aos respectivos carbonos, já mencionados no espectro anterior.

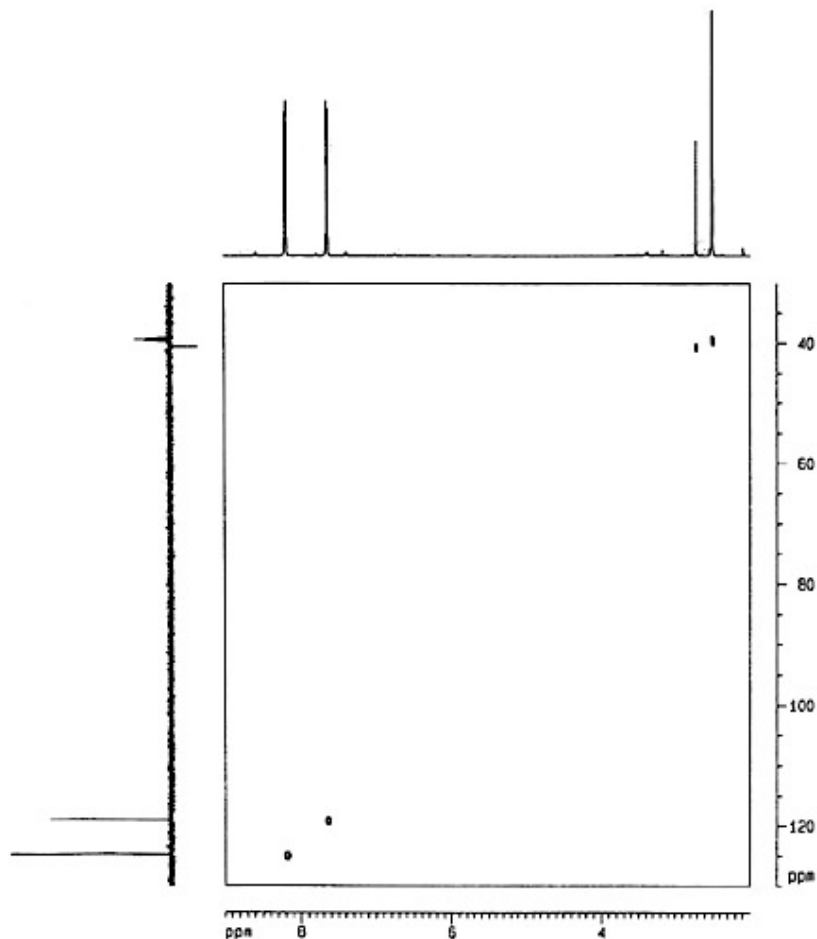


Figura 81 – Espectro HMQC do complexo $[Ag_2(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(en)]$.

A observação destes espectros evidenciam um comportamento simétrico da estrutura do complexo em solução, ainda que a estrutura cristalina e molecular prove que no estado sólido esta molécula se comporta como assimétrica. As estruturas que representam o complexo na sua estrutura na estado sólido e a forma simétrica observada em solução estão representadas nas Figuras 82 e 83 respectivamente.

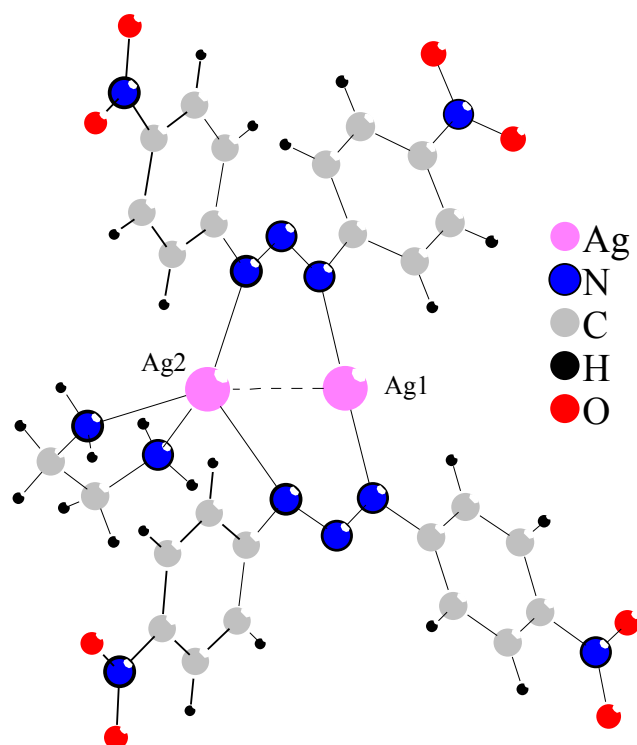


Figura 82 – Representação estrutural do complexo $[Ag_2(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(en)]$, no estado sólido.

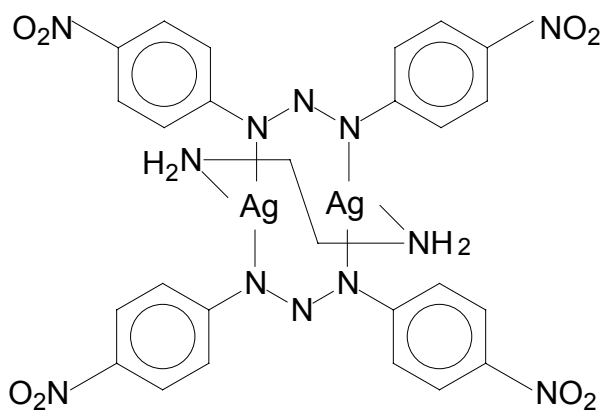


Figura 83 – Representação estrutural do complexo $[Ag_2(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(en)]$ em solução.

7 - Conclusões

Diante dos objetivos propostos na introdução deste trabalho envolvendo a síntese e a cristalquímica de compostos triazenos livres e complexos de cádmio com triazenos monocatenados pode-se concluir:

I) os pró-ligantes assimétricos 1-(2-fluorofenil)3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno e 1-fenil-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno 1-óxido foram caracterizados por análises de difração de raios-X, tendo suas estruturas elucidadas e relatadas pela primeira vez;

II) diante de todos os sistemas investigados para as reações com triazenos, três apresentaram resultados satisfatórios que permitiram a descrição da síntese e estrutura cristalina molecular de três complexos inéditos envolvendo triazenos e íons cádmio;

III) os três complexos envolvendo triazenos e íons cádmio aqui relatados apresentaram-se coordenados por duas moléculas de triazeno atuando como quelante onde a esfera de coordenação é completada por moléculas de piridina ou dimetilformamida, atuando como monodentadas, mantendo o padrão geométrico de coordenação deste centro metálico;

IV) nas estruturas dos complexos e nas estruturas dos pró-ligantes, pode-se constatar a ocorrência de interações intermoleculares clássicas e não-clássicas de hidrogênio, contribuindo para o arranjo supramolecular destes compostos;

V) os grupos funcionais, substituintes terminais dos anéis fenila nos compostos triazenos, contribuem significativamente para a ocorrência das interações de hidrogênio intermoleculares descritas;

VI) no complexo *cis*-Bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(dimetilformamida- κO)-cádmio(II), também as moléculas do co-ligante dimetilformamida, contribuem para o arranjo supramolecular do composto, através de ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas;

VII) a análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C , do complexo de prata, $[Ag_2(O_2Np-C_6H_4NNNC_6H_4p-NO_2)_2(en)]$ dissolvido em DMSO, admitem uma molécula simétrica, onde a etilenodiamina está coordenada em ponte aos dois centros metálicos, considerado um comportamento possível em solução. Ainda que a elucidação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X prove a assimetria da molécula com o ligante etilenodiamina coordenado de modo quelante a um único centro metálico. Confirmando um comportamento diferenciado para as estas moléculas no estado sólido e em solução.

8. REFERÊNCIAS

- 1 – MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30, 1-68, **1986**.
- 2 – GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London (9)* **1859**, 594.
- 3 - ZHAO S., XIA, X., KONG X., LIU T.; *Talanta* **1997**, 45, 13-17.
- 4 – BISHINOI, I. R.; PUROHIT, D. N.; BHATNAGAR, R.; *Acta Ciencia Indica*; 16, 17, **1990**.
- 5 – RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P.J.; *Polyhedron*, 18, **1999**, 3051.
- 6 – HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.* 43b, **1988**, 818.
- 7 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I.C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J. *Acta Cryst. Section C*, **2003**, C59, m424-m426.
- 8 – GUZEI, I. A.; LIABLE-SANDS, L. M.; RHEINGOLD, A. L.; WINTER, C. H.; *Polyhedron*, 16(23), 4017-4022, **1997**.
- 9 – BRESOLIN, L. ; *Tese de Doutorado*, UFSM-RS; **2003**.
- 10 – HANOT, V. P.; ROBERT, T.D.; KOLNAAR, J.J.A. et al, *Inorg. Chim Acta* 256 **1997**, 327-329.
- 11 – RUDOLF, M. F.; WOLNY, J. A.; LIS, T.; STARINOWICS, P.; *J. Chem. Dalton Trans.*; 2079-84; **1992**.
- 12 – BOTLER, R. N.; SHELLY, D. P.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. (85)* **1986**, 1105.
- 13 – WATANBE, H.; OHMORI, H.; *Talanta*, 26, **1979**, 959-961.
- 14 – DANET, A. F.; DAVID, V.; *Talanta*, 39(10),**1992**; 1299-1306.
- 15 – ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytica Chimica Acta* 388, **1999**, 45-50.
- 16 –. CHUNG-GIN, H.; CHAO-SHENG, H.; JI-HONG, J.; *Talanta*, 27, **1980**, 676-678.
- 17 – SHITI, C.; XU,L.; *Talanta*, 39(10), **1992**, 1395-98.
- 18 - TENTORI, L.; GRAZIANI, G.; GILBERTI, S.; LACAL, P.M.; BONMASSAR, E.; D'ATRI, S.; *Leukemia* **1995**, 9(11):1888-95.
- 19 - PILCH, D.S., KIROLOS, M. A., LIU, X., PLUM, G.E., BRESLAUER, K. J.; *Biochemistry* **1995**, 34(31): 9962-76.
- 20 - ROUZER, C. A.; SABOURIN, M.; SKINNER, T. L.; et al. *Chem. Res. Toxicol.* **1996**, 9, 172-178.
- 21 – SIEH, D. H.; ANDREWS, A. W.; MICHEJDA, C. J.; *Mutat. Res.* 73, 227-235, **1980**.
- 22 - MATHEWS, J.M.; COSTA de, K.; *Drug Metabilism and Disposition*, **1999**,27(12), 1499-1504.
- 23 – JULLIARD, M.; VERNIN, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rew.* 20(2), **1981**, 287.
- 24 - CARVALHO, E., ILEY, J., PERRY, M.J., ROSA, E.; *Pharm. Res.* **1998**, 15(6):931-5.
- 25 - CARVALHO, E., FRANCISCO, A. P.; ILEY, J., ROSA, E.; *Bioorg. & Medicinal Chem.* **2000**, 8:1719-25.

- 26 - KADIISKA, M. B.; COSTA de, K.; MASON, R. P.; MATHEWS, J.M.; *Chem. Res. Toxicol.*, **2000**; 13, 1082-1086.
- 27 - MATHESON, S. L.; MCNAMEE, J.; JEAN-CLAUDE, B. J.; *The J. Pharm. and Experim. Therapeutics*, **2000**, 296(3), 832-840.
- 28 - TONTINI, A.; DIAMANTINI, G.; BALSAMINI, C.; et al., *Eur. J. Med. Chem.* **1996**, 31, 735-740.
- 29 - CHAN, D. C. M.; LAUGHTON, C. A.; QUEENER, S. F.; STEVENS, M. F. G.; *Bioorg. & Medicinal Chem.* **2002**, 10: 3001-3010.
- 30 - GECSHER, A.; THREADGILL, M.; *Pharma. Ther.*; 32,191,**1987**.
- 31 - KROEGER SMITH, M. B.; TANEYHILL, L. A.; MICHEJDA C. J. ; SMITH, R.H.Jr., *Chem. Res. Toxicol.* **1996**, 9(1):341-8.
- 32 - HURSPHOUSE, M. B.; MAZID, M. A.; CLARK, T.; ROBINSON, S. D.; *Polyhedron* 12, 563, **1993**.
- 33 - McCONNAUGHIE, A. W.; JENKINS, T. C.; *J. Med. Chem.* **1995**, 38(18):3488-501.
- 34 – HÖRNER, R.; *Tese de Doutorado*, UFSC-SC, **2003**.
- 35 – LEE, J. D.; *Concise Inorganic Chemistry*, **1991**, ed. Chapman & Hall.
- 36 – COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Química Inorgânica Avanzada*, **1996**, Limusa Noriega Editores, 4ª edição, México.
- 37 – DESIRAJU, G. R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology*, Ed. Oxford University Press, **2001**.
- 38 – BOMFIM, J. A. S.; *Tese de Mestrado*, UFRJ-RJ, **2003**.
- 39 - TOMA H. E.; *Livros de Resumos do XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Conferência Plenária 01*, Ouro Preto, **2002**.
- 40 - MOORE, D.; ROBINSON, S.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, **1986**.
- 41 - KONDRASHEV, Y.D.; *Kryst.* 6, 515, **1961**.
- 42 - DAY, B.F.; CAMPBELL, T.W.; COPPINGER, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4687, **1951**.
- 43 - DWYER, F.P.; *J. Am. Chem. Soc.* 63, **1941**.
- 44 - OMEL'CHENKO, Y.A.; KONDRASHEV, Y.D.; *Kryst.* 10, 822, **1965**.
- 45 - KONDRASHEV, Y. D.; *Zh. Strukt..Khimii*, 15, (3), **1974**, 517-522.
- 46 - BRAUER, D.J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C.J.; *Acta Cryst. Sect C* 44, **1988**, 525.
- 47 - WALTON, A.R.; JENKINS, T.C.; NEIDLE, S.; *Acta Cryst.* B47; 771-775, **1991**.
- 48 - LEMAN, J.T.; WILKING, J.B.; COOLONG, A.J.; BARRON, A.R.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4324-36.
- 49 - ZHANG,D.; FEI, Z.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; YU, K.; *Acta Cryst.* C55, 102-104, **1999**.
- 50 - ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, T.; ZHANG, Y., YU, K.; *Chinese J. Struct. Chem.* **2000**, 19, 19.
- 51 - FEI, Z.; ZHANG, D.; *Chinese J. Struct. Chem.* **2001**, 20, 27.
- 52 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C.; *Acta Cryst.* C58, o193-o194, **2002**.
- 53 - HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; BORDINHÃO, J.; HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Acta Cryst. Section C*, **2003**, C59, o426-o427.
- 54: HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER M. C.; *Acta Cryst. Section C*, **2004**, C60, o303-o304.

- 55 – KURODA, R.; WILMAN, D.E.; *Acta Cryst.* C41, **1985**, 1543-1545.
- 56 – NEIDLE, S.; WEBSTER, G.D.; KURODA, R.; WILMAN, D.E.; *Acta Cryst.* C43, **1987**, 674-676.
- 57 – VAUGHAN, K.; CAMERON, L. M.; CHRISTIE, S.; ZAWOROTKO, J.; *Acta Cryst.* C48, **1992**, 1985-1988.
- 58 – SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A.K.; MUKHERJEE, M.; *Acta Cryst.* C54, **1998**, 1544-1546.
- 59 - MELDOLA, R.; STREATFIELD, F.W.; *J. Chem. Soc.* 51, 434, **1887**.
- 60 – DUTTA, R.L.; SHARMA R.; *J. Indian Chem. Soc.* 58, 807-808, **1981**.
- 61 - HÖRNER, M.; PEDROSO, A.G.; BORDINHÃO, J.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, 1177, **1996**.
- 62 – HÖRNER, M.; CARRATU, V.S.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSMER, C.M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, 219-222, **2003**.
- 63 – HÖRNER, M.; CARRATU, V.S.; BORDINHÃO, J.; SILVA, A.; NIQUET, E.; *Acta Cryst.*, C60, m140-m142, **2004**.
- 64 - ZHANG, P.-F.; GAO, H.-W.; LI, Y.; *Talanta*, 47,(2), **1998**; 355-359.
- 65 – HAYASHIBE, Y.; SAYAMA, Y.; OGUMA, K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, **1996**, 144-149.
- 66 – ZOLOTOV, Y.A.; MAKSIMOVA, I.M.; MOROSANOVA, E.I.; VELIKORODNY, A.A.; *Analytica Chimica Acta* 308, **1995**, 378-385.
- 67 – LOHIYA, R.K.; PRATIHAR, P.L.; SINGH, R.V.; MUKHERJI, S.K.; *Asian Journal of Chemistry* 12 (3), 765-770, **2000**.
- 68 – DIETERICH, S.; STRÄHLE J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620, 145-150, **1994**.
- 69 - RÍOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G.; PARRA-HAKE, M.; WALSH, P. J.; *Polyhedron* 22, 563-568, **2003**.
- 70 - HARTMANN, E.; *Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls*; Universität Tübingen; pág. 90; **1989**.
- 71 - DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria*; **2002**.
- 72- ENRAF-NONIUS CAD-4 EXPRESS. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1994**.
- 73- FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Vers. 1.64.04, **1999**.
- 74- HAHN, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2^d. Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- 75- SHELDRIK, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, (1990).
- 76- SHELDRIK, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 77- SPEK, A. L.; *Acta Cryst.* A36, C-34, **1990**.
78. FARRUGIA, L. J., *ORTEP-3 for Windows*, *J. Appl. Cryst.* 30, 565, **1997**.
79. PENG, S.-M.; LIN, Y.-N.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.* 32, **1985**, 1-8.

80. ORPEN, A. G.; BRAMMER, L.; ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S1-83, **1989**.
81. ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1-19, **1987**.
82. TEATUM E.; GSCHNEIDNER, K.; WABER, J. *Report LA-2345*. Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, USA, **1960**.
- 83 HÖRNER, M.; VISENTIN, L.C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO, J.; *Acta Cryst.C58*, m286-m287; **2002**.
- 84 BRANDENBURG, K. (**1996**), *DIAMOND*. Version 1.1A. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
85. THALLADI, V. R.; WEISS, H.-C.; BLÄSER, D.; BOESE, R.; NANGIA, A.; DESIRAJU, G. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8702-8710, **1998**.
- 86 NORQUIST, A. J.; HEIER, K. R.; HALASYAMANI, P. S.; STERN, C. L.; POEPPELMEIER, K. R.; *Inorg. Chem.* 40, 2015-2019, **2001**.
- 87 - NONIUS, COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands, **1997-2000**.
- 88- OTWINOWSKI, Z. & MINOR, W., *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307-326. New York: Academic Press, **1997**.
- 89 - ALCOCK, N. W., *Crystallographic Computing*, edited F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, p. 271. Copenhagen: Munksgaard, **1970**.
- 90 – FANG, Q; ZHU, G.; SHI, X.; et.al; *J. of Solid State Chem.* 177, 1060-1066, **2004**.
- 91 - SAMANTA, C., DE, P. K., SARKAR, S. B., SAHA, S. C. & TALAPATRA, S. K. *Acta Cryst. C41*, 142 – 144, **1985**.

ANEXO I

Acta Crystallographica Section C

**Crystal Structure
Communications**

ISSN 0108-2701

Editor: **George Ferguson**

***cis*-Bis[1,3-bis(2-fluorophenyl)triazenido- $\kappa^2 N^1, N^3$]bis(pyridine- κN)cadmium(II)**

Manfredo Hörner, Vanessa S. Carratu, Jairo Bordinhao, Angela Silva and Elke Niquet

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

cis-Bis[1,3-bis(2-fluorophenyl)triazenido- κ^2N^1,N^3]bis(pyridine- κN)-cadmium(II)Manfredo Hörner,^{a*} Vanessa S. Carratu,^a Jairo Bordinhao,^a Angela Silva^a and Elke Niquet^b^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Caixa Postal 5071, 97110-970 Santa Maria, RS, Brazil, and ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf die Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany
Correspondence e-mail: hoerner@base.ufsm.br

Received 15 January 2004

Accepted 29 January 2004

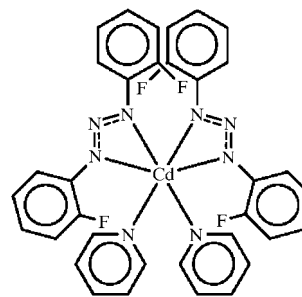
Online 28 February 2004

In the title compound, $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, the Cd atom lies on a crystallographic twofold axis in space group *Iba*2. The coordination geometry about the Cd^{II} ion corresponds to a rhombically distorted octahedron, with two deprotonated 1,3-bis(2-fluorophenyl)triazenide ions, *viz.* $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}^-$, acting as bidentate ligands (four-electron donors). Two neutral pyridine (py) molecules complete the coordination sphere in positions *cis* with respect to one another. The triazenide ligand is not planar (r.m.s. deviation = 0.204 Å), the dihedral angle between the phenyl rings of the terminal 2-fluorophenyl substituents being 24.6 (1)°. The triazenide and pyridine Cd–N distances are 2.3757 (18)/2.3800 (19) and 2.3461 (19) Å, respectively. Intermolecular C–H⋯F interactions generate sheets of molecules in the (010) plane.

Comment

The synthesis of the first cadmium(II) 1,3-diaryl-substituted triazenide complex, $\text{Cd}(\text{ArNNNAr})_2$ (Ar = *p*-C₆H₄NO₂), was reported in 1887, while the analogous complex with 1,3-diphenyltriazene was prepared in 1963 (Moore & Robinson, 1986, and references therein). More recently, cadmium(II) diaryltriazenide complexes have received attention in connection with the spectrophotometric determination of cadmium based on the chromogenic behaviour of triazene derivatives (Hayashibe & Sayama, 1996). To date, only two diaryltriazenide cadmium(II) complexes have been characterized by single-crystal X-ray diffraction, namely $[\text{Cd}\{\text{PhN}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}\}\{\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}\}_2]$, (II), in which the Cd atom is coordinated by one neutral 1,2-bis(phenyltriazeno)benzene ligand and two monodentate 1-(phenyltriazenido)-2-(phenyltriazeno)benzene anions in a distorted-tetrahedral arrangement, and $\text{K}[\text{Cd}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]$, (III), an anionic cadmium complex in which the Cd atom is coordinated in a trigonal-prismatic arrangement by

three chelating deprotonated 1,3-bis(4-nitrophenyl)triazenide ions (Hörner *et al.*, 1996; Hörner, Carratu *et al.*, 2003). In this work, we report the synthesis and structural characterization of the title complex, (I), an axially symmetric mononuclear Cd^{II} complex with a symmetrically disubstituted 1,3-diaryltriazenide ion and pyridine (py) as ligands.



(I)

Complex (I) has a structure analogous to that of the related Co^{II} complex $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, (IV) (Peng *et al.*, 1985). The crystal structure of (I) consists of discrete mononuclear complexes in which the Cd^{II} ion has a rhombically distorted octahedral coordination geometry. Two deprotonated 1,3-bis(2-fluorophenyl)triazenide ions act as (N11)- η^1 ,(N13)- η^1 bidentate (four-electron donor) ligands, while two neutral pyridine molecules are coordinated *cis* with respect to one another (Fig. 1).

In the molecule of (I), which has site symmetry 2, the Cd^{II} ion is located in a distorted square-planar base formed by atoms N13, N13ⁱ, N31 and N31ⁱ [r.m.s. deviation = 0.286 Å; symmetry code: (i) $-x, 1 - y, z$]. The crystallographic twofold-symmetry axis bisects the N13–Cd–N13ⁱ [89.09 (9)°] and N31–Cd–N31ⁱ [91.40 (10)°] angles, and the N11–Cd–N11ⁱ axial angle [141.42 (8)°]. These values are in good agreement with the angles found in (IV) [N3–Co–N3ⁱ = 90.3 (1)°, N4–Co–N4ⁱ = 89.6 (1)° and N1–Co–N1ⁱ = 149.6 (1)°, *i.e.* Co is also on a twofold axis; Peng *et al.* (1985)].

As a result of the bidentate coordination mode of the triazenide ligand, the N–N bond lengths are equal to within three standard deviations, with a mean value of 1.307 (4) Å (Table 1). These bond lengths are longer than the typical value for a double bond (1.24 Å; *International Tables for Crystallography*, 1995, Vol. C), and are similar to the N–N distances observed in the anionic triazenide complex (II) [1.310 (5) and 1.317 (6) Å]. On the other hand, both the N11–C11 [1.398 (3) Å] and N13–C21 [1.405 (3) Å] bonds are shorter than expected for an N–C_{aryl} single bond (1.452 Å for secondary amines, NHR₂, with R = Csp²; Orpen *et al.*, 1989). These values, together with the observed N–N bond distances, which imply partial double-bond character, provide evidence for the delocalization of the π electrons on the N=N=N triad towards the terminal 2-fluorophenyl substituents.

The Cd–N11 [2.3757 (18) Å] and Cd–N13 [2.3800 (19) Å] bonds are both longer than the sum of the covalent radii (2.27 Å; Allen *et al.*, 1987; Teatum *et al.*, 1960) and correspond to covalent single bonds. These values are in good agreement

with those found in (II) [2.350 (5) and 2.397 (4) Å] and (III) [2.350 (4) and 2.376 (4) Å].

The bidentate coordination mode of the triazenide ligand, together with the acute N11—Cd—N13 angle [53.33 (6)°], give rise to a strained Cd/N11—N13 four-membered ring. The bond angle of the triazenide moiety [109.46 (17)°] deviates only slightly from the angles observed in complexes such as *trans*-[Pd(FC₆H₄—N=N—NC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] [111.0 (3)°; Hörner *et al.*, 2002] and [Au(O₂NC₆H₄N=N—N—C₆H₄NO₂)-{P(C₆H₅)₃}] [110.0 (4)°; Hörner, Casagrande *et al.*, 2003], in which the triazenide ligand is monodentate.

The terminal 2-fluorophenyl substituents form a dihedral angle of 24.6 (1)°, indicating the lack of planarity of the triazenide ligand.

The crystal structure of (I) reveals molecules linked into chains along the [001] direction *via* intermolecular C—H...F

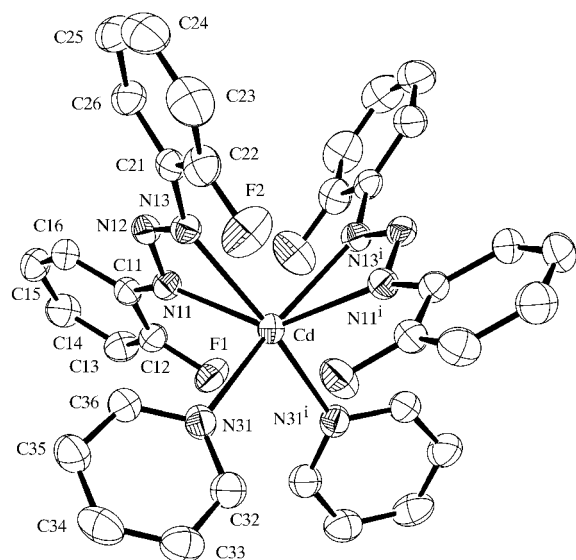


Figure 1
The molecular structure of (I), shown with 50% probability displacement ellipsoids for non-H atoms. H atoms have been omitted for clarity. [Symmetry code: $-x, 1 - y, z$]

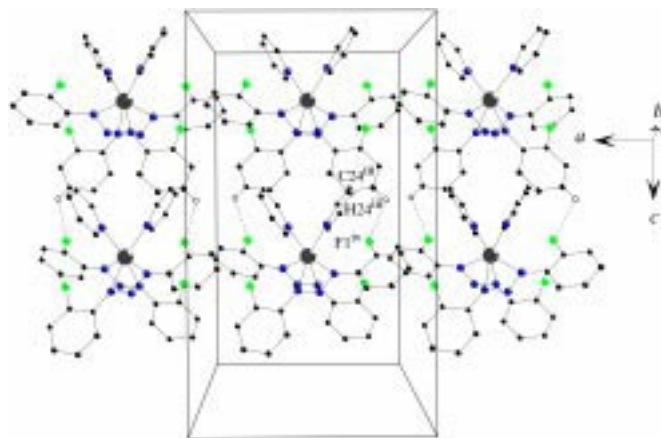


Figure 2
The unit cell of (I), in a view slightly inclined from [010]. The intermolecular C—H...F interactions are shown as dashed lines. [Symmetry codes: (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$.]

interactions [C24ⁱⁱ...F1 = 3.351 (3) Å and C24ⁱⁱ—H24ⁱⁱ...F1 = 101.12°; symmetry code: (ii) $-x, y, -\frac{1}{2} + z$]; these chains, related by the axial *c*-glide plane, generate sheets of molecules in the (010) plane (Fig. 2). These values are comparable to those found for C—H...F interactions in the crystal structure of the fluorobenzene C₆HF₅ (C6...F11 = 3.46 Å and C6—H1...F11 = 120.4°; Thalladi *et al.*, 1998).

The pyridine ring (N31/C32—C36) makes a dihedral angle of 56.4 (6)° with the N11—Cd—N11' moiety. The Cd—N31 bond distance [2.3461 (19) Å] in (I) is longer than the sum of the covalent radii (2.27 Å; Allen *et al.*, 1987; Teatum *et al.*, 1960) and is comparable to the mean Cd—N bond length found in Cd(py)₄Cr₂O₇ [2.347 (5) Å; Norquist *et al.*, 2001].

Experimental

Yellow 1,3-bis(2-fluorophenyl)triazene (46.6 mg, 0.2 mmol) was dissolved in methanol (20 ml) and treated with two pellets of KOH, whereupon the solution changed colour to deep red. A solution of cadmium(II) acetate dihydrate (26.7 mg, 0.1 mmol) in methanol (10 ml) was added slowly with continuous stirring; the reaction mixture changed colour to orange-red. The mixture was stirred for 1 h at room temperature, after which pyridine (2 ml) was added and stirring continued for a further 24 h. Orange-red prism-shaped crystals of (I), suitable for X-ray analysis, were obtained by slow evaporation of the solvent at room temperature (yield 42.6 mg, 58%; m.p. 413 K).

Crystal data

[Cd(C₁₂H₈F₂N₃)₂(C₅H₅N)₂]
M_r = 735.03
Orthorhombic, *Iba*2
a = 9.835 (3) Å
b = 19.229 (2) Å
c = 16.750 (6) Å
V = 3167.6 (15) Å³
Z = 4
D_x = 1.541 Mg m⁻³

Mo Kα radiation
Cell parameters from 25 reflections
θ = 7.7–14.0°
μ = 0.75 mm⁻¹
T = 208 (2) K
Prism, orange-red
0.35 × 0.30 × 0.20 mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
θ/2θ scans
Absorption correction: ψ scan (Spek, 1990)
T_{min} = 0.779, T_{max} = 0.864
4462 measured reflections
3800 independent reflections
3233 reflections with I > 2σ(I)

R_{int} = 0.017
θ_{max} = 28.0°
h = -1 → 12
k = -1 → 25
l = -22 → 22
3 standard reflections
frequency: 60 min
intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F²
R[F² > 2σ(F²)] = 0.021
wR(F²) = 0.053
S = 1.03
3800 reflections
214 parameters
H-atom parameters constrained
w = 1/[σ²(F_o²) + (0.0256P)² + 0.7633P]
where P = (F_o² + 2F_c²)/3

(Δ/σ)_{max} < 0.001
Δρ_{max} = 0.25 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0.24 e Å⁻³
Extinction correction: SHELXL97
Extinction coefficient: 0.00193 (13)
Absolute structure: Flack (1983),
1829 Friedel pairs
Flack parameter = -0.03 (2)

Table 1
Selected geometric parameters (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)		
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)

Symmetry code: (i) $-x, 1 - y, z$.

The positional parameters of the H atoms were obtained geometrically and refined as riding (C—H = 0.93 Å for Csp^2 atoms), with isotropic displacement parameters of $1.2U_{eq}$ of the attached Csp^2 atom. Friedel opposites were not averaged before refinement. The Flack (1983) parameter was obtained by refinement. The F atoms show large thermal motion, indicated by their elongated displacement ellipsoids (Fig. 1). Split peaks for these atoms were not observed and consequently a disorder model was not used.

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1994); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997) and *DIAMOND* (Brandenburg, 1996); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

This work received partial support from CNPq (proc. 475734/01-7). MH and VSC thank CNPq, and AS thanks UFMS-FIPE for grants. The authors thank Professor Dr J. Strähle, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Germany, for providing diffractometer facilities.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FA1048). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Brandenburg, K. (1996). *DIAMOND*. Version 1.1A. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Hayashibe, Y. & Sayama, Y. (1996). *Analyst*, **121**, 7–11.
- Hörner, M., Carratu, V. S., Herbst-Irmer, R., Mössmer, C. M. & Strähle, J. (2003). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 219–222.
- Hörner, M., Casagrande, I. C., Fenner, H., Daniels, J. & Beck, J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, m424–m426.
- Hörner, M., Pedroso, A. G., Bordinhao, J., Beck, J. & Strähle, J. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 1177–1181.
- Hörner, M., Visentin, L. C., Dahmer, M. & Bordinhao, J. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, m286–m287.
- Moore, D. S. & Robinson, S. D. (1986). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **30**, 1–68.
- Norquist, A. J., Heier, K. R., Halasyamani, P. S., Stern, C. L. & Poepfelmeier, K. R. (2001). *Inorg. Chem.* **40**, 2015–2019.
- Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. (1989). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. S1–83.
- Peng, S.-M., Lin, Y.-N. & Wang, Y. (1985). *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.* **32**, 1–8.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Teatum, E., Gschneidner, K. & Waber, J. (1960). Report LA-2345. Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, USA.
- Thalladi, V. R., Weiss, H.-C., Bläser, D., Boese, R., Nangia, A. & Desiraju, G. R. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8702–8710.