

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE  
COMPLEXOS TRIAZENIDOS N-ÓXIDOS DE Cu(II),  
Ni(II) E Au(I) E ESTUDO DOS SEUS DERIVADOS  
IMOBILIZADOS EM MCM-41.**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Guilherme Alves de Moraes**

**Santa Maria, RS, Brasil.**

**2013**



**ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE  
COMPLEXOS TRIAZENIDOS N-ÓXIDOS DE Cu(II),  
Ni(II) E Au(I) E ESTUDO DOS SEUS DERIVADOS  
IMOBILIZADOS EM MCM-41.**

**Guilherme Alves de Moraes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, área de concentração em Desenvolvimento de processos agroindustriais e ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

**Orientador: Prof. Manfredo Hörner**

**Santa Maria, RS, Brasil.**

**2013**

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

Moraes, Guilherme Alves de  
Estrutura cristalina e molecular de complexos  
triazenidos N-óxidos de Cu(II), Ni(II) e Au(I) e estudo  
dos seus derivados imobilizados em MCM-41. / Guilherme  
Alves de Moraes.-2013.  
114 p.; 30cm

Orientador: Manfredo Hörner  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Processos, RS, 2013

1. Triazenos 1-óxido 2. Complexos 3. MCM-41 4.  
Cicloocteno 5. Raio X I. Hörner, Manfredo II. Título.

---

©2013

Todos os direitos autorais reservados a Guilherme Alves de Moraes. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrita do autor.

Endereço eletrônico: [guilhermemoraes18@yahoo.com.br](mailto:guilhermemoraes18@yahoo.com.br)

---

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado**

**ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS  
TRIAZENIDOS N-ÓXIDOS DE Cu(II), Ni(II) E Au(I) E ESTUDO DOS  
SEUS DERIVADOS IMOBILIZADOS EM MCM-41.**

elaborada por  
**Guilherme Alves de Moraes**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Elisa Barbosa Coutinho, (UFSM)**

---

**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Shirley Nakagaki (UFPR)**

Santa Maria, 14 de março de 2013.



## **AGRADECIMENTOS**

À minha família , em especial meus pais , pelo incentivo, ajuda e companheirismo.

Ao professor Manfredo Hörner, meu orientador, agradeço pela oportunidade tanto na Iniciação Científica quanto no mestrado, pela confiança depositada, ensinamentos, conselhos e amizade.

À minha amada namorada Angélica Clavé, que esta sempre presente na minha vida e muito tem me aconselhado e ajudado.

Aos amigos do Grupo NITriCO (membros atuais e antigos), prof<sup>a</sup> Fátima, Aline, Mari, Estela, Fernandinha, Bernardo, Assolan, Priscila, Dieisson, Gustavo, Vanessa, Sheila...

Aos demais amigos do prédio 17, Paulo, Augusto, Tanize, Giancarlo, Rafa, Joice, Daiane, Catilene, Sara, Maria de Fátima, Rosângela.

Aos meus grandes amigos, Adriano , Lucas, Fabi, Alemão, Paulo, Cássio e Henrique ( este último que infelizmente faleceu dia 27/01/2013, no incêndio da boate Kiss, quando voltou para ajudar).

Aos amigos do futebol no Pigatto e Dalla Favera.

Aos professores Marcio Schwaab, Sérgio Luiz Jahn e Shirley Nakagaki por toda ajuda durante o mestrado.

Aos demais professores com quem tive oportunidade de conviver e ser aluno.

Ao Guilherme Sippel Machado, pela grande ajuda e atenção com minhas amostras nos estudos de catálise.

À toda banca examinadora .

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

À CAPES , pela bolsa concedida.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal. Meu muito obrigado a todos!





## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS N-ÓXIDOS DE Cu(II), Ni(II) E Au(I) E ESTUDO DOS SEUS DERIVADOS IMOBILIZADOS EM MCM-41.**

AUTOR: GUILHERME ALVES DE MORAES

ORIENTADOR: MANFREDO HÖRNER

Santa Maria, 14 de março de 2013.

Triazenos constituem uma classe de compostos químicos que apresentam três átomos de nitrogênio interligados de forma sequencial em uma cadeia aberta. Um análogo a este triazenos monocatenados genéricos, são os triazenos 1-óxido, utilizados em diversas áreas da química, sendo alvo principalmente na química orgânica, analítica, medicinal, bioinorgânica, química de coordenação e recentemente na catálise. Sintetizou-se o pró-ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido (1) e a partir deste, os complexos: bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Cobre(II) (2) , bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Níquel(II) (3) e [1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]-(trifenilfosfina)Ouro(I) (4). Os compostos foram ancorados em MCM-41, uma peneira molecular mesoporosa com diâmetros de 2 e 50 nm, alta área superficial ( $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e elevado volume de poros ( $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), dando origem aos sólidos Ligante-MCM (I), Cu-MCM (II), Ni-MCM (III) e Au-MCM (IV). Os complexos e catalisadores caracterizados por diversos tipos de análises, como por exemplo ponto de fusão, infravermelho, difração de raios X de pó e monocristal , RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , adsorção de nitrogênio, TGA , entre outros. Os sólidos foram testados nas reações de oxidação do cicloocteno e redução do cloro-cicloexano para cicloexano, em diversas proporções molares (catalisador:oxidante:substrato). Este trabalho tem como objetivo a discussão cristalográfica dos complexos e apresentar uma comparação de eficiência entre os catalisadores suportados em MCM-41.

**Palavras-chave:** Triazenos 1-óxido. Complexos. MCM-41. Cicloocteno. Raio X.



## ABSTRACT

Dissertation for the degree of Process Engineering Master  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS N-ÓXIDOS DE Cu(II), Ni(II) E Au(I) E ESTUDO DOS SEUS DERIVADOS IMOBILIZADOS EM MCM-41.**

**AUTHOR: GUILHERME ALVES DE MORAES**

**ADVISORS: MANFREDO HÖRNER**

Santa Maria, march, 14th, of 2013.

Triazenes are a class of chemical compounds that presents three atoms of nitrogen bonded each other in sequence on a open chain. An analogue of these generics monocatenade Triazenes are Triazenes 1-oxide, used in many areas of chemistry, being targeted mainly in organic chemistry, analytical, medical, bioinorganic, coordination chemistry and catalysis recently. Was synthesized the free ligand 1-fenil-3-(4-Fluorophenil)Triazene N1-oxide (1) and from this, the complexes: bis[1-phenyl-3-(4-Fluorophenyl)triazene N1-oxide] Copper(II) (2), bis[1-phenyl-3-(4-Fluorophenyl)Triazene N1-oxide]Nickel(II) (3) and [1-phenyl-3-(4-Fluorophenyl)Triazene N1-oxide]-(triphenylphosphine)Gold(I) (4). The compounds were anchored on MCM-41, mesoporous molecular sieve with diameters between 2 and 50 nm , high surface area ( $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and high pore volume ( $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), giving rise to solids Ligand-MCM (I), Cu-MCM (II), Ni-MCM (III) and Au-MCM (IV). The complexes and catalysts characterized by several types of analyzes such as melting point, infrared, x-ray diffraction powder and monocrystal,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, nitrogen adsorption, TGA, among other. The solids were tested in the reactions oxidation of ciclooctene and reduction of chloro-cyclohexane to cyclohexane at different molar ratios (catalyst: oxidizing agent: substrate). This work has as main goal to discuss the crystallographic complex and present a comparison of efficiency among the catalysts supported on MCM-41.

**Key-words:** Triazenes 1-oxide. Complex. MCM-41. Ciclooctene. X-ray.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação geral de Triazeno monocatenado, onde $R' = R''$ ou $R' \neq R''$ , sendo $R'$ e $R'' =$ Alquil, fenil. ....	26
Figura 2 –	Representação das fórmulas estruturais dos Tautômeros (I) e (II).....	27
Figura 3 –	Modo de coordenação de complexos com ligantes triazenos 1-óxido. (I) Exemplo das formulas estruturais de um ligante 1-óxido, onde $R^1 = R^2$ ou $R^1 \neq R^2$ , com $R^1$ e $R^2 =$ Alquil, Aril; (II) Coordenação quelato bidentada. ....	28
Figura 4 –	Representação da formula estrutural do reagente 3 - hidroxil - 1.3 - difeniltriazeno.....	29
Figura 5 –	Estrutura da DTIC <sup>®</sup> 17 .....	29
Figura 6 –	Definição dos parâmetros $d$ , $d'$ , $r$ , $\theta$ e $\Phi$ para ligação de hidrogênio 24 .....	31
Figura 7 –	Representação esquemática do mecanismo de formação de materiais mesoporos M41S. 50.....	39
Figura 8 –	Espectro de Infravermelho do ligante (1) e dos complexos (2), (3), (4). ....	54
Figura 9 –	Espectros de infravermelho do material de suporte MCM-41 (a); Ligante-MCM (I) (b); Cu-MCM (II) (c); Ni-MCM (III)(d) e Au-MCM (IV) (e). ....	55
Figura 10 –	Níveis de energia eletrônica e transições. <sup>59</sup> .....	57
Figura 11 –	Espectros de UV/Vis do ligante (1) (a); complexo (2) (b); complexo (3) (c) e complexo (4) (d). ....	58
Figura 12 –	Curva de calibração do ligante (1) para a banda $\lambda = 360\text{nm}$ (a); complexo (2) para a banda $\lambda = 380\text{nm}$ (b); complexo (3) para a banda $\lambda = 400\text{nm}$ (c) e complexo (4) para a banda $\lambda = 390\text{nm}$ (d), para determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	59
Figura 13 –	(a) Espectro de RMN <sup>1</sup> H do pré-ligante (1); (b) Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Complexo (4).....	60
Figura 14 –	(a): Espectro de RMN <sup>13</sup> C do ligante (1). (b): Espectro de RMN <sup>13</sup> C do complexo (4). ....	62
Figura 15 –	Projeção molecular para o complexo (2). Códigos de simetria: (‘): 2-x, -y, 2-z. ....	67
Figura 16 –	Representação da esfera de coordenação para o complexo de Cu(II) (2). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenído e os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Códigos de simetria: (‘):2-x, -y, 2-z. ....	68
Figura 17 –	Projeção dos fragmentos formados pelo complexo 2 (a) indicando o desvio da planaridade. ....	69
Figura 18 –	(a) Pictograma para o grupo espacial $P-1^7$ ; (b) Cela unitária do complexo de Cu(II) (2) projetado no plano cristalográfico $bc$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização.....	70
Figura 19 –	Projeção do arranjo supramolecular 1-D no plano cristalográfico $ac$ , formado via ligações de hidrogênio não-clássicas $C22-H22 \cdots O^7$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria (‘): 1-x, -y, 2-z; (‘‘): 1+x, y, z. ....	72

Figura 20 –	Projeção do arranjo supramolecular 1-D no plano cristalográfico <i>bc</i> , formado <i>via</i> ligações de hidrogênio não-clássicas C12–H12···F'. Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria ('): -1+x, y, -1+z; ("): 2-x, -y, 2-z. ....	73
Figura 21 –	Projeção do arranjo supramolecular 2-D formado <i>via</i> ligações de hidrogênio não clássicas C22–H22···O' e C12–H12···F'. Códigos de simetria: ('): -1+x, y, -1+z; ("): 2-x, -y, 2-z. ....	74
Figura 22 –	Projeção molecular para o complexo 3. Códigos de simetria: ('): -x, -y, -z. ....	76
Figura 23 –	Representação da esfera de coordenação para o complexo de Ni(II) (3). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenído e os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Códigos de simetria: ('): -x, -y, -z. ....	77
Figura 24 –	Projeção dos fragmentos formados pelo complexo (3) (a) indicando o desvio da planaridade. ....	78
Figura 25 –	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> -1; (b) Cella unitária do complexo de Ni(II) (3) projetado no plano cristalográfico <i>bc</i> . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização. ....	79
Figura 26 –	Projeção molecular para o complexo (4). ....	81
Figura 27 –	Representação da esfera de coordenação para o complexo de Au(I) (4). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenído e do grupamento trifenilfosfina, além dos átomos de hidrogênio, para melhor visualização. Códigos de simetria: ('): x, y, z. ....	82
Figura 28 –	Projeção dos fragmentos formados pelo complexo 4 (a) indicando o desvio da planaridade. ....	83
Figura 29 –	(a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i> ; (b) Cella unitária do complexo de Au(I) (4) projetado no plano cristalográfico <i>ac</i> . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização. ....	84
Figura 30 –	1Projeção do eixo cristalográfico <i>b</i> dos dímeros centrossimétricos formados <i>via</i> ligações de hidrogênio não clássicas C13–H13···C46'. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')1-x, -y, 2-z. ....	86
Figura 31 –	Projeção do eixo cristalográfico <i>b</i> dos dímeros centrossimétricos formados <i>via</i> ligações de hidrogênio não clássicas C54–H54···C44'. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')2-x, 1-y, 2-z. ....	87
Figura 32 –	Projeção do arranjo supramolecular 1-D formado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C25–H25···C14' envolvendo os átomos de carbono do anel aromático do ligante triazenído. ....	88
Figura 33 –	Projeção do arranjo supramolecular gerado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C43–H43···O' que envolvem os átomos de carbono e hidrogênio do anel aromático e o átomo de oxigênio da cadeia <i>N</i> -óxido. ....	89
Figura 34 –	Difratograma da MCM-41 e os derivados sólidos. (o primeiro pico referente ao plano de reflexão (100) não aparece integralmente devido a impossibilidade do aparelho medir em ângulo 2θ abaixo de 3°). ....	91

Figura 35 – Isoterma de Adsorção e dessorção da MCM-41. ....	92
Figura 36 – Termograma do pré-ligante (1). ....	94
Figura 37 – Termograma do complexo (2). ....	95
Figura 38 – Termograma do complexo (3) .....	96
Figura 39 – Termograma do complexo (4).....	97
Figura 40 – Termograma do sólido (I) .....	98
Figura 41 – Termograma do sólido (II) .....	99
Figura 42 – Termograma sólido (III).....	100
Figura 43 – Termograma do sólido (IV).....	101
Figura 44 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (I) .....	113
Figura 45 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (II) .....	113
Figura 46 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (III).....	114
Figura 47 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (IV).....	114





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Referências de pró- ligantes .....	33
Tabela 2 – Referências de complexos de cobre. ....	34
Tabela 3 – Referência dos complexos de níquel. ....	35
Tabela 4 – Referência dos complexos de ouro.....	36
Tabela 5 – Principais bandas dos espectros de infravermelho para o ligante (1) e os complexos (2), (3), (4). <sup>10 26 37 59</sup> .....	53
Tabela 6 – Transições eletrônicas, comprimentos de onda ( $\lambda$ nm) e absorvidade molar dos compostos (1) a (4). <sup>10 26 37</sup> .....	58
Tabela 7 – Dados de RMN <sup>1</sup> H para os compostos (1) e (4).....	61
Tabela 8 – Dados de RMN <sup>13</sup> C para os compostos (1) e (4).....	63
Tabela 9 – Dados de coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos .....	65
Tabela 10 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) para o complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis. ....	67
Tabela 11 – Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis.....	69
Tabela 12 – Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas do complexo de Cu(II) (2). Desvio padrão entre parêntesis. ....	71
Tabela 13 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) para o complexo (3). Desvio padrão entre parêntesis. ....	76
Tabela 14 – Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexo (3). Desvio padrão entre parêntesis.....	78
Tabela 15 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) para o complexo (4). Desvio padrão entre parêntesis. ....	81
Tabela 16 – dos complexo (4). Desvio padrão entre parêntesis.....	83
Tabela 17 – Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas do complexo de Au(I) (4). Desvio padrão entre parêntesis.....	85
Tabela 18 – Valores para Área Superficial, Volume dos poros e Diâmetro médio dos poros. ....	93
Tabela 19 – Concentração metálica para cada sólido. ....	101
Tabela 20 – Loading e porcentagem dos complexos ancorados a MCM-41.....	102
Tabela 21 – Resultados para a oxidação do cicloocteno para o epóxido correspondente (ciclooctenóxido) em diferentes condições. ....	103
Tabela 22 – Resultados para a redução do cloro-cicloexano para cicloexano.....	103



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Ligação de hidrogênio (a) linear, (b) doador bifurcado com dois aceptores, (c) bifurcado com dois doadores e (d) trifurcado doador com três aceptores. 26.....	32
Esquema 2 – Reação de obtenção da $\beta$ -fenilhidroxilamina.....	47
Esquema 3 – Reação de obtenção do pró-ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido (1).....	48
Esquema 4 – Reação de obtenção do complexo bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Cobre(II) (2). ....	49
Esquema 5 – Reação de obtenção do complexo bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Níquel(II) (3). ....	50
Esquema 6 – Reação de obtenção do complexo [1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]-(trifenilfosfina)Ouro(I) (4). ....	51



## LISTA DE EQUAÇÕES

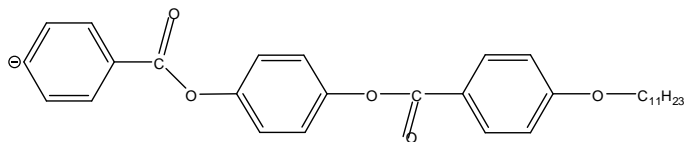
Equação 1 – Equação que determina a Área superficial B.E.T. ....	44
Equação 2 – Equação que determina o volume total de poros. ....	44
Equação 3 – Equação que determina o diametro médio dos poros . 54 .....	44
Equação 4 – Formula geral para numero de atomos não hidrogenóides. ....	66
Equação 5 – $2d \cdot \text{sen}(\theta) = \lambda$ .....	90
Equação 6 – $\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2}$ .....	90
Equação 7 – $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$ .....	90



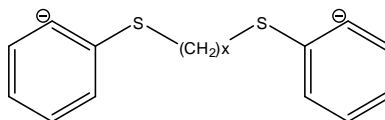
## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>R</i> .....	Índice de discordância
<i>R<sub>w</sub></i> .....	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i> .....	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i> .....	Índices de Müller
<i>a b c</i> .....	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i> .....	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph, Ø .....	Grupo fenila
Py .....	Piridina
THF .....	Tetrahidrofurano
Me .....	Metil
Et .....	Etil
Prop .....	Propil
<i>ν</i> .....	Estiramento
<i>ν<sub>s</sub></i> .....	Estiramento simétrico
<i>ν<sub>as</sub></i> .....	Estiramento assimétrico
<i>δ</i> .....	Deslocamentos químicos
<i>ε</i> .....	Coefficiente de Absortividade Molar
<i>λ</i> .....	Comprimento de onda
I.V. ....	Espectroscopia vibracional no infravermelho
P.F. ....	Ponto de fusão
RMN .....	Ressonância Magnética Nuclear
TGA .....	Análise Termogravimétrica
Td .....	Temperatura de decomposição
UV/Vis .....	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
r.m.s .....	Desvio médio de átomos em um plano
NITriCo .....	Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos
N.C. ....	Número de coordenação
G.C. ....	Geometria de coordenação
Å .....	Ângstrom (10 <sup>-10</sup> m)
° .....	Graus
ppm .....	Parte por milhão
Py .....	Piridina
CTABr .....	Brometo de Cetiltrimetilamônio
TEOS .....	Tetraetilortosilicato

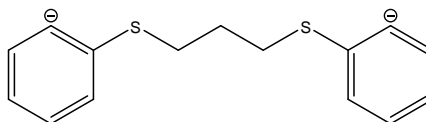
*S*<sub>1</sub> .....



*S*<sub>2</sub> .....



*S*<sub>3</sub> .....







## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1 Triazenos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2 Química de Coordenação .....</b>	<b>27</b>
<b>1.3 Importância dos Triazenos N-óxido.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4 Arranjos Supramoleculares e Ligações de Hidrogênio.....</b>	<b>29</b>
1.4.1 Ligação de Hidrogênio .....	30
<b>1.5 Revisão da literatura .....</b>	<b>33</b>
1.5.1 Pró-Ligante Triazenos 1-óxido .....	33
1.5.2 Cobre .....	33
1.5.3 Níquel .....	34
1.5.4 Ouro .....	35
<b>1.6 Catálise .....</b>	<b>36</b>
<b>1.7 MCM-41 .....</b>	<b>38</b>
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Materiais e Métodos .....</b>	<b>41</b>
2.1.1 Solventes e Reagentes .....	41
2.1.2 Ponto de Fusão .....	41
2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho .....	41
2.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Vis .....	42
2.1.5 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	42
2.1.6 Difração de raios X em Monocristal.....	42
2.1.7 Difração de raios X em pó.....	43
2.1.8 Propriedades Texturais .....	43
2.1.9 Análise Térmica.....	44
2.1.10 Análise Elementar.....	45
2.1.11 Determinação da Concentração Metálica dos Sólidos .....	45
2.1.12 Análise, dos Produtos Formados, por Cromatografia Gasosa .....	45
<b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Síntese da β-fenilhidroxilamina.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Síntese do pró-ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido (1).....</b>	<b>47</b>
<b>3.3 Síntese do Complexo bis[1-fenil -3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1- óxido]Cobre(II)</b> <b>(2) .....</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Síntese do Complexo bis[1-fenil -3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Níquel(II)</b> <b>(3) .....</b>	<b>49</b>
<b>3.5 Síntese do Complexo [1-fenil-3- (4-Fluorofenil) Triazeno N1-óxido]-</b> <b>trifenilfosfina) Ouro(I) (4) .....</b>	<b>50</b>
<b>3.6 Síntese e Calcinação da peneira molecular MCM-41.....</b>	<b>51</b>
<b>3.7 Imobilização dos Complexos Triazenidos em MCM-41 .....</b>	<b>51</b>
<b>3.8 Estudo da Atividade Catalítica.....</b>	<b>52</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Espectroscopia de Infravermelho.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Espectroscopia Eletrônica UV/Vis .....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos Compostos (1) e (4) .....</b>	<b>60</b>
<b>4.4 Difração de raios X em Monocristal .....</b>	<b>63</b>

4.4.1 Estrutura cristalina e molecular dos Complexos.....	64
4.4.2 Determinação da estrutura do complexo (2).....	66
4.4.3 Determinação da estrutura do complexo (3).....	75
4.4.4 Determinação da estrutura do complexo (4).....	80
<b>4.5 Difração de raios X em Pó.....</b>	<b>90</b>
<b>4.6 Propriedades Texturais.....</b>	<b>91</b>
<b>4.7 Análise Termica.....</b>	<b>94</b>
<b>4.8 Determinação da Concentração dos Sólidos.....</b>	<b>101</b>
<b>4.9 Atividade Catalítica.....</b>	<b>102</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>113</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A importância da química dos triazenos é diferenciada dos demais ramos da ciência pela sua diversidade de aplicações nas mais diversas áreas da química. Atualmente, compostos triazenidos têm sido pesquisados e aplicados nas mais diversas áreas da química, em especial a química de coordenação e a bioinorgânica.

Praticamente todos os organismos vivos apresentam complexos onde moléculas orgânicas se coordenam a metais de transição através de um ou mais átomos de nitrogênio. Alguns exemplos de estruturas moleculares complexas onde existe a ligação metal nitrogênio são: grupo heme, vitamina B12, Clorofila, plastocianina, entre outros.<sup>3</sup>

Seguindo o exemplo de metaloporfirinas, que são constantemente investigados por suas atividades catalíticas, principalmente em reações de oxidação e hidroxilação, surge como um grande incentivo o estudo de triazenidos complexos, como mediadores destas reações, principalmente por ambos serem compostos nitrogenados.<sup>1 2</sup>

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese, discussão das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos triazenidos inéditos, por difração de raios X em monocristal e demais caracterizações tanto dos complexos quanto dos seus derivados imobilizados em MCM-41.

## 1.1 Triazenos

Triazenos fazem parte da grande família de compostos nitrogenados, constituem uma classe de compostos químicos que atuam como base de Lewis e possuem cadeia aberta com três átomos de nitrogênio interligados em sequência, como mostra a **Figura 1**. Essas cadeias de nitrogênio apresentam alta instabilidade devido a ligações simples e duplas alternadas. Podem ser facilmente estabilizadas pela substituição de R' e R'' por grupos orgânicos, o que acarreta uma deslocalização da densidade eletrônica na cadeia de nitrogênios, pelos efeitos indutivo e mesomérico dos grupos orgânicos.<sup>4 5</sup>

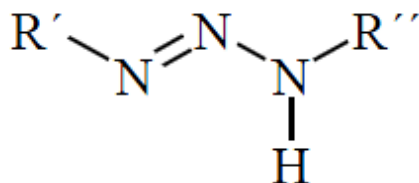


Figura 1 – Representação geral de Triazeno monocatenado, onde  $\text{R}' = \text{R}''$  ou  $\text{R}' \neq \text{R}''$ , sendo  $\text{R}'$  e  $\text{R}'' =$  Alquil, fenil.

Esses compostos podem ter o hidrogênio do grupo  $-\text{N}(\text{H})$  substituído por um grupo hidroxila, formando os chamados triazenos 1-óxido. Estes apresentam uma ligação covalente dativa entre o oxigênio e o nitrogênio da cadeia diazoamínica, quando em estado sólido, e em estado líquido como, hidroxitriazenos. Podem atuar como ligantes bidentados, promovendo a formação de "anéis quelatos inorgânicos" estáveis e de cinco membros, quando coordenados a centros metálicos, ou seja, apresentam modo de coordenação diferente dos demais compostos triazenidos.<sup>6</sup>

A química orgânica fornece três diferentes rotas de síntese distintas de pró-ligantes triazeno monocatenados: (a) Acoplamento de sais de Diazônio, (b) Reação com nitrito Isoamílico em meio aprótico e (c) Reação de Grignardi:

- a) **Acoplamento de sais de diazônio** : é o métodos mais comum na síntese de pró-ligantes triazenidos, envolve um acoplamento de um sal de diazônio com uma amina alifática primária ou secundária com pH controlado e específico, a baixa temperatura, entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-5^{\circ}\text{C}$ . Este método de síntese serve para obtenção tanto do triazeno simétrico quanto assimétrico, porém em alguns casos não viabiliza a obtenção de compostos simétricos com substituintes em posição orto, devido ao possível processo de ciclização da cadeia
- b) **Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico**: a reação ocorre à temperatura ambiente com quantidades 1:1 (mol) de amina e do nitrito isoamílico dissolvidos em solvente não polar. Este método só pode ser usado para síntese de compostos simétricos ( $\text{R}' = \text{R}''$ ). Podem ser usadas aminas aromáticas substituídas em qualquer posição.<sup>8</sup>

- c) **Reação de Grignard** : a síntese ocorre entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard, seguido por uma hidrólise. Essa reação permite a obtenção de trizenos biscatenados.<sup>9</sup>

Os trizenos 1-óxidos são obtidos de forma semelhante ao método (a), descrito anteriormente, onde ocorre o acoplamento de hidroxilaminas N-substituídas a um sal de diazônio. Esta classe de trizenos sofre efeitos tautoméricos, evidenciados pela **Figura 2**, observando-se que, no estado sólido adquire a forma tautomérica (I) e quando em solução, na forma de tautômero (II).<sup>10</sup>

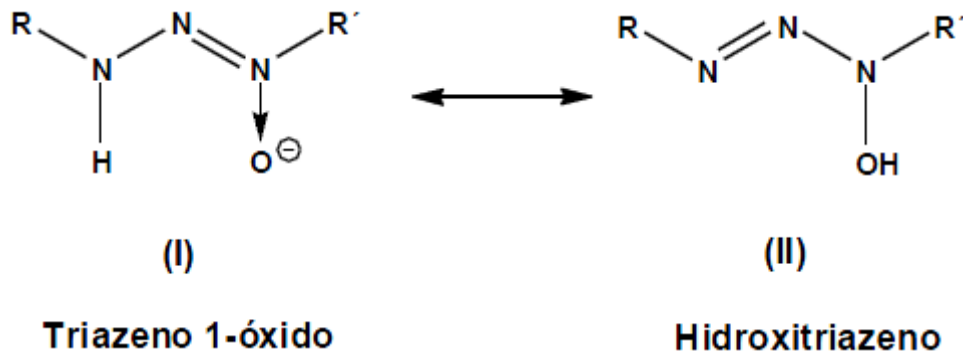


Figura 2 – Representação das fórmulas estruturais dos Tautômeros (I) e (II).

## 1.2 Química de Coordenação

Trizenos possuem vários diferentes modos de coordenação em complexo, o que gera vários estudos sobre a estrutura destes compostos. Essas diversidades ocorrem pela grande versatilidade em função das diferentes alternativas permitidas pela geometria molecular e pelo número de sítios doadores de elétrons (Basicidade de Lewis). As propriedades destes ligantes nitrogenados com um átomo de oxigênio coordenante, são influenciadas pelos fatores eletrônicos e estéricos, referentes aos substituintes.

Os ligantes triazenos 1-óxido podem atuar como quelato bidentado, formando um anel "inorgânico" de cinco membros mais estável termodinamicamente, como mostra a **Figura 3**.<sup>10</sup>

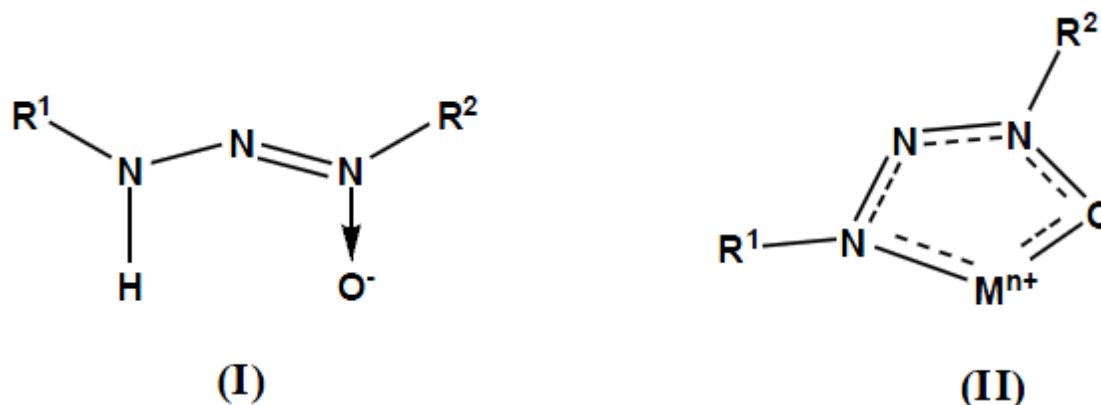


Figura 3 – Modo de coordenação de complexos com ligantes triazenos 1-óxido. (I) Exemplo das formulas estruturais de um ligante 1-óxido, onde  $R^1=R^2$  ou  $R^1 \neq R^2$ , com  $R^1$  e  $R^2$  = Alquil, Aril; (II) Coordenação quelato bidentada.

### 1.3 Importância dos Triazenos N-óxido

Os compostos triazenos em geral, tem um destaque importante em diversos ramos da ciência, devido a sua diversidade de aplicações nas áreas da química, sendo alvo de pesquisas principalmente em química orgânica, analítica, medicinal, bioinorgânica, química de coordenação e recentemente, também na área da catálise.<sup>13</sup>

Triazenos 1-óxidos possuem grande afinidade química por certos íons metálicos, como Cu(II), Ni(II), V(IV) entre outros, devido à sua capacidade de atuar como um quelante, por conta disso é empregado na química analítica, como reagentes complexantes para determinação por espectrofotometria ou por titulação complexométrica. O reagente 3-hidroxil-1,3-difeniltriazeno, representado na **Figura 4** segundo Gorji, D.K., e SHARMA, R.C et al(1998,1995), é um exemplo de hidroxitriazenos utilizados na química analítica para determinação de íons metálicos.

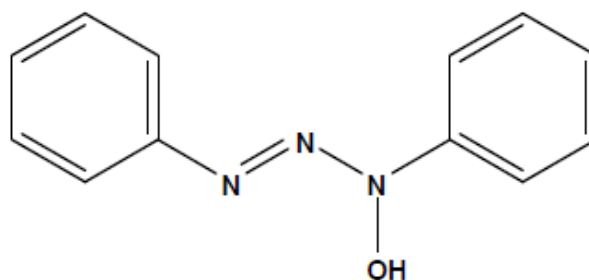


Figura 4 – Representação da fórmula estrutural do reagente 3 - hidroxil - 1.3 – difeniltriazeno.

De acordo com a literatura, vários íons metálicos, tais como : Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), V(II) e Ti(IV) podem ser determinados com o emprego destes ligantes. <sup>16</sup>

Possuem também atividade biológica (antitumoral), como a dacarbazina é um agente antineoplásico descrito quimicamente como 5-(3,3-dimetil-ltriazeno)-imidazol-4-carboxamido DTIC<sup>®</sup> **Figura 5.**

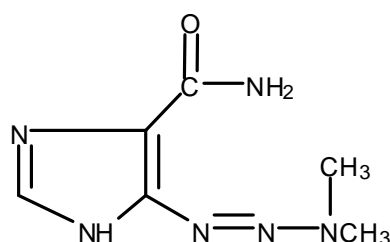


Figura 5 – Estrutura da DTIC<sup>®</sup> <sup>17</sup>

#### 1.4 Arranjos Supramoleculares e Ligações de Hidrogênio

A química supramolecular visa a construção altamente complexa, sistemas químicos funcionais de componentes mantidos juntos por forças intermoleculares. <sup>19</sup>

Quando um substrato se liga a uma enzima, um medicamento a seu alvo, ou um sinal se propaga entre células, interações altamente seletivas ocorrem entre os parceiros para controlar o processo. A química supramolecular preocupa-se com o estudo das características básicas dessas interações e com sua implementação, em especial concebidos em sistemas não naturais.

Química supramolecular é um campo altamente interdisciplinar da ciência que abrange a química, física e as características biológicas de espécies químicas de maior complexidade que são mantidas juntas e organizadas por meio de ligações intermoleculares não covalentes.<sup>20</sup>

Uma supermolécula difere-se de uma molécula grande, pela possibilidade de poder ser dividida em suas unidades moleculares distintas, visto que são formadas através de interações não covalentes reversíveis, tais como ligação de hidrogênio, coordenação do metal, interações hidrofóbicas, forças van der Waals, interações  $\pi - \pi$  e eletrostática.<sup>21</sup>

As propriedades de uma supermolécula, geralmente não correspondem à simples somatória das propriedades das unidades componentes, sendo que há possibilidade da ocorrência de processos envolvendo um ou mais componentes, como por exemplo, transferência de elétrons ou de energia, efeitos cooperativos, como o da complexação de outras espécies.

O reconhecimento molecular é um dos aspectos mais interessantes, no qual necessita de várias interações simultâneas e lábeis. Esta característica é fundamental para que as ligações individuais possam se formar e se quebrar mais ou menos rapidamente, até alcançar a situação de menor energia. Isto faz com que estruturas supramoleculares com reconhecimento molecular, sejam capazes de se montarem, de se corrigirem e se regenerarem espontaneamente. Neste trabalho só será abordado ligações de hidrogênio, como interações, devido as moléculas apresentadas possuírem apenas esse tipo de interação.<sup>22 23</sup>

#### 1.4.1 Ligação de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio é um fenômeno único em estruturas químicas e biológicas, tem importância fundamental no seu papel de associação molecular. A ligação de hidrogênio é capaz de controlar e dirigir os conjuntos moleculares, pois é suficientemente forte e possui grande capacidade de direcionamento na formação de arranjos moleculares. Este controle é confiável, reprodutivo e se estende até as mais delicadas arquiteturas. Este tipo de ligação encontra-se em uma faixa de energia de transição entre interações de van der Waals e ligações covalentes (estudos estimam com boa precisão a energia de ligações de hidrogênio que variam de  $-0.2$  a  $-40$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Este intervalo de energia permite que ligações de hidrogênio se associem e dissociem rapidamente a temperatura ambiente. Esta capacidade dupla (associar e dissociar) torna a interação adequada para alcançar reconhecimento específico em curtos



prazos, uma condição necessária para reações biológicas que devem ocorrer em temperaturas ambiente.<sup>24</sup>

Pimentel e McClellan<sup>81</sup> definiram que ligação de hidrogênio existe se não (1) há evidência de uma ligação e (2) há evidência de um vínculo que envolve um átomo de hidrogênio já ligado a outro átomo. Essa definição não discute a natureza química dos participantes (incluindo as suas polaridades) e nenhuma restrição é feita a respeito da geometria de interação entre os átomos envolvidos. É difícil saber se esses requisitos são cumpridos. Para compostos cristalinos, é fácil ver com experimentos de difração de raio-X se um átomo de H está envolvido, mas é difícil garantir que um determinado contato é na verdade uma "ligação".

A desvantagem da definição de Pimentel e McClellan<sup>81</sup> é que em um sentido estrito inclui contatos de van de Waals (que pode ser claramente "ligação" com energias de muitos décimos de kcalmol<sup>-1</sup>), e também inclui interações de 3-centros e 2-elétrons, onde elétrons da ligação X-H são doados para um centro deficiente de elétron (interação agostica). Por esta razão faz-se necessário modificar o ponto 2, exigindo que X-H atue como um próton doador. Portanto a definição proposta é que uma interação X-H ...A é chamada de ligação de hidrogênio se 1) constitui uma ligação local e 2) X-H atua como doador de próton para A. Essa definição exclui contatos de van der Waals puros, interações agosticas, pontes BHB.<sup>25</sup>

A ligação de hidrogênio pode ser descrita com os parâmetros  $d$ ,  $d'$ ,  $\theta$  e  $r$  como mostrado na **Figura 6**. Desses parâmetros,  $d$ ,  $\theta$  e  $r$  são independentes e  $d'$  é considerado como parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro,  $\Phi$ , que é descrito como ângulo acceptor. Na **Figura 6**,  $r$  corresponde à distância entre doador e o hidrogênio polarizado;  $\theta$  é o ângulo entre doador e o hidrogênio polarizado;  $d$  corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e o receptor e  $d'$  é a distância entre doador e o receptor

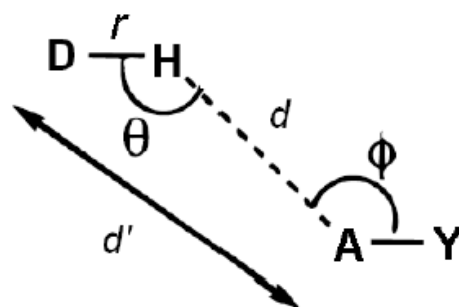
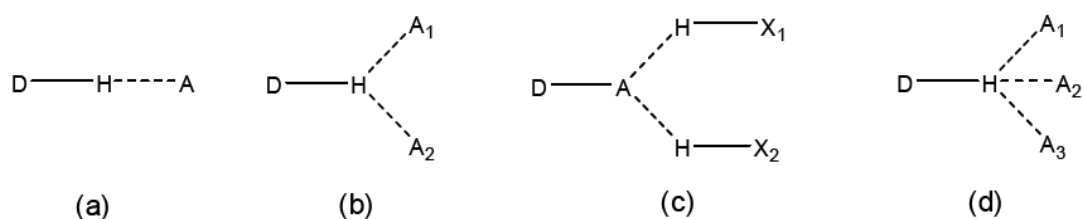


Figura 6 – Definição dos parâmetros  $d$ ,  $d'$ ,  $r$ ,  $\theta$  e  $\Phi$  para ligação de hidrogênio 24

Observa-se para ligações de hidrogênio fortes que as distâncias  $d$  ( $H\cdots A$ ) variam em torno de 2,5 Å (menores que a soma dos raios de van de Waals dos átomos envolvidos), e para as mais fracas aproximadamente 3,2 Å. Outro fator relevante é que o ângulo ( $\theta$ )  $D-H\cdots A$  deve ser obrigatoriamente maior de 100°. <sup>25</sup>

Em uma ligação de hidrogênio simples (linear), o doador interage com umceptor. Um vez que a ligação tem um longo alcance, um doador pode interagir com dois e três aceptores simultaneamente. as ligações de hidrogênio com mais de três aceptores são possíveis em princípio, mas raramente são encontradas na prática, porque elas exigem densidades espaciais muito altas doceptor. Os termos bifurcada e trifurcada são comuns para descrever os arranjos do **Esquema 1**. Onde as ligações de hidrogênio podem ser classificadas como linear, doador bifurcado com dois aceptores, bifurcadoceptor com dois doadores, e ainda do tipo trifurcado doador com três aceptores. <sup>24 25</sup>



Esquema 1 – Ligação de hidrogênio (a) linear, (b) doador bifurcado com dois aceptores, (c) bifurcadoceptor com dois doadores e (d) trifurcado doador com três aceptores. <sup>26</sup>

Outro modo de classificar ligação de hidrogênio é baseado na convencionalidade do grupo doador e oceptor. Doadores clássicos incluem N-H, O-H e halogênios -H e possivelmente S-H. Como aceptores clássicos incluem-se esses mesmos átomos em diferentes hibridizações como adequada. As ligações clássicas (convencionais) são mais fortes do que as ligações não clássicas (não convencionais). <sup>25</sup>

## 1.5 Revisão da literatura

Um dos principais focos deste trabalho está na discussão estrutural dos complexos triazenídicos, sendo assim, este capítulo irá expor alguns exemplos de trabalhos com complexos análogos aos presentes neste trabalho.

### 1.5.1 Pró-Ligante Triazenos 1-óxido

Serão apresentados aqui os pró-ligantes que possuem semelhança com o 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido. Os dados referentes a revisão da literatura de pró-ligantes triazenos 1-óxido, estão na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Referências de pró- ligantes

Ano	Referência	Substituintes	Formula molecular
2008	27	Ph ; S <sub>1</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
2007	28	Me ; Ph	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O
1998	29	Et ; o-COOH	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
1985	30	o- OH ; Ph	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>

### 1.5.2 Cobre

O cobre é um elemento do grupo 11 , possui um elétron no subnível "s" e o subnível "d" completo. Possui uma estrutura cristalina cúbica de empacotamento compacto. É parcialmente condutor de eletricidade e calor e tendem a ser pouco reativo. O estado de oxidação mais estável é Cu (II). É um elemento biologicamente importante, encontrado em muitas enzimas do grupo das oxidases, além disso, seus óxidos possuem propriedades supercondutoras.<sup>82</sup>

O íon cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ , possui configuração eletrônica  $d^9$  e, por conta disso, possuem um elétron desemparelhado. Seus complexos são geralmente coloridos, devido a transição  $d-d$ . Essa configuração  $d^9$  por vezes apresenta distorção tetragonal, onde o ambiente octaédrico em torno do íon provoca o desdobramento dos orbitais  $d$  do cobre em níveis de menor energia,  $t_{2g}$ , e maior energia,  $e_g$ , devido ao efeito do campo cristalino. Os nove elétrons  $d$  se distribuem da seguinte maneira:  $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ . Os três elétrons  $e_g$  ocupam os orbitais  $dx^2-y^2$  e  $dz^2$  (dois em um orbital e o terceiro no outro). Como o preenchimento dos orbitais não é simétrico, ocorre a distorção de Jahn-Teller. Essa distorção quebra a degenerescência dos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Deste modo o complexo será distorcido, ocorrendo um alongamento dos eixos axiais com uma compressão dos eixos equatoriais (mais comum) ou um alongamento dos eixos equatoriais com compressão dos eixos axiais. Por vezes essa distorção pode levar a uma geometria plano quadrada, quando o alongamento os eixos axiais é muito grande e a ligação muito fraca. A maioria dos complexos de  $\text{Cu (II)}$  apresenta estrutura octaédrica distorcida.<sup>82</sup>

Os dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenidos N-1óxido de cobre, estão na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Referências de complexos de cobre.

Ano	Ref.	Substituintes	Modo de coordenação	Geometria	Formula Molecular
2013	31	Me; BisPh	Tetracoordenado	Plano Quadrado distorcido	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cu}$
1995	32	Me; p-Me	Tetracoordenado	Plano Quadrado	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cu}$
1995	33	$S_2$	Hexacoordenado	octaérico	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{ClCu}$

### 1.5.3 Níquel

O níquel é um elemento do grupo 10 que possui o subnível "d" completo quando no estado elementar. É encontrado nos estados de oxidação de (-I) a (IV), mas o estado mais estável é o  $\text{Ni (II)}$ . O Níquel no estado de oxidação apresenta (II) são geralmente plano quadrado ou octaédricos. O níquel (II) incluem todos os haletos, óxidos, sulfetos, selenetos e teluretos.<sup>82</sup>

A química do Níquel (II) é bastante complicada, normalmente seus complexos são quadráticos e octaédricos, mas também são conhecidos alguns complexos com estrutura tetraédricas, bipirâmides trigonais e pirâmides de base quadrada . O Ni(II) possui configuração  $d^8$ , assim seus complexos octaédricos possuem dois elétrons desemparelhados. O elétron isolado do orbital  $dx^2-y^2$  está sendo repelido por quatro ligantes, enquanto que o elétron no orbital  $dz^2$  esta sendo repelido somente por dois ligantes, assim a energia do orbital  $dx^2-y^2$  aumenta a energia com relação a do  $dz^2$  . Caso o ligante seja de campo muito forte a diferença de energia entre esses dois orbitais se torna maior que a energia para o emparelhamento dos elétrons.<sup>82</sup>

O grau de distorção tetragonal que ocorre no níquel depende dos ligantes. Por vezes a distorção tetragonal pode tornar-se tão grande que o orbital  $dz^2$  passa a ter energia menor que o orbital  $dxy$  .<sup>82</sup>

Os dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenidos N-1óxido de Níquel, estão na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Referência dos complexos de níquel.

Ano	Ref.	Substituintes	Modo de Coordenação	Geometria	Formula Molecular
2008	10	p-NO <sub>2</sub> ; Ph	Hexacoordenado	Octaédrico	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Ni
2002	34	p-NO <sub>2</sub> ; p-Me	Hexacoordenado	Octaédrico	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>10</sub> Ni
1993	35	p-Me ; Me	Tetracoordenado	Plano Quadrado	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ni
1993	36	p-Prop; o-SMe	Hexacoordenado	Octaédrico distorcido	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ni
1993	36	Me ; S <sub>3</sub>	Hexacoordenado	Octaédrico distorcido	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Ni

#### 1.5.4 Ouro

O ouro pertence ao mesmo grupo do cobre ,grupo 11, com um elétron no subnível "s" e o subnível "d" completo. Os estados de oxidação mais estáveis para o ouro são Au(I) e Au(III). Os íons de ouro monovalentes, assim com os íons monovalentes de cobre se

desproporcionam em água, e por conta disso podem existir na forma de compostos insolúveis ou complexos. Este grupo, grupo 11, apresentam as maiores condutividades elétricas e térmicas conhecidas, são mais maleáveis e mais dúcteis dos metais estruturais.<sup>82</sup>

O ouro no estado de oxidação (I) apresenta configuração  $d^{10}$ . Por isso a maioria de seus compostos e complexos são diamagnéticos e incolores. Nos casos onde ocorre cor se deve a transição de transferência de carga do ligante e não às transições d-d do metal.

O Au(I) é menos estável, em água sofre desproporcionamento em Au<sup>0</sup> e Au(III). Podem ser encontrados em complexos lineares. São usados em medicamentos para tratamento de artrite reumática, onde supõe-se que o princípio ativo desses medicamentos sejam complexos lineares.<sup>82</sup>

O íon Au(III) é o mais comum e estável do ouro, tem configuração eletrônica  $d^8$  e forma complexos quadrado planares.<sup>82</sup>

Como não foi encontrado na literatura (banco de dados do SCOPUS) complexos triazenidos N-1óxido de ouro, a **Tabela 4** mostra complexos análogos.

Tabela 4 – Referência dos complexos de ouro.

Ano	Ref.	Substituintes	Modo de Coordenação	Geometria	Formula Molecular
2012	26	o-Br; o-NO <sub>2</sub>	Bicoordenado	Linear	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PBrAu
2012	26	o-F; o-NO <sub>2</sub>	Bicoordenado	Linear	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PFau
2012	26	o-Cl; o-NO <sub>2</sub>	Bicoordenado	Linear	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PClAu
2010	37	m-NO <sub>2</sub> ; o-CONH <sub>2</sub>	Bicoordenado	Linear	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> PAu
2003	38	p-NO <sub>2</sub> ; p-NO <sub>2</sub>	Bicoordenado	Linear	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> PAu

## 1.6 Catálise

Em 1836 Jons Jacob Von Berzelius o termo força catalítica da Catálise (nome que introduziu no vocabulário químico, pois catalisadores tem sido usados por mais de 2000 anos.<sup>39</sup>

Em 1895, Friedrich Wilhelm Ostwald, físico-químico alemão, que recebeu o Prêmio Nobel em 1909 pelos seus trabalhos sobre catalise, definia catalisador como uma substancia que alterava a velocidade de uma reação química sem ser consumida. Esta definição veio a ser alterada somente em 1976 pela a organização internacional que estabelece as regras da nomenclatura química (IUPAC), que definiu catálise como um fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha, chamada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem que ela própria seja consumida no final desta reação. [40]

A partir de 1950, com o surgimento de novas técnicas experimentais, a catálise ganha um grande desenvolvimento. Novos processos catalíticos foram descoberto, processos que constituem a base da moderna indústria química e petroquímica.<sup>41</sup>

Na área de oxidação utilizando complexos metálicos como catalisadores, as metaloporfirinas sintéticas ocupam uma posição particular, pois elas são análogas ao grupo prostético de enzimas contendo o grupo heme, as quais catalisam seletivamente várias reações de oxidação com o mesmo metal (no caso o ferro) e o mesmo ligante (protoporfirina IX).<sup>1</sup>

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea. Neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade pode ser proporcional à área respectiva.<sup>41</sup>

Embora os catalisadores homogêneos tenham mostrado uma notável performance na oxidação de substratos orgânicos, existem algumas desvantagens na sua utilização:

- dificuldade na separação, recuperação e reciclagem do catalisador;
- a auto-oxidação, causada pelos choques que ocorrem entre moléculas quando estão em solução;
- formação de dímeros inativos, que também diminui a performance catalítica dessas espécies em solução.

Por esses motivos, tem-se utilizado suportes sólidos visando ancorar complexos, esperando que a imobilização facilite a recuperação e reuso desses suportes sólidos e não mais em solução. Além disso, a imobilização pode estabilizar a estrutura do complexo e aumentando com isso a atividade catalítica. Outro fator importante do ancoramento desses compostos é a possibilidade de influenciar a quimiosseletividade, a regioseletividade e a estereosseletividade de uma reação catalisada por esses materiais.

Tem sido utilizado como material de suporte para o ancoramento de complexos, sólidos inorgânicos micro e mesoporos. A fixação desses compostos nesses suportes produz catalisadores ativos e seletivos, além de facilitar sua recuperação e reciclagem.

Os suportes mais comuns são : sílicas, argilas, vidros porosos e zeólitas, a exemplo da MCM-41.<sup>42</sup>

## 1.7 MCM-41

MCM (mobil crystalline Material ) foi o primeiro nome dado para uma séries de materiais mesoporosos, que foram sintetizados pelos pesquisadores da companhia Mobil's em 1992.<sup>[44][45]</sup>

Fazem parte desta família três mesoestruturas ordenadas com diferentes arranjos de poros:

- MCM-41, com um arranjo hexagonal;
- MCM-48, com um arranjo cúbico;
- MCM-50, com um arranjo lamelar;

Os materiais porosos podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros, canais ou cavidades dos materiais. Existem três tipos:

- materiais microporosos com diâmetros entre 3 – 20 Å, como por exemplo zeólitos;
- materiais mesoporosos com diâmetros entre 20 – 500 Å;
- materiais macroporosos com diâmetros superiores a 500 Å.<sup>[44][45]</sup>

O MCM-41 pode ser altamente aplicável como suporte em espécie catalítica, devido a várias vantagens, desde a estrutura organizada em canais hexagonais com diâmetros de 2 e 50 nm, alta área superficial ( $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e ao elevado volume de poros ( $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). As superfícies internas dos canais possuem grupos silanóis nucleófilos Si-OH.<sup>45 46</sup>

Os grupos silanóis podem reagir com moléculas contendo grupos funcionais que vão ligar-se ou interagir à MCM-41 através de ligações covalentes ou ligações de hidrogênio.<sup>47 48</sup>



Ao contrário do que se verifica com os polímeros orgânicos, estes materiais não se dissolvem nem aumentam de volume em solventes orgânicos. Além disso, se os grupos funcionais estiverem ligados covalentemente à superfície, a lixiviação é minimizada.<sup>49</sup>

A formação desses materiais da família M41S ocorre através de um mecanismo no qual agregados de moléculas de surfactante catiônicos em combinação com silicatos aniônicos conduzem a formação de uma estrutura supramolecular. Outros modelos foram propostos tendo por base esta organização cooperativa, como mostra o esquema da **Figura 7**.

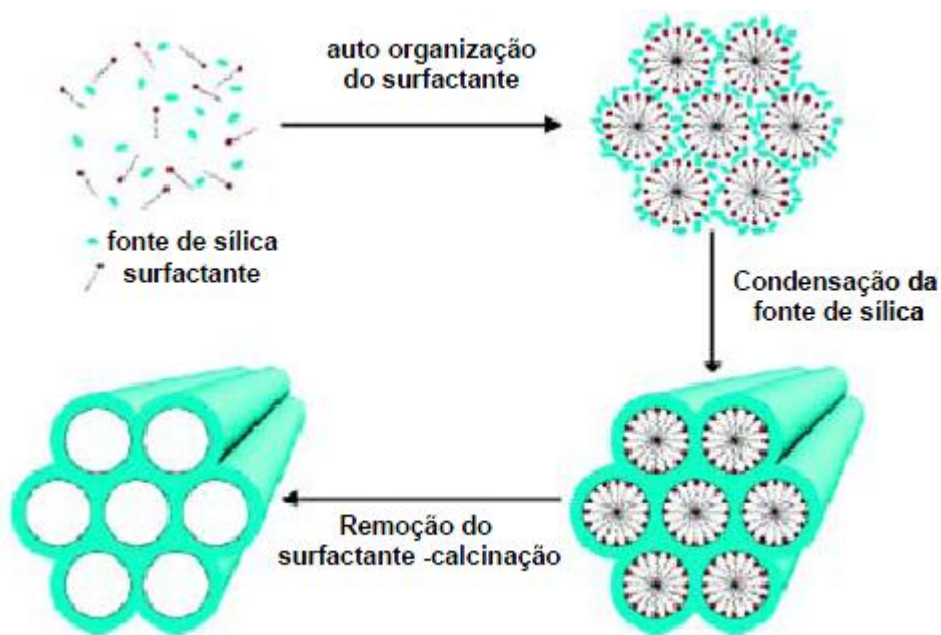


Figura 7 – Representação esquemática do mecanismo de formação de materiais mesoporos M41S. 50



## **2 PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiais e Métodos**

#### 2.1.1 Solventes e Reagentes

Foram utilizados solventes e reagentes de diversas marcas como: Vetec<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, NEON comercial<sup>®</sup>, sem tratamento prévio. Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses foram devidamente armazenados em local apropriado, no Departamento de Química - UFSM, sendo recolhidos por uma empresa terceirizada para devidos fins.

#### 2.1.2 Ponto de Fusão

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando-se o aparelho Mel-Temp II (PPG-Química).

#### 2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de pastilha de KBr, utilizando-se de 3 à 5 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Bruker IR (PPG-Química), que abrange uma janela espectral de 370 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Vis

Os espectros de UV/Visível foram obtidos em espectrofotômetro UV - 1650 PC Shimadzu (PPG - Química).

Para esta análise foram feitas soluções mãe com concentração de 95,7mM; 45,6mM; 45,5mM e 36,8mM , respectivamente para ligante (1), complexo (2), complexo (3) e complexo (4). Destas soluções mãe foram retiradas por vez volumes de 5,00  $\mu$ L e diluídos na cubeta contendo 3ml de THF.

#### 2.1.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX 200 (200MHz) e DPX (400MHz) (PPG - Química).

#### 2.1.6 Difração de raios X em Monocristal

Para elucidar as estruturas moleculares dos complexos triazenidos e do ligante livre, foi utilizado o método de difração de raios X em monocristal, onde os dados de difração dos complexos foram coletados à temperatura ambiente, através do difratômetro Bruker APEXII-ccd (PPG- Química).

Monocristais de cada amostra foram fixados a um fio de vidro e submetidos à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20-22 $^{\circ}$ ) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$ , com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 0,71073  $\text{Å}$ <sup>65</sup>. A coleta de intensidades decorreu com a técnica de varredura  $\theta$  e  $\omega$ . A redução de dados e a correção de absorção envolveram os programas SAINT<sup>65</sup> e SADABS<sup>66</sup> respectivamente. As estruturas foram resolvidas via Métodos Diretos<sup>67</sup> e o refinamento dos dados incluiu fatores estruturais ao quadrado (F2) e o método dos mínimos quadrados incluindo matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides<sup>68</sup>.

### 2.1.7 Difração de raios X em pó

Geralmente, os materiais mesoporos são amorfos ou paracristalinos, a exemplo das sílicas e argilas pilarizadas modificadas. Os poros com espaçamentos irregulares e distribuídos de forma heterogênea. Entretanto, a MCM-41 apresenta um arranjo cristalino hexagonal de poros uniforme. A difração de raio X em pó foi utilizada para caracterizar a estrutura da MCM-41. O procedimento da análise consiste em incidir sobre a amostra uma radiação eletromagnética monocromada de pequeno comprimento de onda, o raio X. A estrutura atômica de materiais cristalinos, a qual é constituída por um arranjo ordenado de átomos entre camadas atômicas que se repetem entre distâncias fixas, atua como uma grade de difração para os raios X incidentes. Isto só é possível devido à dimensão similar entre as distâncias das ligações atômicas do material estudado e o comprimento de onda dos raios X incidentes (CLEARFIELD, A.; et al ,2008).

Os sólidos obtidos foram primeiramente triturados em almofariz e pistilo e depositados sobre porta-amostras de vidro neutro, através da suspensão dos sólidos em solventes apropriados para cada amostra e sendo esta suspensão lentamente gotejada sobre a placa de vidro de tal forma a se obter um filme compacto e homogêneo na região da placa definida. Após secagem do filme, as amostras foram analisadas em uma varredura de 3 à 45 ou de 3 à 70 valores de  $2\theta$ , com operação do aparelho de 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , na geometria Bragg-Bretano de  $\theta - 2\theta$ . A difração de raio X em pó foi realizada pelo aparelho XRD-6000, Lab X, Shimadzu.

### 2.1.8 Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas na faixa de pressão relativa (p/p<sub>0</sub>) entre 0,01 e 0,99 em aparelho de adsorção estática Micrometric ASAP - 2020 a -196 °C. As amostras foram previamente tratadas, secas e desgaseificadas a 100 °C sob vácuo por 10 h. A área superficial foi calculada utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B. E. T) de acordo com a **Equação 1**.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} (p/p_0)$$

Equação 1 – Equação que determina a Área superficial B.E.T.

(FIGUEIREDO, J. L.; et. al.,1989).

O volume total de poros foi estimado pela Regra de Gurvitsch **Equação 2**. (ROUQUEROL, F.; . al.,1999).

$$V_p = V_{sat} \cdot V_{N_2, líq}$$

Equação 2 – Equação que determina o volume total de poros.

O tamanho médio do diâmetro de poros foi calculado pela **Equação 3** , na qual considera-se geometria cilíndrica para os poros.

$$D_{p,med} = \frac{4 \cdot V_t}{A_s}$$

Equação 3 – Equação que determina o diâmetro médio dos poros . 54

### 2.1.9 Análise Térmica

A Análise térmica (TGA) têm sido amplamente usadas para caracterização de catalisadores, pois possibilitam uma avaliação das mudanças ocorridas quando os mesmos são submetidos a variações de temperatura.<sup>55</sup> A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. Essas análises foram realizadas em um equipamento de análise térmica TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer da TA Instruments, pertencentes à Universidade de São Paulo (central Analítica I - USP), utilizando uma faixa de 25 ° a 800 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio 10ml/min.<sup>1</sup>

#### 2.1.10 Análise Elementar

As análises elementar foram realizadas em um equipamento da marca *Perkin – Elmer CHN 2400*, o qual pertence à Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP).

#### 2.1.11 Determinação da Concentração Metálica dos Sólidos

As amostras foram aquecidas durante duas horas na temperatura de 150 °C, na presença de ácido nítrico concentrado. As determinações foram feitas utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. As determinações foram feitas em duplicata, utilizando o aparelho Optima 4300 DV, PerkinElmer, Shelton, USA.

#### 2.1.12 Análise, dos Produtos Formados, por Cromatografia Gasosa

As análises dos produtos formados pela reação catalítica foram determinadas pelo Cromatógrafo a gás (Agilent – 6850); Detector de ionizador de chama, Coluna Capilar DB-WAX 30 metros com 0,25 mm de diâmetro interno (J&W Scientific).

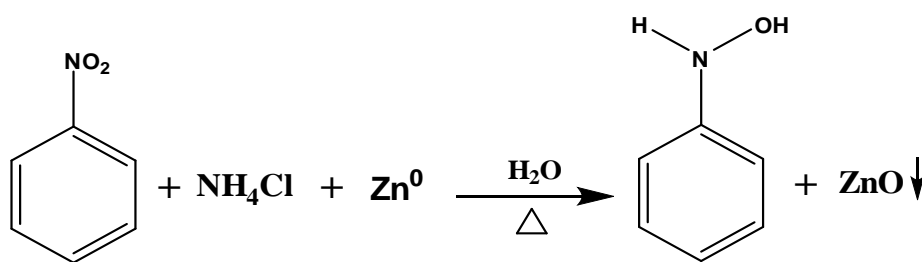




### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Síntese da β-fenilhidroxilamina

Dissolveu-se em um béquer de 1 L, equipado com agitador mecânico e termômetro o cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 25g; 0,467 mol) em água (800 ml) e nitrobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ); 50 g ; 0,406 mol). Agitou-se a mistura vigorosamente, a uma temperatura de 65 °C. Iniciou-se a adição do zinco em pó (59 g; 0,90 mol), vagarosamente, em um intervalo de tempo de 20 minutos, durante, aproximadamente, cinco horas, como mostra o **Esquema 2**. Após todo o zinco ser consumido, deixou-se reagir por mais 30 minutos e filtrou-se a solução a quente para um béquer de 1 L, previamente resfriado com banho de gelo. Saturou-se a solução com cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ; 100 g; 1,709 mol) até o surgimento de um precipitado amarelo. Filtrou-se e recolheu-se o produto sob atmosfera de argônio a baixa temperatura (-5 °C). A purificação foi realizada a partir de um processo de cristalização, utilizando como solvente éter de petróleo. O composto obtido apresenta ponto de fusão (P.F. de 40°– 60°C), e rendimento de 52 %. <sup>56</sup>

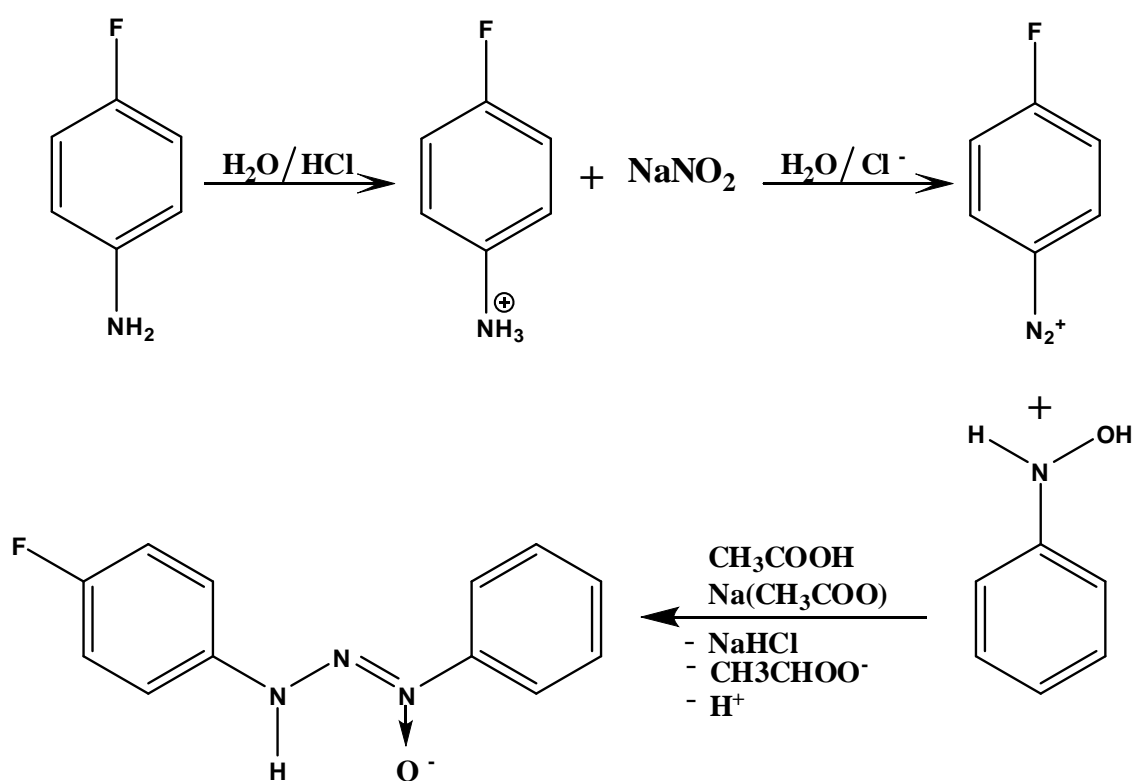


Esquema 2 – Reação de obtenção da β-fenilhidroxilamina.

#### 3.2 Síntese do pró-ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido (1)

O pré-ligante (1) foi sintetizado à partir da reação de diazotação da amina em meio ácido com nitrito de sódio (proporção de 1:1 para ligantes assimétricos) em temperatura entre

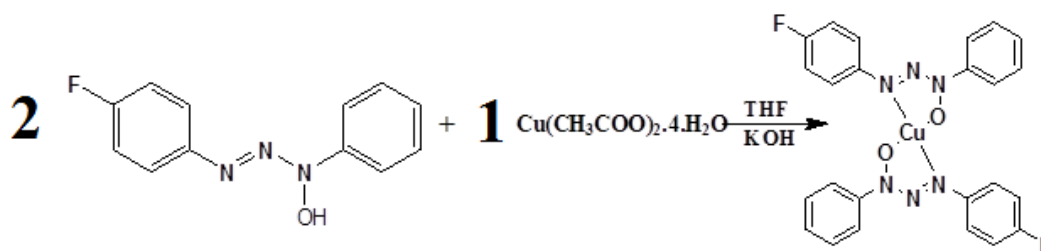
0-5 °C. Dissolveu-se a 4-fluoranilina (2 g; 17,9 mmol) em uma mistura de ácido clorídrico (15 mL) concentrado e água (15 mL) e resfriou-se esta solução até entre 0 e 5 °C. Logo após adicionou-se nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ; 1,25 g ;17,9 mmol) para promover a diazotação da amina no meio da reação. Após cerca de 30 minutos de reação, adicionou-se uma solução ácida contendo ácido acético glacial (20 mL) com a  $\beta$ -fenildidroxilamina (2,2 g; 17,9 mmols), mantendo a temperatura entre 0-5 °C. Após cerca de 30 minutos, foi adicionado uma solução de acetato de sódio para ajuste do pH em torno de 5 , conforme o **Esquema 3**. Foi isolado um precipitado amarelo-claro e lavado com porções de água fria. O produto foi recristalizado em etanol. O pré-ligante ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}$ ) apresenta ponto de fusão (P.F. de 127° – 130 °C ) e rendimento de 75%. Análise elementar %  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}$ : Calculado: C 63,40; H 5,32; N 17,06; Experimental: C 62,27; H 4,36; N 18,19.



Esquema 3 – Reação de obtenção do pró-ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido (1).

### 3.3 Síntese do Complexo bis[1-fenil -3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1- óxido]Cobre(II) (2)

Dissolveu-se o pré-ligante (1) (0.040 g; 0,1932 mmol) em aproximadamente 25 mL THF, desprotonou-se com uma solução de hidróxido de potássio. Após adicionou-se o  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,0245 g ; 0,0966 mmol) sólido sobre o pró-ligante desprotonado, de acordo com o **Esquema 4**, observa-se uma mudança de coloração de amarelo intenso após desprotonado a castanho. Deixou-se reagir por aproximadamente 24 h. Cristais castanhos apropriados para técnica de difração de raios X em monocristal foram obtidos por evaporação lenta da solução em, aproximadamente, três dias. O complexo ( $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuF}_2\text{N}_6\text{O}_2$ ) apresenta ponto de fusão (P.F. de  $201^\circ - 205^\circ\text{C}$ ) e um rendimento de 83%. Análise elementar %  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuF}_2\text{N}_6\text{O}_2$ : Calculado: C 56,36; H 4,37; N 15,17; Experimental: C 54,92; H 3,56; N 15,53.



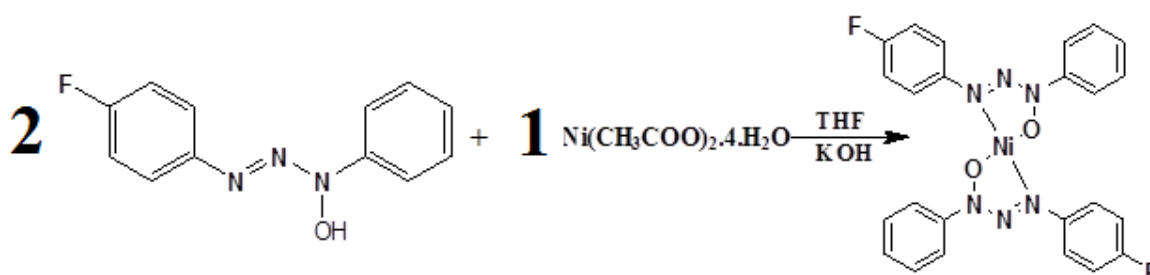
Esquema 4 – Reação de obtenção do complexo bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Cobre(II) (2).

### 3.4 Síntese do Complexo bis[1-fenil -3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Níquel(II) (3)

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0.040 g; 0,1932 mmol) em aproximadamente 25 mL THF, desprotonou-se com solução de potássio. Após adicionou-se o  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,024 g; 0,0966 mmol) sólido sobre o pró-ligante desprotonado, de acordo com o **Esquema 5**, observa-se uma mudança de coloração, onde passa de um amarelo intenso após desprotonado a castanho, sem precipitação. A reação se deu por aproximadamente 24 h.

Cristais marrons apropriados para técnica de difração de raios X em monocristal foram obtidos, por evaporação lenta da solução em, aproximadamente, três dias. O complexo puro

( $C_{24}H_{18}NiF_2N_6O_2$ ) apresenta ponto de fusão (P.F. de  $230^{\circ} - 235^{\circ}C$ ) e um rendimento de 79%. Análise elementar %  $C_{24}H_{18}NiF_2N_6O_2$ : Calculado: C 55,31; H 3,87; N 16,13; Experimental: C 55,58; 3,48; N 16,15.

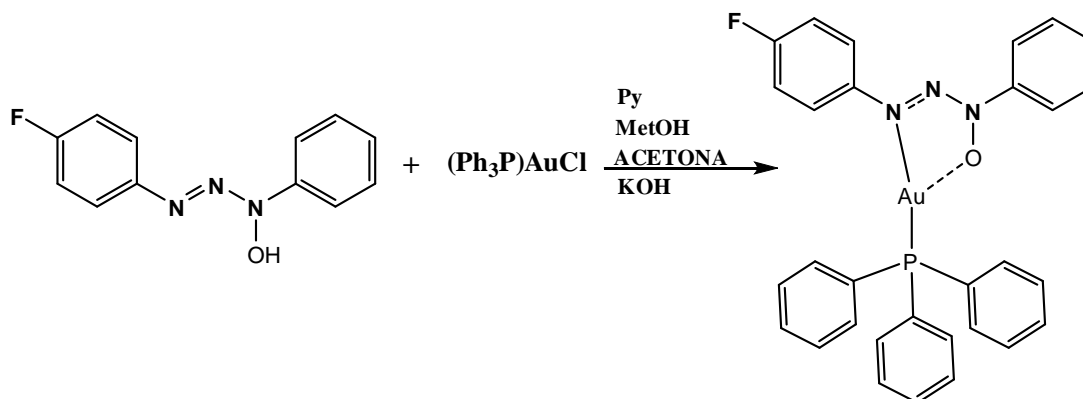


Esquema 5 – Reação de obtenção do complexo bis[1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]Níquel(II) (3).

### 3.5 Síntese do Complexo [1-fenil-3-(4-Fluorofenil) Triazeno N1-óxido]-trifenilfosfina) Ouro(I) (4)

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,040 g; 0,1932 mmol) em uma fração de aproximadamente 10mL de acetona e 4mL de metanol e 2 mL Py, desprotonando-o com metanolato de potássio. Após adicionou-se o  $(Ph_3P)AuCl$  (0,095 g; 0,1932 mmol) sólido sobre o pró-ligante desprotonado, de acordo com o **Esquema 6**, observa-se uma leve precipitação em um amarelo mais intenso que o ligante desprotonado. A reação se deu por aproximadamente 24 h, protegida da luz, devido ao fato do Au(I) desproporcionar em  $Au^{\circ}$  e Au (III).

Cristais amarelos apropriados para técnica de difração de raios-x em monocristal foram obtidos, por evaporação lenta da solução em, aproximadamente cinco dias. O complexo puro ( $C_{30}H_{24}AuFN_3OP$ ) apresenta ponto de fusão (P.F. de  $153^{\circ} - 155^{\circ}C$ ) e um rendimento de 70%. Análise elementar %  $C_{30}H_{24}AuFN_3OP$ : Calculado: C 52,85; H 3,86; N 5,96; Experimental: C 51,82; H 3,49; N 5,81.



Esquema 6 – Reação de obtenção do complexo [1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido]-(trifenilfosfina)Ouro(I) (4).

### 3.6 Síntese e Calcinação da peneira molecular MCM-41

Dissolveu-se 924 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 4 g de CTABr em 198 mL de água desionizada sob uma vigorosa agitação mecânica à temperatura ambiente. Quando a solução tornou-se homogênea, adicionou-se vagarosamente 19.4 mL de TEOS, com agitação até obter um pH em torno de 11,4, o que resultou num tempo de agitação de 2,5 horas. Logo após o gel foi filtrado e lavado com água deionizada até que o odor de amônia tenha desaparecido. Em seguida o produto foi seco em uma estufa por cerca de 24 h. Posteriormente o produto foi calcinado em mufla com um taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até alcançar  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e por mais 4 horas nesta temperatura.<sup>57</sup>

### 3.7 Imobilização dos Complexos Triazenidos em MCM-41

Para imobilização dos complexos triazenidos utilizou-se o método de ancoramento dos complexos no interior dos canais da MCM-41 á temperatura ambiente.<sup>1</sup>

Inicialmente foi utilizado 2 g de MCM-41 em suspensão em diclorometano, seguindo procedimento típico, 0,2 g de complexo triazenido (10% de complexo em relação a massa da peneira molecular) foram adicionados à suspensão e mantida sob agitação magnética

constante durante 48 horas, porém foi percebido uma decomposição dos complexos por conta do solvente diclorometano, devido a formação de ácido clorídrico (constatado pela diminuição do pH da solução e uma coloração vermelha intensa). Então o mesmo procedimento foi refeito, substituindo o diclorometano por acetona e após 48h de agitação, colocou-se a mistura sob condição de refluxo durante 1 hora. Em seguida, filtrou-se o sólido que foi colocado em um sistema Soxhlet com 300 mL de acetonitrila durante 4 horas, a fim de remover o complexo não ancorado no interior dos poros da MCM-41. Após as lavagens os sólidos foram secos em linha de vácuo, dando origem aos sólidos denominados ligante-MCM (I), ligante imobilizado em MCM-41, Cu-MCM (II), complexo (2) imobilizado em MCM-41, Ni-MCM (III), complexo (3) imobilizado em MCM-41 e Au-MCM (IV), complexo (4) imobilizado em MCM-41. A coloração dos sólidos, (II) e (III) foram castanho fraco, cor dos respectivos complexos, já o sólido (IV) ficou em uma coloração roxa. <sup>58 1</sup>

### 3.8 Estudo da Atividade Catalítica

Os sólidos obtidos foram investigados como catalisadores nas reações de oxidação do cicloocteno para ciclooctenóxido e redução do cloro-cicloexano para cicloexano, em diversas proporções molares (catalisador:oxidante:substrato). O oxidante utilizado foi o iodossilbenzeno (PhIO) e o redutor foi o boroidreto de sódio  $\text{NaBH}_4$ . Em um exemplo típico de reação, os sólidos (catalisador e oxidante) foram pesados em frascos de reação apropriados e acrescidos do substrato (cicloocteno, que, por se tratar de um alceno, sempre antes de cada reação o substrato foi purificado em coluna de alumina), e de solvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). O frasco foi fechado e a reação processou-se sob agitação magnética à temperatura ambiente em um banho de água, pelo período de 1 hora em atmosfera de argônio. A reação foi inibida pela adição de solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , centrifugada e o sobrenadante transferido para um balão de 2 mL, o sólido foi lavado três vezes com 200  $\mu\text{L}$  de solvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Todo o solvente de lavagem foi adicionado a um balão volumétrico. A solução de reação foi analisada por cromatografia a gás. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi efetuada utilizando o método de padronização interna. As condições de programação de temperatura do forno para análise no cromatógrafo a gás do substrato cicloocteno foram: temperatura inicial 100 °C, com aumento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 150 °C seguido de aumento de temperatura de 50 °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C, com 1 minuto estabilizado nesta temperatura.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Espectroscopia de Infravermelho

As análises por espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV) ofereceram importantes informações em relação as bandas de absorção observadas para a cadeia triazenídica, e o substituinte flúor presente em uma das fenilas terminais.

Triazenos 1-óxido apresentam além das bandas características da cadeia triazenídica genérica, a banda referente a ligação coordenativa  $N \rightarrow O$ . Na **Tabela 5** estão reunidas as principais informações referentes às bandas de absorção dos espectros de infravermelho do ligante (1) e dos complexos (2), (3), (4), e na **Figura 8** estão presentes os espectros de infravermelho.

Tabela 5 – Principais bandas dos espectros de infravermelho para o ligante (1) e os complexos (2), (3), (4).<sup>10 26 37 59</sup>

Atribuições	Ligante (1) cm <sup>-1</sup>	Complexo (2) cm <sup>-1</sup>	Complexo (3) cm <sup>-1</sup>	Complexo (4) cm <sup>-1</sup>
$\nu$ (N – H)	3132,26	-----	-----	-----
$\nu$ (C = C)	1604,71	1593,13	1593,23	1585,25
$\delta$ (N – H)	1515,99	1506,34	1508,62	1496,70
$\nu$ (N = N)	1429,19	1407,98	1423,05	1392,55
$\nu$ (N – N – N)	1332,76	1319,25	1319,21	1311,54
$\nu$ (N $\rightarrow$ O)	1298,13	1228,56	1213,74	1217,03
$\nu$ (C aromático – F)	1220,25	1255,02	1232,63	1234,58
$\nu$ (N – N)	1195,40	1211,25	1170,12	1199,67

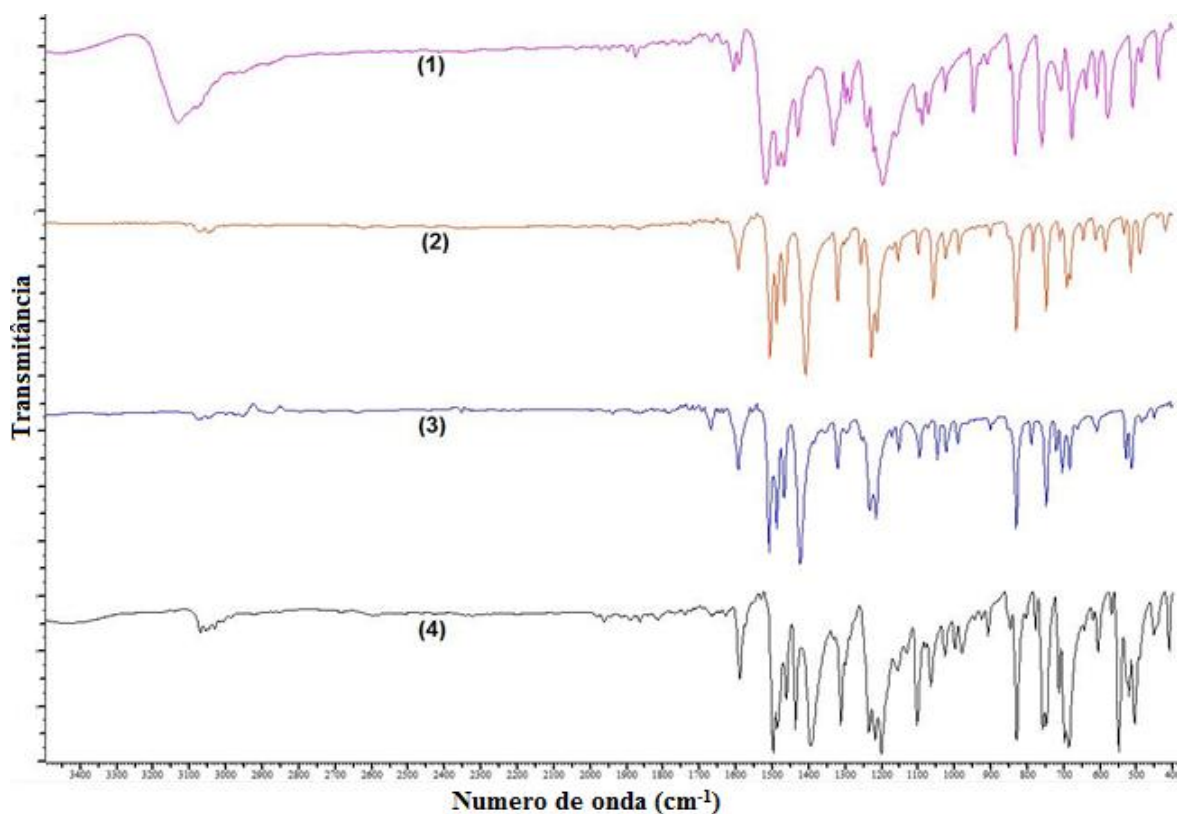


Figura 8 – Espectro de Infravermelho do ligante (1) e dos complexos (2), (3), (4).

O comportamento espectroscópico para os complexos (2), (3) e (4) é característico para complexos Triazenídicos. O desaparecimento da banda característica da ligação N – H , na região de  $3132,26 \text{ cm}^{-1}$ , comprova a desprotonação do ligante. Ocorrendo uma deslocalização da densidade eletrônica no anel quelato, confirmado com a análise das distâncias entre os nitrogênios, dada pela difração de raio X. <sup>[59][60]</sup>

A **Figura 9**, mostra os espectros de infravermelho do material de suporte MCM-41 e dos sólidos (a), (b), (c), (d) e (e).



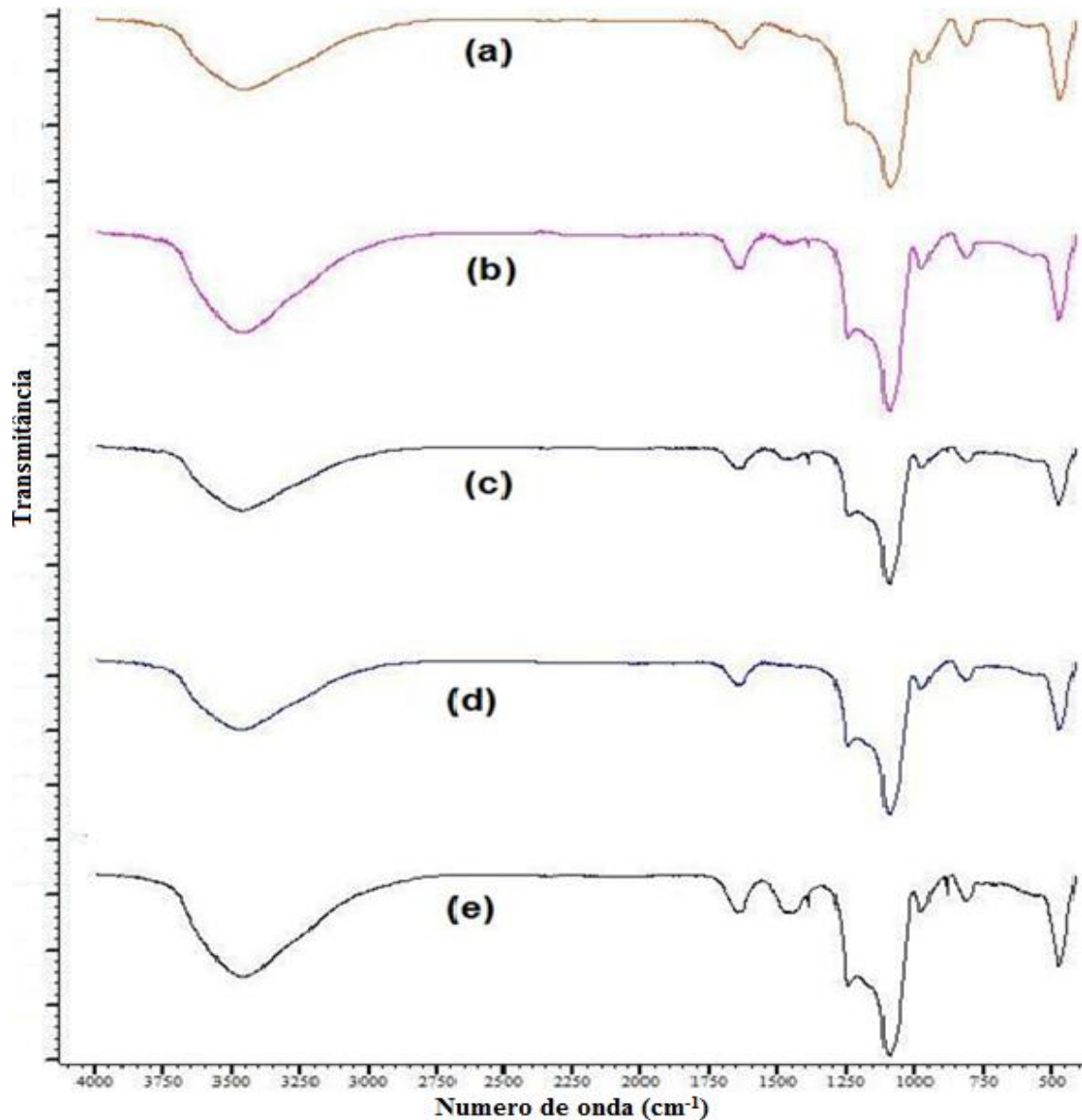


Figura 9 – Espectros de infravermelho do material de suporte MCM-41 (a); Ligante-MCM (I) (b); Cu-MCM (II) (c); Ni-MCM (III)(d) e Au-MCM (IV) (e).

Na **Figura 9**, o pico em torno de 3450 e 3740  $\text{cm}^{-1}$  é devido a absorção de infravermelho relacionada ao grupo Si-OH hidratado do sólido. O pico em aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser causado pela presença de umidade (mesmo após a secagem) nas amostras, visto que este material MCM-41 é altamente hidrocópio. Já na região compreendida entre 1400 e 400  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as bandas referentes às vibrações fundamentais da rede, do material de suporte MCM-41. Os picos na **Figura 9**, em aproximadamente 430, 800 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , estão relacionadas a bandas típicas de materiais de silício, devido as ligações Si – O – Si

. O pico que pode ser observado em aproximadamente  $950\text{ cm}^{-1}$  é associado aos grupamentos Si – OH da rede.<sup>61</sup>

Já o pico na **Figura 9**, em aproximadamente  $1080\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao tipo de vibração stretching, o pico menor em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo bending, já para o pico intermediário em aproximadamente  $430\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo rocking.<sup>62</sup>

Pode-se perceber, ainda na **Figura 9**, para os sólidos (I)(a), (II)(b) e (IV)(e), picos alusivos aos seus complexos de origem, próximo a  $1400\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento N = N, em  $1496\text{ cm}^{-1}$  referente ao dobramento N – H, e em  $860\text{ cm}^{-1}$  que remete ao estiramento C aromático - N. Esses picos, podem indicar a presença dos complexos ancorado em MCM-41, possivelmente relacionado à interação da parte inorgânica do material de suporte com a orgânica do complexos através da supramolecularidade desses compostos (complexo (2), (4)), onde acredita-se que tenha ocorrido ligação de hidrogênio desses compostos com os grupos nucleófilos presentes no interior dos poros da MCM-41.

Para o sólido (III)(d), esses picos não estão presentes, provavelmente devido a ausência dessa supramolecularidade do complexo, diminuindo a interação com a peneira molecular.

## 4.2 Espectroscopia Eletrônica UV/Vis

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

De maneira geral, pode-se fazer uso de duas teorias para a discussão de UV/Vis: a Teoria de Ligação de Valência (T.L.V.) e a Teoria dos Orbitais Moleculares (T.O.M.), mostrando que as ligações são de caráter do tipo  $\sigma$  ou  $\pi$ .

Temos um orbital molecular antiligante sem elétrons, de menor estabilidade, e de maior energia ( $\sigma$  e  $\pi$ ). Em função das restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas, somente quatro transições são observadas e permitidas: as dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) e a de elétrons não ligados (orbitais atômicos) para orbitais antiligantes ( $n \rightarrow \sigma^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ ). O **Figura 10**, apresenta de forma resumida estas informações (Farias, R.F.;2005).

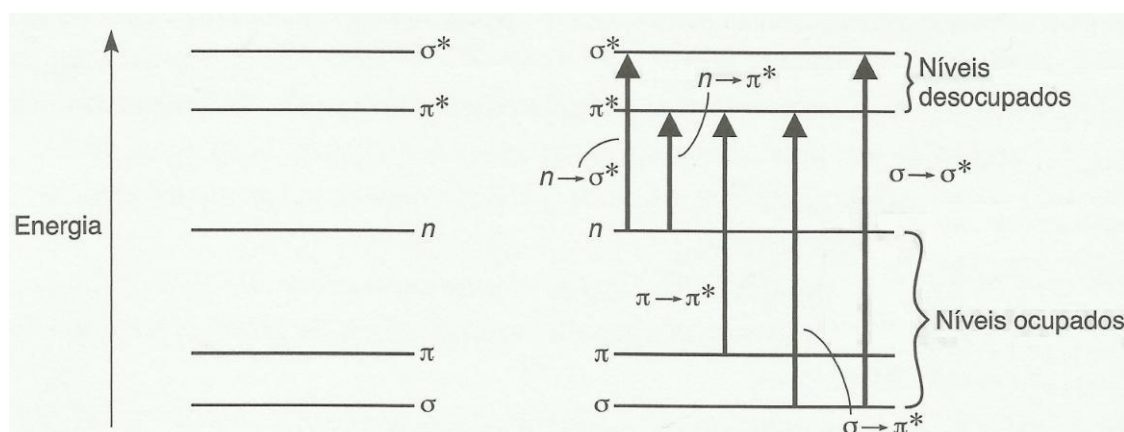


Figura 10 – Níveis de energia eletrônica e transições. <sup>59</sup>

Os compostos triazenos apresentam absorções típicas relativas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  atribuídas ao grupo ( $N = N$ ), transições  $n \rightarrow \sigma^*$  atribuídas à cadeia ( $-N = N - N$ ) além de transições características aos anéis aromáticos do  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Triazenos em solução de solventes polares como metanol, etanol e THF, foram soluções fortemente coloridas. Nos espectros ainda foram identificadas transições  $\pi \rightarrow \sigma^*$  atribuídas a C aromático  $\rightarrow$  F. Os espectros de UV/Vis dos triazenos deste trabalho mostram absorções características dos seus grupos cromóforos e estão de acordo com a literatura. <sup>64</sup>

Os valores de absorção verificadas no espectro eletrônico bem como as atribuições das transições eletrônicas e absortividade molar dos compostos (1), (2), (3) e (4), podem ser vistos na **Tabela 6**, e estão de acordo com a literatura. <sup>10 26 37</sup>

Tabela 6 – Transições eletrônicas, comprimentos de onda ( $\lambda$  nm) e absorvidade molar dos compostos (1) a (4).<sup>10 26 37</sup>

Compostos	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	Log $\epsilon$
(1)	360	245	285	233	13567
(2)	380	244	285	235	79472
(3)	400	243	290	234	21784
(4)	390	245	280	236	32886
Atribuição	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Grupo	(N = N)	(-N = N - N)	(C aromático - F)	(C = C) aromático	

Na **Figura 11 (a) – (d)** e **Figura 12 (a) – (d)**, temos respectivamente os espectros de UV/Vis e as curvas de calibração, do ligante (1) e dos complexos (2),(3) e (4).

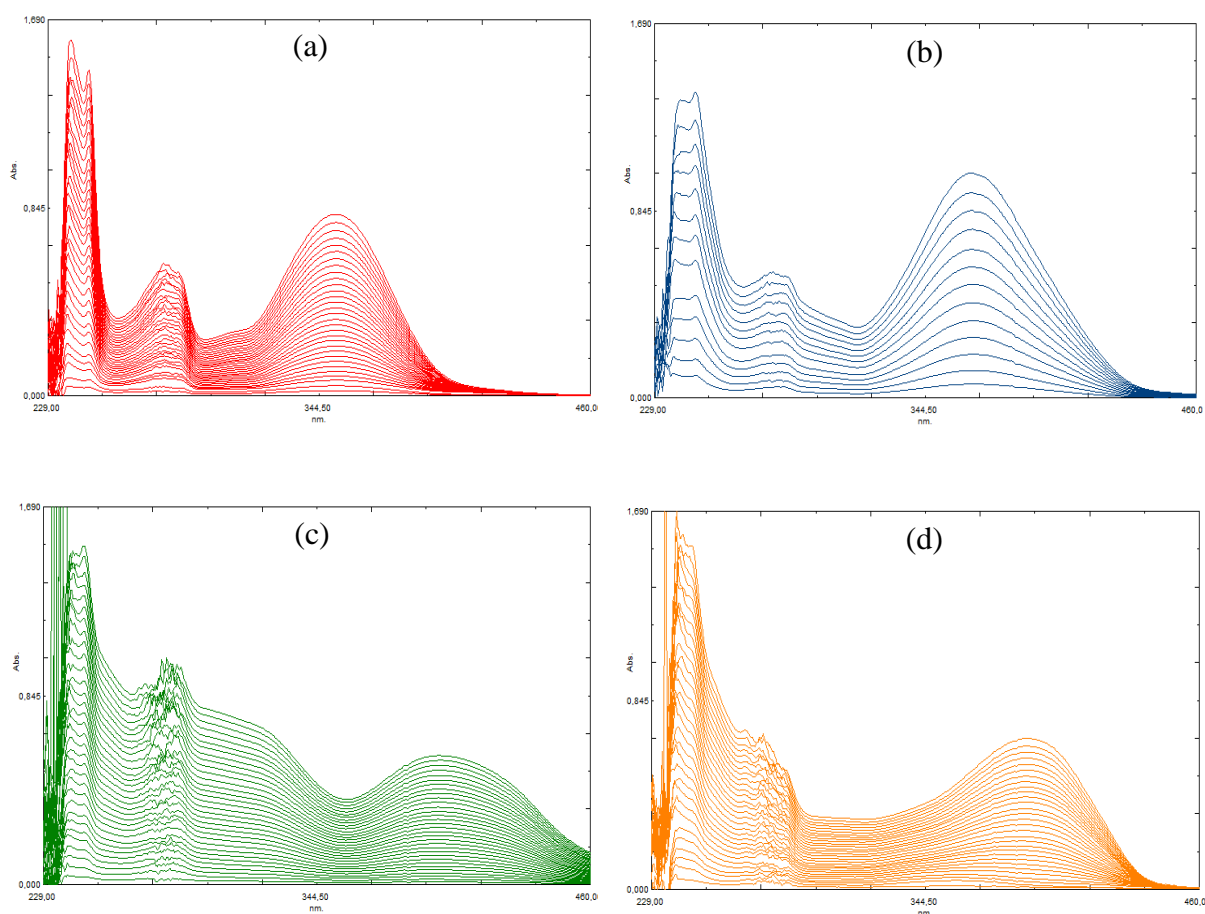


Figura 11 – Espectros de UV/Vis do ligante (1) (a); complexo (2) (b); complexo (3) (c) e complexo (4) (d).

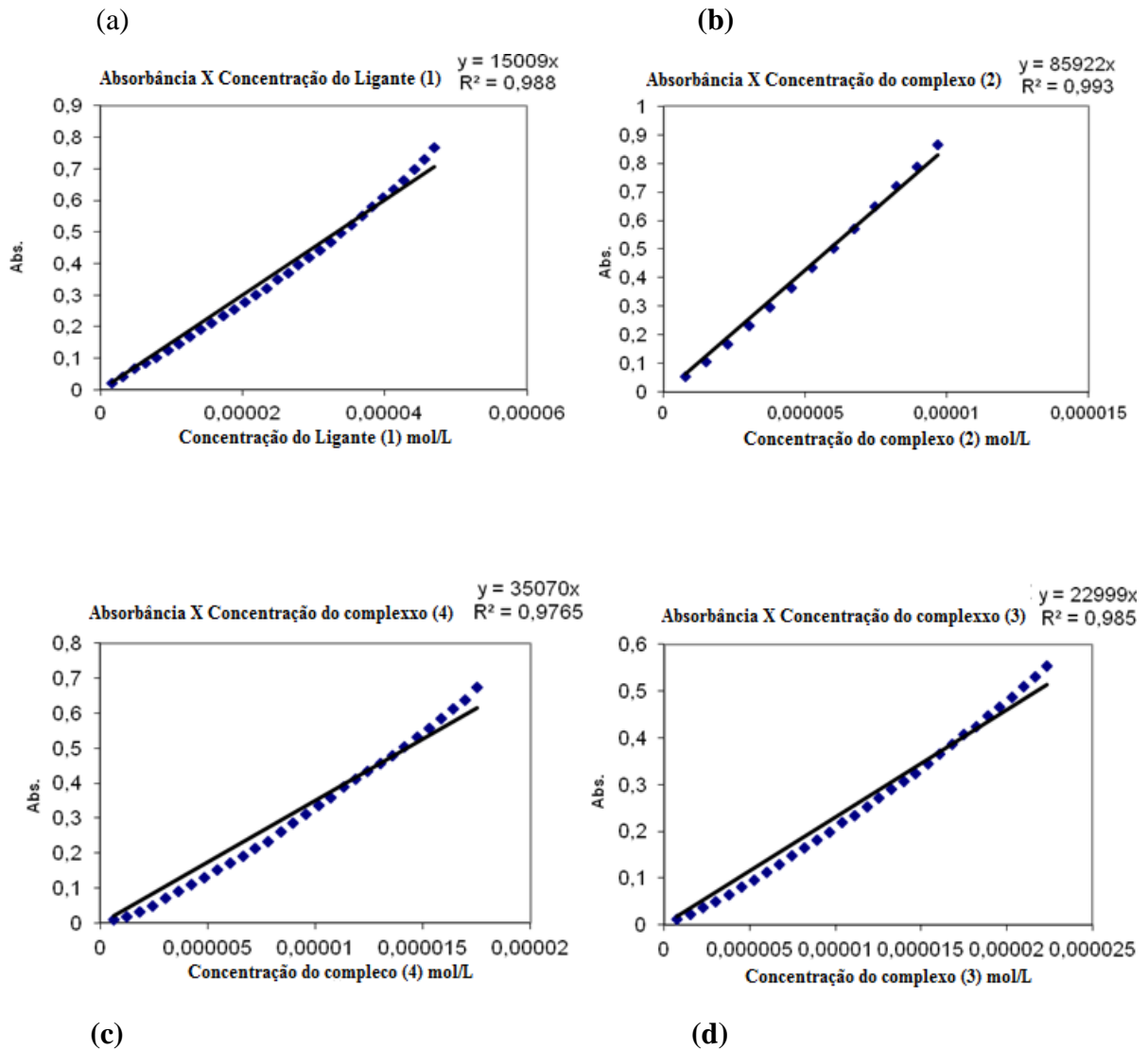


Figura 12 – Curva de calibração do ligante (1) para a banda  $\lambda = 360\text{nm}$  (a); complexo (2) para a banda  $\lambda = 380\text{nm}$  (b); complexo (3) para a banda  $\lambda = 400\text{nm}$  (c) e complexo (4) para a banda  $\lambda = 390\text{nm}$  (d), para determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ )

Os compostos (2), (3) e (4) apresentam um deslocamento batocrômico (deslocamento para a região do vermelho) em relação ao pré-ligante (1), devido a complexação com os devidos metais. Os compostos (2), (3) apresentam transições d-d ( $\text{Cu(II)} \rightarrow 3d^9$  e  $\text{Ni(II)} \rightarrow 3d^8$ ), mas as bandas referentes a essas transições podem estar sobrepostas sob outras bandas de maior intensidade. O composto (4) não apresenta transição d-d, composto  $d^{10}$   $\text{Au(I)}$ . Os elevados valores de absorvidade molar para os composto indicam uma grande capacidade de absorção de luz e que a transferência de carga ocorre do ligante para o metal.

### 4.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ dos Compostos (1) e (4)

O pré-ligante (1) e o complexo (4) foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostra os deslocamentos característico para esta classe de pró-ligantes trizenos 1-óxido. A presença do grupo (Flúor), um retirador de elétrons, diminui a densidade eletrônica no anel aromático e ao átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio da cadeia diazoamínica, fazendo com que ocorra um menor efeito de blindagem, por ser um átomo mais eletronegativo do que o nitrogênio e o Carbono.

Está evidenciado no espectro, **Figura 13 (a) e (b)**, o desaparecimento do singlete referente átomo de hidrogênio da cadeia diazoamínica do pró-ligante (1) (em  $\delta = 12.04$ ) quando ocorre a complexação formando o complexo (4).

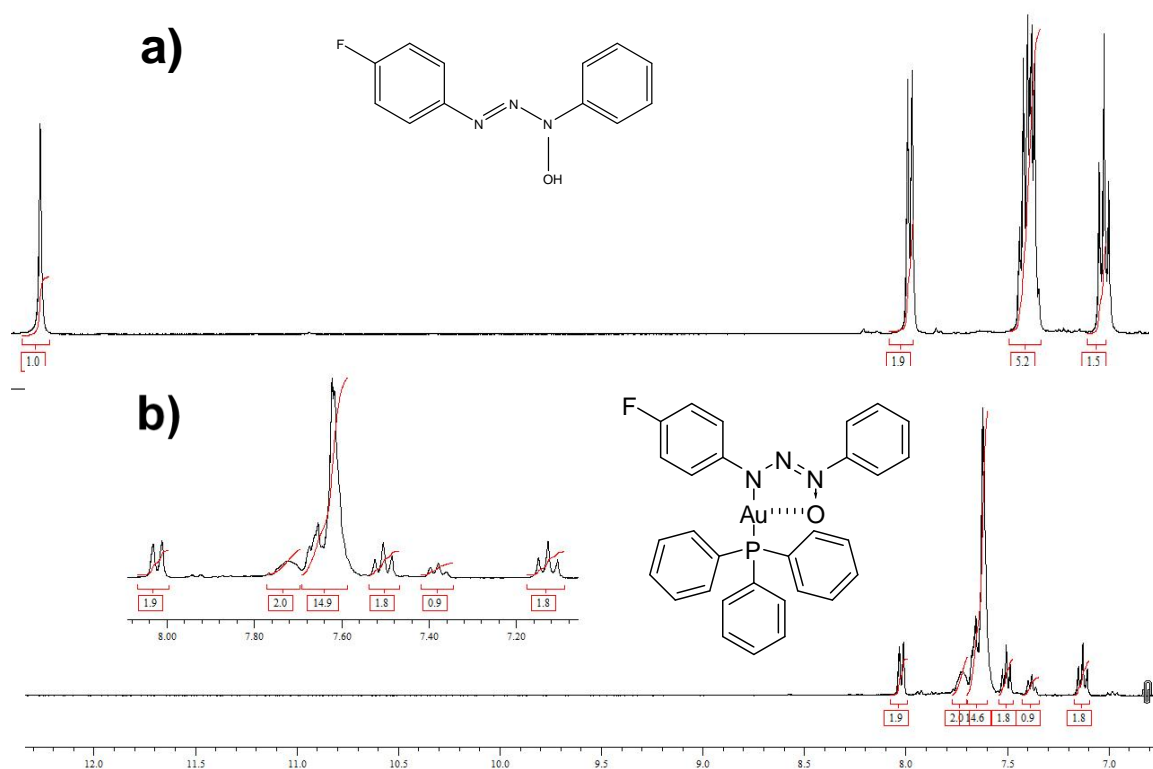
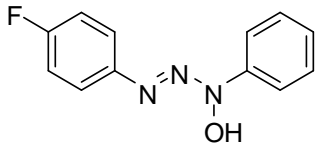
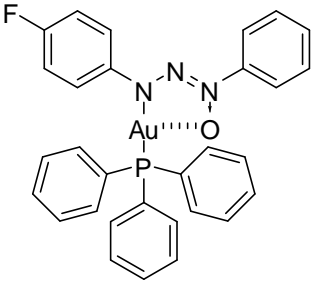


Figura 13 – (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante (1); (b) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Complexo (4).

Na **Tabela 7** encontram-se listados os dados referentes aos deslocamentos dos prótons dos compostos (1) e (4).

Tabela 7 – Dados de RMN  $^1\text{H}$  para os compostos (1) e (4)

Compostos	RMN $^1\text{H}$ (61PM) (DMSO- $d^6$ /TMS, 400MHz)
(1) 	$\delta = 12.04$ (s, 1H, OH); $\delta = 8.09$ (d, $J=8.8\text{Hz}$ , 2H, ArH); $\delta = 7.60\text{-}5.53$ (m, 5H, ArH); $\delta = 7.22$ (t, $J=8.1\text{Hz}$ , 2H, ArH)
(4) 	$\delta = 8.02$ (d, $J=8.3\text{Hz}$ , 2H, ArH); $\delta = 7.72$ (br, 2H, ArH); $\delta = 7.67\text{-}7.62$ (m, 15H, ArH); $\delta = 7.50$ (t, $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, ArH); $\delta = 7.34$ (t, $J=7.2\text{Hz}$ , 1H, ArH); $\delta = 7.13$ (t, $J=8.7\text{Hz}$ , 2H, ArH)

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  **Figura 14 (a) e (b)** auxiliam na caracterização do ligante bem como do complexo (4)

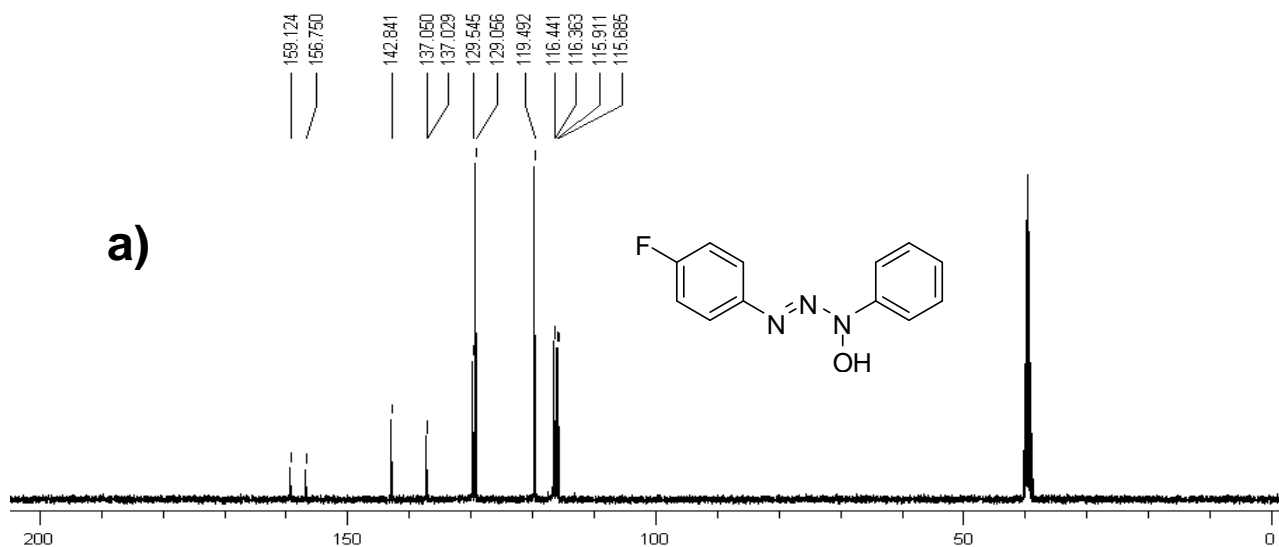


Figura 14 – (a): Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante (1). (b): Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do complexo (4).

(continua)

(continuação)

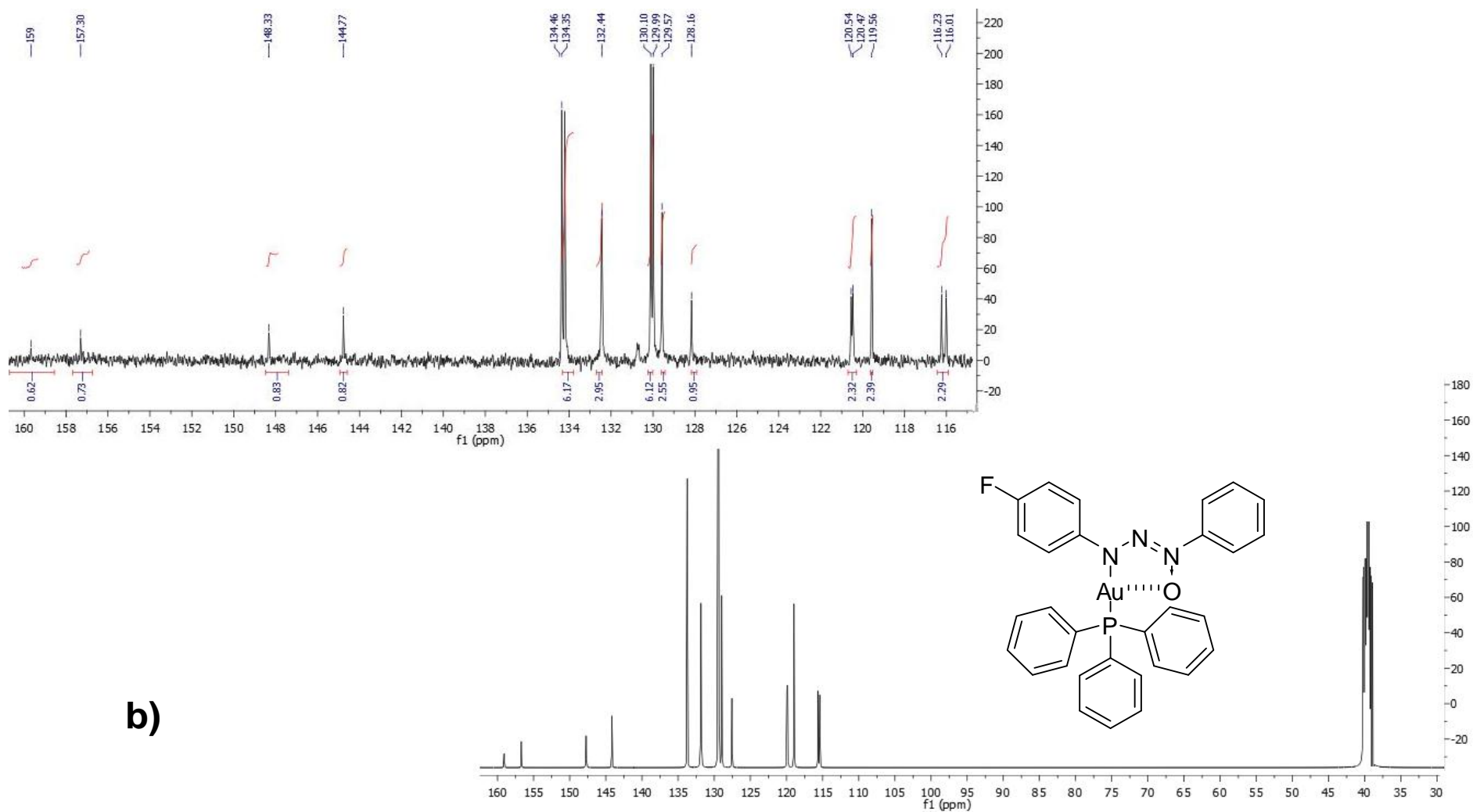
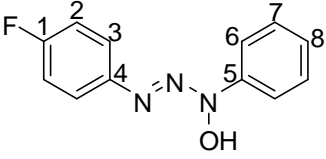
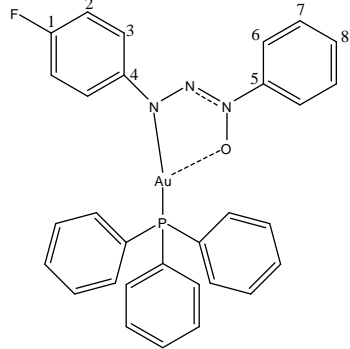


Figura 14 – (a): Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante (1). (b): Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do complexo (4).



Na **Tabela 8** encontram-se listados os dados referentes aos deslocamentos de RMN  $^{13}\text{C}$  dos compostos (1) e (4).

Tabela 8 – Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  para os compostos (1) e (4).

Compostos	RMN $^1\text{H}$ (63PM) (DMSO- $d_6$ /TMS, 400MHz)
<p>(1)</p> 	$\delta = 159.9$ (d, $^1J_{\text{C-F}}=238.9\text{Hz}$ , $C_1$ ); $\delta = 142.8$ ( $C_5$ ); $\delta = 137.1$ ( $C_4$ $^4J_{\text{C-F}}=2.1\text{Hz}$ ); $\delta = 129.5$ ( $C_8$ ); $\delta = 129.1$ ( $C_7$ ); $\delta = 119.5$ ( $C_6$ ); $\delta = 116.4$ (d, $^3J_{\text{C-F}}=7.9\text{Hz}$ , $C_3$ ); $\delta = 115.8$ (d, $^2J_{\text{C-F}}=22.7\text{Hz}$ , $C_2$ )
<p>(4)</p> 	$\delta = 159.68$ (d, $^1J_{\text{C-F}}=239.04\text{Hz}$ , $C_1$ ); $\delta = 148.33$ ( $C_5$ ); $\delta = 144.77$ ( $C_4$ ); $\delta = 134,49 - 129,99$ (C P(Ph) $_3$ ) $\delta = 129.57$ ( $C_7$ ); $\delta = 128.16$ ( $C_8$ ); $\delta = 119.56$ ( $C_6$ ); $\delta = 120.54$ (d, $^3J_{\text{C-F}}=7.82\text{Hz}$ , $C_3$ ); $\delta = 116.23$ (d, $^2J_{\text{C-F}}=22.24\text{Hz}$ , $C_2$ )

#### 4.4 Difração de raios X em Monocristal

A redução dos dados e obtenção do grupo espacial foi determinado pelo programa XPREP (APEX II)<sup>65</sup>. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas

de dados e refinamentos das estruturas foram geradas com o programa WingX<sup>69</sup>. As representações gráficas das estruturas foram geradas com o programa DIAMOND<sup>70</sup>.

As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidas geometricamente [ $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$ ], [ $N(sp^3)-H = 0,89 \text{ \AA}$ ] e refinados na forma anexada aos respectivos átomos de carbono e nitrogênio, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos, com valores  $U_{ISO}(H)$  relacionados a  $1,2 U_{eq}Csp^2$ ,  $1,2 U_{eq}Nsp^2$  e  $1,2U_{eq} Nsp^3$ , respectivamente.

#### 4.4.1 Estrutura cristalina e molecular dos Complexos

Dados de refinamento e valores dos parâmetros de cela unitária foram determinados com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados a região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. A **Tabela 9** lista os parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura dos complexos.

Tabela 9 – Dados de coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos

Parâmetros cristalográficos	2	3	4
Fórmula Molecular	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cu	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Ni	[Au(C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub> F <sub>1</sub> )(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P)]
Massa Molecular (g/mol)	524,0	519,1	689,5
Cor/Forma	Castanho/Bloco	Amarelo/Agulha	Amarelo/Placa
Dimensões (mm)	0,235x0,29x0,34	0,074x0,094x0,463	0,51x0,29x0,08
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1) (n° 2) <sup>7</sup>	<i>P</i> (-1) (n° 2) <sup>7</sup>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (n° 14) <sup>8</sup>
Parâmetros de Cella	<i>a</i> = 3,8117 (2) <i>α</i> = 88,654 (3) <i>b</i> = 11,7910 (7) <i>β</i> = 85,527 (3) <i>c</i> = 12,2158 (8) <i>γ</i> = 87,101 (3)	<i>a</i> = 3,8178 (2) <i>α</i> = 87,812 (3) <i>b</i> = 11,464 (6) <i>β</i> = 89,291(3) <i>c</i> = 12,6858 (7) <i>γ</i> = 87,880 (3)	<i>a</i> = 14,1312 (5) <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 11,2156 (3) <i>β</i> = 111,665 (2) <i>c</i> = 18,0304 (6) <i>γ</i> = 90
Volume	546,55 (2)	554,44 (1)	2655,77(23)
Z	1	1	4
Densidade (calculada)	1,59	1,55	1,72
<i>F</i> (000)	266,9	265,9	1343,7
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å/Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å/Mo-K <sub>α</sub>	0,71073 Å/Mo-K <sub>α</sub>
Região dos índices	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15; -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 5; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15; -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Solução da Estrutura	Métodos diretos ( <i>SIR</i> -2004)	Métodos diretos ( <i>SIR</i> -2004)	Métodos diretos ( <i>SIR</i> -2004)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflexões coletadas	8130	14397	35012
Reflexões independentes	2571 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0,0182]	2717 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0,0249]	6603 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0,0523]
Reflexões observadas	2330	2202	4901
Dados/Restrições/Parâmetros	2571/0/160	2717/0/160	6603/0/334
Índices de concordância e estatística <i>F</i> <sup>2</sup>	1,068	1,0760	1,011
Índices Finais [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0312; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0785	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0311; <i>wR</i> <sub>2</sub> =	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0267; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0535
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0368; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,082	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0485; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0726	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0492; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0612
Densidades eletrônicas residuais (máx. e mín.)	0,286 e -0,313 e.Å <sup>3</sup>	0,229 e -0,333 e.Å <sup>3</sup>	1,32 e -1,14 e.Å <sup>3</sup>

<sup>71</sup>International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 2, pp. 114–115.<sup>72</sup>International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 14, pp. 184–191.

## 4.4.2 Determinação da estrutura do complexo (2)

O complexo (2) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P(-1)$  (n° 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>7</sup>. Os dados da coleta para as determinações do grupo espacial do complexo (2) levaram a uma rede cristalina recíproca triclinica, primitiva (Tipo de Bravais  $P$ ), satisfazendo a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue  $-1$ . A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para as reflexões integrais ( $hkl$ ) confirma o Tipo de Bravais  $P$  para uma rede cristalina.

Levando-se em consideração o grupo espacial  $P-1$  e, admitindo-se todos os átomos não-hidrogenóides em posições cristalográficas gerais e o número de fórmula elementar ( $Z$ ) igual a 1, é possível prever o número de átomos não-hidrogenóides que compõem a parte assimétrica da cela elementar para o complexo (2):

Fórmula geral	Complexo 2	Complexo 3	Complexo 4
$N_{AM} = \frac{V_{CE}}{Z \cdot 18}$	$N_{AM} = \frac{546,55(2)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{554,44(1)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{2655,77(23)}{4.18}$
Número de átomos não-hidrogenóides	~30	~31	~37

Equação 4 – Formula geral para numero de atomos não hidrogenóides.

Este número de átomo, considerando um erro experimental de  $\pm 12\%$ , permite prever as moléculas com fórmulas moleculares empíricas  $C_{24}N_6O_2F_2Cu$  (complexo (2)). Este modelo previsto confirmou-se após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular e cristalina do complexo.

As soluções iniciais, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial  $P-1$ , decorreu *via* Métodos Diretos<sup>67</sup>. Os átomos não-hidrogenóides complementares do complexo foram localizados no mapa de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2330 reflexões observadas.

A **Figura 15** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo (2) e a **Tabela 10** mostra as distâncias (Å) e os ângulos (°) para o complexo (2).

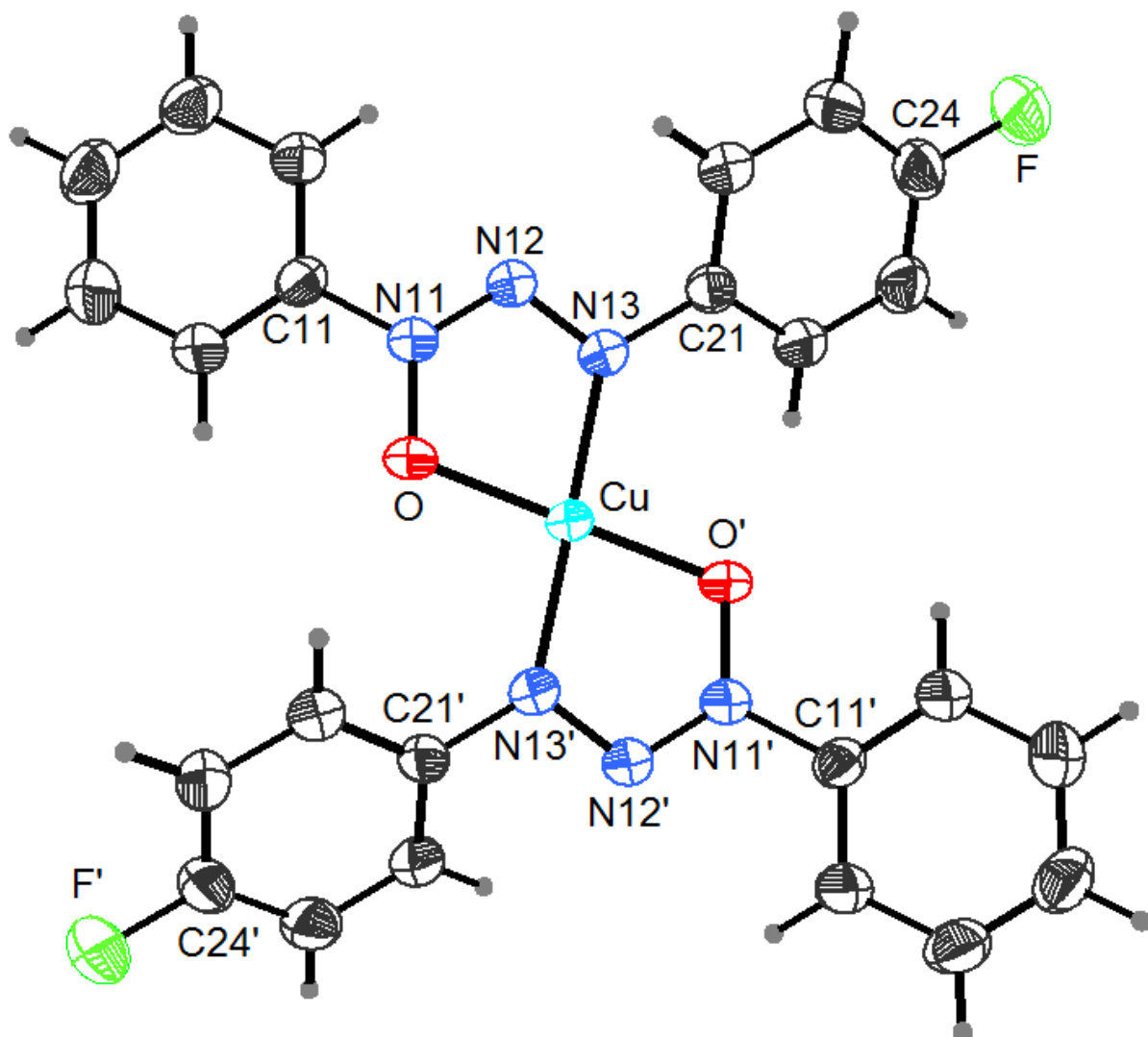


Figura 15 – Projeção molecular para o complexo (2). Códigos de simetria: ('): 2-x, -y, 2-z

Tabela 10 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) para o complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis.

Ligações	Distâncias	Ligações	Ângulos
Cu–N13	1,9495(1)	N13–Cu–N13'	180
Cu–O	1,9047(1)	O–Cu–O'	180
N11–N12	1,2846(1)	N11–N12–N13	112,705(5)
N12–N13	1,3095(1)	O–Cu–N13	80,663(3)
N11–O	1,3399(1)	O'–Cu–N13	99,337(3)
F–C24	1,3552(1)		

A estrutura cristalina do complexo (2) é constituída de moléculas mononuclear neutra de cobre(II), o centro metálico possui geometria de coordenação quadrática com número de coordenação igual a quatro, onde a esfera de coordenação do átomo metálico é composta pelas ligações entre Cu–N (Cu–N13 e Cu–N13') e Cu–O (Cu–O e Cu–O') (**Figura 16**). Estas ligações apresentam distâncias iguais a 1,9495(1) e 1,9047(1) Å, respectivamente, maior que a soma dos raios covalentes, 2,00 Å para Cu–N e Cu–O. Além disto, o complexo (2) apresenta ângulos das ligações O–Cu–N11 e O'–Cu–N11 iguais a 80,663(3) e 99,337(3)°, respectivamente. Códigos de simetria ('): 2-*x*, -*y*, 2-*z*.

Estes parâmetros geométricos são semelhantes aos do complexo de Cu(II), relatado por WOLNY, CIUNIK & RUDOLF, 1995<sup>73</sup>, onde as ligações Cu–O e Cu–N apresentam distâncias iguais a 1,914(3) e 1,936(3) Å, respectivamente. E as ligações O–Cu–N e O'–Cu–N apresentam ângulos iguais a 81,1(1) e 98,9(1)°, respectivamente.

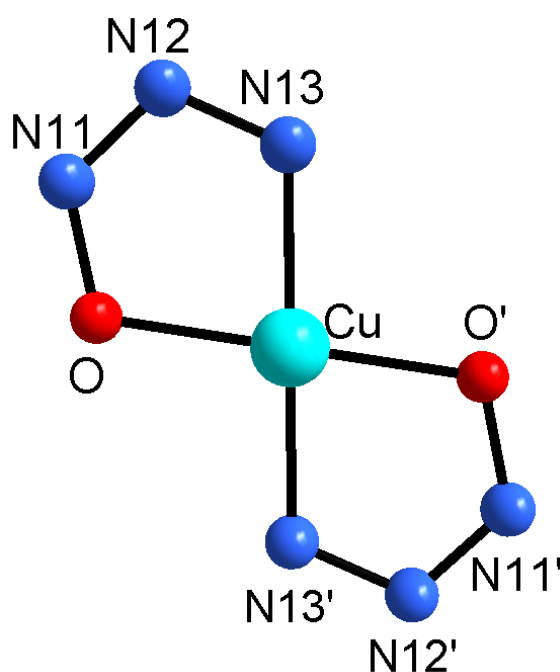


Figura 16 – Representação da esfera de coordenação para o complexo de Cu(II) (2). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenido e os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Códigos de simetria: ('):2-*x*, -*y*, 2-*z*.

Esta estrutura é semelhante a estrutura do complexo de Ni(II) (3), que é formada por dois íons triazenidos *N*-óxido assimétricos [FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NN(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], este ligante triazenido é composto por um átomo halogenado substituído no anel fenílico na posição *para* a cadeia de

nitrogênios, e por um anel fenílico na outra ponta da cadeia *N*-óxido. A **Figura 17** mostra a planaridade dos fragmentos aromáticos e do fragmento (O1–N11–N12–N13)Cu dos anéis quelatos que sofrem uma distorção de aproximadamente 9 Å. Esta distorção foi encontrada para o complexo de cobre descrito na literatura e pode-se analisar que o complexo (2) apresenta um significativo desvio da planaridade formando ângulos interplanares descritos na **Tabela 11**.

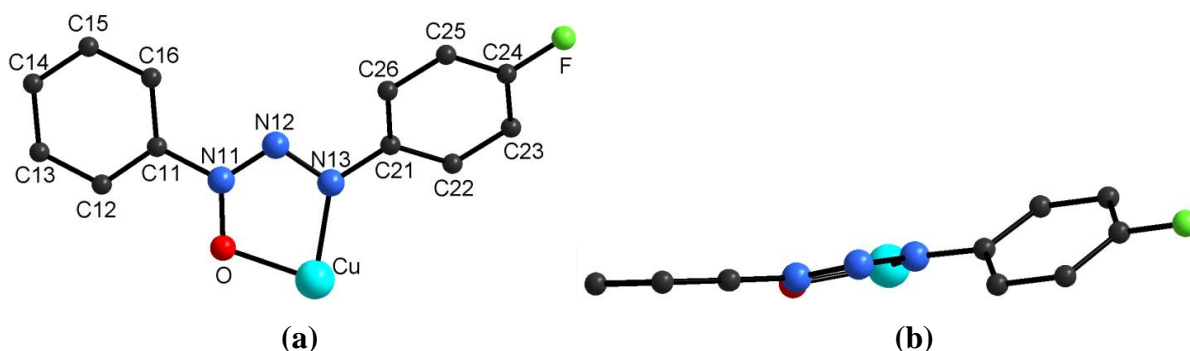


Figura 17 – Projeção dos fragmentos formados pelo complexo 2 (a) indicando o desvio da planaridade.

Tabela 11 – Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11–C16/C21–C26	0,0032/0,0057	35,42(0,05)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0032/0,0000	9,02(0,17)
C21–C26/ N11–N12–N13	0,0057/0,0000	33,48(0,11)
C11–C16/N11–N12–N13–Cu–O	0,0026/0,0114	9,70(0,07)
C21–C26/N11–N12–N13–Cu–O	0,0057/0,0114	33,48(0,05)

Para a estrutura cristalina do complexo (2), se analisa a fração assimétrica da cela elementar que é constituída pela metade da molécula do complexo. No grupo *P*-1 o conteúdo de cela é gerado por nove operadores de simetria de inversão (1) distribuídos na parte assimétrica da cela, formando unidades centrossimétricas do complexo. A **Figura 18** representa uma relação entre o pictograma contendo os operadores de simetria, com a posição

dos objetos cristalográficos, e a projeção da cela elementar para o complexo (2) na direção cristalográfica  $[1\ 0\ 0]$ .

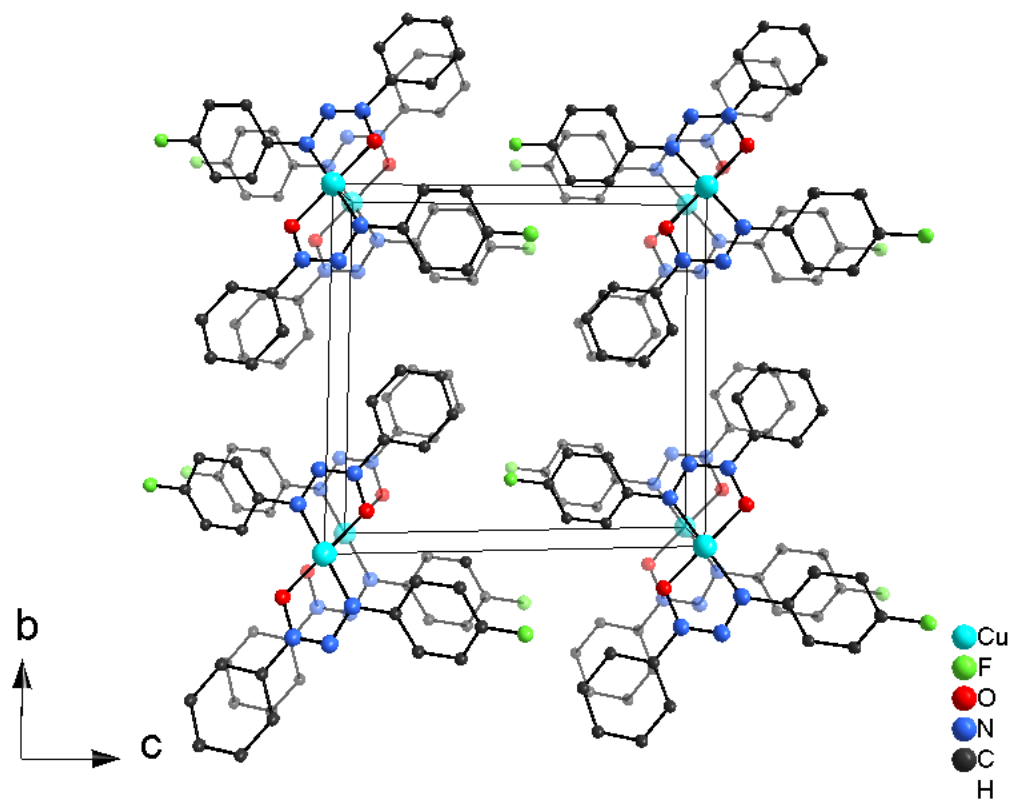
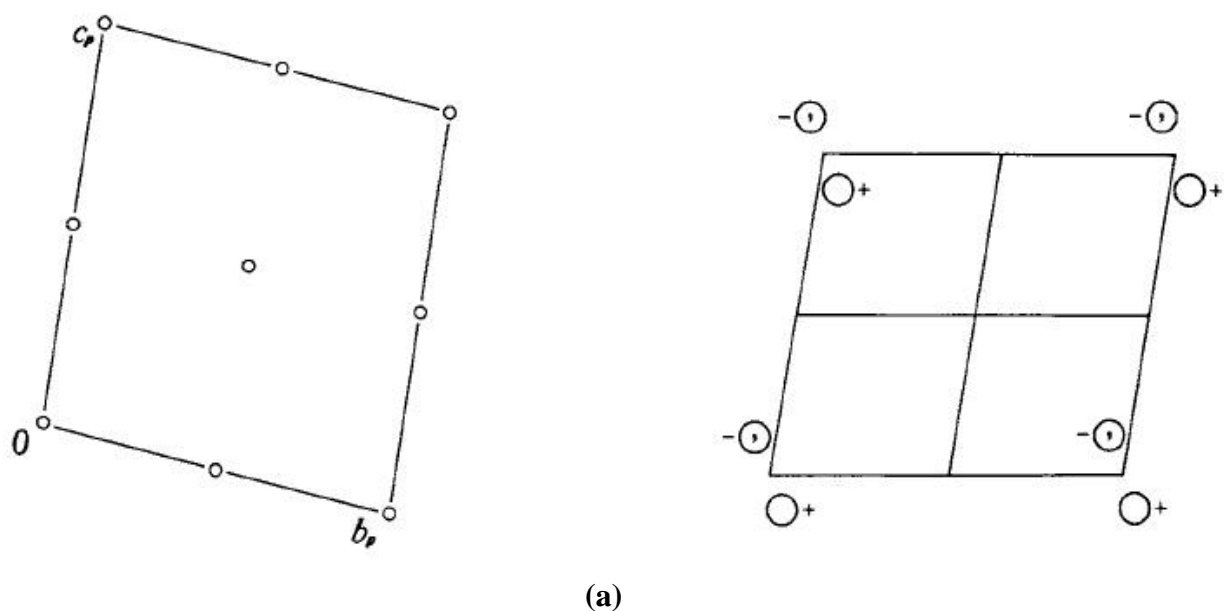


Figura 18 – (a) Pictograma para o grupo espacial  $P-1$ <sup>7</sup>; (b) Cella unitária do complexo de Cu(II) (2) projetado no plano cristalográfico  $bc$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização.



Os estudos do complexo (2) no estado sólido, revelam que há a formação de arranjo supramolecular bidimensional (2-D) gerado por ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C–H···O e C–H···F. Estas interações intermoleculares foram identificadas conforme padronização do programa *Platon*<sup>74</sup>.

Na **Tabela 12** estão reportados os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio e os operadores de simetria que compõem os arranjos no estado sólido do complexo (2).

Tabela 12 – Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas do complexo de Cu(II) (2). Desvio padrão entre parêntesis.

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	∠ D–H···A (°)	Operadores de simetria
C22–H22···O'	0,930()	2,6407(1)	3,3193(1)	130,341(4)	( <sup>^</sup> ): 1-x, -y, 2-z
C12–H12···F'	0,930()	2,6191(2)	3,2463(2)	125,285(5)	( <sup>^</sup> ): -1+x, y, -1+z

A **Figura 19** mostra o arranjo supramolecular 1-D formado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C22–H22···O' envolvendo os átomos de carbono do anel aromático do ligante triazenido e o átomo de oxigênio da cadeia *N*-óxido. A interação intermolecular C22–H22···O' apresenta distância entre o átomo doador (C22) e o átomo receptor (O) igual a 3,3193(1) Å e o ângulo C–H···O é igual a 130,341(4)°. As moléculas do complexo (2) são geradas pelo elemento de simetria centro de inversão, localizado em [1/2 0 0], e pode ser visualizado no plano cristalográfico *ac*.

Na **Figura 20**, pode-se observar a formação do arranjo supramolecular gerado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C12–H12···F' que envolvem os átomos de carbono e hidrogênio e o átomo de flúor, substituinte do anel aromático. Esta interação intermolecular tem distância C···F (*D*···*A*) igual a 3,2463(2) Å e ângulo D–H···A igual a 125,285(5)°. As moléculas do complexo de Cu(II) (2) são reproduzidas pelo elemento de simetria centro de inversão, localizado em [0 0 ½], e pode ser visualizado na direção cristalográfica *a*, com crescimento na direção do eixo cristalográfico *c*. O arranjo supramolecular bidimensional é formado *via* ligações de hidrogênio discutidas anteriormente, C22–H22···O' e C12–H12···F', como pode ser observado na **Figura 21**. Analisando-se o arranjo 2-D, é possível concluir que o mesmo é gerado pelo elemento de simetria centro de inversão que compõe a cela unitária.

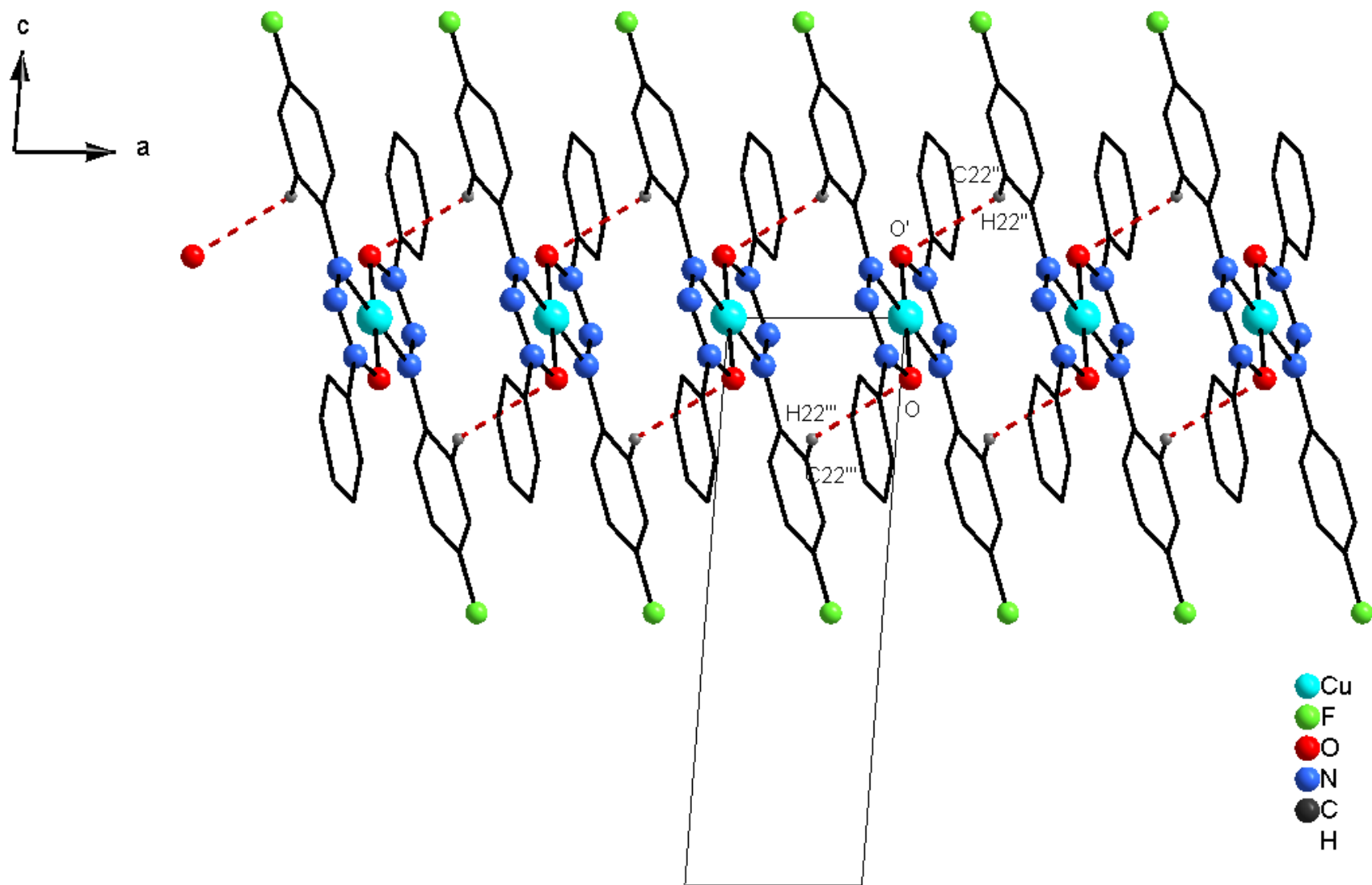


Figura 19 – Projeção do arranjo supramolecular 1-D no plano cristalográfico  $ac$ , formado via ligações de hidrogênio não-clássicas  $C22-H22...O'$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria ('):  $1-x, -y, 2-z$ ; ("):  $1+x, y, z$ .



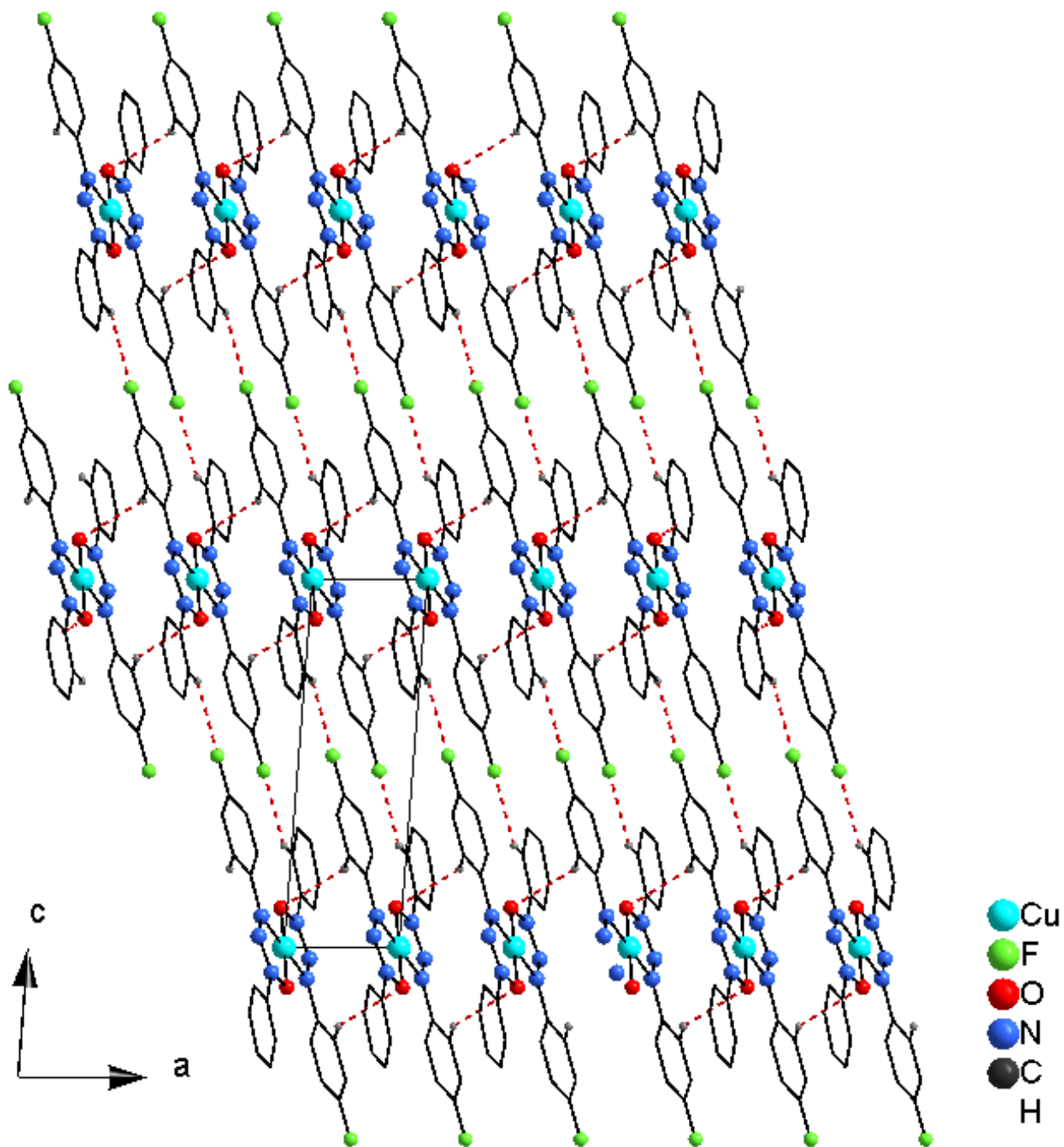


Figura 21 – Projeção do arranjo supramolecular 2-D formado *via* ligações de hidrogênio não clássicas C22–H22⋯O' e C12–H12⋯F'. Códigos de simetria: ('):  $-1+x, y, -1+z$ ; ("):  $2-x, -y, 2-z$ .

#### 4.4.3 Determinação da estrutura do complexo (3)

O complexo (3) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P(-1)$  (nº 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>7</sup>. Os dados da coleta para as determinações do grupo espacial do complexo (3) levaram a uma rede cristalina recíproca triclinica, primitiva (Tipo de Bravais  $P$ ), satisfazendo a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue -1. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para as reflexões integrais ( $hkl$ ) confirma o Tipo de Bravais  $P$  para uma rede cristalina.

Levando-se em consideração o grupo espacial  $P-1$  e, admitindo-se todos os átomos não-hidrogenóides em posições cristalográficas gerais e o número de fórmula elementar ( $Z$ ) igual a 1, é possível prever o número de átomos não-hidrogenóides que compõem a parte assimétrica da cela elementar para o complexo (3):

Fórmula geral	Complexo 2	Complexo 3	Complexo 4
$N_{AM} = \frac{V_{CE}}{Z \cdot 1.18}$	$N_{AM} = \frac{546,55(2)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{554,44(1)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{2655,77(23)}{4.18}$
Número de átomos não-hidrogenóides	~30	~31	~37

Este número de átomo, considerando um erro experimental de  $\pm 12\%$ , permite prever as moléculas com fórmulas moleculares empíricas  $C_{24}N_6O_2F_2Ni$  (complexo (3)). Este modelo previsto confirmou-se após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular e cristalina do complexo.

As soluções iniciais, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial  $P-1$ , decorreu *via* Métodos Diretos<sup>67</sup>. Os átomos não-hidrogenóides complementares do complexo foram localizados no mapa de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2202 reflexões observadas.

A **Figura 22** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo (3) e a **Tabela 13** mostra as distâncias (Å) e os ângulos (°) para o complexo (3).

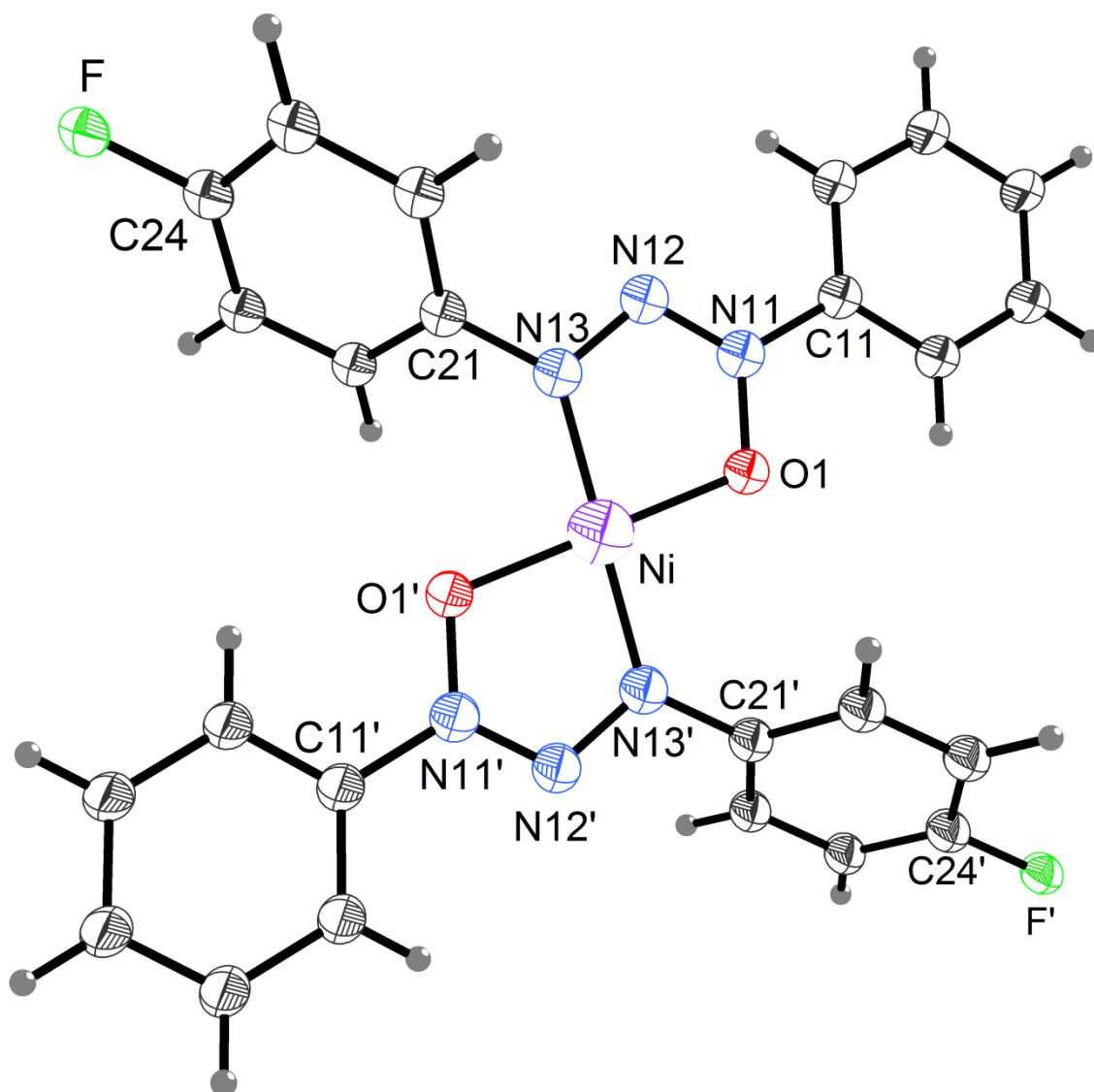


Figura 22 – Projeção molecular para o complexo 3. Códigos de simetria: ('):  $-x, -y, -z$ .

Tabela 13 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados ( $^{\circ}$ ) para o complexo (3). Desvio padrão entre parêntesis.

Ligações	Distâncias	Ligações	Ângulos
Ni–N13	1,8535(1)	N13–Ni–N13'	180
Ni–O1	1,8302(1)	O1–Ni–O1'	180
N11–N12	1,2799(1)	N11–N12–N13	111,385(5)
N12–N13	1,3106(1)	O1–Ni–N13	82,993(3)
N11–O1	1,3534(1)	O1'–Ni–N13	97,007(3)
F–C24	1,3607(1)		

Códigos de simetria: ('):  $-x, -y, -z$ .

A estrutura cristalina do complexo (3) é constituída de moléculas mononuclear neutra de níquel (I), o centro metálico possui geometria de coordenação quadrática com número de coordenação igual a quatro, onde a esfera de coordenação do átomo metálico é composto pelas ligações entre Ni–N (Ni–N13 e Ni–N13') e Ni–O (Ni–O1 e Ni–O1') (**Figura 23**). Estas ligações apresentam distâncias iguais a 1,8535(1) e 1,8302(1) Å, respectivamente, maior que a soma dos raios covalentes, 1,92 Å para Ni–N e Ni–O. Além disto, o complexo apresenta ângulo das ligações O1–Ni–N13 igual a 82,993(3)°. Códigos de simetria ('): -x, -y, -z.

Estes parâmetros geométricos são semelhantes aos do complexo de níquel quadrático, relatado por WOLOWIEC, et.al., 1993<sup>73</sup>, onde as ligações Ni–O e Ni–N apresentam distâncias iguais a 1,846(1) e 1,876(2) Å, respectivamente. E as ligações O–Ni–N apresentam ângulo igual a 83,0(1)°.

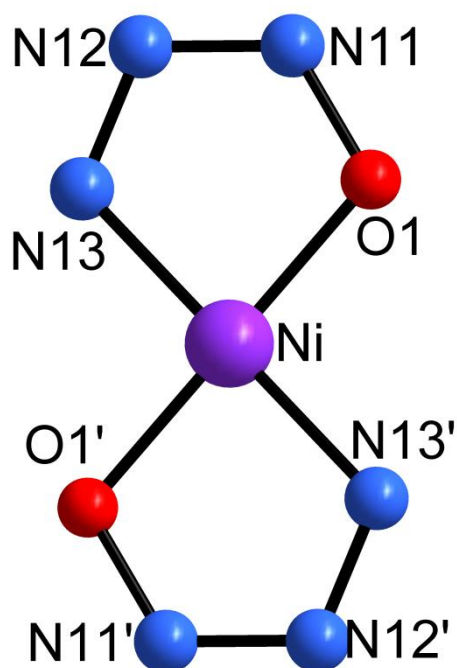


Figura 23 – Representação da esfera de coordenação para o complexo de Ni(II) (3). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenído e os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Códigos de simetria: ('): -x, -y, -z.

Esta estrutura é formada por dois íons triazenidos *N*-óxido assimétricos [FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NN(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], este ligante triazenido é composto por um átomo halogenado substituído no anel fenílico na posição *para* a cadeia de nitrogênios, e por um anel fenílico na

outra ponta da cadeia *N*-óxido. A **Figura 24** mostra a planaridade dos fragmentos aromáticos e do fragmento (O1–N11–N12–N13)Ni, onde pode-se analisar que o complexo (3) apresenta um significativo desvio da planaridade formando ângulos interplanares descritos na **Tabela 14**.

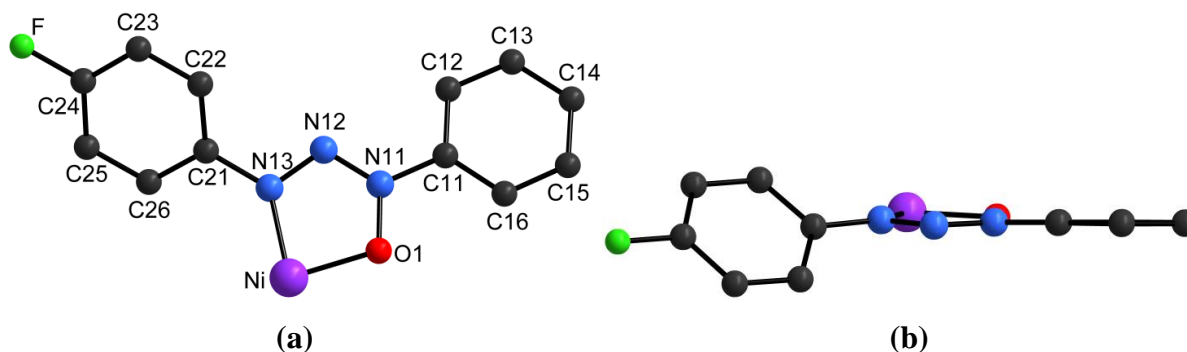


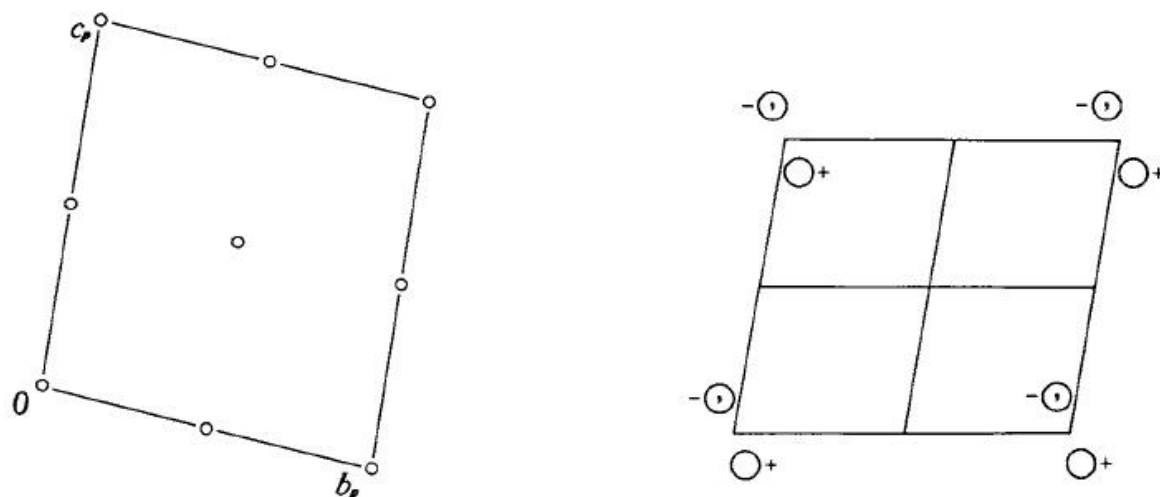
Figura 24 – Projeção dos fragmentos formados pelo complexo (3) (a) indicando o desvio da planaridade.

Tabela 14 – Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexo (3). Desvio padrão entre parêntesis.

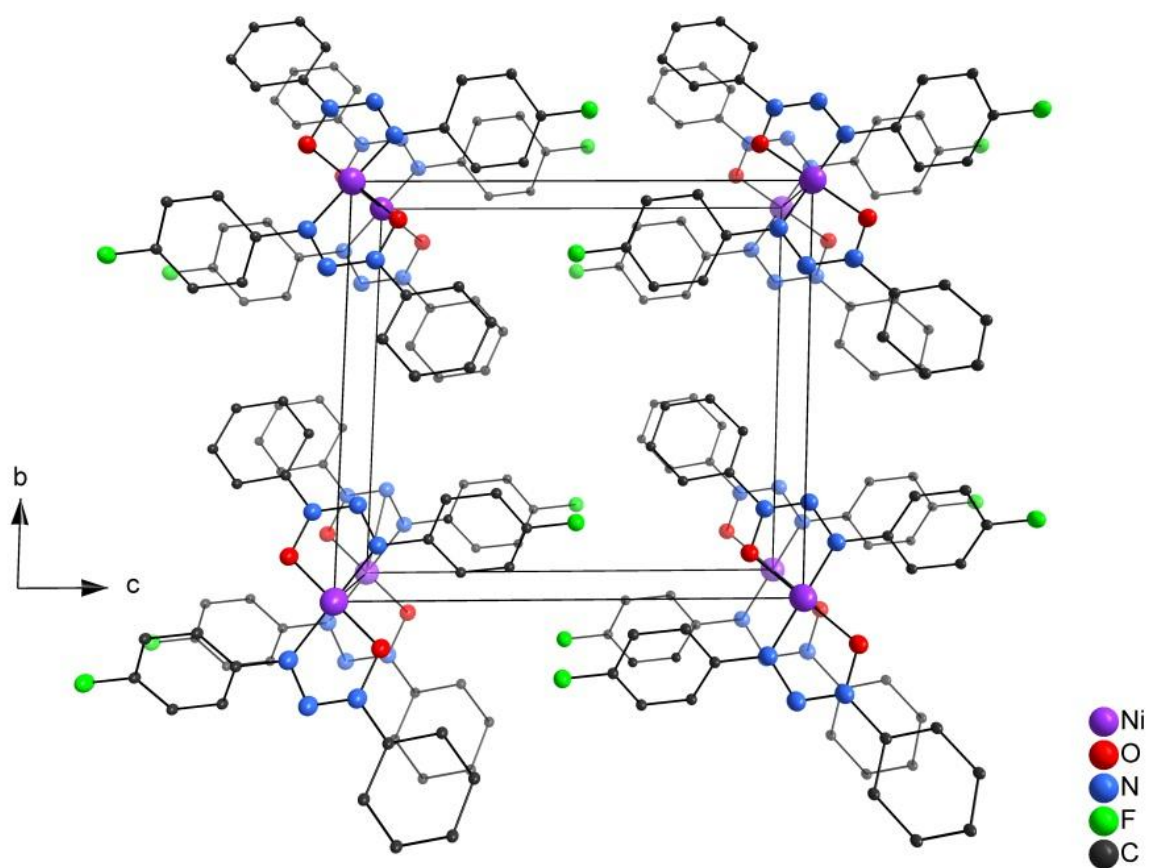
Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11–C16/C21–C26	0,0026/0,0045	49,50(0,04)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0026/0,0000	5,70(0,16)
C21–C26/N11–N12–N13	0,0045/0,0000	44,18(0,08)
C11–C16/N11–N12–N13–Ni–O1	0,0026/0,0078	4,34(0,006)
C21–C26/N11–N12–N13–Ni–O1	0,0045/0,000078	45,32(0,03)

Para a estrutura cristalina do complexo (3), se analisa a fração assimétrica da cela elementar que é constituída pela metade da molécula do complexo. No grupo *P*-1 o conteúdo de cela é gerado por nove operadores de simetria de inversão (1) distribuídos na parte assimétrica da cela, formando unidades centrossimétricas do complexo. A **Figura 25** representa uma relação entre o pictograma contendo os operadores de simetria, com a posição dos objetos cristalográficos, e a projeção da cela elementar para o complexo (3) na direção cristalográfica [1 0 0].





(a)



(b)

Figura 25 – (a) Pictograma para o grupo espacial  $P-1$ ; (b) Cella unitária do complexo de Ni(II) (3) projetado no plano cristalográfico  $bc$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização.

## 4.4.4 Determinação da estrutura do complexo (4)

O complexo (4) cristaliza no sistema no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (n° 14 – *International Tables for Crystallography*). Os dados da coleta para as determinações dos grupos espaciais deste complexo levaram a uma rede cristalina recíproca monoclinica, primitiva (Tipo de Bravais  $P$ ), satisfazendo a rede cristalina tridimensional. A simetria de difração da rede é caracterizada pela Simetria de Laue  $2/m$ .

Levando-se em consideração o grupo espacial  $P2_1/n$  e, admitindo-se todos os átomos não-hidrogenóides em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro (máximo para este grupo), é possível prever o número de átomos não-hidrogenóides que compõe a parte assimétrica da cela elementar pela **Equação 4**. Os cálculos indicam número de átomos não-hidrogenóides de aproximadamente 37 átomos, considerando um erro experimental de  $\pm 0,3\%$ , permite prever uma molécula com fórmula molecular empírica  $C_{30}N_3O_1P_1Au$ . Este modelo previsto confirmou-se após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular e cristalina do complexo (4). A fórmula molecular resultante foi  $[Au(C_{12}H_9N_3O_1F_1)(C_{18}H_{15}P)]$ .

Fórmula geral	Complexo 2	Complexo 3	Complexo 4
$N_{AM} = \frac{V_{CE}}{Z \cdot 18}$ (Eq. 4)	$N_{AM} = \frac{546,55(2)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{554,44(1)}{1.18}$	$N_{AM} = \frac{2655,77(23)}{4.18}$
Número de átomos não-hidrogenóides	~30	~31	~37

As soluções iniciais, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial  $P2_1/n$ , decorreu *via* Métodos Diretos<sup>9</sup>. Os átomos não-hidrogenóides complementares do complexo foram localizados no mapa de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 4901 reflexões observadas.

A **Figura 26** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo (4) e a **Tabela 15** mostra as distâncias (Å) e os ângulos (°) para o complexo.

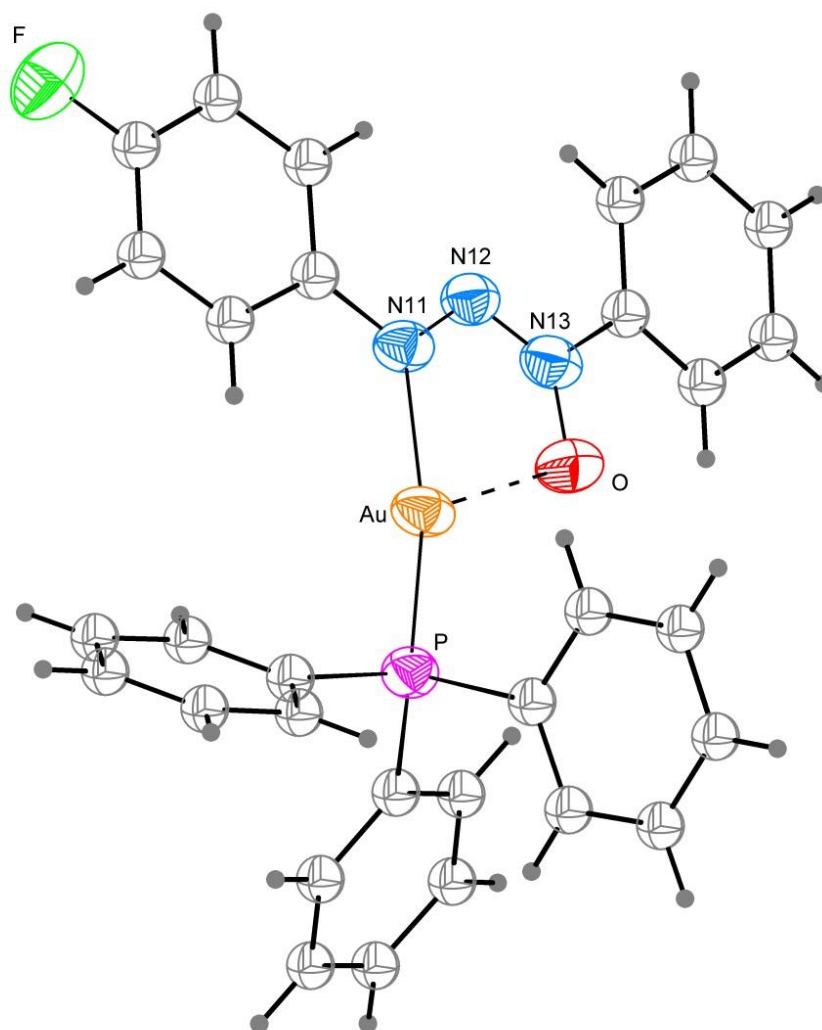


Figura 26 – Projeção molecular para o complexo (4).

Tabela 15 – Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) para o complexo (4). Desvio padrão entre parêntesis.

Ligações	Distâncias	Ligações	Ângulos
Au–N11	2,0958(1)	N13–Au–P	165,833(2)
Au–P	2,2007(1)	N13–Au–O	106,677(2)
Au–O	1,9047(1)	N11–N12–N13	115,584(3)
N11–N12	1,2846(1)	O–Au–N11	69,113(1)
N12–N13	1,3095(1)		
N13–O	1,3399(1)		
F–C14	1,3552(1)		

A estrutura cristalina do complexo (4) é constituída de um molécula mononuclear neutra de ouro(I), o centro metálico possui geometria de coordenação linear com número de coordenação igual a dois, onde a esfera de coordenação do átomo metálico é composto pelas ligações entre Au–N11 e Au–P, além disto o átomo metálico forma uma interação eletrostática com o átomo de oxigênio da cadeia *N*-óxido, e apresenta distância de ligação Au–O igual a 1,9047(1) Å, menor que a soma dos raios covalentes. A **Figura 27** representa a geometria de coordenação do centro metálico. O complexo (4) apresenta distâncias de ligações Au–N11 e Au–P, iguais a 2,0958(1) e 2,2007(1) Å, respectivamente, maior que a soma dos raios covalentes, 2,04 Å para Au–N.

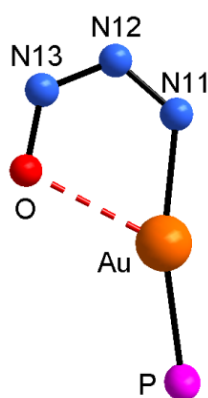


Figura 27 – Representação da esfera de coordenação para o complexo de Au(I) (4). Foram omitidos os anéis fenila da cadeia triazenido e do grupamento trifenilfosfina, além dos átomos de hidrogênio, para melhor visualização. Códigos de simetria: ( ):  $x, y, z$ .

Pode-se analisar a planaridade do complexo 4 através da **Figura 28**, onde os fragmentos aromáticos do íon triazenido, parcialmente isolado do ambiente de coordenação do átomo de ouro(I), e conclui-se que o complexo apresenta significativo uma torção de 11,59(0,24)° dos anéis fenila. Os desvios da planaridade formando ângulos interplanares são descritos na **Tabela 16**.

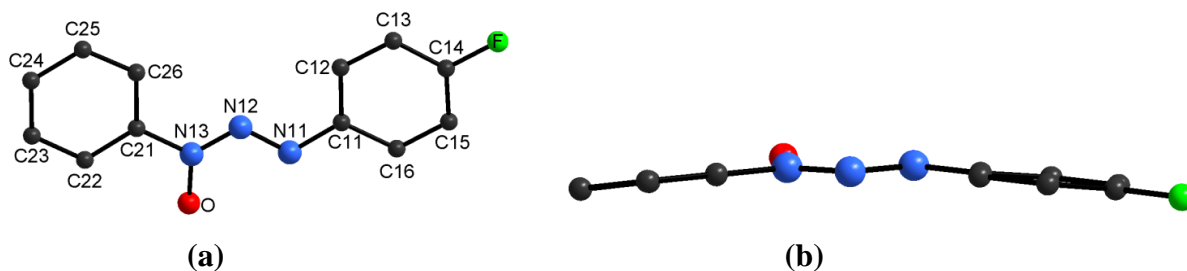


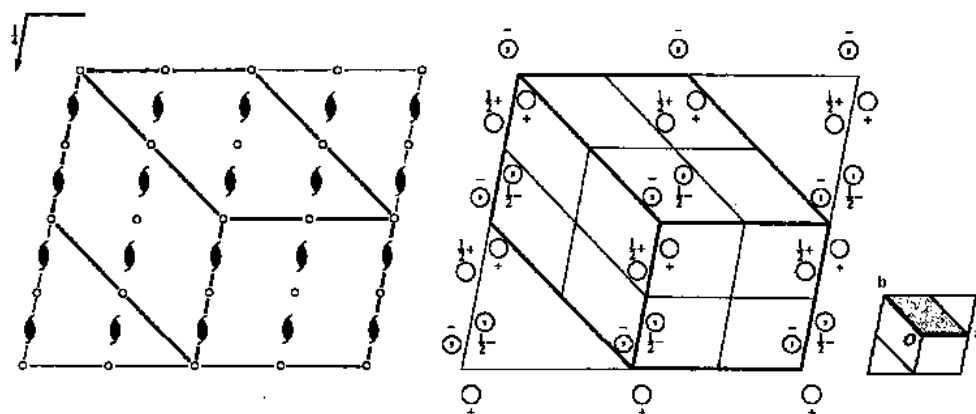
Figura 28 – Projeção dos fragmentos formados pelo complexo 4 (a) indicando o desvio da planaridade.

Tabela 16 – Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexo (4). Desvio padrão entre parêntesis.

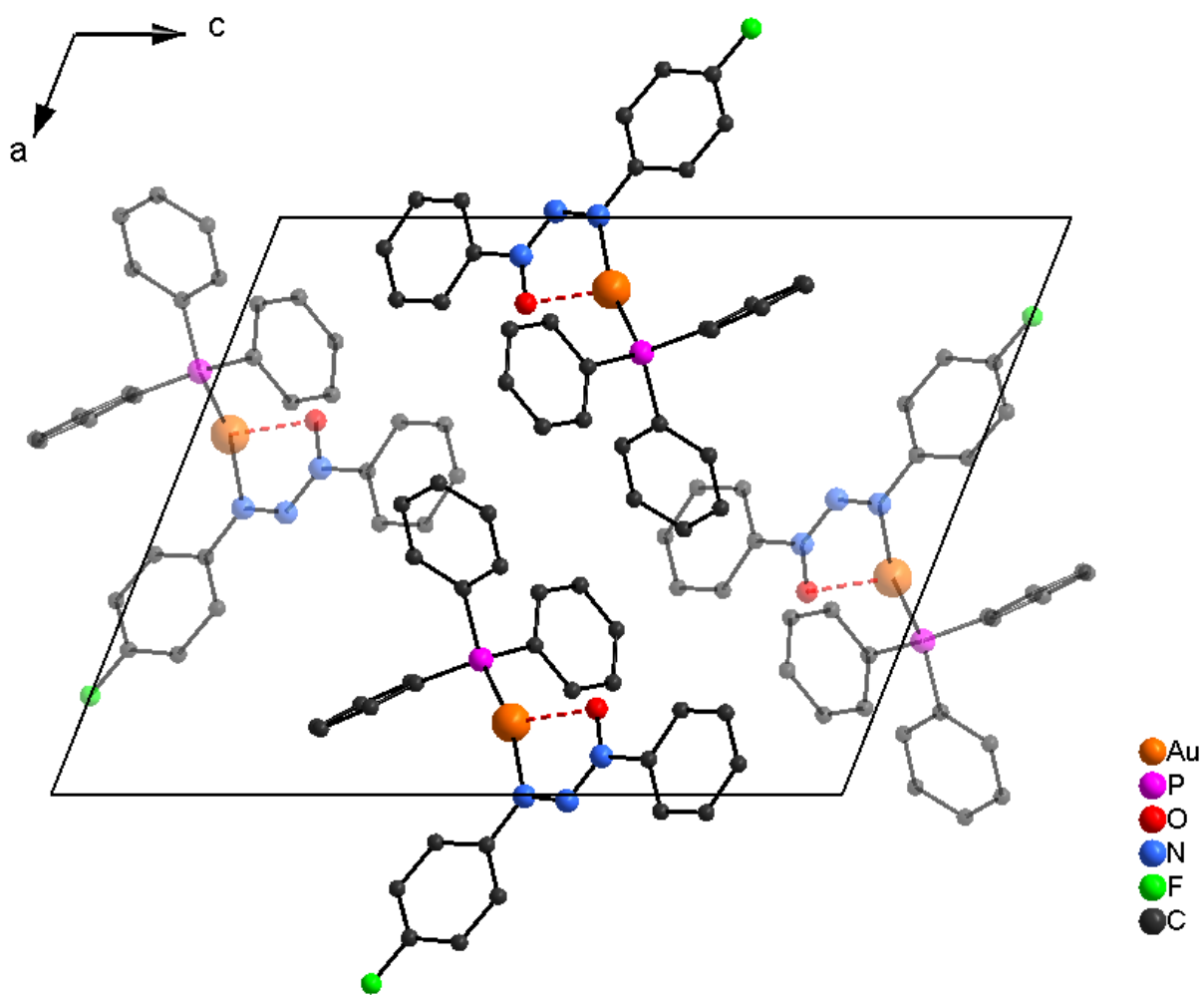
Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11–C16/C21–C26	0,0034/0,0038	11,59(0,24)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0034/0,0000	7,80(0,38)
C21–C26/ N11–N12–N13	0,0038/0,0000	9,41(0,36)

Analisando-se a cela unitária do complexo (4), no grupo espacial  $P2_1/n$  envolve uma transformação do grupo espacial  $P2_1/c$  com a troca dos eixos cristalográficos  $a$  e  $c$ , sendo que o eixo  $a$  corresponde a diagonal dos eixos cristalográficos  $ac$  do grupo espacial padrão  $P2_1/c$ . O conteúdo da cela unitária do complexo de Au(I) é gerado por elementos de simetria e são distribuídos na cela elementar por vinte e sete centros de inversão (1), dois planos de espelhamento deslizamento ( $n$ ) perpendiculares ao eixo cristalográfico  $b$  com componente de espelhamento paralelo ao plano  $ac$ , além de quatro eixos de rotação-translação de ordem dois ( $2_1$ ) paralelos ao eixo cristalográfico  $b$ .

A **Figura 29** apresenta uma relação entre os pictogramas com os operadores de simetria e a projeção da cela unitária para o complexo (4).



(a)



(b)

Figura 29 – (a) Pictograma para o grupo espacial  $P2_1/n$ ; (b) Cella unitária do complexo de Au(I) (4) projetado no plano cristalográfico  $ac$ . Os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para melhor visualização.

No estado sólido, o complexo (4) forma arranjos supramoleculares *via* ligações de hidrogênio não-clássicas. Na **Tabela 17** estão reportados os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio e os operadores de simetria que compõem os arranjos no estado sólido do complexo (4).

Tabela 17 – Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas do complexo de Au(I) (4). Desvio padrão entre parêntesis.

<b>D–H...A</b>	<b>D–H (Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A (Å)</b>	<b>∠ D–H...A (°)</b>	<b>Operadores de simetria</b>
<b>C13–H13...C46'</b>	0,930(0)	2,8339(1)	3,4422(1)	124,068(2)	( <sup>^</sup> ): 1-x, -y, 2-z
<b>C54–H54...C44'</b>	0,930(0)	2,8769(1)	3,6130(1)	136,984(2)	( <sup>^</sup> ): 2-x, 1-y, 2-z
<b>C25–H25...C14'</b>	0,930(0)	2,8663(1)	3,7761(1)	166,253(3)	( <sup>^</sup> ): 1/2-x, 1/2+y, 1,5-z
<b>C43–H43...O'</b>	0,930(0)	2,5888(1)	3,4060(1)	146,915(3)	( <sup>^</sup> ): -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

**Figura 30** mostra o arranjo supramolecular formado por dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não clássicas C13–H13...C46' envolvendo átomos de carbono e hidrogênio dos anéis fenila dos grupamentos trifenilfosfina e triazenido. A distância entre o átomo doador (C13) e o átomo receptor (C46) – **D...A** – é igual a 3,4422(1) Å e o ângulo **D–H...A** formado é igual a 124,068(2)°. O dímero centrossimétrico é gerado através do elemento de simetria centro de inversão, localizado em [1/2 0 1], e pode ser visualizado no plano cristalográfico *ac*. Códigos de simetria: (<sup>^</sup>)1-x, -y, 2-z.

A interação intermolecular *via* ligações de hidrogênio não clássicas C54–H54...C44' formam um arranjo supramolecular composto por dímeros centrossimétricos, apresentando distâncias C54...C44' (**D...A**) iguais a 3,6130(1) Å, e ângulo **D–H...A** de 136,984(2)°. A unidade dimérica é gerada através do elemento de simetria centro de inversão, localizado em [1 1/2 1], e pode ser visualizado no plano cristalográfico *ac* como mostra a **Figura 31**. Códigos de simetria: (<sup>^</sup>)2-x, 1-y, 2-z.

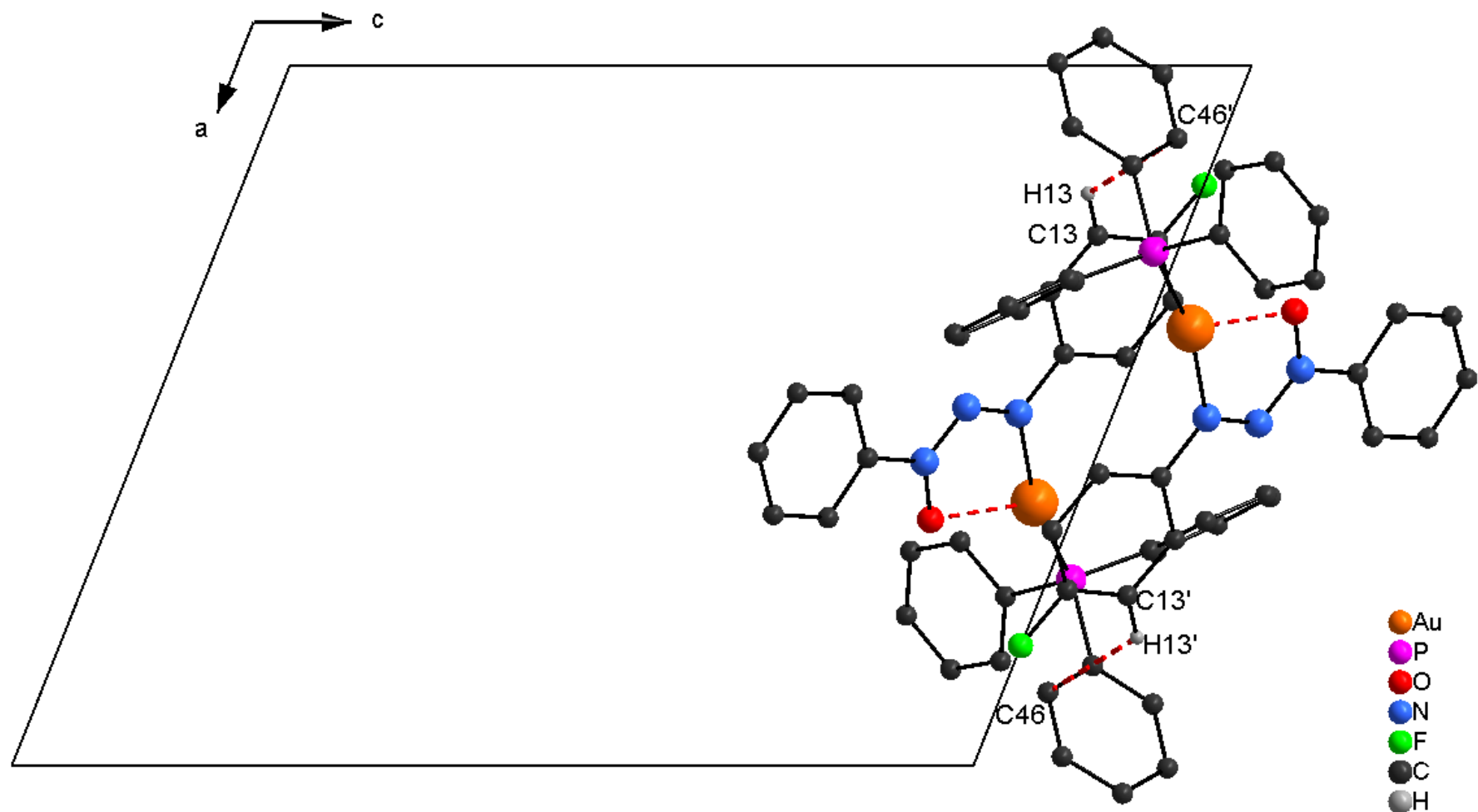


Figura 30 – 1Projeção do eixo cristalográfico *b* dos dímeros centrossimétricos formados *via* ligações de hidrogênio não clássicas C13–H13...C46'. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: (')1-*x*, -*y*, 2-*z*.



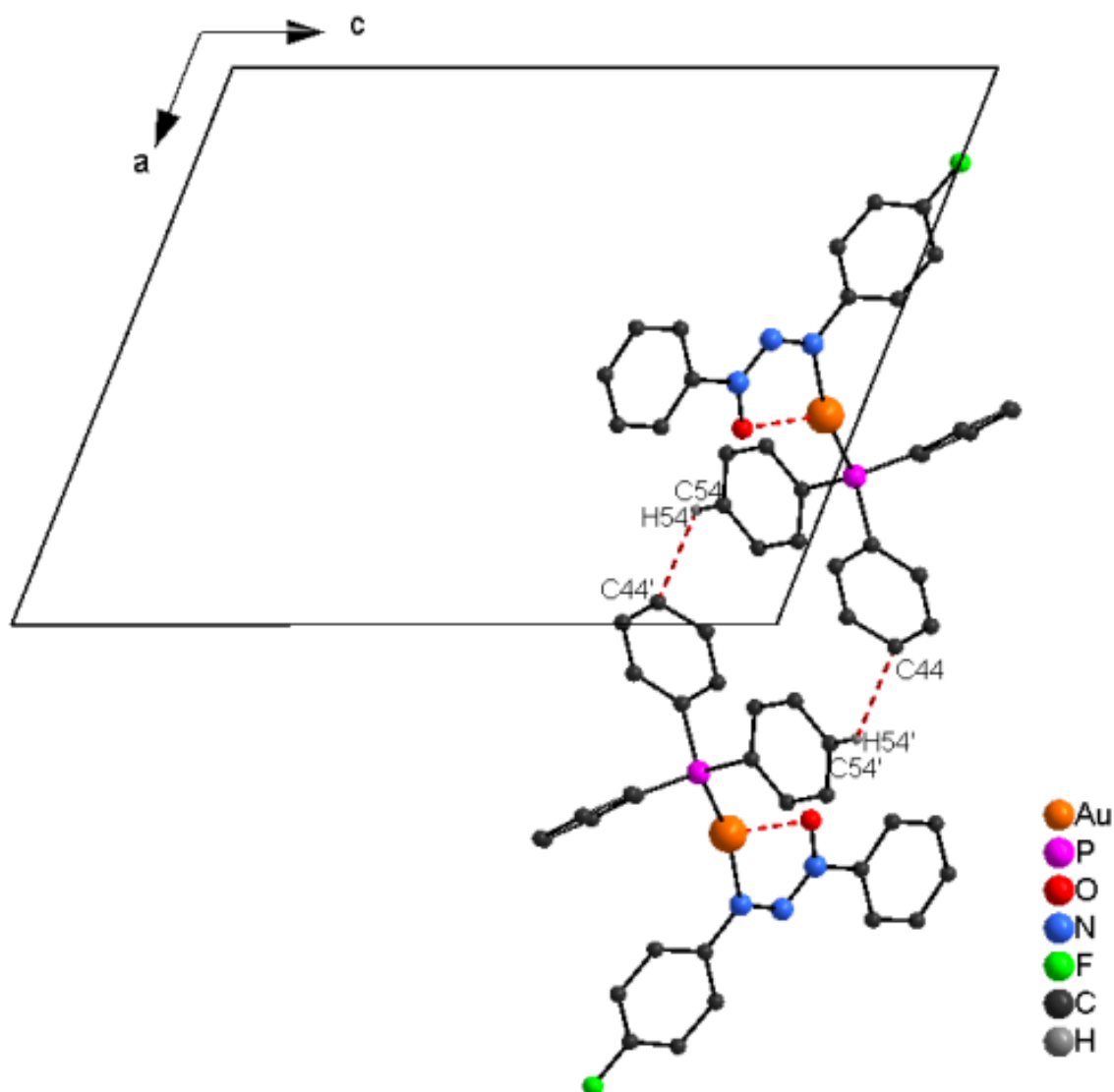


Figura 31 – Projeção do eixo cristalográfico *b* dos dímeros centrossimétricos formados *via* ligações de hidrogênio não clássicas C54–H54...C44'. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Códigos de simetria: ( $\bar{1}$ )2-*x*,1-*y*, 2-*z*.

A **Figura 32** mostra o arranjo supramolecular 1-D formado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C25–H25...C14' envolvendo os átomos de carbono do anel aromático do ligante triazenido. A interação intermolecular C25–H25...C14' apresenta distância entre o átomo doador (C25) e o átomo receptor (C14) igual a 3,7761(1) Å e o ângulo C–H...C formado é igual a 166,253(3)°. As moléculas do complexo **3** são geradas por um eixo de rotação-translação ( $2_1$ ), elemento de simetria localizado em [1/4 y 3/4], e pode ser visualizado no plano cristalográfico *ab*.

Na **Figura 33**, pode-se observar a formação do arranjo supramolecular gerado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C43–H43...O' que envolvem os átomos de carbono e hidrogênio do anel aromático e o átomo de oxigênio da cadeia *N*-óxido. Esta interação intermolecular tem distância C...O (*D*...*A*) igual a 3,4060(1) Å e ângulo D–H...A igual a 146,915(3)°. As moléculas do complexo de Au(I) (4) são reproduzidas pelo plano de espelhamento deslizamento (*n*) perpendicular ao eixo cristalográfico *b* com componente de deslizamento paralelo ao plano *ac*, localizado em [0 ½ 0], e pode ser visualizado na direção do eixo cristalográfico *a*, com crescimento na direção do eixo cristalográfico *c*.

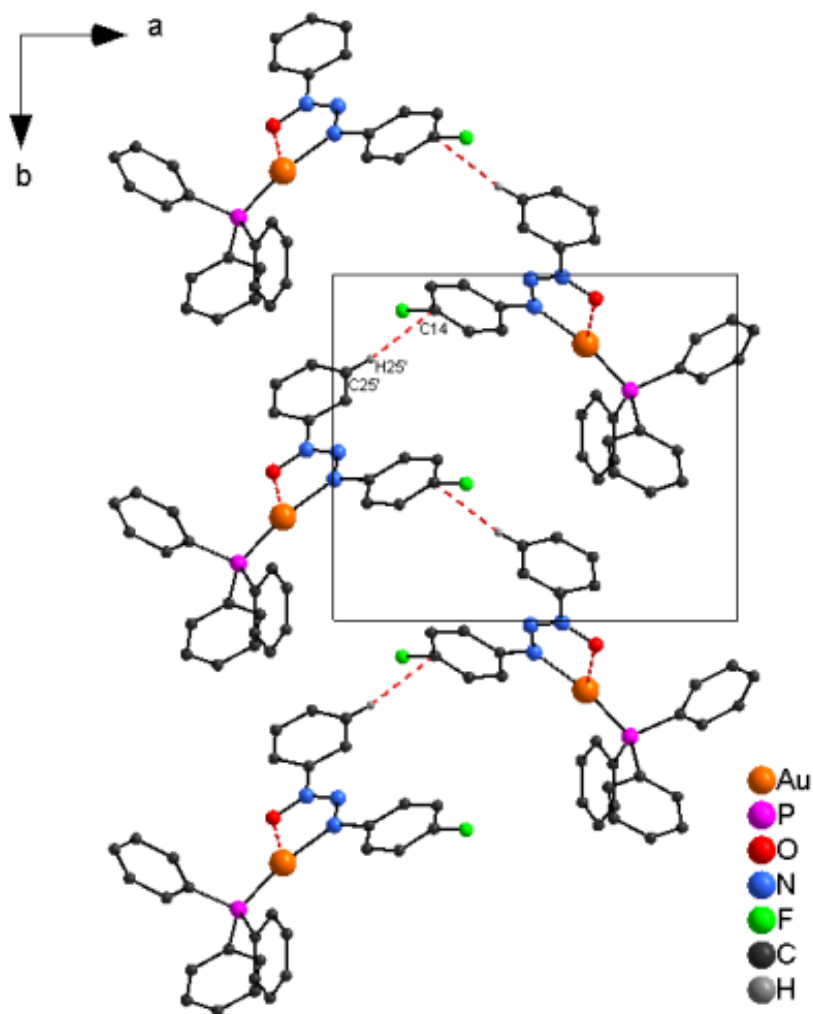


Figura 32 – Projeção do arranjo supramolecular 1-D formado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C25–H25...C14' envolvendo os átomos de carbono do anel aromático do ligante triazenido.

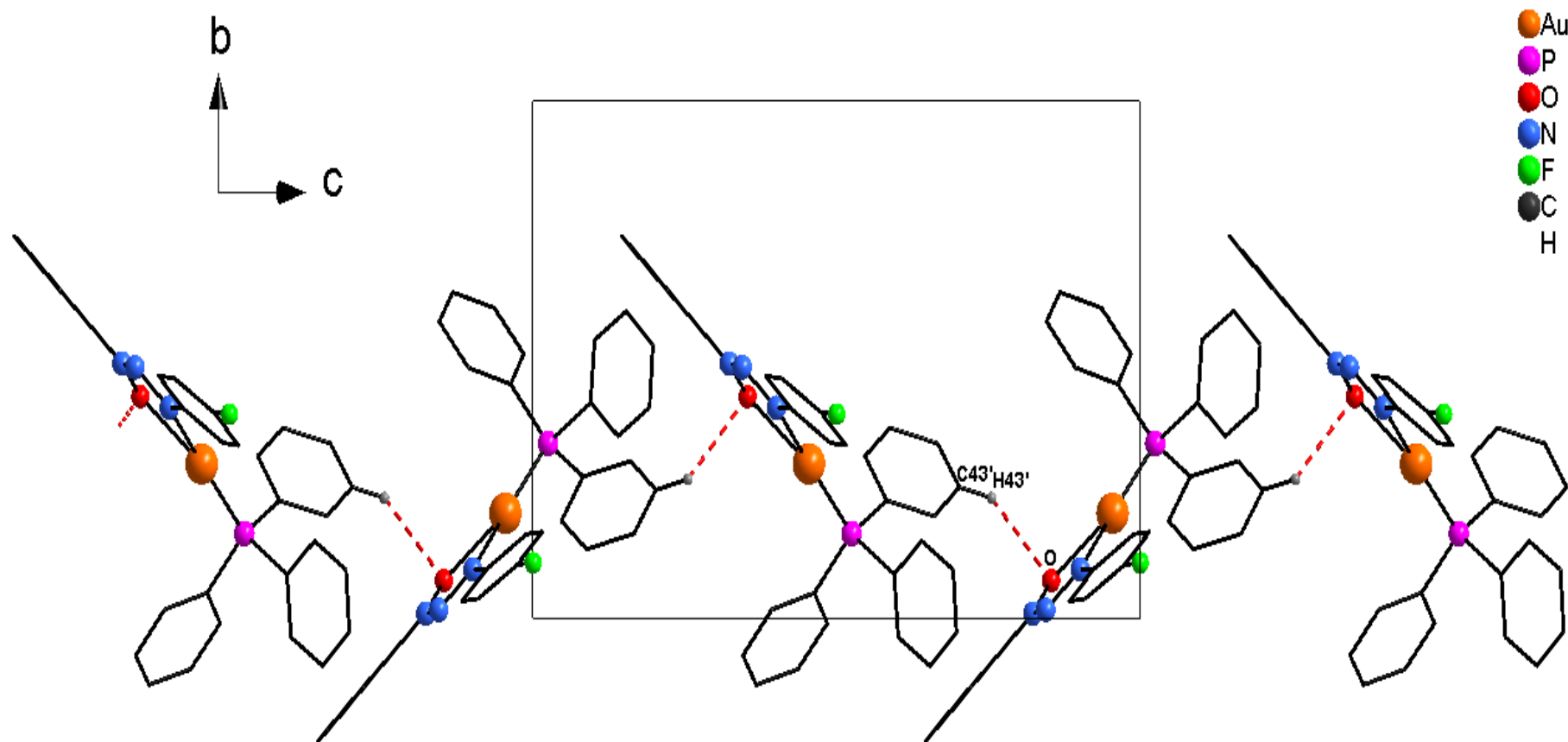


Figura 33 – Projeção do arranjo supramolecular gerado por ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas  $C43-H43 \cdots O'$  que envolvem os átomos de carbono e hidrogênio do anel aromático e o átomo de oxigênio da cadeia *N*-óxido.

#### 4.5 Difração de raios X em Pó

A MCM-41 calcinada apresenta três picos típicos, atribuídos, um a linha de reflexão do plano (100) em aproximadamente  $2,7^\circ$  e dois outros de menor intensidade atribuídos a reflexões dos planos (110) em  $4,8^\circ$  e (200) em  $5,5^\circ$ . Estes picos são característicos da estrutura hexagonal mesoporosa relatada no material de suporte MCM41<sup>45</sup>. Difrátogramas de MCM-41 com um número maior de picos, indica uma formação de canais hexagonais mais ordenados.

O material MCM-41 apresenta uma distância interplanar  $d_{100}$  igual a  $32,68 \text{ \AA}$  e parâmetro de cela unitária hexagonal ( $a_0$ ) igual a  $37,73 \text{ \AA}$ . O valor da distância interplanar foi obtido a partir da equação de Bragg, **Equação 5** enquanto o parâmetro de cela unitária hexagonal a partir da **Equação 6**, foi reduzida a **Equação 7**.

Equação 5 – 
$$2d \cdot \text{sen}(\theta) = \lambda$$

Equação 6 – 
$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Equação 7 – 
$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

A **Figura 34**, mostra o difratograma do material de suporte MCM-41 e dos catalisadores (2), (3) e (4).

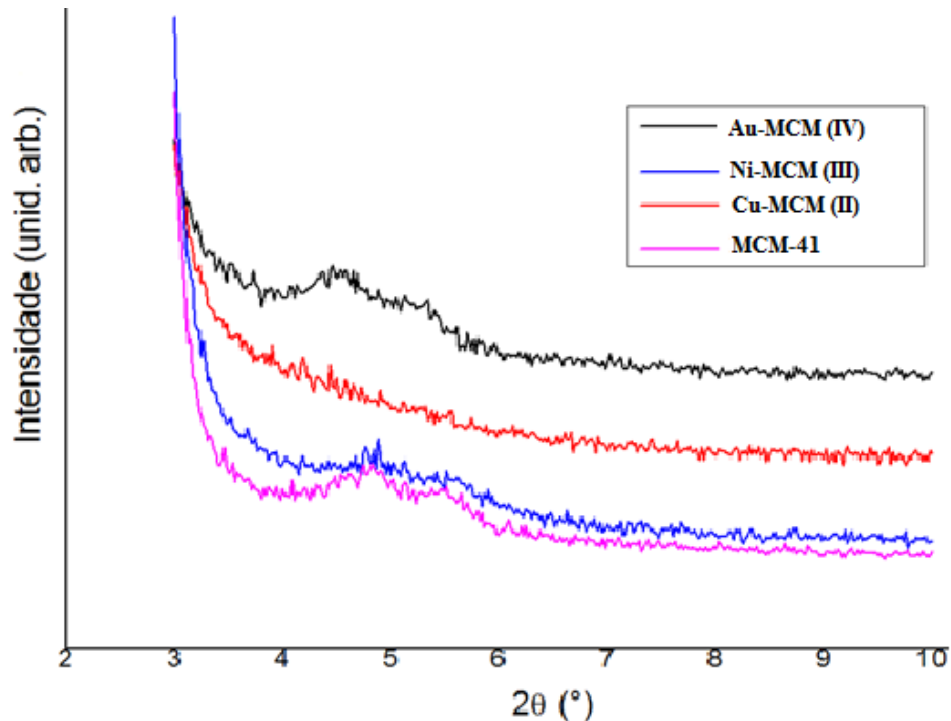


Figura 34 – Difratograma da MCM-41 e os derivados sólidos. (o primeiro pico referente ao plano de reflexão (100) não aparece integralmente devido a impossibilidade do aparelho medir em ângulo  $2\theta$  abaixo de  $3^\circ$ ).

Percebe-se uma mudança no padrão dos picos referentes aos planos de reflexões (110) e (200). Este resultado não é interpretado com uma perda de cristalinidade ou um desmanche dos canais hexagonais, mas como uma alteração provocada pelo contraste de difusão dos raios X entre o material de suporte e o complexo ancorado nos poros da peneira (COSTA, ANDRÉIA et. al. 2008).<sup>1</sup>

#### 4.6 Propriedades Texturais

A área superficial, volume e tamanho de poros das amostras foram obtidas por medidas de adsorção de nitrogênio a 77K (-196 C). A **Figura 35** mostra um exemplo de

isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Ocorre uma adsorção característica de isothermas do tipo IV ( materiais mesoporosos) com um aumento grande de quantidade de nitrogênio em uma pequena variação de pressão relativa. Essa aclividade da curva relata ainda a uniformidade do tamanho dos poros, quanto mais inclinada for, mais heterogênea são os tamanhos de poros. Quando o adsorbato preenche todos mesoporos primários, a inclinação da curva diminui e forma-se um patamar tendendo a horizontal, associado à adsorção em multicamadas na superfície externa do sólido. Em uma pressão parcial acima de 0,9 as curvas se tornam assintóticas, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários, formando uma histerese ( diferença de adsorção e dessorção).<sup>75 77 78 79</sup>

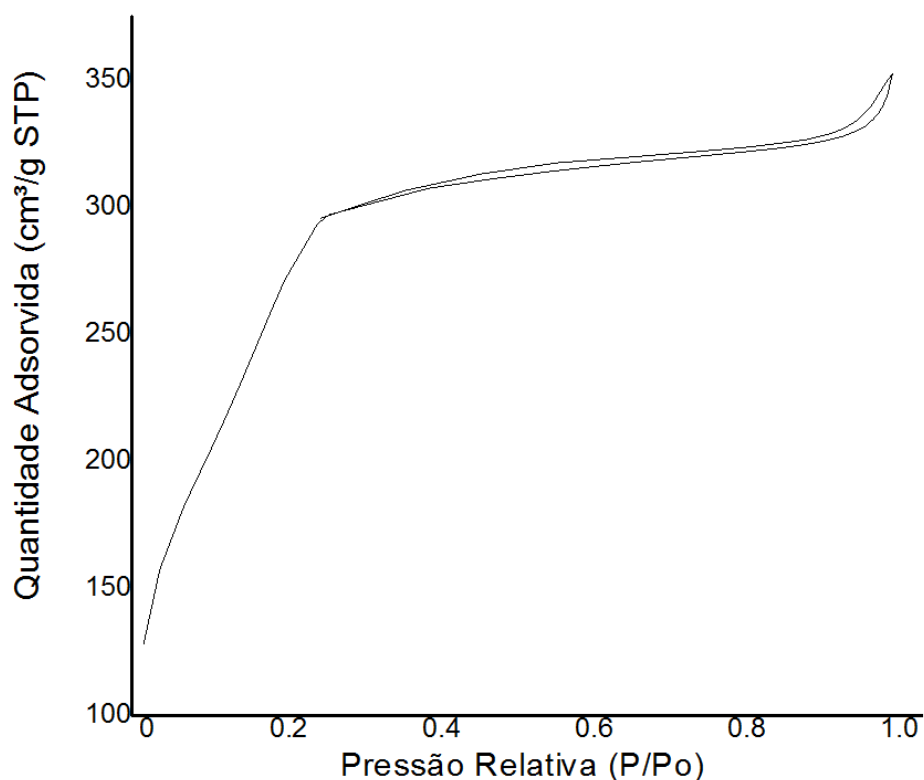


Figura 35 – Isoterma de Adsorção e dessorção da MCM-41.

A Tabela 18 mostra os valores para Área Superficial, Volume dos poros e Diâmetro médio dos poros.

Tabela 18 – Valores para Área Superficial, Volume dos poros e Diâmetro médio dos poros.

<b>Amostras</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poros × 10<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro Médio de Poros (Å)</b>
<b>MCM-41</b>	1063.83	0.537216	20.1289
<b>Ligante-MCM (I)</b>	1025.3381	0.676470	26.3901
<b>Cu-MCM (II)</b>	929.2115	0.620509	26.7112
<b>Ni-MCM (III)</b>	902.8179	0.532938	20.9347
<b>Au-MCM (iV)</b>	908.3803	0.591252	23.5194

Verifica-se que o tipo de isoterma (tipo IV) do material se mantém ao longo dos ancoramentos, o que significa que o elevado grau de ordem do MCM-41 foi preservado.

Nota-se também que há um aumento do tamanho médio dos poros, da MCM-41 para os sólidos. Acredita-se que esse aumento se dá devido ao fato de os complexos ocuparem os poros de menor diâmetro, devido a facilidade de maior interação com as paredes internas dos poros, fazendo assim com que a média do tamanho dos poros livres aumente (para isso, foi medido o diâmetro dos complexos, adotando-os como círculos, onde o complexo (2) possui um diâmetro de 13,959 Å, o complexo (3) um diâmetro de 13,716 Å e o complexo (4) um diâmetro de 12,285 Å, essa medida obtida através do programa WingX<sup>69</sup>. Outro fator que pode contribuir para esse aumento, é a possível tensão que esses complexos fazem para se acomodar no interior do poro, forçando um aumento da abertura. Ocorre também um aumento do volume dos poros, exceto para o sólido (III), que possivelmente tenha se mantido constante (constante considerando o erro estatístico) devido a falta de interação com os grupos silanóis. A manutenção de uma grande área superficial é um fator que indica a não destruição da estrutura hexagonal do material de suporte.

## 4.7 Análise Termica

As análises termogravimétricas dos compostos foram realizadas em atmosfera inerte, com fluxo de  $10\text{ ml min}^{-1}$  de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em uma faixa de temperatura de  $25 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A boa estabilidade térmica dos complexos (2), (3) e (4) pode estar relacionada a efeitos eletrônicos do substituinte flúor no anel fenila terminal, ou seja, há uma deslocalização eletrônica devido a eletronegatividade o que confere uma estabilidade térmica aos compostos.<sup>80</sup>

O pré-ligante (1) inicia sua decomposição em  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com seu máximo em  $134,94\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A decomposição, de acordo com o termograma na **Figura 36**, ocorre em duas etapas, uma com perda de massa de  $72,37\%$  e outra com perda de massa de  $27\%$ . Esta primeira perda poderia ser atribuída ao fragmento do ligante que engloba os dois anéis fenílicos do ligante, a segunda perda de  $27\%$  poderia estar relacionada a cadeia triazenídica n-óxido, restando ainda  $3\%$  de resíduo.

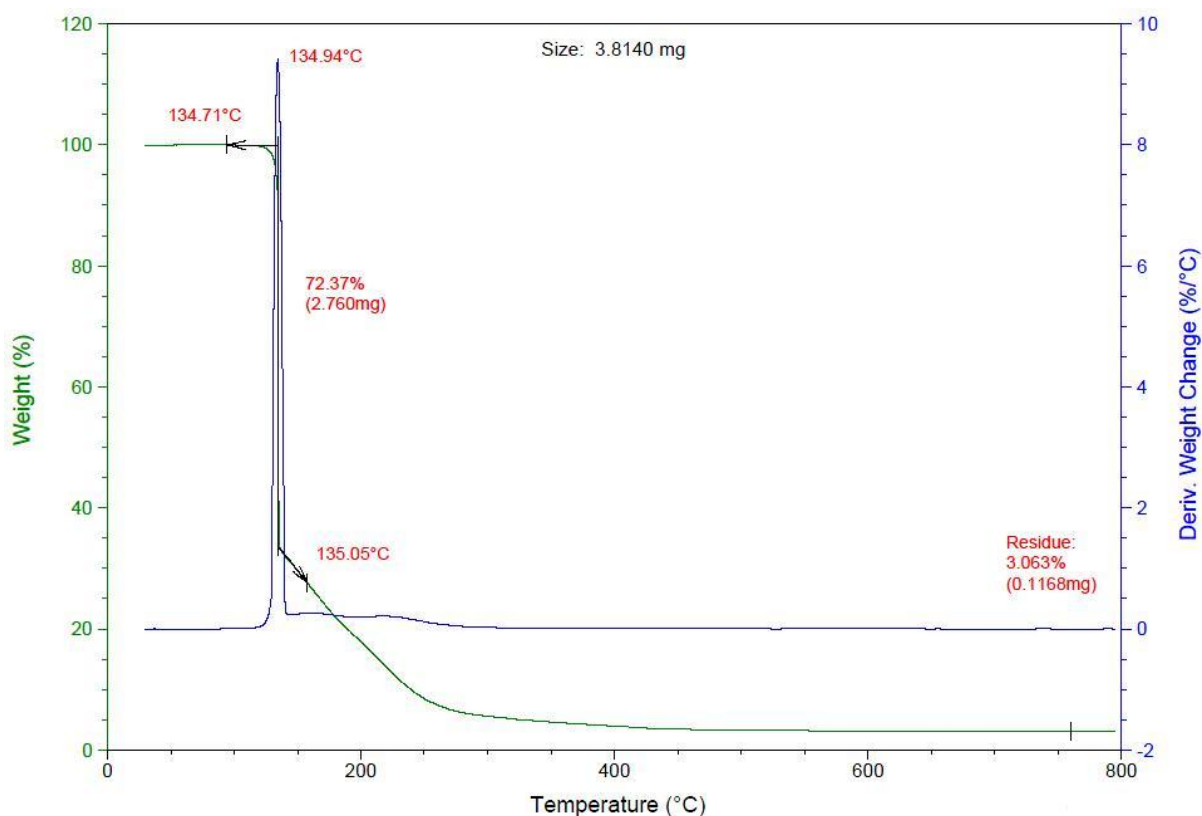


Figura 36 – Termograma do pré-ligante (1).



Para o complexo (2), a decomposição ocorre em 3 etapas principais, como mostra a **Figura 37**, a primeira no intervalo de temperatura de 131,70 °C até 135,51 °C, que pode estar relacionada a perda de solvente (1,8%). A segunda etapa começa em 200,33 °C e termina em 202,37 °C, esta podendo estar relacionada a perda de 1 ligante (44,27 %). A terceira etapa que compreende o intervalo de 203 °C até 256,20 °C, possuiria uma decomposição fragmentada, onde supõe-se ocorrer primeiro a decomposição do fragmento  $C_6N_2H_4F$  (23,61 %) e após a decomposição do fragmento  $C_6H_5N$  (11 %), ambos do ligante remanescente, restando ainda um resíduo de 21% que pode ser atribuído ao  $CuO_2$  remanescente.

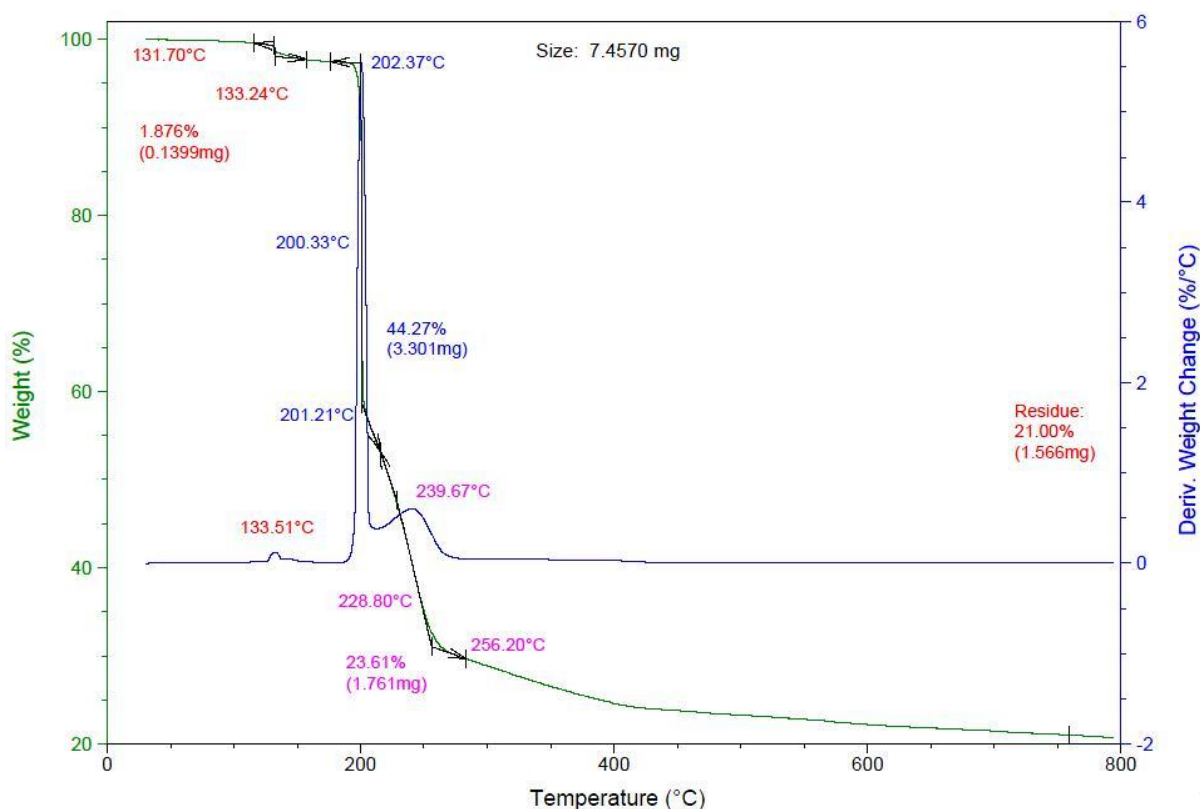


Figura 37 – Termograma do complexo (2).

Para o complexo (3), a decomposição ocorre em 3 etapas de acordo a **Figura 38**, onde a primeira compreendida no intervalo de temperatura 100 °C à 180 °C que estaria relacionada a perda de solvente (1%). A segunda etapa que compreende o intervalo de 230 °C a 232 °C pode estar relacionada a perda de um ligante mais o fragmento  $C_6N_5N_2O$  (69,62%). A terceira etapa no intervalo de 232,82 °C a 400 °C estaria relacionada a perda do fragmento

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F (20%), restando ainda um resíduo de 8,93 % que estaria relacionada a formação de níquel elementar.

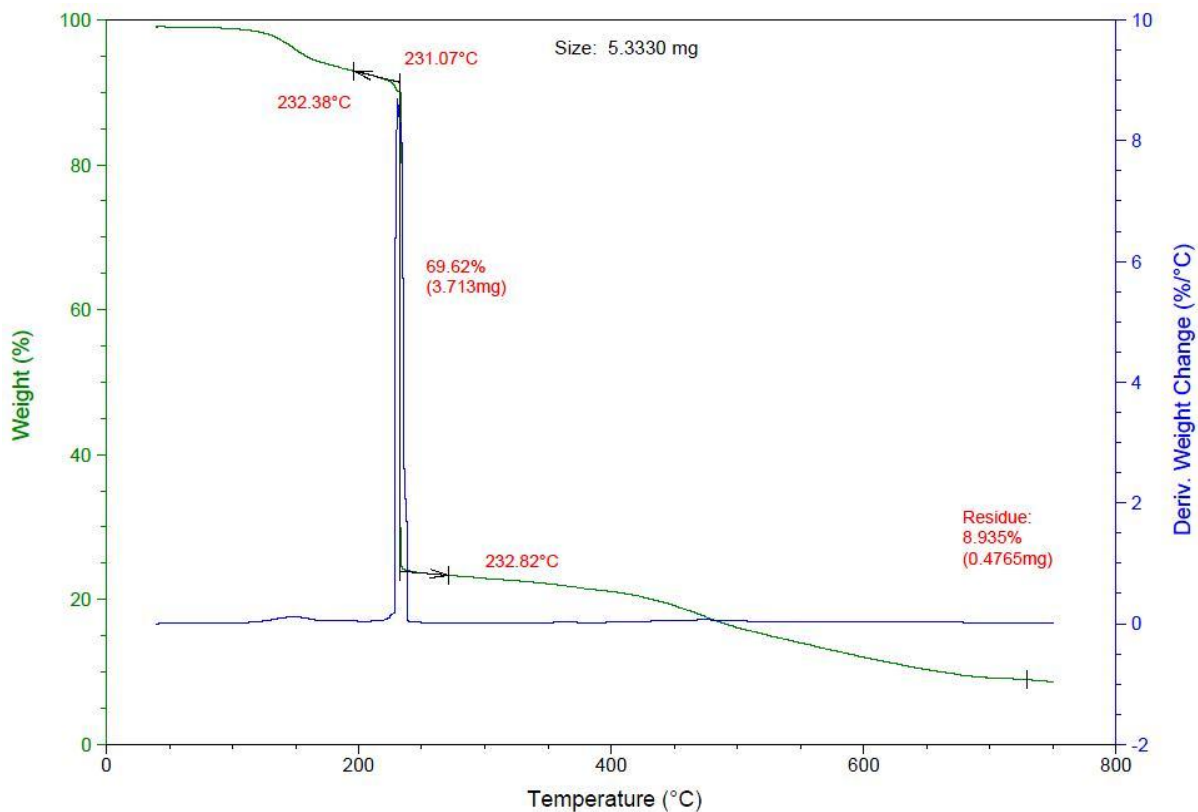


Figura 38 – Termograma do complexo (3) .

Para o complexo (4), a decomposição ocorre em 3 etapas principais, como mostra a Figura 39, a primeira no intervalo de 100 °C a 133 °C que pode estar relacionada a perda de solvente (1%). A segunda no intervalo de 134,15 °C a 134,94 °C que pode estar relacionada a perda de um ligante (28,24%). A terceira etapa que compreende o intervalo de 134,95 °C a 263 °C possuiria uma decomposição fragmentada da trifenilfosfina em uma soma de 36,5 %, restando ainda um resíduo de 34,56 % que estaria relacionada a formação de Au<sup>0</sup>.

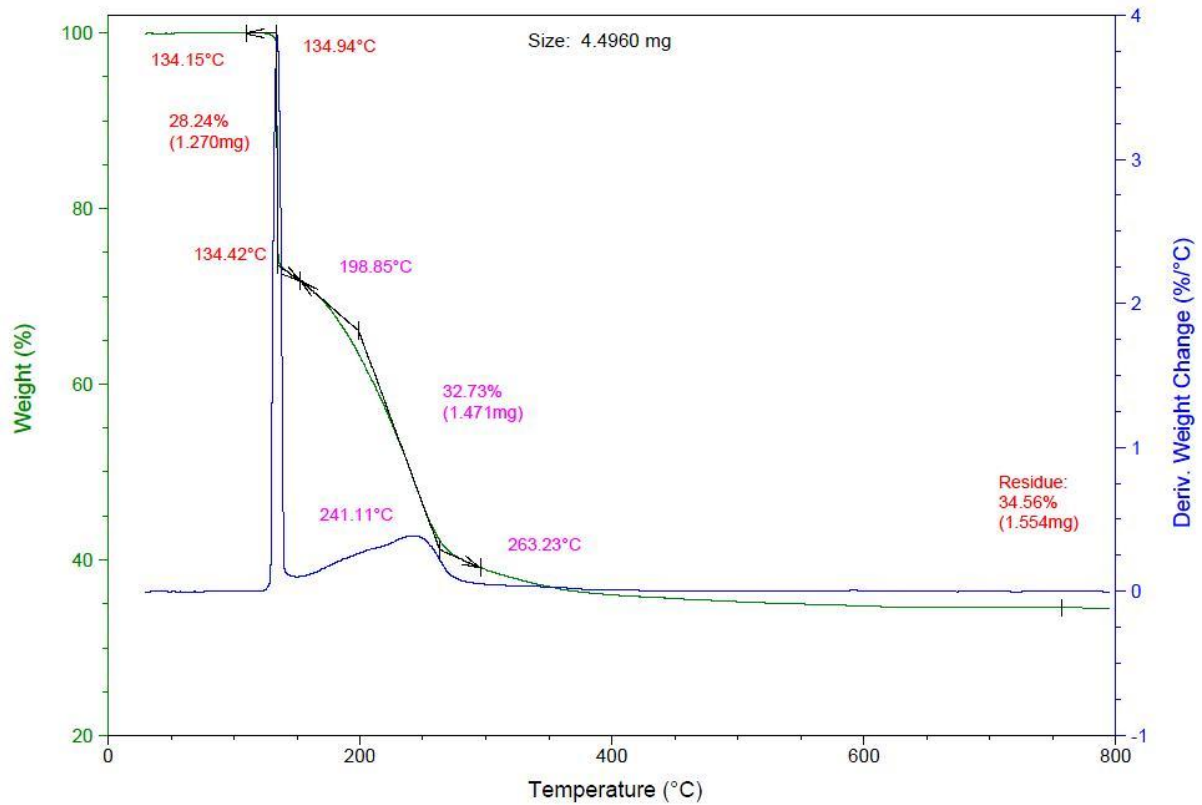


Figura 39 – Termograma do complexo (4)

Para o sólido (I), termograma da **Figura 40**, temos uma primeira perda de massa de 8,202% até cerca de 106 °C que pode ser referente a perda de água e solvente adsorvidos (material de suporte extremamente higroscópico e poroso). Após, no intervalo de 105,32 °C a 290 °C uma perda de massa que pode estar atribuída ao ligante não fixo a interior dos poros da peneira. No intervalo de 505,95 °C a 565 °C poderia estar associado à porção do ligante que ficou fixa nos poros, neste caso existiria um forte indício de estabilização térmica do ligante ancorado, atribuído às possíveis interações do ligante com o grupo silanol nucleófilo da peneira.

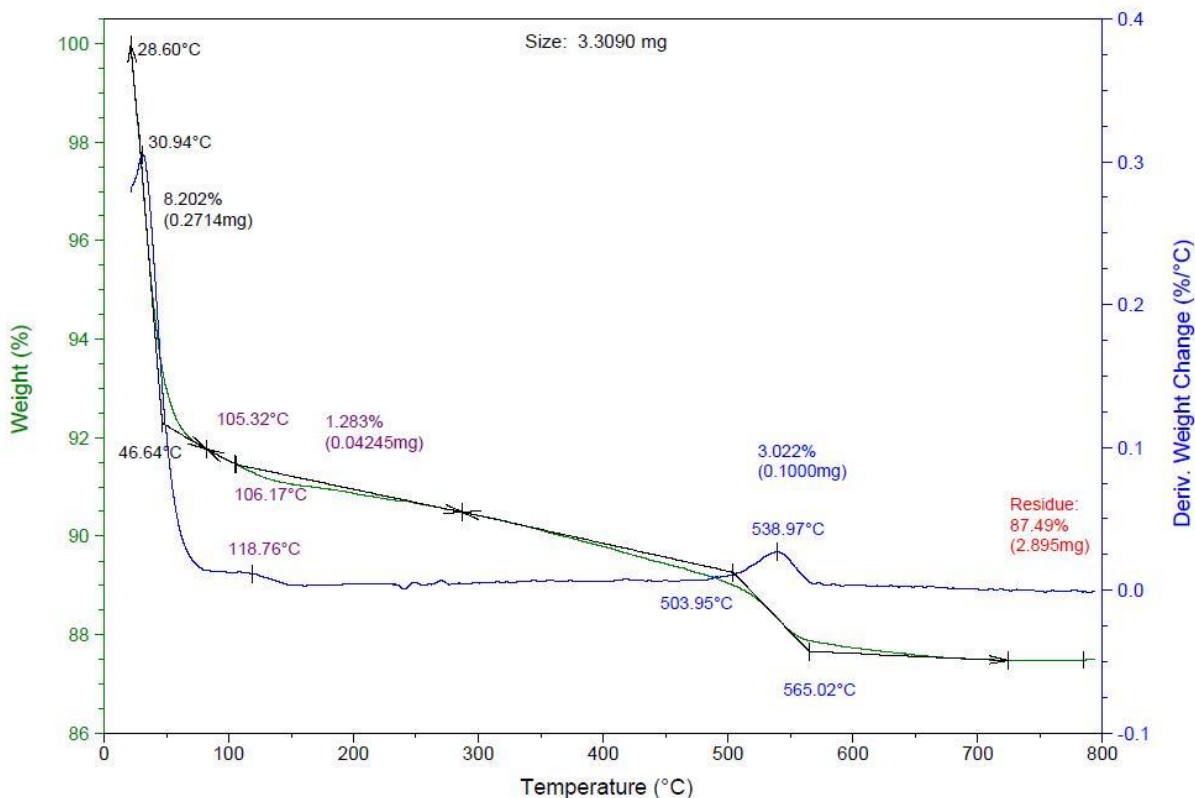


Figura 40 – Termograma do sólido (I)

O sólido (II), termograma da Figura 41, apresenta uma primeira perda de massa até cerca de 120 °C que pode ser referente a perda de água e solvente adsorvidos (12,02%). Após, existe uma perda que pode estar relacionada ao complexo (2) ancorado, em um intervalo de 424.25 a 504.92 °C, com seu máximo em 476.76 °C e com uma perda de massa de 4,174%, neste caso também ocorreria uma estabilização térmica do complexo (2) quando ancorado no interior dos poros, possivelmente devido a ligação de hidrogênio em 2 dimensões do complexo (2) que estariam interagindo com o grupo silanol nucleófilo do material de suporte.

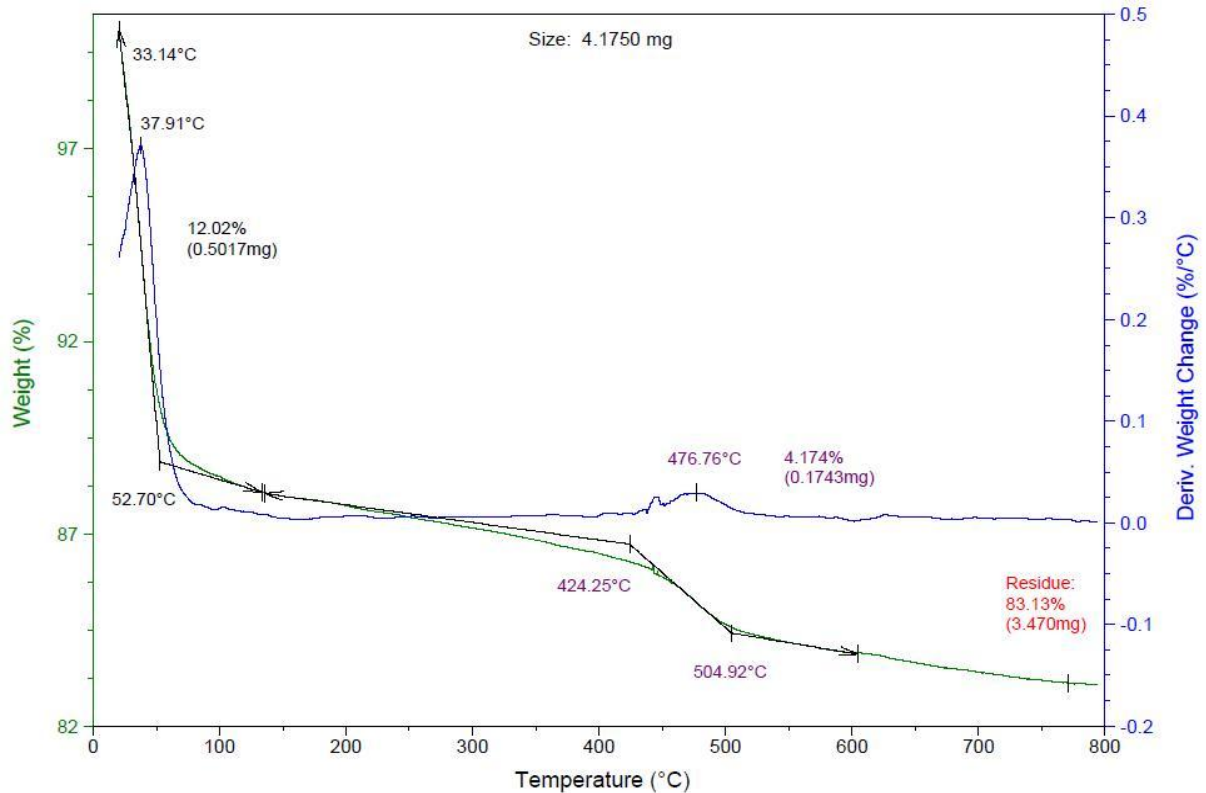


Figura 41 – Termograma do sólido (II)

Para o sólido (III), termograma da Figura 42, temos uma primeira perda de massa até cerca de 100 °C que pode estar relacionada à perda de água e solvente adsorvidos (4,49%). Após, existe duas perdas de massa em sequência, uma de 2,793% e outra de 8,8% , ambas dentro de um intervalo que vai de 180,33 - 400 °C, estas que poderiam estar relacionada à uma quantidade de complexo (3) não fixada no interior dos poros da peneira (visto que o termograma do complexo (3) livre apresenta um intervalo bastante semelhante, que também supõe-se esta mesma associação). Ocorre também uma perda de massa de 2,187% em um intervalo que vai de 491,174 a 528,21 °C, que seguindo este pensamento, estaria relacionado à concentração de complexo (3) ancorada no interior dos poros da peneira, indicando também uma estabilidade térmica.

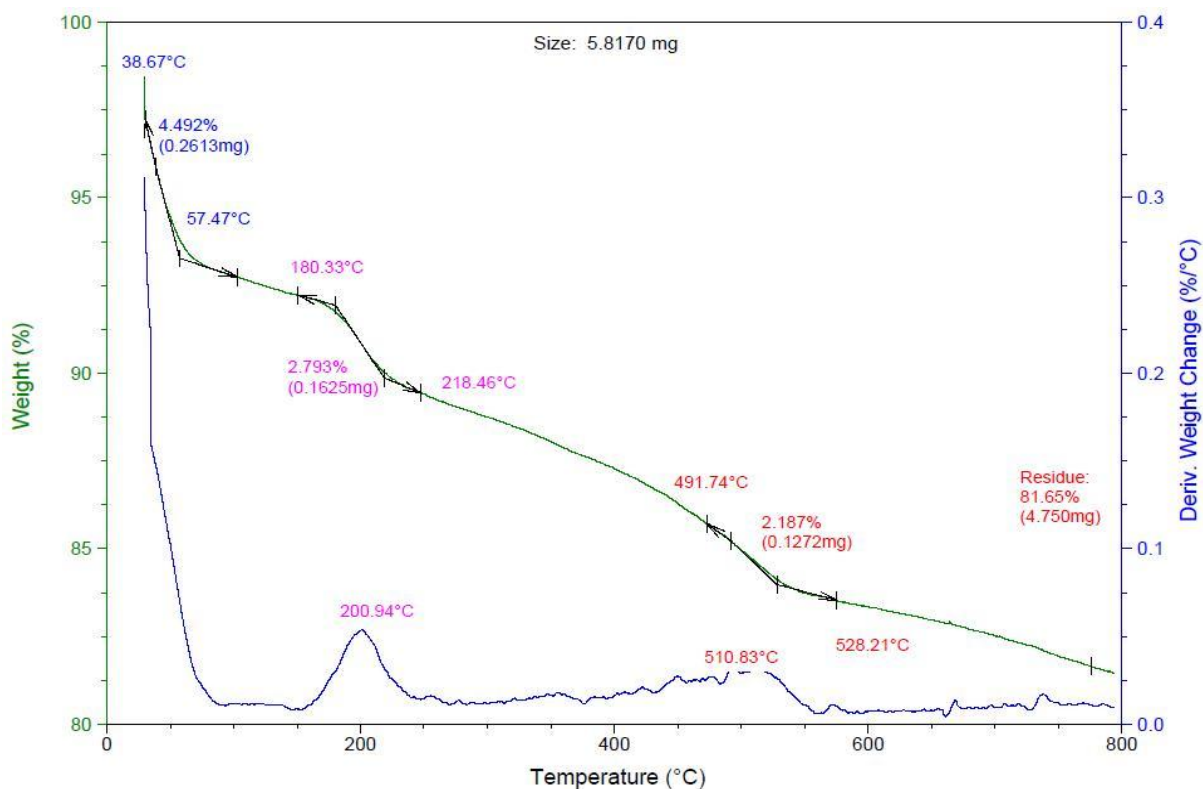


Figura 42 – Termograma sólido (III).

Para o sólido (IV), termograma da Figura 43, temos uma primeira perda de massa até cerca de 100 °C que pode estar relacionada à perda de água, solvente adsorvidos e complexo (4) não fixo no interior dos poros (1%). Após, existe uma perda de massa de 1.993% no intervalo que vai de 250.20 à 362.23 °C, com um máximo em 329.14 °C e uma outra perda de massa de 1,884%, em um intervalo que vai de 510 à 553,43 °C, ambas perdas associadas ao complexo (4), em um total de 3,88 % de massa. Neste caso, também temos uma estabilização térmica que possivelmente se deve a supramolecularidade em 3 dimensões que esse complexo possui.

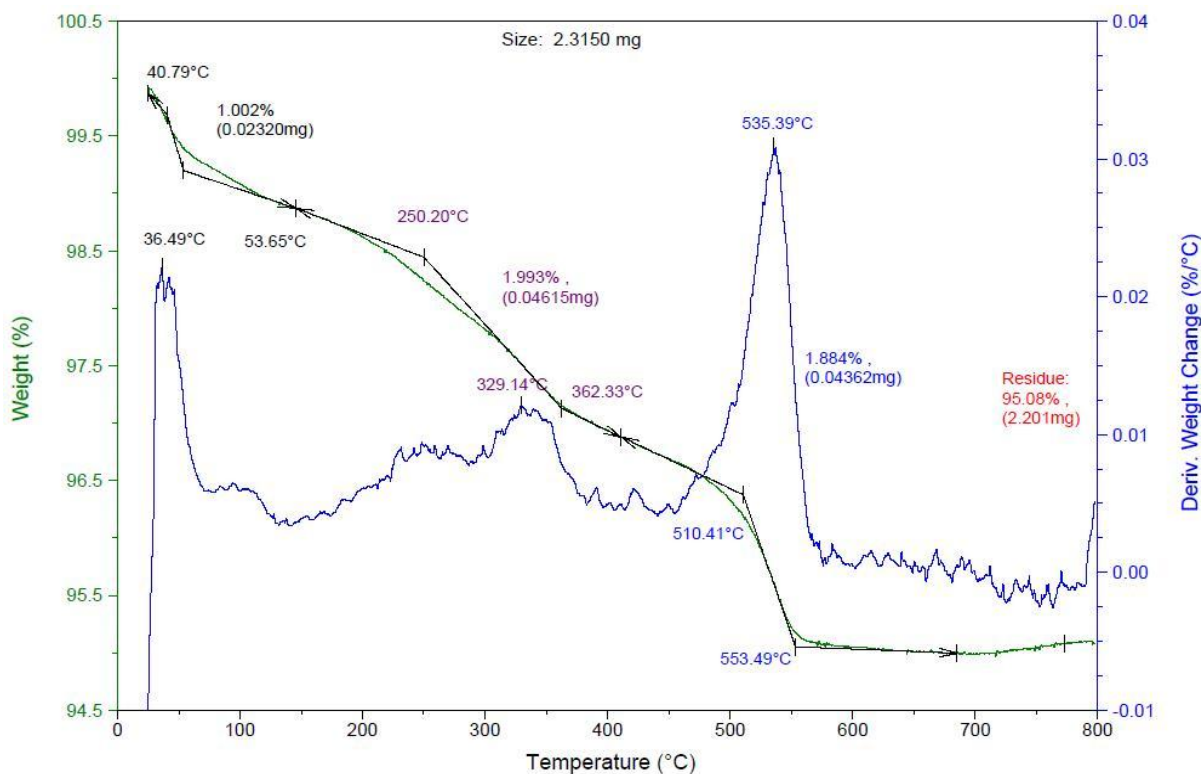


Figura 43 – Termograma do sólido (IV).

#### 4.8 Determinação da Concentração dos Sólidos

Utilizando um espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, foi possível determinar a concentração dos metais nos sólidos, **Tabela 19**.

Tabela 19 – Concentração metálica para cada sólido.

Amostras/ concentração	Concentração Cobre( $\mu\text{g/g}$ )	Concentração Níquel( $\mu\text{g/g}$ )	Concentração Ouro( $\mu\text{g/g}$ )
Cu-MCM (II)	$2870 \pm 53$	-	-
Ni-MCM (III)	-	$2270 \pm 50$	-
Au-MCM (IV)	-	-	$3046 \pm 212$

Existe uma maior concentração para o elemento ouro seguido de cobre e por fim níquel. Porém o loading de complexo ancorado na peneira molecular foi maior para o complexo de cobre (2) seguido do complexo de níquel (3) e por fim o complexo de Au (4), como mostra a **Tabela 20**.

Tabela 20 – Loading e porcentagem dos complexos ancorados a MCM-41.

<b>Amostras/ loading</b>	<b>Complexo de Cu (II)</b>	<b>Complexo de Ni (III)</b>	<b>Complexo de Au (IV)</b>
Cu-MCM (II)	45,1 $\mu\text{mol/g}$	-	-
Ni-MCM (III)	-	38 $\mu\text{mol/g}$	-
Au-MCM (IV)	-	-	15,4 $\mu\text{mol/g}$
<b>Porcentagem</b>	<b>23,6%</b>	<b>19,68%</b>	<b>10,62%</b>

#### 4.9 Atividade Catalítica

A oxidação e redução seletiva de hidrocarbonetos é de grande importância tanto industrial como acadêmico, podendo ser potencialmente úteis para aplicação em química orgânica, nanotecnologia, etc.

Os sólidos foram testados na sua atividade catalítica na epoxidação do clicoocteno a ciclooctenóxido em diferentes condições.

Os resultados obtidos com complexos triazenídicos ancorados em MCM-41 são mostrados na **Tabela 20 e 21**.



Tabela 21 – Resultados para a oxidação do cicloocteno para o epóxido correspondente (ciclooctenóxido) em diferentes condições.

Sólidos	Oxidante	Relação molar <sup>a</sup>	Tempo (h)	Ciclooctenóxido (%) <sup>b</sup>
Au-MCM	Iodosilbenzeno <sup>c</sup>	1:10:1000	1	3
Ni-MCM				5
Cu-MCM				15
Cu-MCM		1:20:2000		14
Cu-MCM		1:50:5000		11
Au-MCM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	1:5000:1000	24	0,02
Ni-MCM				0,05
Cu-MCM				0,1

a: relação em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato. b: rendimento baseado na quantidade de matéria de iodosilbenzeno adicionado em cada reação. c: reações controle, realizadas só na presença do substrato e iodosilbenzeno na condição 1:20:2000 em 1 h de reação levaram a somente 10% de rendimento. As reações controle utilizando apenas MCM-41 e iodosilbenzeno não foram realizadas.

Tabela 22 – Resultados para a redução do cloro-cicloexano para cicloexano.

Sólidos	Redutor	Relação molar <sup>a</sup>	Cicloexano (%)	Tempo (h)
Au-MCM	NaBH <sub>4</sub>	1:10:100	0,5	1
Ni-MCM			1	

a: relação em quantidade de matéria de catalisador:redutor:substrato.

Para a reação de oxidação do cicloocteno em ciclooctenóxido, tivemos um melhor desempenho do sólido Cu-MCM (II), em uma relação molar 1:10:1000 (matéria de catalisador:oxidante:substrato) e tempo de reação de 1 h. Foi obtido um rendimento de 15% na conversão específica a ciclooctenóxido, utilizando iodosilbenzeno como oxidante. O sólido Cu-MCM (II) mesmo estando em menor concentração metálica referente ao sólido Au-MCM (IV), mostrou melhor rendimento. Os demais sólidos para esta mesma reação apresentaram rendimento de 5% e 3% respectivamente para os compostos (III) e (IV). Apesar de um rendimento baixo, o sólido (II) possui uma atividade catalítica que pode ser melhor explorada variando loading do complexo/sólido, temperatura e tempo

Já para a reação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) como oxidante, os rendimentos foram extremamente baixos, praticamente nulos bem como as reações de redução do cloro-cicloexano para cicloexano, utilizando  $\text{NaBH}_4$  como redutor.

## 5 CONCLUSÃO

O ligante (1) e os complexos (2),(3) e (4) descritos neste trabalho são inéditos, tendo suas sínteses e estruturas descritas pela primeira vez neste trabalho.

Os complexos (2), (3) possuem geometria quadrática e cristalizam no sistema cristalino Tricínico, enquanto o complexo (4) possui geometria linear e cristaliza no sistema cristalino Monoclínico.

Foi feita a caracterização estrutural e molecular por difração de raios X dos complexos (2), (3) e (4) com índices finais de discordância  $R_1=0,0368$ ,  $R_1=0,0485$  e  $R_1=0,0492$  respectivamente.

Nos complexos (2) e (4) caracterizados pode-se observar a formação de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares, com formação de arranjos supramoleculares 2-D para o complexo (2) e 3-D para o complexo (4).

Os complexos (2), (3) e (4) apresentam um desvio médio da planaridade (r.m.s) dos seus anéis. Este desvio é maior para os complexos que apresentam ligação de hidrogênio.

Foi possível confirmar a obtenção desses compostos através de análises como infravermelho, RMN, UV-Vis, TGA e análise elementar.

O material de suporte MCM-41 foi sintetizado utilizando metodologia conhecida<sup>58 1</sup>. Foi feita análise das propriedades texturais onde obteve-se uma área superficial de 1063,83 m<sup>2</sup>/g, um volume de poros 0,5372x10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>/g e um diâmetro médio de poros de 20,1289 Å.

Os sólidos (II), (III) e (IV) foram obtidos a partir da imobilização dos complexos (2), (3) e (4) respectivamente, apresentando um maior loading para o complexo (2), 23,6%.

Os sólidos testados na atividade catalítica oxidativa e de redução, não tiveram resultados satisfatórios. O melhor rendimento foi obtido pelo sólido Cu-MCM (II), na reação de oxidação do cicloocteno em ciclooctenóxido utilizando iodosilbenzeno como oxidante, em uma relação molar 1:10:1000 (relação em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato) em 1h, resultando em um rendimento de 15%.

Sugere-se para novos estudos, otimização dos estudos catalíticos, variando o loading dos complexos/sólidos, temperatura, tempo de reação entre outras variáveis para obtenção de um maior rendimento.



## REFERÊNCIAS

1. COSTA, Andréia A. ; GHESTI, Grace F.; DE MACEDO, Julio L.; BRAGA, Valdeilson S.; SANTOS, Marcello M.; DIAS, José A.; DIAS, Silvia C. L.; *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, Vol.282(1), pp. 149-157, **2008**.
2. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Trad. Maria Aparecida Gomes, 3<sup>a</sup> edição, Porto Alegre, Bookman, **2003**.
3. HAY, R., W. *Bio-inorganic Chemistry; Ellis Horwood Limited, London*, **1984**.
4. MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* ; 30, 1-68, **1986**.
5. LENAN, J. T.; ROMAN, H. A. ; BARROW, A. R.; *J. Chem Soc.; Dalton Trans.*; 2183-2191; **1992**.
6. ELKINS, M.; HUNTER, L.; *University College, Leicester*, 1346-1350; **1938**.
7. FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2002**.
8. VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J; *Synthesis*; 691, **1977**.
9. HÖRNER, M.; PEDROSO, A.G.; BORDINHÃO, J.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622: 1177, **1996**.
10. IGLESIAS, B.A.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2008**.
11. CIUNIK, Z.; WOLNY, J.A.; RUDDOLF, M.F.; WOLOWIEC, STANISLAW; *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002**
12. HÖRNER, M.; IGLESIAS, B.A.; MARTINS, P.R.; VILLIS, P.C.M.; VISENTIN, L.D.C.; *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* , Vol. 634,6-7 , 1058-1062; **2008**.
13. NURICUMBO-ESCOBAR, J.J.; CAMPOS-ALVARADO, C.; ROCHA-ALONSO, F.; RÍOS-MORENO, G.; MORALES-MORALES, D.; HÖPFL, H.; PARRA-HAKE, M.; *Inorganica Chimica Acta*; Vol. 363, 1150-1156, **2010**.
14. GORJI, D.K.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI, A.K; PUROHIT, D.N.; *Reviews in Analytical Chemistry*; 1998, 17(4) in IGLESIAS, B.A.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2008**.

15. SHARMA, R.C.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI, A.K; PUROHIT, D.N.; Asian Journal of Chemistry; 1995, 7, 201-205 in IGLESIAS, B.A.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2008**.
16. PUROHIT, D. N.; *Talanta*; 14, 353-359; **1967**.
17. ANVISA consultado em **2012-11-20** disponível em <  
<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/BM/BM%5B25587-1-0%5D.PDF>>
18. DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMANN, R.; *Naturwissenschaften*, 54, 171; **1967**.
19. LEHN J. M.; *Chem. Soc. Rev.*, 36, 151–160; **2007**.
20. LEHN, J. M. *Science*, 260, 1762-1763; **1993**.
21. ARIGA, K.; ITO, H.; HILL, P.J.; TSUKUBE. H.; *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5800–5835; **2012**.
22. DENTI, G.; SERRONI, S.; CAMPAGNA, S.; RICEVUTO, V.; BALZANI, V. ; *Inorg. Chim. Acta*; 182(2), 127-129; **1991**.
23. LEHN, J.M.; et al; *Chem. Phys. Letters*; 243, 526-532; **1995**.
24. DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond*. Ed. Oxford University Press, **2001**.
25. STEINER, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 48-76, **2002**.
26. LOCATELLI, A.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2012**.
27. DAS, P.; BISWAS, A.N.; UPRETI, S.; MANDAL, P.K.; BANDYOPADHYAY, P. ; *Acta Crystallographica* ; **2008**.
28. DOS SANTOS, A.J.R.W.A.; HÖRNER, R.; PARAGINSKI, G.L.; MACHADO, F.C.; HÖRNER, M.; *Analytical Sciences*; Vol. 23; **2007**.
29. SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A.K.; MUKHERJEE, M; *Acta Crystallographica* ; **1998**.
30. SAMANTA, C.; DE, P.K.; SARKAR, S.B.; SAHA, S.C.; TALAPATRA, S.K.; *Acta Crystallographica*; **1985**.
31. PARAGINSKI, G.L.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2013**.

32. WOLNY, J.A.; CIUNIK, Z. RUDOLF, M.F.; *Journal of Chemical Crystallography*; Vol 5, No 7; **1995**.
33. PATTANAYAK, S.; CHAKRABORTY, P.; CHANDRA, S.K.; CHAKRAVORTY, A.; *Polyhedron*; Vol 15. No 7; **1995**.
34. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, J; S.; BORDINHAO, J.; BECK, J.; *Acta Crystallographica*; **2002**.
35. WOLNY, J.A.; RUDOLF, M.F.; CIUNIK, Z. GATNER, K.; WOLOWIEC, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1993**.
36. KARMAKAR, S.; CHOUDHURY, S.B.; RAY, D.; CHAKRAVORTY, A. *Polyhedron*; Vol.12; No 19 (pp 2325- 2329) e No 3(pp 291-296); ; **1993**.
37. BEHM, M.B.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2010**.
38. HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Cryst.*, C59, m424-m426; **2003**.
39. HOLMBER, ARNE (**1933**) *Bibliografi över J. J. Berzelius*. 2 parts in 5 vol. Stockholm: Kungl. Svenska Vetenskapsakademien, 1933-67. 1. del och suppl. 1-2. Tryckta arbeten av och om Berzelius.-- 2. del och suppl. Manuskript
40. WALL, F. E.; "Wilhelm Ostwald". *Journal of Chemical Education* 25: 2–1; **1948**.
41. Catálise (Química). In Infopédia [Em linha]. Porto: Porto Editora, 2003-2011. [Consult. **2011-08-13**]. Disponível: <URL: [http://www.infopedia.pt/\\$catalise-\(quimica\)](http://www.infopedia.pt/$catalise-(quimica)) >
42. SARAIVA, M.S.P.; *Tese de Mestrado*; Universidade de Lisboa, **2008**.
43. CHOY, J.H., KWAK, S.Y.; PARK, J.S.; JEONG, Y.J.; PORTIER, J.; *Journal of the American Chemical Society*; Vol. 121,1399-1400, **1999**.
44. CHOY, J.H., Kwak, S.Y.Y.; PARK, J.S.; JEONG, Y.J.; PORTIER, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 39; No. 22, 4042-4045 ;**2000**.
45. BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT , K.D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834;**1992**.
46. KRESGE, C. T.; LEONOWIZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. *Nature* 359, 710;**1992**.

47. FERNANDES, T.A.; NUNES, C.D.; VAZ, P.D.; CALHORDA, M.J.; BRANDÃO, P.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I.S.; VALENTE, A.A.; FERREIRA, L.P.; GORDINHO, M.; FERREIRA, P. *Microporous and Mesoporous Materials*; Vol. 112, 14-25, **2008**.
48. GIMENEZ, J.; NUNES, C.D.; VAZ, P.D.; VALENTE, A.A.; FERREIRA, P.; CALHORDA, M.J.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Vol 256, 90-98, **2006**.
49. STEIN, A.; MELDE, B.J.; SCHRODEN, R.C.; *Advanced Materials*; Vol. 12, 1403-1419, **2000**.
50. HATTON, B.; LANDSKRON, K.; WHITNALL, W.; PEROVIC, D.; OZIN, G.A.; *Accounts of Chemical Research*; Vol. 38, 305-312, **2005**.
51. CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. *Principles and Applications of Power Diffraction*. Reino Unido: Wiley, **2008**, p. 365. In: Da ROS, S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM; **2012**
52. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogénea. Lisboa: Gulbenkian, F. C., **1989**, p. 76. In: Da ROS, S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM; **2012**.
53. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. San Diego: Academic Press, 1999, pp. 191. In: Da ROS, S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM; **2012**.
54. DA ROS, S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM; **2012**.
55. RIVES, V.; *Catal. Today.*, Vol.56, 357; **2000**.
56. FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G.; TATCHELL, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th. ed., Longman Scientific & Technical: New York, , p. 955 ; **1989**.
57. CAI, Q.; LIN, W.Y.; XIAO, F.S.; PANG, W.Q.; CHEN, X.H.; ZOU, B.S.; *Microporous and Mesoporous Materials*; Vol. 32, 1-15, **1999**.
58. TANAKA, H.; USUIN, T.; SUGIYAMA, S.; HORIBE, S.; SHIRATORI, H.; HINO, R.; *Jornal of Colloid and interface Science*; **2005**.
59. PAVIA, D.; et al.; *Introdução à Espectroscopia*; Tradução da 4ª. Ed. Norte America, Ed. Cengage Learning, **2010**.
60. ANDO, R.A.; DOS SANTOS, A.P.V.; HORNER, M.; SANTOS, P.S.: *Journal of Raman Spectroscopy* ; **2008**.



61. FASOLO, W.V.; *Dissertação de Mestrado*; Univesidade Federal Rural do Rio de Janeiro; **2006**.
62. NAKAMURA, M.; MOCHIZUKI, Y; USAMI, K.; ITOH, Y.; NOZAKI, T.; *Journal of the Electrochemical Society* ; Vol. 132, 482-488, **1985**.
63. FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Ed. Átomo, Campinas, **2005**. In: CRESPAN, E.R.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2009**.
64. CRESPAN, E.R.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2009**.
65. BRUKER. APEX2 (Version 1.0.22), COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; **2004**.
66. SHELDRICK, G.M., SADABS, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996*.
67. BURLA, M.C.R., CALIANDRO, M.; CAMALLI, B.; CARROZZINI, G.L.; CASCARANO, L.; DE CARO, C.; GIACOVAZZO, G.; POLIDORI, R., SPAGNA, SIR2004 – Na Improved Tool for *Crystal Structure Determination and Refinement, J. Appl. Cryst.*, 38: 381, **2005**.
68. SHELDRICK, G.M., SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
69. FARRUGIA, L.J. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838; WinGX – Na Integrated System of Data, Vers. 1.64.04; **1999**.
70. BRANDENBURG, K., DIAMOND., Version 3.2. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany; **2004-2005**.
71. International Tables for Crystallography . Vol. A, Space group 2, pp. 114–115. **2006**.
72. International Tables for Crystallography .Vol. A, Space group 14, pp. 184–191. **2006**.
73. WOLNY, J.A.; RUDOF, M.F.; CIUNIK, Z.; *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 25, No. 7, **1995**.
74. SPEK, A.L.; PLATON; *A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998*.
75. GREG, S. j.; K. S. W. Adsorption, surface Área and porosity, 2a ed, cap. 1-4, Academic Press., 1982 disponível em < <http://pt.scribd.com/doc/48553301/Adsorption-surface-area-and-porosity> > Acesso em : **26 de Outubro 2012**.

76. SILVA, M.L.P.; *Tese de Doutorado*; UFRN, **2009**.
77. GHOSH, A.; PATRA, C. R.; MUKHERJEE, P.; *Microporus Mesoporus Mater.* 58, p. 201, **2003**.
78. ALBA, M.D.; BECERRO, A.; KLINOWSKI, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 849; **1996**.
79. ROMERO, A.A.; ALBA, M.D.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J. *J. Phys. Chem. B* 101, 5294; **1997**.
80. KHRAMOV, D. M.; BIELAWSKI, C.W; *J. Org. Chem.*, vol. 72, 9407-9414, **2007**.
81. PIMENTEL, G.C.; McCLELLAN, A. L.; *The Hydrogen Bond*. W. H. Freeman, San Francisco, 197-201, **1960**.
82. JOHN DAVID LEE; *Química Inorgânica não tão Concisa*, tradução 5<sup>a</sup> ed. inglesa/ Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha - São Paulo: Edgar Blücher, **1999**.

## ANEXO

### Anexo A – Gráficos das Isotermas de Adsorção e Dessorção dos sólidos (I), (II), (III) e (IV).

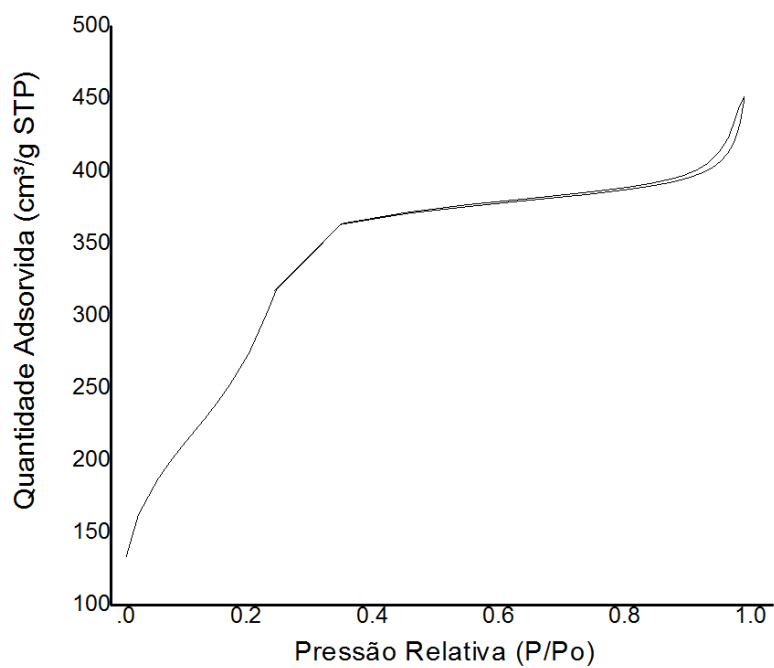


Figura 44 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (I)

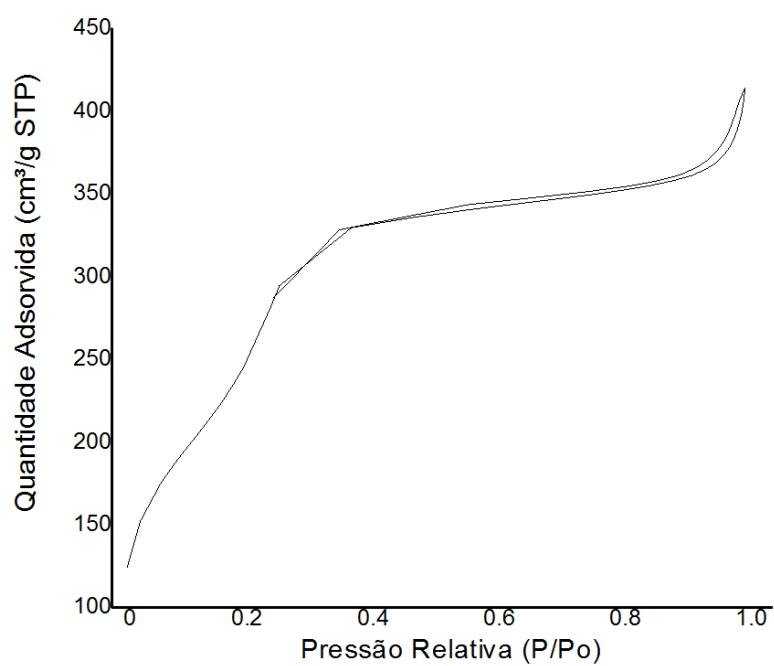


Figura 45 – Isoterma de Adsorção e dessorção do sólido (II)

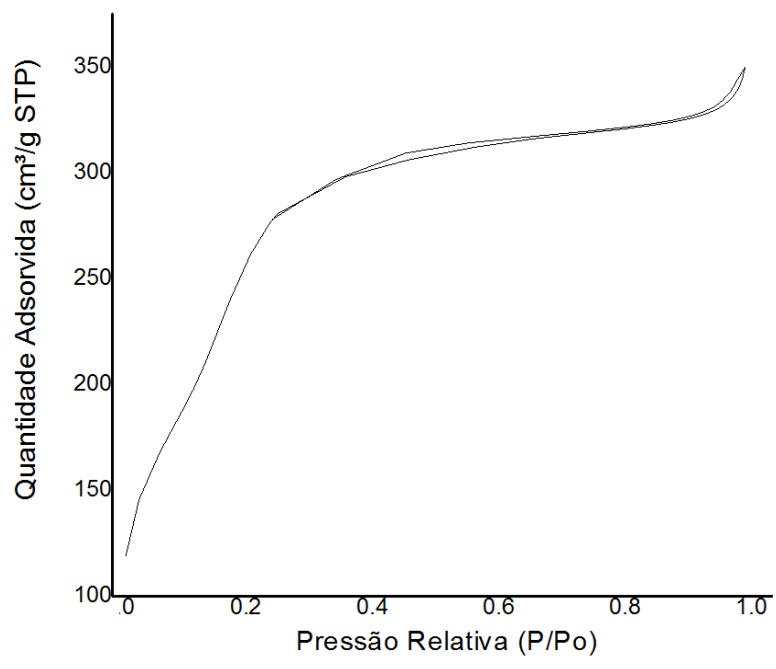


Figura 46 – Isotherma de Adsorção e dessorção do sólido (III)

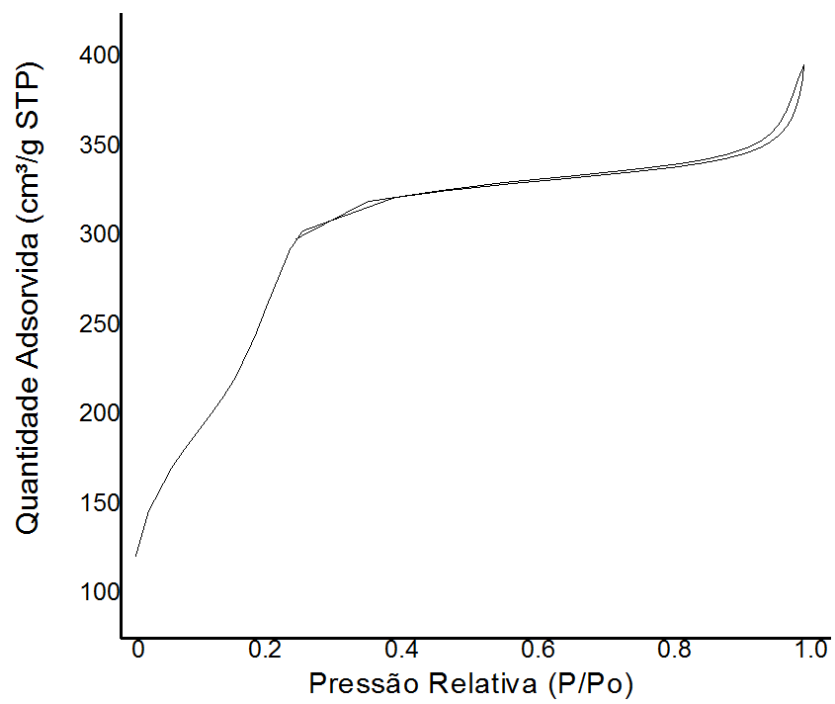


Figura 47 – Isotherma de Adsorção e dessorção do sólido (IV)