

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS  
BINUCLEARES DE  $K^+$  E  $Cu(II)$  COM LIGANTES  
1,3-DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aline Marques da Silva**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

**INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE  $K^+$   
E  $Cu(II)$  COM LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS  
SIMÉTRICOS**

**por**

**Aline Marques da Silva**

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

**Orientador: Prof. Dr. Manfred Höerner**

**Santa Maria, Rs, Brasil**

**2006**

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

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

**INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES  
DE K<sup>+</sup> E Cu(II) COM LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS  
SIMÉTRICOS**

elaborada por  
**Aline Marques da Silva**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

**Prof. Herton Fenner, Dr. (UFSM)**  
(Co-orientador)

---

**Prof<sup>ª</sup>. Sueli Maria Drechsel, Dr<sup>a</sup> (UFPR)**

Santa Maria, 15 de dezembro 2006.

**Dedico este trabalho aos meus pais Angelo e Jandira por todo o amor, carinho e educação recebida. Para Andréa, Etiane, Nêmora e Alan, meus irmãos, pelo apoio e companheirismo.  
Amo vocês! Obrigada por tudo!**

## AGRADECIMENTOS

Esta página é dedicada a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou outra para a realização deste trabalho. Ao escrever os agradecimentos lembro de um gesto, uma palavra, um abraço de cada pessoa que esteve comigo durante meu trabalho.

À Deus meu eterno companheiro, obrigada por tudo;

Ao Prof. Manfredo Hörner pela orientação, incentivo e confiança;

Ao Prof. Edegar Osório da Silva meu iniciante na síntese de cristais;

À Prof<sup>a</sup> Fátima Squizani pelas valorosas sugestões em meu exame de qualificação.

Ao Prof. Herton Fenner meu co-orientador pelo companheirismo, amizade e competência. Palavras são poucas para agradecer tudo que o senhor fez por mim, muitas vezes tive vontade de desistir, mas graças as suas palavras de consolo e estímulo consegui chegar até aqui.

Às minhas amigas do coração Carmem, Fernanda e Ana Carla que sempre torcem por mim mesmo estando longe.

À minha sobrinha Andressa que me trouxe muita alegria com sua chegada e inspiração para buscar sempre mais.

Aos meus parentes que sempre me apoiaram nas minhas decisões;

Aos meus amigos e colegas de laboratório Jana, Estela (minhas amigas de todas as horas), Ângela que me ajudou em meu primeiro emprego, Mariana e Vinícius pelo auxílio na resolução das estruturas, Fernanda, Renato, Bernardo, Paulo Villis, Aline Joana e Paulo Roberto;

Às funcionárias Maria de Fátima e Rosângela pelos constantes almoços na “Chacrinha”, muito obrigada;

Ao Prof. Jairo Bordinhão, pelas análises no infravermelho (UFRJ) e gargalhadas nas horas vagas;

À Prof<sup>a</sup> Sueli Maria Drechsel, integrante da Banca Examinadora, pelos comentários e sugestões apresentados com o objetivo de aprimorar o trabalho;

Ao Colégio Militar e as professoras da Seção C em especial minha Chefe Valéria Souto e a Capitã Miriane Bianchini;

A todos os meus mestres nesta longa caminhada que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica;

*“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis.  
É preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”.*  
Albert Einstein

## RESUMO

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

### INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE $K^+$ E $Cu(II)$ COM LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS

Autora: Aline Marques da Silva  
Orientador: Prof. Dr. Manfred Höfner  
Santa Maria, 15 de dezembro 2006.

No presente trabalho sintetizou-se e determinou-se a estrutura molecular de um complexo de cobre (II) e outro de potássio no qual os dois envolvem ligantes triazenos monocatenados previamente desprotonados.

A reação entre hidróxido de potássio sólido e o pré-ligante 1,3-*bis*-(4-nitrofenil)triazeno, em metanol, originou o complexo triazenido  $[K(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]_2$  (**1**), que cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P(-1)$ , com parâmetros de cela  $a = 7,4932(6)$  Å,  $b = 9,5195(6)$  Å e  $c = 9,9156(6)$  Å,  $\alpha = 83,631(5)^\circ$ ,  $\beta = 79,577(3)^\circ$  e  $\gamma = 82,453(5)^\circ$ ,  $V = 686,84(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . O refinamento da estrutura cristalina e molecular convergiu aos índices de discordância  $R_1 = 0,0433$  e  $WR_2 = 0,1303$ . A rede cristalina de (**1**) revela a identidade de um complexo binuclear de  $K^+$  tri-coordenado numa primeira instância. As unidades moleculares dímeras envolvem uma auto-associação supramolecular através de interações secundárias  $K...O$ , o qual resulta em um arranjo supramolecular tridimensional 3-D.

A reação entre acetato de cobre (II) e o pré-ligante 1,3-*bis*-(2-fluorofenil)triazeno previamente desprotonado, com hidróxido de sódio em piridina/metanol na proporção de 1:2, originou o complexo triazenido  $[Cu_2(FC_6H_4NNNC_6H_4F)_4]$  (**2**) que cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ , com parâmetros de cela  $a = 22,760(5)$  Å,  $b = 11,095(5)$  Å,  $c = 18,691(5)$  Å,  $\beta = 101,8440(5)^\circ$ ,  $V = 4619(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . O refinamento da estrutura cristalina e molecular convergiu aos índices de discordância  $R_1 = 0,0770$  e  $WR_2 = 0,1769$ . A estrutura cristalina de (**2**) é formada por um complexo binuclear neutro de Cu (II), com os íons metálicos individualmente tetracoordenados. A molécula do complexo (**2**) apresenta dois anéis de oito membros que sofrem uma interseção entre si através dos íons Cu(1) e Cu(2), assim cada centro metálico apresenta uma geometria de coordenação piramidal de base quadrada.

Ambos os complexos **(1)** e **(2)** foram caracterizados pela determinação do ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho e UV-Vis, adicionalmente à análise estrutural por difração de raios-X em monocristais.



## ABSTRACT

Master Dissertation in Inorganic Chemistry  
Post-Graduate Program in Chemistry  
Universidade Federal de Santa Maria

### COMPLEXES INVESTIGATION BINUCLEARES OF K<sup>+</sup> And Copper(II) WITH 1,3-DIARYLTRIAZENES AS LIGANDS SYMMETRICAL

AUTHOR: Aline Marques da Silva  
ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

At work present it synthesized and determined itself the molecular structure of a copper complex (II) and another of potassium in which both involve triazenides ligands monocatenados previously deprotonated.

The reaction between hydroxide of solid potassium and it pre-ligand 1,3-*bis*(4-nitrophenyl)triazene, in methanol, originated the triazenide complex [K(O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (**1**), which crystallizes in the crystalline triclinic system, space group *P*(-1), with cell parameters  $a = 7,4932(6)$  Å,  $b = 9,5195(6)$  Å and  $c = 9,9156(6)$  Å,  $\alpha = 83,631(5)^\circ$ ,  $\beta = 79,577(3)^\circ$  and  $\gamma = 82,453(5)^\circ$ ,  $V = 686,84(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . The refinement of the crystalline and molecular structure converged to the disagreement indices  $R_1 = 0,0433$  and  $wR_2 = 0,1303$ . The crystalline of (**1**) it reveals the identity of a binuclear complex of K<sup>+</sup> three-coordinated in a first instance. The molecular unit dímeras involve a supramolecular auto-association through K...O secondary interactions which results in a supramolecular three-dimensional 3-D arrangement.

The reaction between copper acetate (II) and it pre-ligand 1,3-*bis*(2-fluorophenyl)triazene previously deprotonated with sodium hydroxide in pyridine/methanol in the proportion of 1:2, originated the triazenide complex [Cu<sub>2</sub>(FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>4</sub>] (**2**) which crystallizes in the crystalline system monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*c*, with cell parameters  $a = 22,760(5)$  Å,  $b = 11,095(5)$  Å,  $c = 18,691(5)$  Å,  $\beta = 101,8440(5)^\circ$ ,  $V = 4619(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The refinement of the crystalline and molecular structure converged to the disagreement indices  $R_1 = 0,0770$  e  $wR_2 = 0,1769$ . The crystalline structure of (**2**) it is formed by a binuclear complex neutral of copper (II), with the metallic ions individually tetracoordenados. The molecule of the complex (**2**) it introduces two rings of eight members who suffer an intersection to each other through the copper(1) and copper(2) ions, thus each metallic center introduces a geometry of pyramidal coordination of squared base.

Both complexes **(1)** and **(2)** were characterized by the determination of the melting point and UV/Vis and infrared spectroscopy in the, beside the single crystal X-ray diffraction analysis.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ESQUEMAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – Compostos Nitrogenados.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 – Triazenos.....</b>	<b>4</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Pré-Ligantes Triazenos Monocatenados.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Complexos Triazenidos Envolvendo Íons Cobre.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3 Complexo Triazenido Envolvendo íons potássio.....</b>	<b>16</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 Materiais e Métodos.....</b>	<b>18</b>
<b>4.2 Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>19</b>
4.2.1 Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-nitrofenil)triazeno.....	19
4.2.2 Síntese do complexo <i>bis</i> [1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazenido]potássio(I) [K(O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](1).....	21
4.2.3 Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(2-fluorofenil)triazeno.....	23
4.2.4 Síntese do complexo triazenido <i>bis</i> { <i>bis</i> [1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazenido]cobre (II)} - [Cu <sub>2</sub> (FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>4</sub> ](2).....	25
<b>5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>27</b>
<b>5.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).....</b>	<b>27</b>
5.1.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1).....	29
<b>5.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (2).....</b>	<b>39</b>
5.2.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (2).....	41
<b>6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....</b>	<b>52</b>

6.1	Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno e do complexo (1).....	53
6.2	Discussão dos espectros no Infravermelho do Pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno e do complexo (2).....	56
7.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV-VISÍVEL .....	59
7.1	Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno .....	59
7.2	Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo (1).....	60
7.3	Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno.....	61
7.4	Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo (2).....	62
8.	CONCLUSÕES.....	63
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação genérica do 1,3-triazeno monocatenado.....	4
FIGURA 2: Principais modos de coordenação dos triazenos <sup>21,22,23</sup> : (a) coordenação monodentada terminal neutra (b) coordenação monodentada terminal aniônica (c) quelante bidentado (d) e (e) coordenação em ponte <sup>8</sup> .....	6
FIGURA 3: Representação estrutural do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I) <sup>24</sup> .....	6
FIGURA 4: Representação estrutural do modo de coordenação monodentado neutro do ligante triazenido biscatenado no complexo {Cd [PhN <sub>3</sub> (H)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (H)Ph][PhN <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (H)Ph] <sub>2</sub> } <sup>25</sup> .....	7
FIGURA 5: Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo [Cd (FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>28</sup> .....	7
FIGURA 6: Projeção da estrutura do complexo [Ag(MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe)] <sub>2</sub> .py <sup>29</sup> . Os átomos de hidrogênio e a molécula de py como solvente de cristalização foram omitidos para maior clareza.....	8
FIGURA 7: Exemplo de triazeno efetivo no tratamento de tumores <sup>31</sup> .....	9
FIGURA 8: Representação estrutural do reagente <i>m</i> -NPAAT <sup>37</sup> .....	9
FIGURA 9: Unidade mínima de um polímero que inclui um fragmento triazeno na sua estrutura <sup>43</sup> .....	10
FIGURA10:Representação estrutural do composto <i>p</i> -nitrodiazoaminobenzeno <sup>50</sup> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos dos anéis fenila para maior clareza.....	13
FIGURA11:Representação estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno <sup>51</sup> . Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram omitidos para maior clareza.....	13

FIGURA 12: Representação estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno <sup>52</sup> . Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e da cadeia nitrogenada foram omitidos para maior clareza.....	14
FIGURA 13: Representação estrutural do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (pentafluorofenil)triazeno <sup>53</sup> .....	14
FIGURA 14: Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> ( <i>p</i> -fluorofenil)triazeno <sup>54</sup> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos dos anéis fenila para maior clareza.....	15
FIGURA 15: Projeção da Estrutura do complexo [Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NNN C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>55</sup> Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	15
FIGURA 16: Projeção da Estrutura do complexo [Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>56</sup> Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	16
FIGURA 17: Representação estrutural do complexo <i>bis</i> {[1,3-(4-nitrofenil)triazenil]tálio(I)} <sup>49</sup> .....	17
FIGURA 18: Projeção <sup>65</sup> da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio com raios atômicos arbitrários. Código de simetria para átomos equivalentes ' : 1-x, 1-y, -z.....	32
FIGURA 19: Geometria de coordenação do íon K <sup>+</sup> no contexto do arranjo supramolecular tridimensional (3-D) do complexo [K(O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )] <sub>∞</sub> através de interações secundárias K...O; códigos de simetria ' : 1-x, 1-y, -z, '' : x, 1+y, z, ''' : -x, 1-y, 1-z; '''' : x, y, -1+z.....	34
FIGURA 20: Projeção inclinada na direção [100] da auto-associação 3-D do complexo (1). A tridimensionalidade do arranjo supramolecular está indicada no corte da rede tridimensional, através das interações secundárias K...O21''' e K...O21''''; códigos de simetria '''' : -x, 1-y, 1-z; '''' : x, y, -1+z .....	36
FIGURA 21: Projeção <sup>65</sup> da parte assimétrica da estrutura molecular de (1), ressaltando-se o íon triazenido ligante, [O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NNNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> e sua pequena distorção da planaridade global.....	37

FIGURA 22: Projeção <sup>65</sup> da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos de átomos diferentes de carbono representados com um nível de probabilidade de 50%. Para maior clareza, foram omitidos átomos de hidrogênio e os átomos C foram representados com elipsóides térmicos isotrópicos. .....	44
FIGURA 23: Deslocamento dos íons Cu(II) dos respectivos planos quadráticos na geometria de coordenação piramidal de base quadrada.....	46
FIGURA 24: Interseção dos anéis com oito membros N <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> no complexo (2)..... .....	47
FIGURA 25: Projeção dos anéis individuais N <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> no complexo (2), vistos como dois anéis com cinco membros N <sub>4</sub> Cu condensados através de uma aresta comum incluindo dois átomos N opostos.....	48
FIGURA 26: Espectro de infravermelho do 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno.....	53
FIGURA 27: Espectro do complexo (1) na região de 4000 - 400 cm <sup>-1</sup> do complexo(1).....	55
FIGURA 28: Espectro de infravermelho do 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno.....	56
FIGURA 29: Espectro na região do infravermelho do complexo (2).....	57
FIGURA 30: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno em THF.....	60
FIGURA 31: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo (1).....	61
FIGURA 32: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno.....	62
FIGURA 33: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo (2).....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo <b>(1)</b> . Desvio padrão entre parênteses.....	27
Tabela 2: Distâncias das interações secundárias K...O e K...N (Å) referentes ao número de coordenação oito (geometria de coordenação anti-prismática) do íon K <sup>+</sup> no arranjo 3-D do complexo <b>(1)</b> . Desvio padrão entre parênteses.....	34
Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo <b>(1)</b> .....	38
Tabela 4: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo <b>(2)</b> . Desvio padrão entre parênteses.....	39
Tabela 5: Dados geométricos relativos à análise da planaridade dos ligantes triazenidos no complexo <b>(2)</b> . Desvio padrão entre parênteses.....	49
Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no complexo <b>(2)</b> . Desvio padrão entre parênteses.....	51
Tabela7: Comparação do espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm <sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno e complexo <b>(1)</b> .....	55
Tabela8: Principais bandas de absorção do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno e do complexo <b>(2)</b> .....	57



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação do ciclo do nitrogênio <sup>9,10</sup> .....	3
Esquema 2: Rota sintética do 1,2- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno <sup>21</sup> .....	5
Esquema 3: Síntese do 1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazeno.....	23
Esquema 4: Simbologia empregada para a estrutura [Cu(RN <sub>2</sub> NR) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>68</sup> .....	45
Esquema 5: Esquema das transições eletrônicas permitidas para os ligantes.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ac	Acetato
<i>a b c</i>	Eixos Cristalográficos
<i>h k l</i>	Índices de Müller
L	Ligante
MeOH	Metanol
M	Metal
NaAc	Acetato de sódio
py	Piridina
<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R<sub>w</sub></i>	Índice de discordância ponderado
$\infty$	Infinito
$\delta$	Deformação angular
$\nu$	Estiramento
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
$\nu_s$	Estiramento simétrico
°	Graus
$\sigma$	Sigma
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
IV	Infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível

## 1. INTRODUÇÃO

A química é uma ciência extremamente vasta que se ocupa das propriedades, constituição e transformações das numerosas espécies de matéria, naturais e artificiais, existentes no Universo; no início da década de 1970 o número dessas espécies conhecidas já superava um milhão. Longe de ser uma ciência estanque, a química relaciona-se bastante com a Física, a Biologia, a Geologia e até mesmo com a Astronomia, quando esta última investiga a estrutura e a composição dos corpos celestes<sup>1</sup>.

A enorme amplitude do seu objeto determinou a subdivisão da Química em diversos ramos, cada qual dedicado a um campo especializado. Entre esses ramos destacam-se: Química Geral, Química Inorgânica, Química Orgânica, Química Analítica, Físico-Química e Bioquímica<sup>1</sup>.

A Química Inorgânica, assim como a Química Orgânica e Bioquímica, é essencialmente uma ciência experimental, em que o trabalho consiste de observações e medidas, como as identidades dos produtos de uma reação, estruturas, propriedades termodinâmicas espectroscópicas, medidas de velocidade de reação, entre outros. A síntese inorgânica é rica na formação de diversos compostos que fornecem perspectivas novas sobre ligação, reatividade e estrutura, como exemplo tem as estruturas supramoleculares as quais utilizam uma abordagem centrada na associação de espécies moleculares, visando a obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade<sup>2</sup>.

Neste contexto, o estudo das estruturas supramoleculares apresenta uma grande complexidade que resulta da associação de duas ou mais espécies químicas mantidas por forças intermoleculares as quais podem ser ligações secundárias, ligações de hidrogênio, interações doador-aceptor ou interações iônicas<sup>3</sup>. A formação de estruturas supramoleculares é um processo espontâneo e envolve o reconhecimento molecular. Em compostos supramoleculares podemos distinguir três níveis de organização estrutural, a estrutura primária, a secundária que consiste da associação de moléculas e a estrutura terciária<sup>4,5</sup>.

Deste modo, o estudo deste tipo de sistema torna-se interessante, uma vez que, o grau de associação e a estrutura de um composto não podem ser predita.

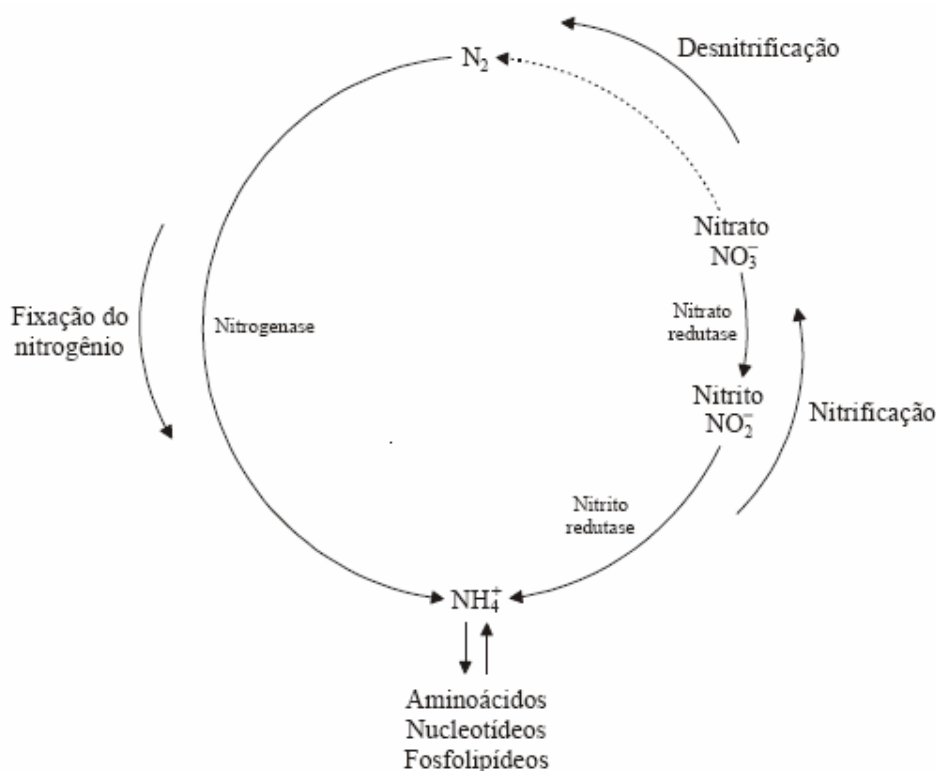
## 1.1 COMPOSTOS NITROGENADOS

O nitrogênio que representa 78% da atmosfera terrestre é constituinte de quase todas as biomoléculas sendo, desta forma, um elemento essencial para a manutenção da vida<sup>1</sup>. A maioria dos seres vivos não pode utilizar diretamente essa imensa reserva, pois, ao contrário do carbono e do oxigênio, o nitrogênio do ar é muito pouco reativo do ponto de vista químico, uma vez que, encontra-se na forma de  $N_2$ , um gás muito estável formado por dois átomos de nitrogênio fortemente unidos ( $N\equiv N$ ), apresentando assim pouca tendência para reagir com outros elementos. Conseqüentemente, apenas certas bactérias e algas azuis possuem a capacidade altamente especializada de assimilar o nitrogênio da atmosfera e convertê-lo numa forma que pode ser usada pelas células<sup>6</sup>.

Através de processos naturais ou artificiais, o nitrogênio precisa ser previamente fixado, isto é, convertido em outros compostos como a amônia ( $NH_3$ ) ou o nitrato ( $NO_3^-$ ), para que possa ser incorporado às plantas e aos animais<sup>1</sup>. Uma vez fixado, o nitrogênio pode ser convertido em substâncias que podem ser usadas como remédios, fertilizantes, explosivos, plásticos, entre outros<sup>7</sup>.

A fixação do nitrogênio é o processo pelo qual o nitrogênio gasoso do ar é incorporado em compostos orgânicos nitrogenados citados anteriormente e, assim, introduzido no ciclo do nitrogênio (**Esquema 1**). A enzima responsável por este processo é a nitrogenase a qual se comporta como um complexo contendo duas proteínas; sendo que, uma contém molibdênio e outro apenas ferro. A redução de  $N_2$  pela enzima, produz essencialmente  $NH_3$ <sup>8</sup>. Os mecanismos de atuação da nitrogenase não são totalmente conhecidos; contudo, a participação direta dos metais é considerada bastante provável, principalmente tendo-se em vista o comportamento de vários modelos inorgânicos sintéticos<sup>1</sup>. Sabe-se, desta forma, que as bactérias e algas azuis conseguem produzir amônia em condições brandas de temperatura, o que ainda se apresenta como um desafio para sua obtenção em escala industrial, cujos processos requerem condições drásticas de temperatura ( $500^\circ C$ ) e pressão (200-300 bar) além de catalisadores efetivos para ativar o nitrogênio e fixá-lo na forma de compostos nitrogenados.

Um campo de pesquisa intensamente ativo tem sido a procura de catalisadores que possam imitar estes organismos e fixar o nitrogênio em condições ambientes. O Esquema 1 mostra o processo de fixação do nitrogênio através do ciclo do nitrogênio.



**Esquema 1** - Representação do ciclo do nitrogênio.<sup>9,10</sup>

A inércia química do dinitrogênio ( $N_2$ ) é explicada principalmente em função da elevada estabilidade termodinâmica da tripla ligação  $N\equiv N$  na qual a energia de ligação é de 954 kJ/mol, em relação às espécies que contêm ligações  $N=N$  onde a energia de ligação é da ordem 418 kJ/mol e as que contêm ligações  $N-N$  (energia de ligação = 160 kJ/mol)<sup>11</sup>. Desta forma, o nitrogênio apresenta uma baixa tendência em formar sistemas catenados, pois estes tendem a se decompor liberando nitrogênio molecular.

Compostos que apresentam sistemas catenados de nitrogênio são extremamente importantes, uma vez que, se configuram como promissores para as mais variadas áreas de pesquisa, tais como: catálise, síntese inorgânica, produtos naturais, atividade biológica, bioinorgânica, dentre outros<sup>12</sup>.

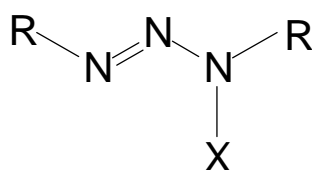
Os sistemas catenados de nitrogênio podem apresentar de 4, 5 até um máximo de 10 átomos de nitrogênio ligados em seqüência. Compostos desta natureza apresentam o inconveniente de serem altamente instáveis devido à existência de ligações simples e duplas alternadas. Uma forma de proceder a estabilização destas cadeias é a substituição dos átomos de hidrogênio terminais por grupos orgânicos, como fenilas substituídas, o que acarreta uma

deslocalização da densidade eletrônica presente na cadeia de nitrogênios, através de efeitos indutivos e mesoméricos dos grupos orgânicos adicionados. Alguns exemplos genéricos de compostos que apresentam cadeias nitrogenadas são os seguintes: hidrazina; 1,3-triazeno; 1,4-tetrazadienos; 1,5-pentazadienos e 1,6-hexadienos<sup>12, 13</sup>.

No presente trabalho, destaca-se dois pontos com maior relevância: o comportamento de compostos nitrogenados, particularmente dois tipos de pré-ligantes triazenos, frente a íons metálicos como potássio e cobre, e a fixação de cadeias lineares de nitrogênio na forma dos respectivos complexos triazenido. Tal interesse por pré-ligantes triazenos deve-se ao fato que esses compostos podem promover estruturas diferenciadas, incluindo arranjos supramoleculares através de ligações secundárias, bem como, unidades moleculares na forma de complexos multinucleares.

## 1.2 TRIAZENOS

Os compostos triazenos configuram-se como sistemas contendo cadeias abertas com 3 átomos de nitrogênio ligados em sequência<sup>13</sup>. Espécies desta natureza podem se coordenar à diferentes tipos de centros metálicos e apresentar a habilidade de impor a estes, determinadas geometrias de coordenação<sup>14</sup>. Um exemplo genérico de um composto triazeno está ilustrado na **Figura 1**.



**Figura 1** - Representação genérica do 1,3-triazeno monocatenado.

Nestes compostos o grupamento “R” se caracteriza como sendo um substituinte orgânico alifático, aromático ou ainda contendo heteroátomo. Nos compostos em que se têm dois grupamentos “R” idênticos, as espécies serão, portanto, simétricas<sup>7</sup>. Na maioria dos compostos triazenos X, é um átomo de H, podendo este ser substituído por grupamento hidroxila (OH)<sup>-</sup>, em compostos denominados hidroxitriazenos, ou ainda por outros grupamentos como, por exemplo, metila (-CH<sub>3</sub>)<sup>12,13</sup>.

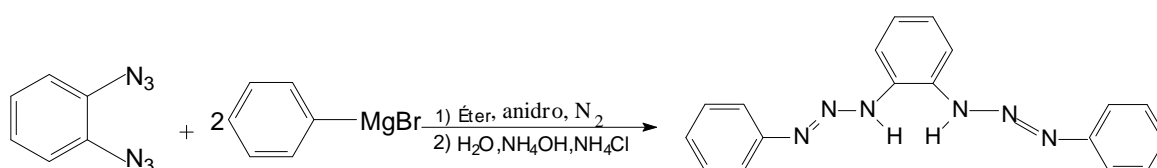
O primeiro relato de síntese de compostos triazenos data de 1859, quando Peter Griess<sup>15</sup> sintetizou o composto orgânico com três átomos de nitrogênio catenados, o 1,3-difeniltriazeno.

No que se refere à síntese dos pré-ligantes triazenos, três estratégias são descritas na literatura para gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas.

**a) Acoplamento de uma amina aromática livre com um sal de diazônio:** a reação ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática primária ou secundária em pH controlado e em baixa temperatura. O método desenvolvido por HARTMANN<sup>16</sup> e colaboradores, não é adequado para obtenção de triazenos simétricos com grupamentos arila substituídos na posição *orto*, uma vez que, pode ocorrer uma ciclização da cadeia de nitrogênios com o substituinte do anel.

**b) Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico<sup>17, 18</sup>:** a reação ocorre à temperatura ambiente, utilizando quantidades equivalentes de nitrito isoamílico e amina dissolvida num solvente apolar. Podem ser empregadas aminas aromáticas *orto*, *meta* e *para* substituídas.

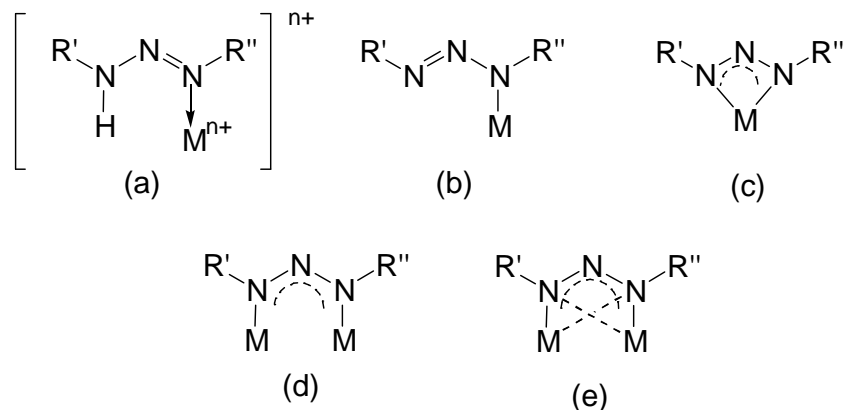
**c) Reação de Grignard<sup>19, 20</sup>:** a reação ocorre entre bis-azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, permitindo obter triazenos biscatenados, o que pode ser observado no **Esquema 2**:



**Esquema 2** - Rota sintética do 1,2-*bis* (feniltriazeno)benzeno<sup>21</sup>.

Como já comentado anteriormente, compostos triazenos têm a capacidade de se coordenar a centros metálicos, e impor a estes determinadas geometrias de coordenação em função da especificidade de sua estrutura eletrônica e das possibilidades de derivação dos substituintes dos nitrogênios terminais. Existem, teoricamente, variadas possibilidades de coordenação destes compostos sendo que, algumas destas ainda não foram observadas experimentalmente.

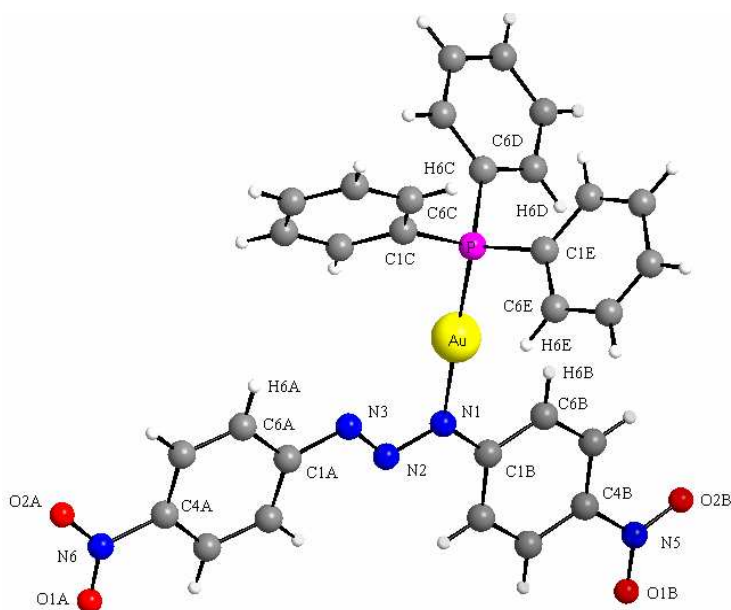
Na **Figura 2**, encontram-se alguns dos principais modos de coordenação que foram observados a partir de 1960.



**Figura 2** - Principais modos de coordenação dos triazenos<sup>21,22,23</sup>: (a) coordenação monodentada terminal neutra (b) coordenação monodentada terminal aniônica (c) quelante bidentado (d) e (e) coordenação em ponte<sup>8</sup>.

A seguir são descritos alguns exemplos dos principais modos de coordenação das moléculas de triazenos a centros metálicos.

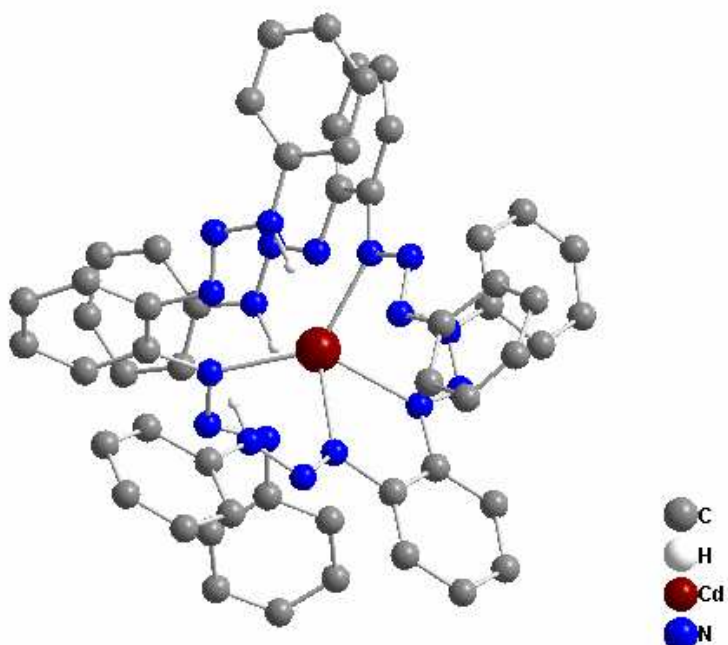
Quanto ao modo de coordenação monodentado, um exemplo descrito na literatura descreve o complexo [1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)<sup>24</sup>, conforme mostra a **Figura 3**.



**Figura 3** - Representação estrutural do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I).<sup>24</sup>

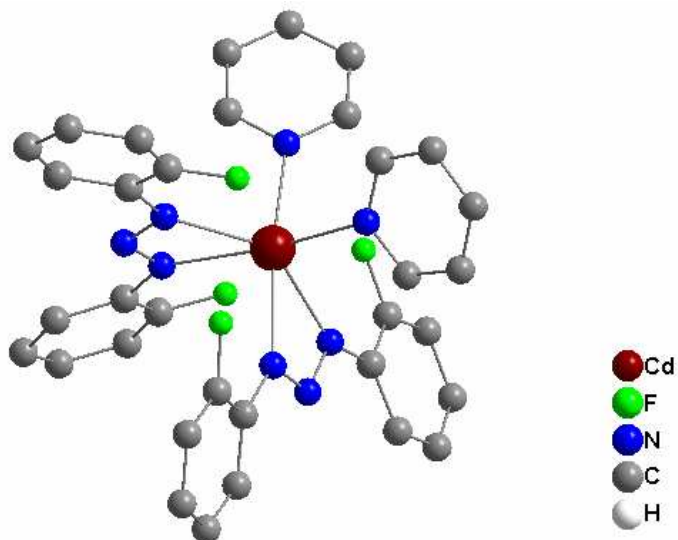


O modo de coordenação monodentado na forma neutra está demonstrado, no complexo  $\{\text{Cd}[\text{PhN}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}][\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}]_2\}^{25}$  conforme a **Figura 4**. Pode-se observar que os ligantes também formam um quelato com o átomo de cádmio, onde o ligante triazenido é do tipo biscatenado.



**Figura 4** - Representação estrutural do modo de coordenação monodentado neutro do ligante triazenido biscatenado no complexo  $\{\text{Cd}[\text{PhN}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}][\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}]_2\}^{25}$ .

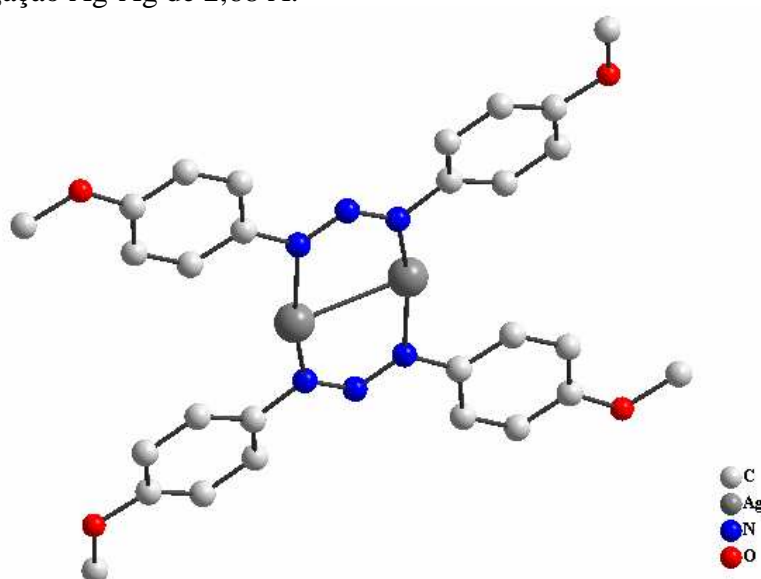
Um exemplo de coordenação do tipo quelato pode ser exemplificado com o complexo de cádmio  $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{py})_2]^{26,27}$ , conforme ilustra a Figura 5. Ligantes triazenos atuando como quelantes ocorrem com menor frequência, fato este que pode ser atribuído a fatores estéricos dos substituintes terminais dos anéis fenila<sup>28</sup>.



**Figura 5** - Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo  $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{py})_2]^{28}$ .

De acordo com dados obtidos na literatura, os ligantes triazenidos atuam mais freqüentemente em ponte entre dois centros metálicos. A coordenação em ponte favorece a formação de complexos com ligação intermetálica e é estudada em espécies mono e heterometálicas.

Para representação de trizenos coordenados a íons metálicos em ponte, pode-se citar a estrutura do composto  $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2\cdot\text{py}$ , conforme a **Figura 6**. Nesta representação, além da ligação entre os átomos de nitrogênios com o centros metálicos, também estão representadas as interações entre os dois centros metálicos (Ag-Ag), com comprimento de ligação Ag-Ag de 2,68 Å.<sup>29</sup>

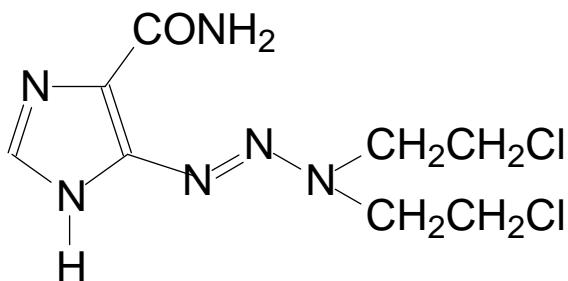


**Figura 6** – Projeção da estrutura do complexo  $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2\cdot\text{py}$ .<sup>29</sup> Os átomos de hidrogênio e a molécula de py como solvente de cristalização foram omitidos para maior clareza.

Alguns dos aspectos relacionados aos trizenos no que tange a sua aplicação em áreas como a química de coordenação observada anteriormente, atividade biológica, determinações analíticas e síntese orgânica serão abordados a seguir.

Aos trizenos é atribuído um relevante papel biológico, por apresentarem propriedades antitumorais<sup>30</sup>, antilinfomas<sup>31</sup>, antitripanossômicas<sup>32</sup>, entre outras. Uma vez que o potencial biológico destes compostos está intimamente relacionado com as características estruturais dos substituintes<sup>33</sup>. Dessa forma, quando no nitrogênio terminal da cadeia há um radical alifático, a degradação deste leva à formação do respectivo carbocátion, espécie altamente reativa responsável pela alquilação do DNA e RNA. Este processo acaba inibindo a síntese do DNA e RNA nos processos antitumorais, promovendo mutações já observadas em microorganismos.

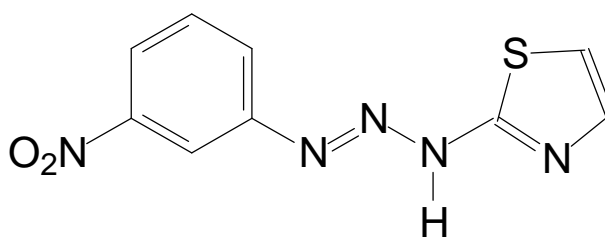
Assim, um composto como o 5-[3,3-bis(2-cloroetil-1-triazenil)]imidazol-4-carboxamida (BTIC)<sup>16,34,35</sup> (Figura 7) acabou sendo clinicamente efetivo no tratamento de vários tumores<sup>31</sup>.



BTIC

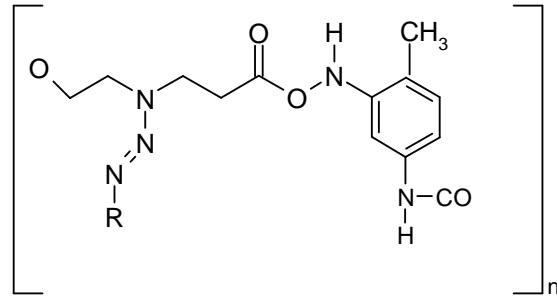
**Figura 7** - Exemplo de triazeno efetivo no tratamento de tumores<sup>31</sup>.

Na química analítica os triazenos são também empregados, devido a sua grande afinidade por diversos metais de transição como Cd(II)<sup>36</sup>, Hg(II)<sup>37</sup> e Ag(I)<sup>38</sup> para a determinação espectrofotométrica. Como exemplo, temos o reagente *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol (*m*-NPAAT)<sup>37</sup>, representado na **Figura 8**, o qual é utilizado na quantificação de Ag(I).



**Figura 8** - Representação estrutural do reagente *m*-NPAAT<sup>37</sup>.

Na síntese orgânica os triazenos são amplamente utilizados em reações de esterificação, em ciclizações, bem como na proteção de amins primárias e secundárias contra agentes alquilantes, oxidantes e redutores ou ainda como suporte em reações de fase sólida<sup>39, 40, 41, 42</sup>. Além disso, estas espécies por serem unidades cromóforas fotoquimicamente ativas, têm sido incorporadas a estruturas poliméricas, originando os chamados fotopolímeros (**Figura 9**) que são utilizados na formação de materiais fotorresistentes e de elementos microópticos<sup>43, 44, 45</sup>.



**Figura 9** - Unidade mínima de um polímero que inclui um fragmento triazeno na sua estrutura<sup>43</sup>.

## 2. OBJETIVOS

No contexto da química de coordenação, e tendo-se em vista à ampla aplicação e importância dos compostos trizenos, a realização deste trabalho foi motivada considerando que poucos sais complexos de potássio e complexos trizenidos de cobre (II) tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares descritas na literatura. A escolha desses cátions metálicos deve-se, principalmente, às perspectivas da obtenção de estruturas moleculares multinucleares, uma vez que os ligantes trizenidos apresentam diversos modos de coordenação, impondo variadas geometrias e números de coordenação aos centros metálicos envolvidos.

Pode-se, dessa forma, destacar como objetivos:

- I – síntese de trizenos simétricos contendo substituintes *p*- nitro (NO<sub>2</sub>) e *o*- flúor (F);
- II – contribuição para a química de coordenação do íon cobre (II) e derivados salinos do íon K<sup>+</sup> com ligantes trizenidos;
- III – caracterização e elucidação estrutural dos compostos formados, através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal;
- IV – avaliação da possibilidade da formação de arranjos supramoleculares e/ou multinucleares com os íons K<sup>+</sup> e Cu(II).
- V – caracterização dos compostos sintetizados utilizando-se métodos espectroscópicos de infravermelho e UV-Visível;
- VI - verificar a participação dos substituintes já relacionados no item I na esfera de coordenação dos íons metálicos no sentido de promover interações secundárias intramoleculares e/ou intermoleculares.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

A obtenção de compostos triazenos data de 1859<sup>15</sup>, porém somente a partir da década de 60, com os avanços tecnológicos, é que compostos deste tipo passaram a ser caracterizados estruturalmente por difração de raios-X<sup>46</sup>. Todavia, muitos compostos triazenos são conhecidos através da sua caracterização por métodos espectroscópicos<sup>47</sup>.

Não somente moléculas de triazenos livres, ou o que chamamos de pré-ligantes, são descritos desde então, mas paralelamente a estas descobertas, estão os complexos formados por triazenos e íons metálicos, permitindo um grande avanço no estudo da química de coordenação destas espécies<sup>48</sup>.

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

Sendo assim, durante a revisão da literatura, pode-se acompanhar, inicialmente, compostos triazenos os quais não estão coordenados a centros metálicos e são caracterizados por difração de raios-X. As estruturas de interesse são as que apresentam substituintes nitro (-NO<sub>2</sub>) e o halogênio (F). Num segundo momento serão relatados os complexos envolvendo ligantes triazenidos e íons Cu (II). E por fim o complexo de potássio para o qual a literatura a qual abrange compostos de coordenação que contenha o íon K<sup>+</sup> é muito limitada. Deste modo, fez-se necessário a utilização de um composto de Tl(I)<sup>49</sup>.

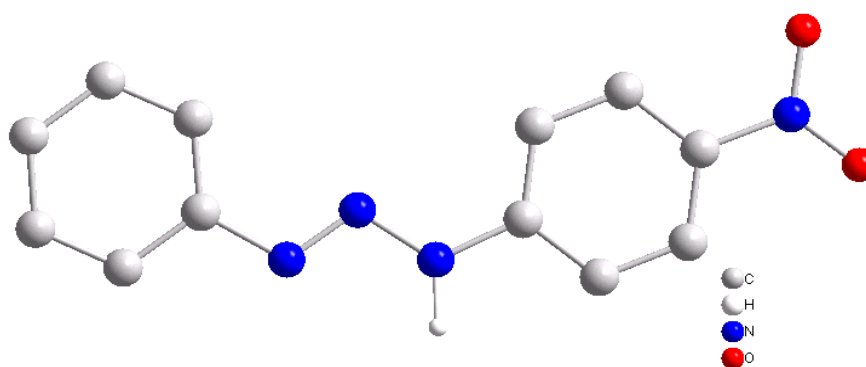
#### 3.1 Pré-ligantes Triazenos Monocatenados

Neste tópico do trabalho, tem-se como propósito mostrar as estruturas de triazenos monocatenados livres tendo como substituinte principal o grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) e o grupo flúor (F).

Muitos triazenos são caracterizados através de métodos como a análise espectroscópica de infravermelho e ressonância magnética nuclear. Isso ocorre porque esses compostos podem apresentar difícil cristalização, inviabilizando a caracterização por difração de raios-X.

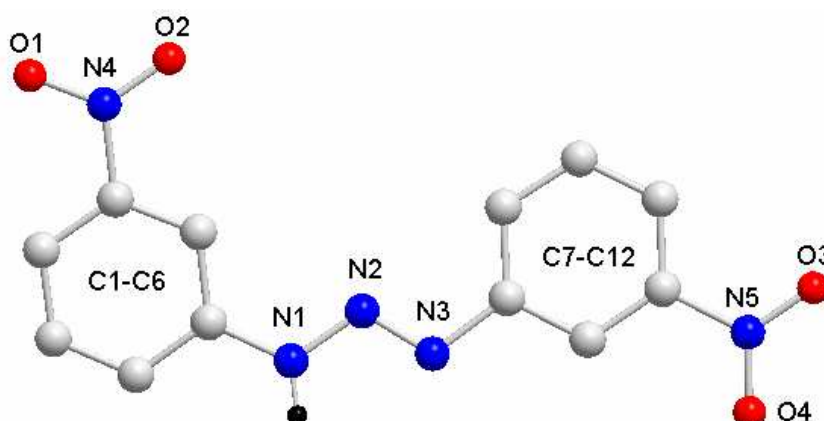
Algumas das estruturas apresentadas a seguir têm os átomos de hidrogênio da cadeia diazoamínica omitidos, em função de suas coordenadas não estarem disponíveis na literatura.

KONDRASHEV<sup>50</sup> no ano de 1974 elucidou a estrutura cristalina do *p*-nitro-diazoaminobenzeno, representada na **Figura 10**, um pró-ligante assimétrico contendo o grupamento nitro (-NO<sub>2</sub>) na posição “*para*” de um dos anéis fenílicos.



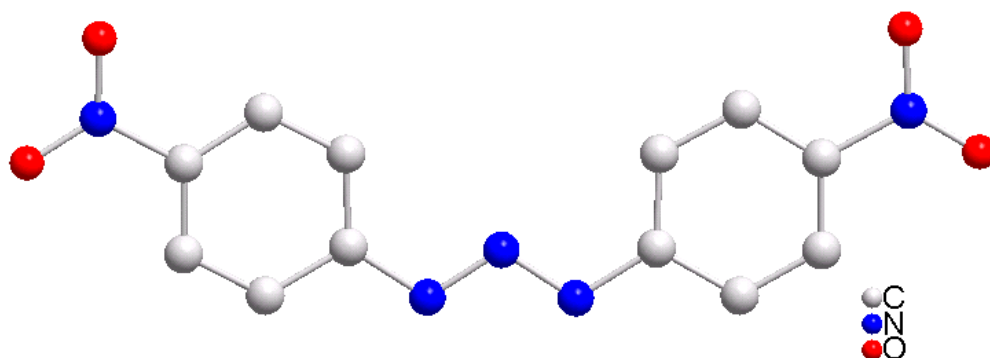
**Figura 10** – Representação estrutural do composto *p*-nitro-diazoaminobenzeno<sup>50</sup>. Os átomos de hidrogênio foram omitidos dos anéis fenílicos para maior clareza.

DE-CHUN ZHANG e colaboradores<sup>51</sup>, em 1999, relataram a estrutura do composto 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno, como mostra a **Figura 11**, onde os substituintes dos anéis fenílicos, grupamentos nitro (-NO<sub>2</sub>), estão em posição “*meta*” em relação à cadeia de nitrogênios.



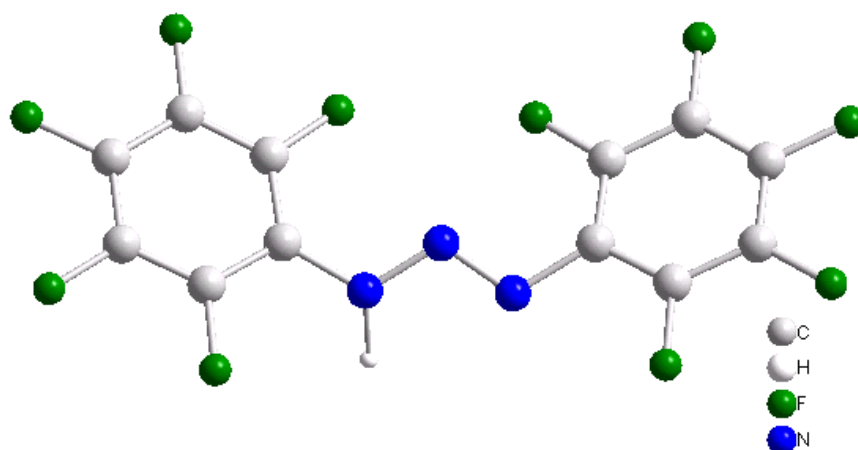
**Figura 11** – Representação estrutural do composto 1,3-*Bis*(3-nitrofenil)triazeno<sup>51</sup>. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos foram omitidos para maior clareza.

HÖRNER e colaboradores<sup>52</sup>, em 2003, sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-X o composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno. Tal pré-ligante merece atenção especial, pois foi empregado na síntese do complexo que posteriormente será discutido. Na **Figura 12**, pode-se observar que a cadeia de nitrogênios do triazeno possui substituintes aromáticos idênticos com dois grupamentos nitro (-NO<sub>2</sub>) em posição “*para*” nos grupos arila terminais.



**Figura 12** – Representação estrutural do composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno<sup>52</sup>. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e da cadeia nitrogenada foram omitidos para maior clareza.

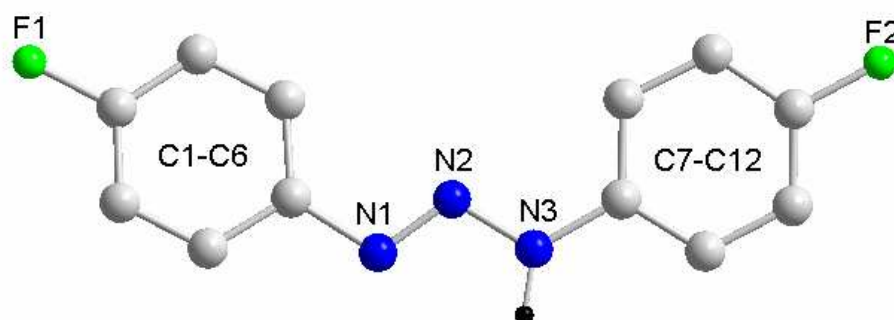
LEMAN e colaboradores<sup>53</sup>, em 1993, caracterizaram por difração de raios-X o triazeno simétrico com anéis perfluorados, o 1,3-*bis*(pentafluoro-fenil)triazeno, representado na **Figura 13**. Percebe-se que todas as posições dos anéis fenilas da cadeia nitrogenada são substituídas por átomos de flúor.



**Figura 13** – Representação estrutural do 1,3-*bis*(pentafluorofenil)triazeno<sup>53</sup>.



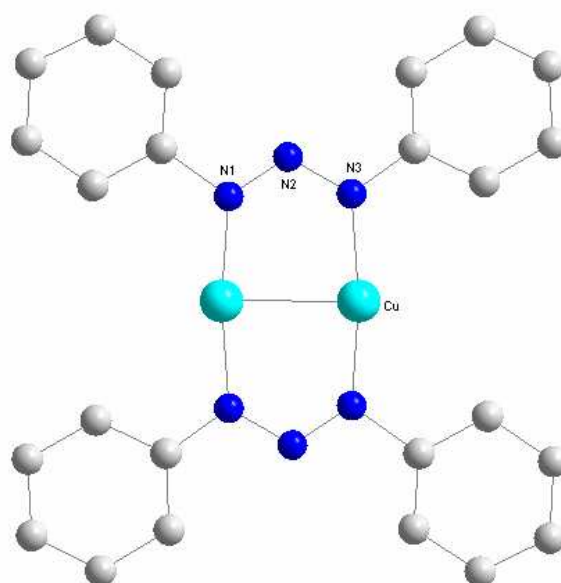
ANULEWICZ e colaboradores<sup>54</sup>, em 1997, relataram a síntese e caracterização do 1,3-*bis*(*p*-fluorofenil)triazeno, cuja estrutura encontra-se representada na **Figura 14**.



**Figura14** – Representação estrutural do 1,3-*bis*(*p*-fluorofenil)triazeno<sup>54</sup>. Os átomos de hidrogênio foram omitidos dos anéis fenila para maior clareza.

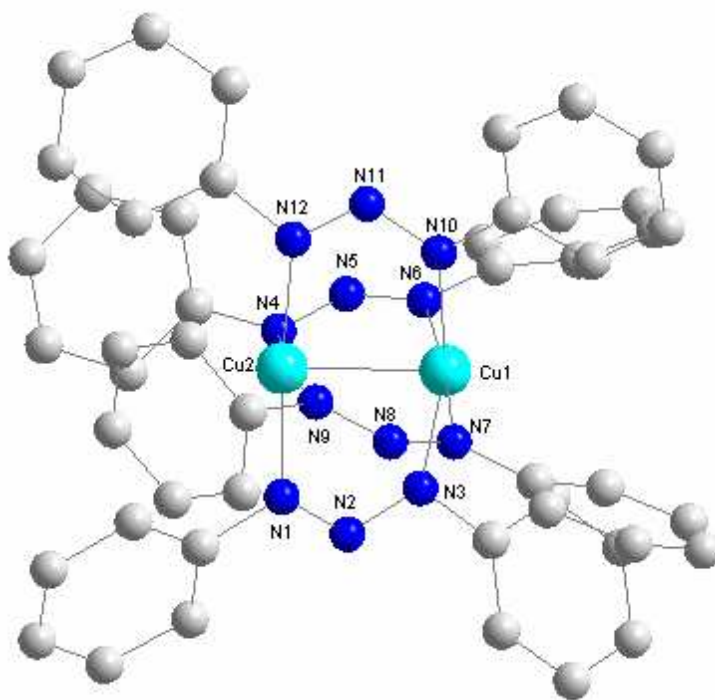
### 3.2 Complexos Triazenidos Envolvendo Íons Cobre

No ano de 1961, BROWN e DUNITZ<sup>55</sup> sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-X em monocristais o dímero de cobre (I) onde o ligante 1,3-diariltriazeno atua como ponte conforme se observa na **Figura 15**. Também se sugere a presença de uma interação do tipo  $d^{10}$ - $d^{10}$  entre os íons cobre (I).



**Figura 15** - Projeção da Estrutura do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN C}_6\text{H}_5)]_2$ <sup>55</sup>. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O complexo dímero formado por dois íons cobre(II) e quatro ligantes 1,3-diariltriazenos atuando como ponte foi sintetizado e caracterizado por CORBETT e colaboradores<sup>56</sup> no ano de 1975. A estrutura deste complexo encontra-se representada na **Figura 16**.



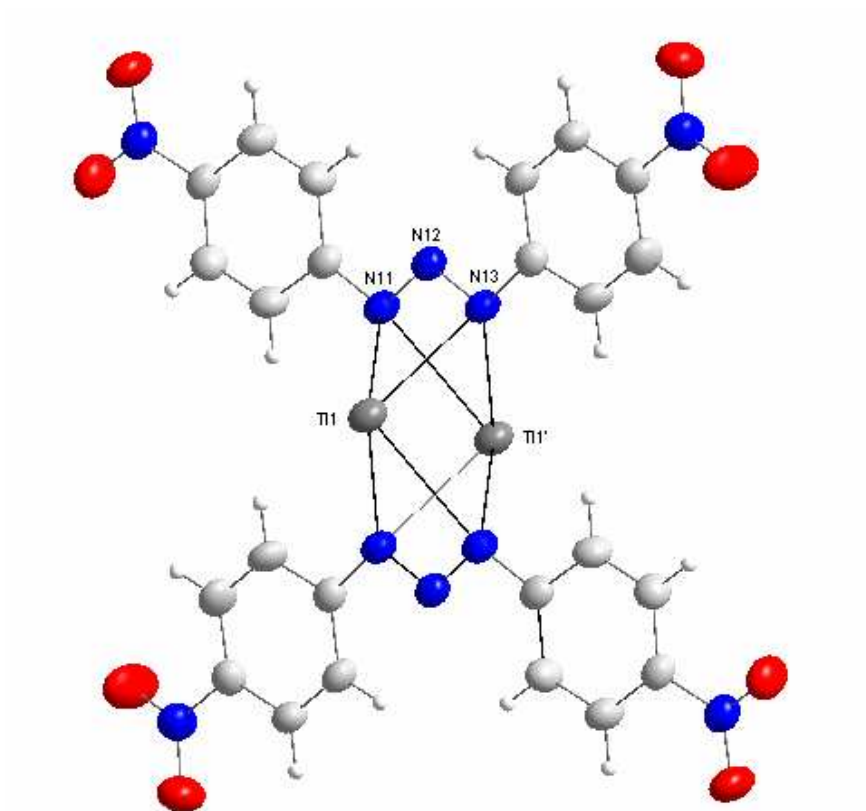
**Figura 16** - Projeção da Estrutura do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]_2$ .<sup>56</sup> Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

### 3.3 Complexo Triazenido Envolvendo íons potássio

Para efeitos de exemplificação fez-se necessário usar um complexo de tálio semelhante ao sal complexo de potássio deste trabalho, uma vez que, pode-se citar as semelhanças químicas dos íons potássio e tálio(I) pois a literatura que abrange compostos de coordenação que contenha o íon  $\text{K}^+$  é limitada o que constituiu um aspecto motivador para a execução deste trabalho.

O complexo *bis*{[1,3-(4-nitrofenil)triazenil]tálio(I)} obtido por Bresolin<sup>49</sup> em sua Tese de Doutorado no ano de 2003, cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P(-1)$ . A

molécula completa é dímera e possui uma geometria de coordenação pirâmide com base quadrada, o que pode ser observado na **Figura 17**.



**Figura 17** – Representação estrutural do complexo *bis*{[1,3-(4-nitrofenil)triazenil]tálio(I)}<sup>49</sup>.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

A obtenção dos monocristais adequados do sal de potássio com o íon 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno e do complexo de cobre (II) com o ligante 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno que constam neste trabalho, visando à determinação das suas estruturas através da difração de raios-X, só foi possível após inúmeras reações terem sido realizadas, em função da dificuldade existente em se conhecer as condições ideais para a possível cristalização.

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados através de métodos como pontos de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica de UV-Visível. Sendo que, além destes métodos, foi utilizado também, com a finalidade de elucidar as estruturas moleculares dos triazenidos complexos, o método de difração de raios-X em monocristais.

Dessa forma, os valores dos pontos de fusão foram determinados através de um aparelho do tipo MEL – TEMP II. As coletas de dados dos monocristais dos complexos foram realizadas utilizando-se um difratômetro Bruker Apex II – ccd. Esses equipamentos são pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Os espectros, na região do infravermelho, foram obtidos na forma de solução sólida em KBr, utilizando-se de 3 à 5 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho usado foi um espectrofotômetro Nicolet – magna IR 760, pertencente ao instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os espectros de UV/VISÍVEL foram obtidos em espectrofotômetro UV – 1650 PC Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria.

Os reagentes utilizados são de procedência Merck e Aldrich P.A., e foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes procedentes das marcas Merck, Nuclear<sup>®</sup> e Synth também foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

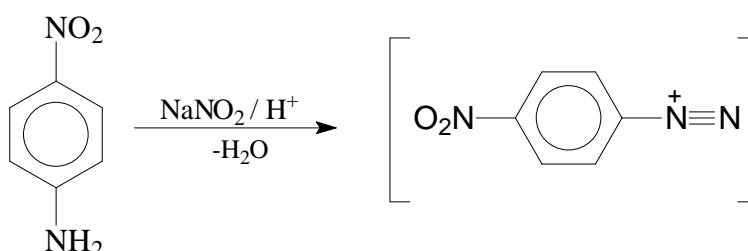
## 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.2.1 Síntese do pré - ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno

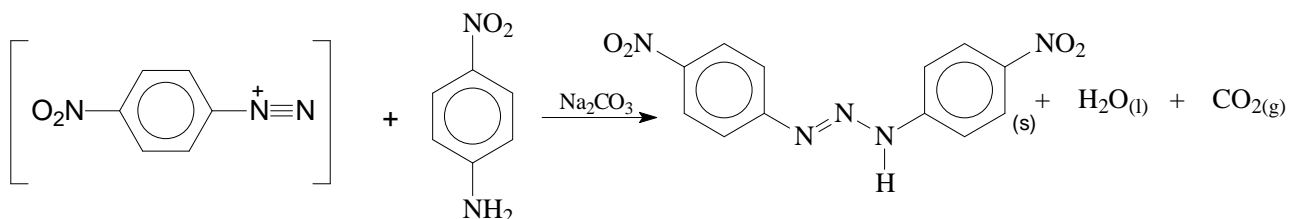
O ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno foi obtido a partir da diazotação da *p*-nitroanilina com nitrito de sódio na proporção estequiométrica de 2:1 conforme a metodologia descrita por HARTMANN<sup>57,58</sup>.

#### Reação:

(1ª Etapa)



(2ª Etapa)



#### Procedimento Experimental

Preparou-se uma solução contendo 1,380g (10 mmol) de *p*-nitroanilina, dissolvida em 60 mL de ácido acético glacial, à qual se adicionou, lentamente, sob agitação em banho de gelo (5 °C), uma solução de nitrito de sódio com 0,345g (5 mmol) em 10 mL de água gelada. Obteve-se a formação de um precipitado amarelo. Após adição, neutralizou-se o meio de reação com uma solução a 10% de carbonato de sódio. Separou-se o produto por filtração a vácuo e lavou-se o precipitado repetidas vezes com água destilada gelada. Por fim, secou-se o produto em temperatura ambiente. Rendimento de 70%.

## CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno foi caracterizado segundo o ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  (Página 53).

Ponto de fusão do composto encontrado por **HARTMANN**<sup>41</sup> 233°C. Neste trabalho o ponto de fusão foi de 235 – 238°C.

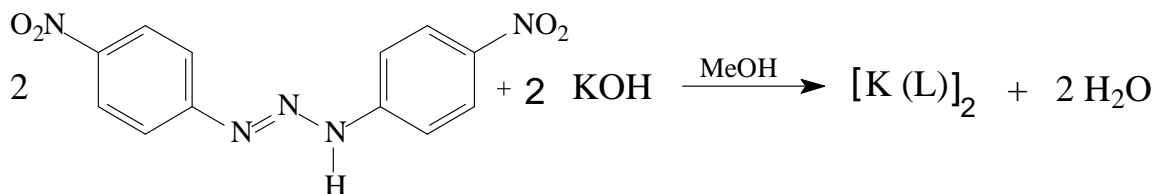
Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, **Figura 26** (página 53)

Principais Bandas: 848  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  C<sub>ar</sub>-N), 1162  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  N-N), 1344  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  NO<sub>2</sub>), 1406  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N=N), 1513  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  NO<sub>2</sub>), 1592  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C), 3282  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H).

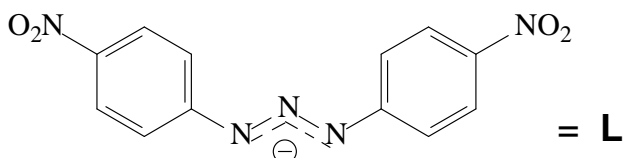
Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: página 60 (**Figura 30**) – Principais transições observadas em 396 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ), 240 nm ( $n \rightarrow \sigma^*$ ).

#### 4.2.2 Síntese do Complexo *bis*[1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido]potássio (I) - $[K(O_2NC_6H_4NNC_6H_4NO_2)]_2$ (1)

##### Reação



Onde:



##### Procedimento Experimental

Para a síntese do complexo de potássio (1), realizou-se a reação do pré-ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno com o composto KOH, na proporção de 1:1 (M/L), em metanol, conforme o procedimento que segue.

Dissolveu-se 0,17g (0,592 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno em cerca de 10 mL de metanol. A esta solução adicionou-se 0,090g (1,6 mmol) de KOH, observando a alteração da coloração do meio de reação, ou seja, passou de amarelo para vermelho escuro. A reação foi mantida sob agitação por cerca de 20 horas à temperatura ambiente. Ao final deste período filtrou-se a reação e após um repouso de 60 dias, monocristais de coloração vermelho-escuros apropriados para a difração de raios-X foram obtidos por evaporação lenta desta solução. Obteve-se um rendimento de 0,085g do complexo (0,134 mmol) correspondente à 80% do teórico esperado, relativo a massa de 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno utilizada.

## CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto *bis*[1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido]potássio(I)[K(O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) foi caracterizado segundo o ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> (Página 55).

Ponto de decomposição: 210°C

Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho, **Figura 27**, página 55,  
Principais bandas: 850 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  C<sub>ar</sub>-N), 1250 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  N<sub>3</sub>), 1320 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_s$  NO<sub>2</sub>), 1458 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  NO<sub>2</sub>).

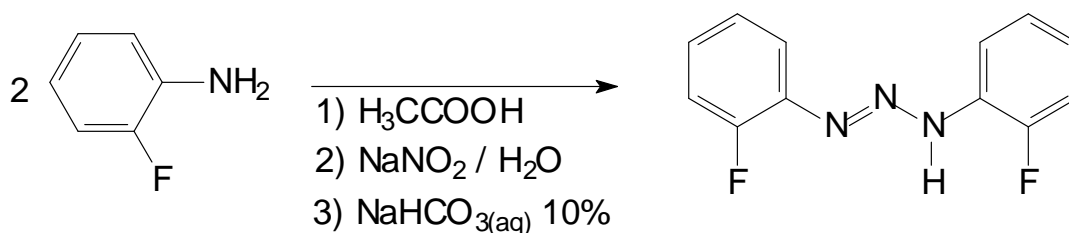
Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: página 61 (**Figura 31**) – Principais transições observadas em 377 nm (n→ $\pi^*$ ); 239 nm (n→ $\sigma^*$ ); 203 nm ( $\pi$ → $\pi^*$ ).

Análise cristalina / molecular por difração de raios-X em monocristal do composto (**1**), discutida na página 27.

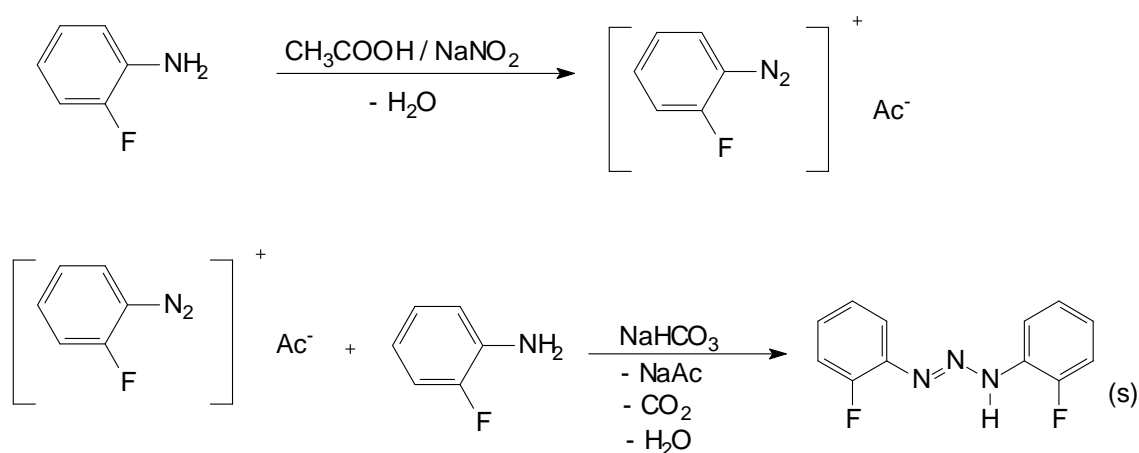


### 4.2.3 Síntese do pré-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno

Reação:



Esquema 3 – Síntese do 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno



### Procedimento Experimental

O composto 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno foi sintetizado a partir da diazotação da 2-fluoroanilina com  $\text{NaNO}_2$  na proporção de 2:1 e posterior reação de acoplamento com a 2-fluoroanilina, como descrito a seguir.

Preparou-se uma solução contendo 1,11g (10 mmol) de 2-fluoroanilina, dissolvidos em 20 mL de ácido acético glacial, a qual adicionou-se, lentamente, sob agitação em banho de gelo ( $\cong 5^\circ\text{C}$ ), uma solução de nitrito de sódio de 0,40g (5,79 mmol) em 10 mL de água desionizada. Observou-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutralizou-se o meio de reação com solução de  $\text{NaHCO}_3$  10%. Separou-se o produto por filtração à vácuo e lavou-se o precipitado repetidas vezes com água gelada. Por fim, secou-se o produto sólido amarelo amorfo na linha de vácuo. Obteve-se um rendimento de 85%.

## CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno foi caracterizado segundo o ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  (Página 56).

Ponto de Fusão: 82 – 85 °C

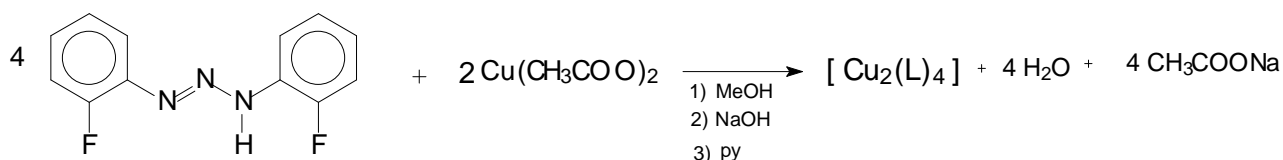
Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho, **Figura 28**, página 56

Principais bandas: 760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C<sub>ar</sub>-N), 1184  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-N), 1265  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ (F-C<sub>ar</sub>), 1466  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N=N), 3298  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  N-H).

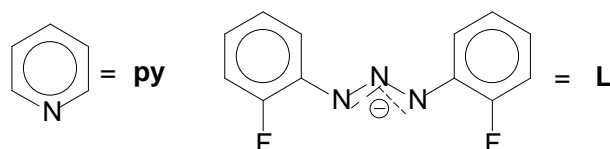
Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: página 61 (**Figura 32**) – Principais transições observadas em 350 nm ( $n \rightarrow \sigma^*$ ); 232 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

#### 4.2.4 Síntese do complexo triazenido *bis*{*bis*[1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazenido]}cobre (II) - $[\text{Cu}_2(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ (2)

##### Reação:



onde:



##### Procedimento Experimental

Para a síntese do composto (2), realizou-se a reação do pré-ligante 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno previamente desprotonado com hidróxido de sódio, na proporção de 2:1 (M/L), em uma mistura de piridina / metanol, conforme o procedimento descrito a seguir.

Preparou-se inicialmente uma solução contendo 0,03g (0,10 mmol) do ligante 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno em cerca de 10 mL de metanol. A esta solução adicionou-se hidróxido de sódio, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para castanho escuro devido à formação do sal do ligante.

Paralelamente, procedeu-se à dissolução de 0,011g (0,055 mmol) do acetato de cobre(II) diretamente sobre a solução contendo o sal do ligante anteriormente preparada. Adicionou-se sobre o meio de reação, após uma hora de agitação constante à temperatura ambiente, 1mL de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). A reação ficou sob agitação por cerca de 20 horas à temperatura ambiente. Ao final deste período filtrou-se a reação. Após um período de 15 dias, verificou-se o crescimento de monocristais castanho-escuros, os quais surgiram pela evaporação lenta da solução-mãe, sendo assim, apropriados para a difração de raios-X. Obteve-se um rendimento de 0,015g do complexo ( $1,4 \times 10^{-7}$  mmol) correspondente à 70% do teórico esperado, relativo a massa de 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno utilizada.

## CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

O composto *bis{bis[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido]cobre(II)}*- $[\text{Cu}_2(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_4]$  (**2**) foi caracterizado segundo o ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (Página 57).

Ponto de Fusão:  $65 \text{ }^\circ\text{C}$

Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho, **Figura 29**, página 57,  
Principais bandas:  $1244 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ),  $1269 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ F-C}_{\text{ar}}$ ).

Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: página 62, **Figura 33** – Principais transições observadas em  $393 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ );  $238 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \sigma^*$ ).

Análise cristalina / molecular por difração de raios-X em monocristal do composto (**2**), discutida na página 39.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).

O composto (1) foi obtido na forma de cristais vermelhos-escuros com formato de prismas, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,52 x 0,27 x 0,10 mm, depois de fixado em um fio de vidro, foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 22(2)°C com um difratômetro Bruker ApexII-ccd<sup>59</sup>.

As constantes da cela unitária foram obtidas com base no refinamento de 2654 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 3,15° a 21,98° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades<sup>60</sup>.

Do total de 29532 reflexões foram rejeitadas 4417, totalizando 25115 reflexões que foram submetidas ao programa *XPREP*<sup>61</sup> para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura<sup>62</sup>.

Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura, estão listados na **Tabela 1**.

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

Nome	<i>bis</i> -[1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazenido]potássio(I)
Fórmula Molecular	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> K <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub>
Massa Molecular	650,67g/mol
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda/Radiação	0,71073 Å/ Mo-K <sub>α</sub>

Continuação da **Tabela 1**

Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P(-1)$
Parâmetros da Cella Unitária	$a = 7,4932(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 83,631(5)^\circ$ $b = 9,5195(6) \text{ \AA}$ $\beta = 79,577(3)^\circ$ $c = 9,9156(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 82,453(5)^\circ$
Volume	$686,84 (8) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidade (calculada)	$1,573 \text{ mg/m}^3$
Coefficiente de Absorção	$0,414 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	332
Tamanho do Cristal	$0,52 \times 0,27 \times 0,10 \text{ mm}$
Região Angular de Varredura	$3,15^\circ \text{ a } 21,98^\circ$
Índices de Varredura	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -11 \leq l \leq 11$
Reflexões Coletadas	25115
Reflexões Independentes	2550 [ $R_{\text{int.}} = 0,0714$ ]
Reflexões Observadas	1680
Método de Refinamento	Matriz Completa Mínimos Quadrados $F^2$
Dados/Restrições/Parâmetros Refinados	2550 / 0 / 199
S, Índice de Confiança Incluído ( $F^2$ )	0,993
Critério de Observação	$[I > 2\sigma (I)]$
Índice de Discordância	$R_1 = 0,0433, wR_2 = 0,1303$ $R_1 = 0,0751, wR_2 = 0,1603$
Densidade Eletrônica Residual	$0,396 \text{ e } -0,368 \text{ e. \AA}^{-3}$

### 5.1.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).

#### Determinação do grupo espacial

Através de um difratômetro de raios-X para monocristal, após o tratamento de redução, os dados coletados e condizentes com uma rede cristalina recíproca triclinica, conduziram a um arquivo contendo 25115 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente dependentes, resultando 2550 reflexões simetricamente independentes.

Em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX<sup>60</sup>), as reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial revelou-se como  $P(-1)$  (nº. 2 - *International Tables for Crystallography*<sup>61</sup>), pois não foi observada regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ . A inexistência de sistemática na condição de reflexão para a classe integral também confirma uma rede primitiva, portanto do tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial  $P(-1)$  é centrossimétrico em função da simetria de Laue 1 apresentando a operação de inversão como único elemento de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar.

#### Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

resulta a previsão do número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular.

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial  $P(-1)$  e assim, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 686,84 (8) \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 19,07 \sim 19 \text{ átomos}$$

Este número, que admite um erro experimental aproximado de  $\pm 10\%$ , levou à previsão de um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a  $C_{12}KN_5O_4$  (incluindo apenas os átomos não-hidrogenóides). Considerando-se a carga +1 do íon potássio e um complexo neutro este deveria apresentar a fórmula  $[K(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]$  com um ligante triazenido na esfera de coordenação do centro metálico. A estrutura molecular neste caso seria acêntrica com a simetria local cristalográfica 1. Este modelo previsto se confirmou para a parte assimétrica de uma estrutura molecular mononuclear após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular da amostra. A estrutura molecular final do complexo resultou na forma de um sistema binuclear de  $K^+$ , gerada pela operação de inversão dos átomos componentes da parte assimétrica que resultou da solução da estrutura.

A solução da estrutura, incluindo todas as reflexões coletadas (29532) com exclusão das rejeitadas (4417) e o grupo espacial  $P(-1)$ , decorreu *via* Métodos Diretos<sup>63</sup>.

Após o procedimento da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da parte assimétrica da molécula do complexo foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, a partir de Sínteses de Fourier diferenciais, e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos anisotrópicos incluindo 2550 reflexões observadas.

Após a finalização do refinamento anisotrópico de todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula do complexo, as coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio foram obtidas geometricamente e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, na forma de átomos de hidrogênio acoplados aos respectivos átomos de carbono.



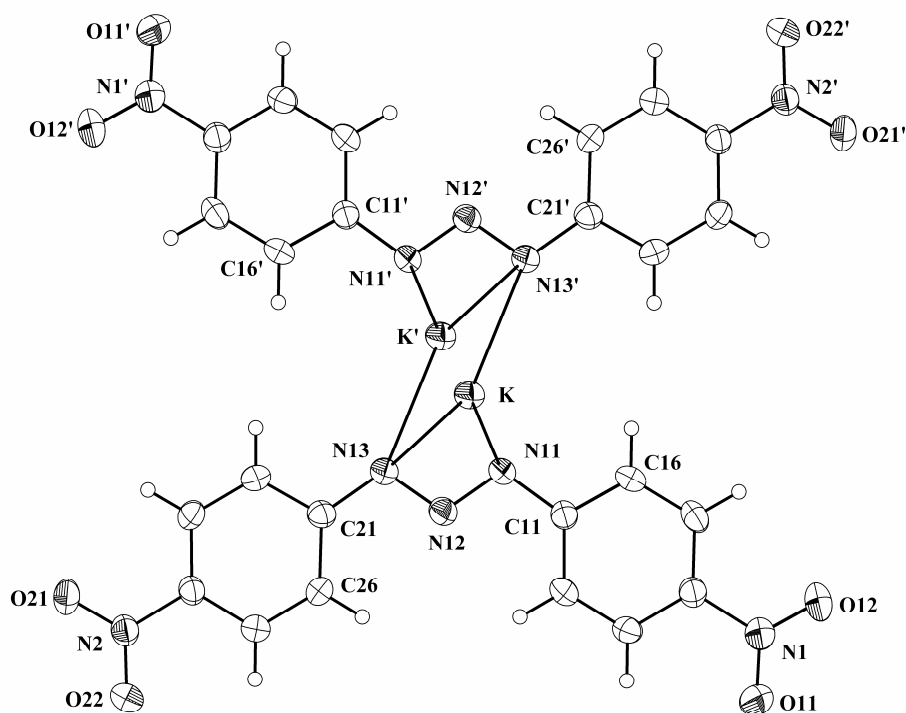
O ciclo de refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 199 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*<sup>59</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados) (4,33%),  $R_1$ (todos os dados) (7,51%) e ponderado  $wR_2$  (16,03%). Adicionalmente, o refinamento final incluiu 1680 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação,  $w = 1/[\sqrt{s^2(F_o^2) + (0,1070P)^2 + 0,0000P}]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*<sup>64</sup>.

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se reunidos na **Tabela 1** / (página 27).

### **A estrutura cristalina e molecular do complexo (1)**

Basicamente a rede cristalina de **(1)** revela a identidade de um complexo binuclear de  $K^+$  tri-coordenado conforme a **Figura 18**.



**Figura 18:** Projeção<sup>65</sup> da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio com raios atômicos arbitrários. Código de simetria para átomos equivalentes':  $1-x, 1-y, -z$ .

O íon metálico K (I) situa-se em uma posição cristalográfica geral, com as coordenadas fracionárias 2756(1), 5744(1), -335(1), de maneira que a parte assimétrica da molécula do sal complexo inclui um íon ligante  $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  na esfera de coordenação de um íon  $\text{K}^+$ . A operação de inversão das coordenadas dos átomos componentes da parte assimétrica completa a geometria de coordenação do íon metálico, neste caso três em uma primeira instância. Resulta uma entidade molecular binuclear, na forma de um dímero centrossimétrico.

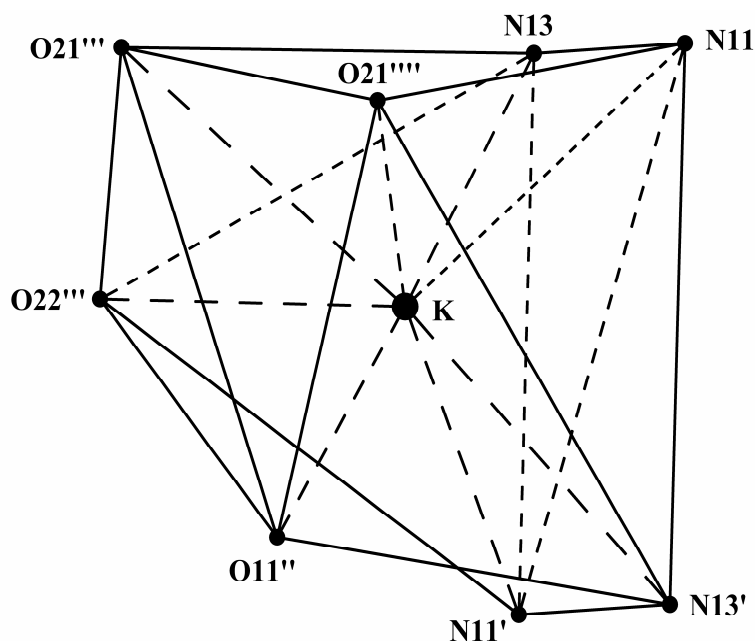
Cada íon  $\text{K}^+$  encontra-se quelatizado por um ânion 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13, enquanto que a coordenação adicional proporcionada por um átomo de nitrogênio do segundo íon triazenido (N13'), completa uma geometria de coordenação trigonal-piramidal e o número de coordenação três do centro metálico; código de simetria':  $1-x, 1-y, -z$ .

O caráter iônico do complexo (**1**), resulta das distâncias de ligação K–N [K–N11 = 2,880(3), K–N13 = 3,038(3), K–N13' = 2,956(3) Å] que sugerem um significativo caráter iônico destas ligações K–N. Estas distâncias de ligação K–N estão em boa concordância com os observados no complexo [K(RN<sub>3</sub>NR)·DME]<sub>2</sub> (R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) [K(1)–N(1) = 2,824(3), K(1)–N(3) = 2,978(2) Å]<sup>66</sup>.

O ângulo de ligação da cadeia triazenídica desprotonada [N11–N12–N13 = 111,7(2)°] apresenta boa concordância com o correspondente ângulo observado no complexo [K(RN<sub>3</sub>NR)·DME]<sub>2</sub> (R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) [N(1)–N(2)–N(3) = 113,6(6)°]<sup>66</sup>.

Os íons K<sup>+</sup> (K, K') e os átomos N13, N13' estabelecem um arranjo de um anel na forma de um losango plano, com distâncias K–N muito semelhantes [K–N13 = 3,038(3), K–N13' = 2,956(3) Å; K–N13'–K = 74,29(6)°, N13–K–N13' = 105,71(6)°].

As unidades moleculares dímeras envolvem uma auto-associação supramolecular através de interações secundárias K···O (**Tabela 2**), resultando um arranjo supramolecular tridimensional 3–D (**Figura 20**). Como consequência, a geometria de coordenação do íon K<sup>+</sup> expande-se de três para oito na forma de um anti-prisma cúbico (**Figura 19**) no contexto da rede cristalina tridimensional.



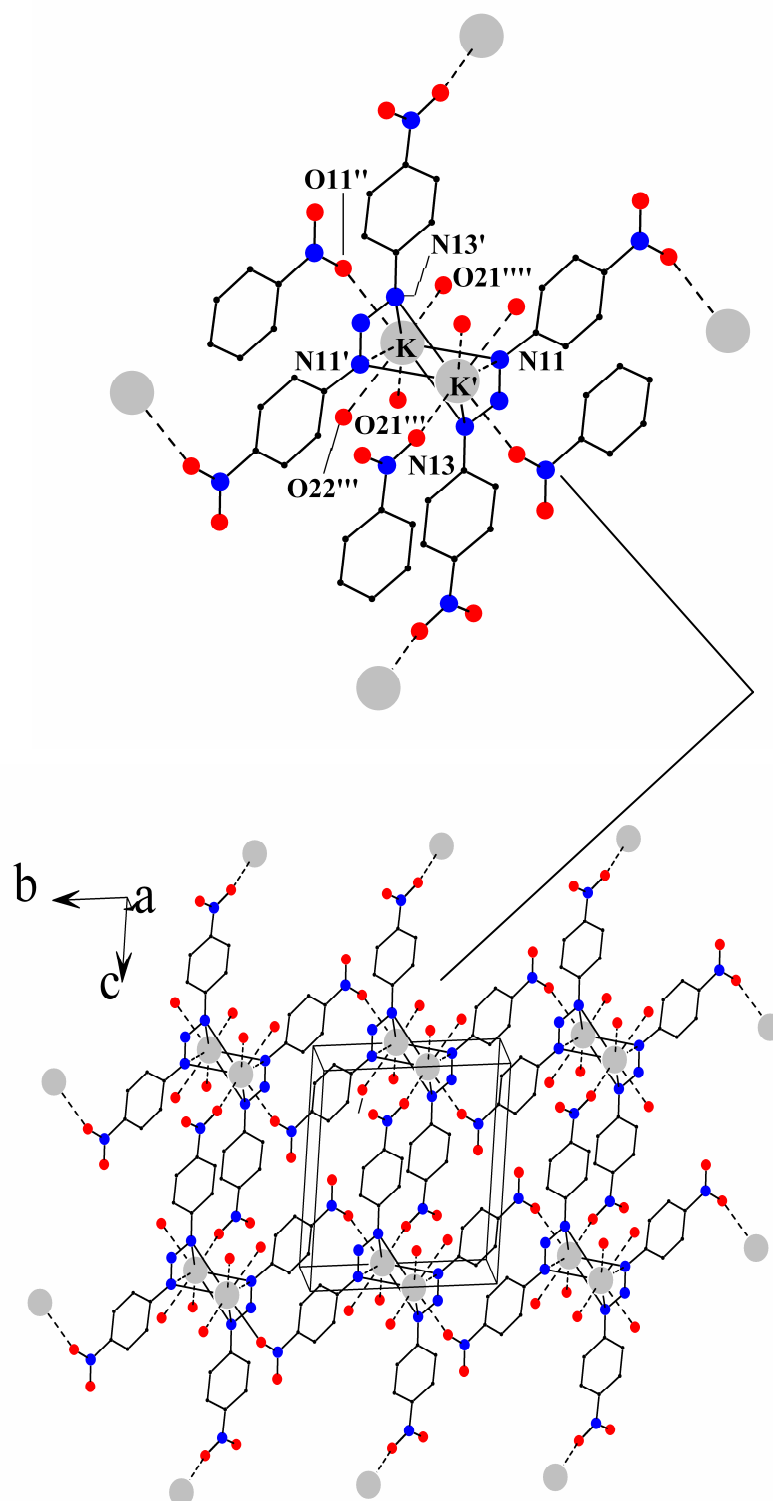
**Figura 19:** Geometria de coordenação do íon  $K^+$  no contexto do arranjo supramolecular tridimensional (3-D) do complexo  $[K(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]_\infty$  através de interações secundárias  $K \cdots O$ ; códigos de simetria  $'$ :  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ ,  $''$ :  $x$ ,  $1+y$ ,  $z$ ,  $'''$ :  $-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ ;  $''''$ :  $x$ ,  $y$ ,  $-1+z$ .

**Tabela 2:** Distâncias das interações secundárias  $K \cdots O$  e  $K \cdots N$  (Å) referentes ao número de coordenação oito (geometria de coordenação anti-prismática) do íon  $K^+$  no arranjo 3-D do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

$K \cdots N11$	2,880(6)
$K \cdots N13$	3,038(8)
$K \cdots N11'$	2,906(6)
$K \cdots N13'$	2,956(5)
$K \cdots O11''$	2,737(7)
$K \cdots O21'''$	2,926(5)
$K \cdots O22'''$	2,908(7)
$K \cdots O21''''$	2,778(5)

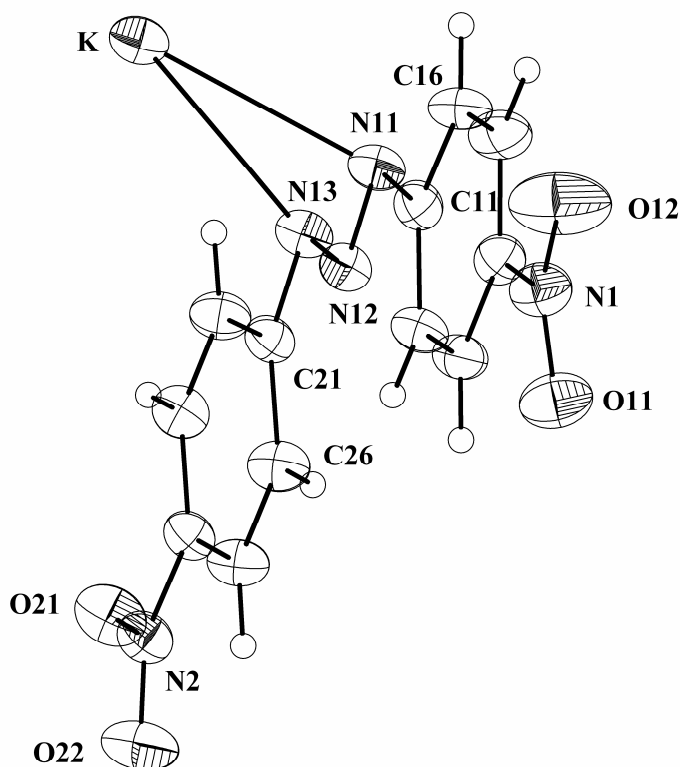
Códigos de simetria  $'$ :  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ ,  $''$ :  $x$ ,  $1+y$ ,  $z$ ,  $'''$ :  $-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ ;  $''''$ :  $x$ ,  $y$ ,  $-1+z$ .

A **Figura 20** mostra um destaque do modo de coordenação tridimensional e também a projeção da cela unitária inclinada na direção [100], ressaltando a auto-associação 3-D do complexo (1). Na **Figura 20** reconhece-se a auto-associação bidimensional das unidades moleculares  $[\text{K}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$  através das interações secundárias  $\text{K}\cdots\text{O11}''$  [2,737(7) Å; código de simetria  $''$ :  $x, 1+y$ ] na direção cristalográfica [010] e das interações secundárias  $\text{K}\cdots\text{O21}'''$  [2,908(7) Å; código de simetria  $'''$ :  $-x, 1-y, 1-z$ ] na direção cristalográfica [001]. A expansão tridimensional do arranjo supramolecular está indicada através das interações secundárias  $\text{K}\cdots\text{O21}''''$  [2,778(5) Å; código de simetria  $''''$ :  $x, y, -1+z$ ].



**Figura20:** Projeção inclinada na direção [100] da auto-associação 3-D do complexo (**1**). A tridimensionalidade do arranjo supramolecular está indicada no corte da rede tridimensional, através das interações secundárias  $K \cdots O21'''$  e  $K \cdots O21''''$ ; códigos de simetria ''':  $-x, 1-y, 1-z$ ; ''':  $x, y, -1+z$ .

A **Figura 21** mostra a parte assimétrica do complexo (**1**), ressaltando o ligante triazenido coordenado ao centro metálico.



**Figura 21:** Projeção<sup>65</sup> da parte assimétrica da estrutura molecular de (**1**), ressaltando-se o íon triazenido ligante,  $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e sua pequena distorção da planaridade global.

O substituinte nitro  $-\text{NO}_2$ , apresenta apreciável acidez  $\pi$  contribuindo para os pequenos desvios da co-planaridade destes grupamentos com os respectivos anéis de fenila aos quais se ligam [ângulos inter-planares  $\text{O11,N1,O12/C11-C16} = 9,7(5)^\circ$  e  $\text{O21,N2,O22/C21-C26} = 7,3(3)^\circ$ ].

A acidez  $\pi$  dos grupamentos nitro favorece a deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos grupamentos arila terminais. Esta observação se confirma com os pequenos ângulos interplanares:  $\text{C11-C16/N11,N12, N13} = 3,9(4)^\circ$ ;  $\text{C21-C26/N11,N12, N13} = 2,6(4)^\circ$ ;  $\text{C11-C16/ C21-C26} = 4,2(2)^\circ$ . Estes valores confirmam o pequeno desvio da co-planaridade global do ligante triazenídico (r.m.s. = 0,0768 Å).

Os anéis fenila são planares de acordo com o desvio médio dos átomos da planaridade global do anel (r.m.s.): C11–C16 (r.m.s. = 0,0036 Å); C21–C26 (r.m.s. = 0,0041 Å).

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo **(1)** podem ser obtidos a partir da **Tabela 3** (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

**Tabela 3** - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo **(1)**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
K-N11#2	2,900(3)	N11-N12-N13	111,7(2)
		N12-N11-K	93,56(17)
K-N13#2	2,956(3)	N11-K-N13	43,06(7)
N11-N12	1,312(3)	N12-N13-K	86,56(16)
N12-N13	1,318(3)	O21-N21-C24	119,6(3)
N2 -O21	1,234(3)	C21-N13-K	130,07(19)
N2 -O22	1,229(3)	C16-C11-N11	116,5(3)
N1 -O12	1,218(4)	C15-C14-N31	120,1(3)
N1 -O11	1,229(3)	C23-C24-N21	119,6(3)
C24 -N2	1,435(4)	C25-C24-N2	119,2(3)
C21-N13	1,395(4)	C21-N13-N12	111,4(3)
C11-N11	1,400(4)		
C14 -N1	1,451(4)		

Operador de simetria usado para gerar átomos equivalentes #2: 1-x, 1-y, -z.



## 5.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

Isolou-se o complexo (2) na forma de blocos castanho-escuros com brilho metálico por evaporação lenta da solução-mãe, contendo metanol. Um cristal com as dimensões de 0,17 x 0,05 x 0,04mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro com detector de área Bruker ApexII-ccd<sup>59</sup>.

As constantes da cela unitária foram obtidas com base no refinamento de 5776 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 2,24° a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades<sup>60</sup>.

As 40953 reflexões envolvendo a rejeição de 2813, intensidades coletadas foram submetidas à redução (correções de polarização e de Lorentz) ao programa *XPREP*<sup>61</sup> para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura<sup>62</sup>, resultando 38140 reflexões independentes (índice de discordância interna,  $R_{int} = 0,1047$ ).

Na **Tabela 4** são apresentados os dados de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2).

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

Nome	<i>bis</i> { <i>bis</i> [1,3- <i>bis</i> (2-fluorofenil)triazenido]cobre(II)}
Fórmula Empírica	C <sub>48</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>12</sub>
Massa Molecular	1053,92g/mol
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda	0,71069 Å
Sistema Cristalino/ Grupo Espacial	Monoclínico / <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>

Continuação da Tabela4

Parâmetros da Cella Unitária	$a = 22,760(5) \text{ \AA};$ $b = 11,095(5) \text{ \AA}; \beta = 101,844(5)^\circ$ $c = 18,691(5) \text{ \AA};$
Volume	4619(3) $\text{\AA}^3$
Z	4
Densidade (calculada)	1,515 $\text{mg/m}^3$
Coefficiente de Absorção	1,003 $\text{mm}^{-1}$
$F(000)$	2128
Tamanho do Cristal	0,17 x 0,05 x 0,04mm
Região de Varredura	2,24° a 25,50°
Índices de Varredura	$-27 \leq h \leq 27, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 16$
Reflexões Coletadas	38140
Reflexões Independentes	8568 [ $R_{\text{int.}} = 0,1047$ ]
Reflexões Observadas	4397
Critério de Observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Método de Refinamento	Matriz Completa Mínimos Quadrados $F^2$
Dados / Restrições / Parâmetros Refinados	8568 / 0 / 650
S, Índice de Confiança Concluído ( $F^2$ )	0,994
Índices Finais de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0770, wR_2 = 0,1769$
Índices Finais de Discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,1672, wR_2 = 0,2032$
Densidade Eletrônica Residual	0,936 e -0,597 $\text{e.\AA}^{-3}$

## 5.2.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (2)

### Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal e condizentes com uma rede cristalina recíproca monoclínica, após o tratamento de redução, conduziram a um arquivo contendo 38140 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente dependentes, resultando 8568 reflexões simetricamente independentes.

As reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*<sup>60</sup>) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial revelou-se como  $P2_1/c$  (nº. 14 – *International Tables for Crystallography*<sup>61</sup>). O tipo de Bravais  $P$  resultou da inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexões para a classe integral dos índices  $hkl$ . As observações da condição de extinção zonal  $h0l$  ( $l = 2n$ ) e das condições de extinção seriais  $0l0$  ( $k = 2n$ ) e  $00l$  ( $l = 2n$ ), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais  $P$  a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação  $2_1$  paralelo ao eixo cristalográfico  $b$  e perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento  $c$  (com a componente da translação paralela ao eixo cristalográfico  $c$ ).

O grupo espacial  $P2_1/c$  é centrossimétrico em função da simetria de Laue  $2/m$  que é equivalente à operação de inversão como um dos elementos de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar.

### Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

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

Para o efeito da solução de uma estrutura molecular, considera-se inicialmente que todos os átomos situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial identificado.

Neste caso considerando-se o grupo espacial  $P2_1/c$  e, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo resulta:

$$N_{AM} = 4619,0 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 64,15 \sim 64 \text{ átomos}$$

Este número, que permite um erro experimental próximo à  $\pm 10\%$ , levou à previsão de um complexo multinuclear com a fórmula empírica  $C_{48}Cu_2F_8N_{12}$  (apenas os átomos não-hidrogenóides). Considerando-se a carga formal 2+ do íon cobre e um complexo neutro, sua fórmula deveria ser  $[Cu_2(FC_6H_4NNNC_6H_4F)_4]$  com quatro ligantes triazenido na esfera de coordenação de cada íon Cu(II). A estrutura molecular neste caso seria acêntrica com a simetria local cristalográfica 1. Este modelo previsto se confirmou para estrutura molecular binuclear completa após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo.

A solução da estrutura, incluindo as reflexões coletadas (40953) com exclusão das rejeitadas (2813) e o grupo espacial  $P2_1/c$ , decorreu *via* Métodos Diretos<sup>62</sup>.

Após a etapa inicial da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais, e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos anisotrópicos incluindo 8568 reflexões observadas.

Após o refinamento do esqueleto molecular completo (sem átomos de H), incluindo-se parâmetros anisotrópico de todos os átomos não-hidrogenóides componentes, as coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram obtidas geometricamente e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, na forma de átomos de hidrogênio acoplados aos respectivos átomos de carbono.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 650 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os

átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*<sup>59</sup>, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados) (7,70%),  $R_1$ (todos os dados) (16,72%) e ponderado  $wR_2$  (20,32%). Adicionalmente, o refinamento final incluiu 4397 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1082P)^2 + 0,0000P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

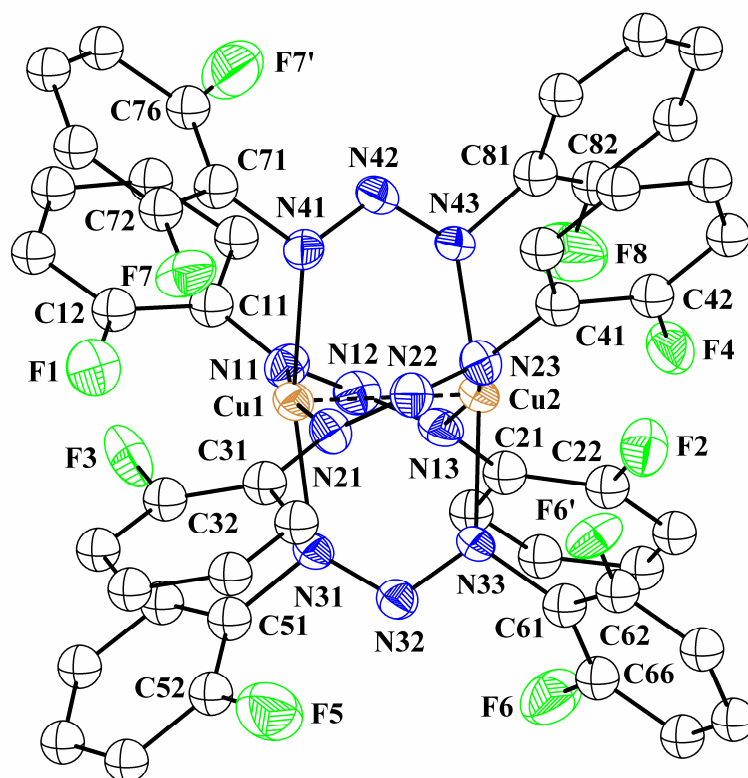
Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*<sup>64</sup>.

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se reunidos na **Tabela 4** /página 39).

### **A estrutura cristalina e molecular do complexo (2)**

A rede cristalina de **(2)** é constituída de moléculas discretas de um complexo binuclear neutro de Cu(II), com íons metálicos individualmente tetracoordenados (**Figura 22**).

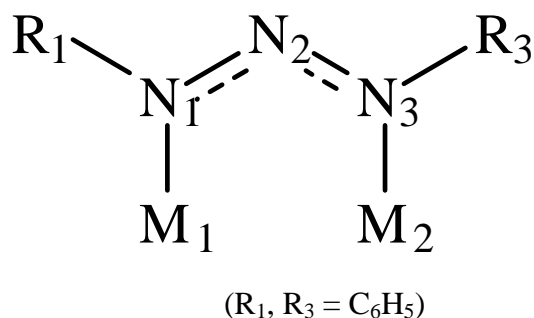
O substituinte F não promove nenhuma alteração na estrutura do complexo **(2)** comparando-se com a estrutura da **Figura 16**.



**Figura 22:** Projeção<sup>65</sup> da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos de átomos diferentes de carbono representados com um nível de probabilidade de 50%. Para maior clareza, foram omitidos átomos de hidrogênio e os átomos C foram representados com elipsóides térmicos isotrópicos.

Os íons metálicos situam-se em posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias ( $10^{-4}$ ) [Cu1: 2983(1), -3(1), 9887(1)] e [Cu2: 1952(1), 673(1), 9886(1)], de maneira que a molécula do complexo inclui quatro íons ligantes  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$  na esfera de coordenação de cada íon Cu(II), a qual resulta uma unidade molecular binuclear acêntrica.

Cada íon Cu(II) encontra-se coordenado terminalmente por quatro ânions 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazenido através dos átomos N11, N21, N31, N41 [Cu1–N11 = 1,985(6), Cu1–N21 = 2,008(5), Cu1–N31 = 2,033(5), Cu1–N41 = 2,036(5) Å] e N13, N23, N33, N43 [Cu2–N13 = 2,030(5), Cu2–N23 = 1,997(5), Cu2–N33 = 2,012(5), Cu2–N43 = 2,035(5) Å], resultando uma geometria de coordenação quadrática-plana dos íons Cu(II). Estes valores estão em boa concordância com os citados para o complexo  $[\text{Cu}(\text{RNNNR})_2]_2$  (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [Cu1–N1 = 2,032 Å; Cu3–N3 = 2,007 Å] (Esquema 4).<sup>56,67,68</sup>



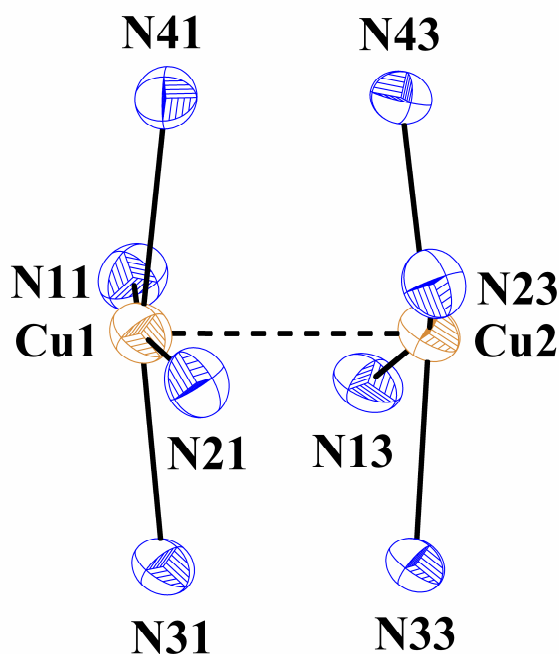
**Esquema 4:** Simbologia empregada para a estrutura [Cu(RN<sub>3</sub>NR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>68</sup>.

A distância Cu1...Cu2 é 2,4631(11) Å e apresenta boa concordância com a distância inter-metálica (2,441 Å) citada para o complexo [Cu(RN<sub>3</sub>NR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>67</sup>. Comparando-se com a distância Cu...Cu no metal (2,556 Å)<sup>68</sup>, conclui-se que ocorre uma forte interação inter-metálica. Esta observação leva à expansão do número de coordenação quatro para cinco na forma de uma geometria de coordenação piramidal de base quadrada para os íons Cu1 e Cu2. Esta consideração envolve um centro metálico no ápice de cada pirâmide constituída por quatro átomos N na base, respectivamente. É importante salientar que existe somente um complexo triazenido de cobre (II) publicado em 1975.

Enquanto que as distâncias de ligação N1–N2, N2–N3 (**Esquema 4**) são mencionadas como equivalentes (1,296 Å) no complexo [Cu(RN<sub>3</sub>NR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>68</sup>, os valores encontrados em (**2**) são próximos a este valor, porém diferentes entre si (Tabela 6). O ângulo de ligação N1–N2–N3 (117,1°) mencionado para o complexo [Cu(RN<sub>3</sub>NR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>67</sup> apresenta boa concordância com os ângulos de ligação encontrados para os fragmentos N11–N12–N13, N21–N22–N23, N31–N32–N33 e N41–N42–N43 (**Tabela 6**).

A forte interação inter-metálica pode resultar em um acoplamento anti-ferromagnético dos íons paramagnéticos Cu(II) envolvendo respectivamente o elétron 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> desemparelhado em cada centro metálico.

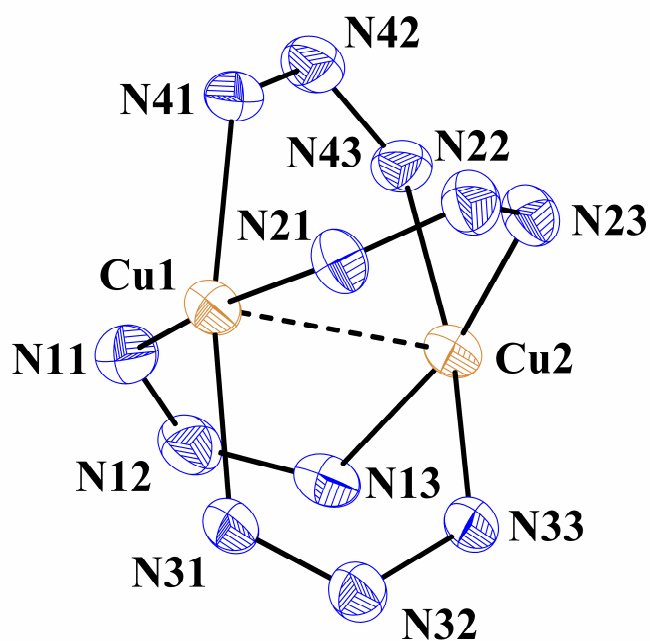
Apesar da forte interação inter–metálica Cu1...Cu2, os respectivos íons metálicos deslocam–se na direção oposta entre si para fora dos planos quadráticos (Figura 23), o íon Cu1 desloca–se por 0,204(3) Å do plano quadrático estabelecido pelos átomos N11, N21, N31 e N41 (r.m.s. = 0,0003 Å), enquanto que o íon Cu2 desloca–se por 0,211(3) Å do plano quadrático estabelecido pelos átomos N13, N23, N33 e N43 (r.m.s. = 0,0278 Å).



**Figura 23:** Deslocamento dos íons Cu(II) dos respectivos planos quadráticos na geometria de coordenação piramidal de base quadrada.

A **Figura 24** mostra que a molécula do complexo (**2**) apresenta dois anéis de oito membros  $N_6Cu_2$  que sofrem uma interseção entre si através dos íons Cu1 e Cu2.

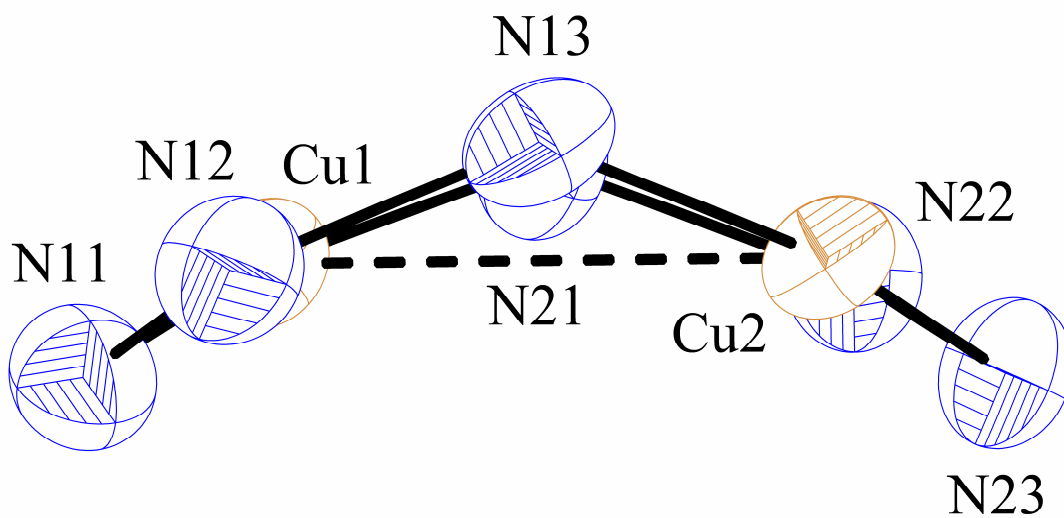




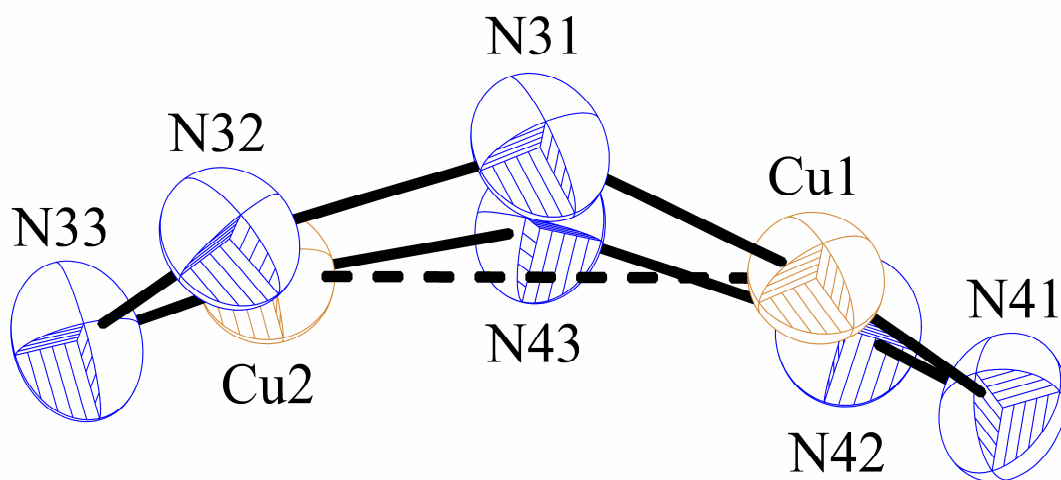
**Figura 24:** Interseção dos anéis com oito membros  $N_6Cu_2$  no complexo (2).

Os anéis  $Cu1-N31-N32-N33-Cu2-N43-N42-N41$  e  $Cu1-N11-N12-N13-Cu2-N21-N22-N23$  formam um ângulo interplanar de  $89,72(9)^\circ$  entre si e individualmente, desviam apreciavelmente da planaridade (r.m.s =  $0,2624 \text{ \AA}$ ) e r.m.s. =  $0,3051 \text{ \AA}$ ), respectivamente.

Individualmente os anéis com oito membros também podem ser vistos como dois anéis com cinco membros  $N_4Cu$  condensados através de uma aresta imaginária em comum, na **Figura 25(a)**  $N13-N21$  e na **Figura 25(b)**  $N31-N43$ . Esta aresta comum envolve dois átomos N pertencentes a cadeias triazenídicas opostas (**Figura 25 (a)** e **Figura 25 (b)**).



(a)



(b)

**Figura 25:** Projeção dos anéis individuais  $N_6Cu_2$  no complexo (2), vistos como dois anéis com cinco membros  $N_4Cu$  condensados através de uma aresta comum incluindo dois átomos N opostos.

Na **Figura 25** (a), o anel Cu1–N11–N12–N13–Cu2–N21–N22–N23 pode ser visto como a condensação de um anel de cinco membros N21–Cu1–N11–N12–N13 (I) com outro anel de cinco membros N13–Cu2–N23–N22–N21 (II) através de uma aresta imaginária em comum constituída pelos átomos N13 e N21. Os anéis (I) e (II) formam um ângulo interplanar de 48,8(2)° e são praticamente planos em função do desvio médio dos átomos da planaridade do anel (r.m.s) de 0,0466 Å e 0,0460 Å, respectivamente. Analogamente na **Figura 25** (b), o anel Cu1–N31–N32–N33–Cu2–N43–N42–N41 equivale aos anéis de cinco membros N43–Cu2–N33–N32–N31 (III) e N31–Cu1–N41–N42–N43 (IV) envolvendo a aresta imaginária em comum constituída pelos átomos N31 e N43. Os anéis (III) e (IV) formam um ângulo interplanar de 41,6(2)° e, são praticamente planos considerando-se os valores r.m.s de 0,0431 Å e 0,0418 Å, respectivamente.

Na **Figura 22** os anéis C61–C66 e C71–C76 apresentam os átomos F6, F6' e F7, F7' com desordem de posição. A ocupação percentual da posição correspondente aos átomos F6 e F7 corresponde a 63,2% e dos átomos equivalentes F6', F7' corresponde a 36,8%.

O substituinte F dos fragmentos arila terminais não apresenta apreciável acidez  $\pi$ . Consequentemente, os ligantes triazenidos apresentam uma deficiente deslocalização eletrônica e apreciáveis desvios da planaridade. Estas observações geométricas podem ser avaliadas na **Tabela 5**.

**Tabela 5:** Dados geométricos relativos à análise da planaridade dos ligantes triazenidos no complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

Ligante:	Fragmentos:	Ângulo interplanar (°)	r.m.s. global (Å)
1	C11–C16/ C21–C26	66,1(3)	0,5284
	C11–C16/N11,N12,N13	40,8(4)	
	N11,N12,N13/C21–C26	27,1(7)	

---

 Continuação da **Tabela 5**

2	C31–C36/ C41–C46	60,4(3)	0,4499
	C31–C36/N21,N22,N23	27,5(5)	
	N21,N22,N23/C41–C46	33,5(7)	
3	C51–C56/ C61–C66	81,5(2)	0,6788
	C51–C56/N31,N32,N33	46,8(5)	
	N31,N32,N33/C61–C66	56,0(5)	
4	C71–C76/ C81–C86	78,8(3)	0,6577
	C71–C76/N41,N42,N43	42,9(7)	
	N41,N42,N43/C81–C86	47,3(4)	

---

Os anéis fenila são planares de acordo com o desvio médio dos átomos da planaridade global do anel (r.m.s.): C11–C16 (r.m.s. = 0,0145 Å); C21–C26 (r.m.s. = 0,0139 Å); C31–C36 (r.m.s. = 0,0048 Å), C41–C46 (r.m.s. = 0,0090 Å), C51–C56 (r.m.s. = 0,0046 Å); C61–C66 (r.m.s. = 0,0077 Å); C71–C76 (r.m.s. = 0,0048 Å), C81–C86 (r.m.s. = 0,0160 Å). As unidades moleculares dinucleares não se envolvem uma auto-associação supramolecular através de interações secundárias do tipo ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...F.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (2) podem ser obtidos a partir da **Tabela 6** (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

**Tabela 6** – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-N(11)	1,985(6)	N(11)-Cu(1)-N(21)	168,2(2)
Cu(1)-N(21)	2,008(5)	N(11)-Cu(1)-N(31)	92,1(2)
Cu(1)-N(31)	2,033(5)	N(21)-Cu(1)-N(31)	88,2(2)
Cu(1)-N(41)	2,036(5)	N(11)-Cu(1)-N(41)	86,5(2)
Cu(1)-Cu(2)	2,4631(11)	N(21)-Cu(1)-N(41)	90,8(2)
Cu(2)-N(13)	2,030(5)	N(31)-Cu(1)-N(41)	168,53(19)
Cu(2)-N(23)	1,997(5)	N(11)-Cu(1)-Cu(2)	84,67(15)
Cu(2)-N(33)	2,012(5)	N(42)-N(41)-Cu(1)	121,7(4)
Cu(2)-N(43)	2,035(5)	N(21)-Cu(1)-Cu(2)	83,64(15)
N(11)-N(12)	1,303(7)	N(31)-Cu(1)-Cu(2)	83,14(14)
N(12)-N(13)	1,310(7)	N(41)-Cu(1)-Cu(2)	85,39(14)
N(21)-N(22)	1,301(7)	N(23)-Cu(2)-N(33)	90,4(2)
N(22)-N(23)	1,309(7)	N(23)-Cu(2)-N(13)	166,4(2)
N(31)-N(32)	1,300(6)	N(33)-Cu(2)-N(13)	88,6(2)
N(32)-N(33)	1,286(7)	N(23)-Cu(2)-N(43)	86,7(2)
N(41)-N(42)	1,298(6)	N(33)-Cu(2)-N(43)	169,5(2)
N(42)-N(43)	1,296(7)	N(13)-Cu(2)-N(43)	91,9(2)
C(12)-F(1)	1,339(11)	N(23)-Cu(2)-Cu(1)	83,82(15)
C(22)-F(2)	1,370(8)	N(33)-Cu(2)-Cu(1)	85,21(14)
C(32)-F(3)	1,452(8)	N(13)-Cu(2)-Cu(1)	82,54(15)
C(42)-F(4)	1,379(8)	N(43)-Cu(2)-Cu(1)	84,41(14)
C(52)-F(5)	1,358(9)	N(33)-N(32)-N(31)	116,1(5)
C(62)-F(6')	1,131(11)	N(42)-N(43)-Cu(2)	122,7(4)
C(66)-F(6)	1,268(10)	N(32)-N(33)-Cu(2)	122,4(4)
C(72)-F(7)	1,232(12)	N(12)-N(11)-Cu(1)	122,6(4)
C(76)-F(7')	1,31(2)	N(22)-N(21)-Cu(1)	122,7(4)
C(82)-F(8)	1,322(10)	N(21)-N(22)-N(23)	114,2(5)
		N(22)-N(23)-Cu(2)	123,5(4)
		N(41)-N(42)-N(43)	117,4(5)
		N(11)-N(12)-N(13)	115,0(5)
		N(42)-N(41)-Cu(1)	121,7(4)
		N(32)-N(31)-Cu(1)	122,8(4)
		N(12)-N(13)-Cu(2)	121,5(4)

## 6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões visível e microondas. A região de maior interesse para o estudo de compostos triazenos está situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  sendo de grande importância também para este trabalho a região do infravermelho distante que corresponde a valores inferiores a 400  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando as ligações como K-N e Cu-N nos complexos obtidos neste trabalho.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos, oferecem importantes informações relacionadas às bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada, permitindo a caracterização destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes. Dessa forma, as principais frequências de absorção responsáveis pelas bandas que os compostos sintetizados neste trabalho apresentam, é consequência de estiramentos simétricos e assimétricos, além de deformações apresentadas pelos grupos (N=N), (N-N), (NO<sub>2</sub>), (C=C), (F-C<sub>ar</sub>) e (N-H).

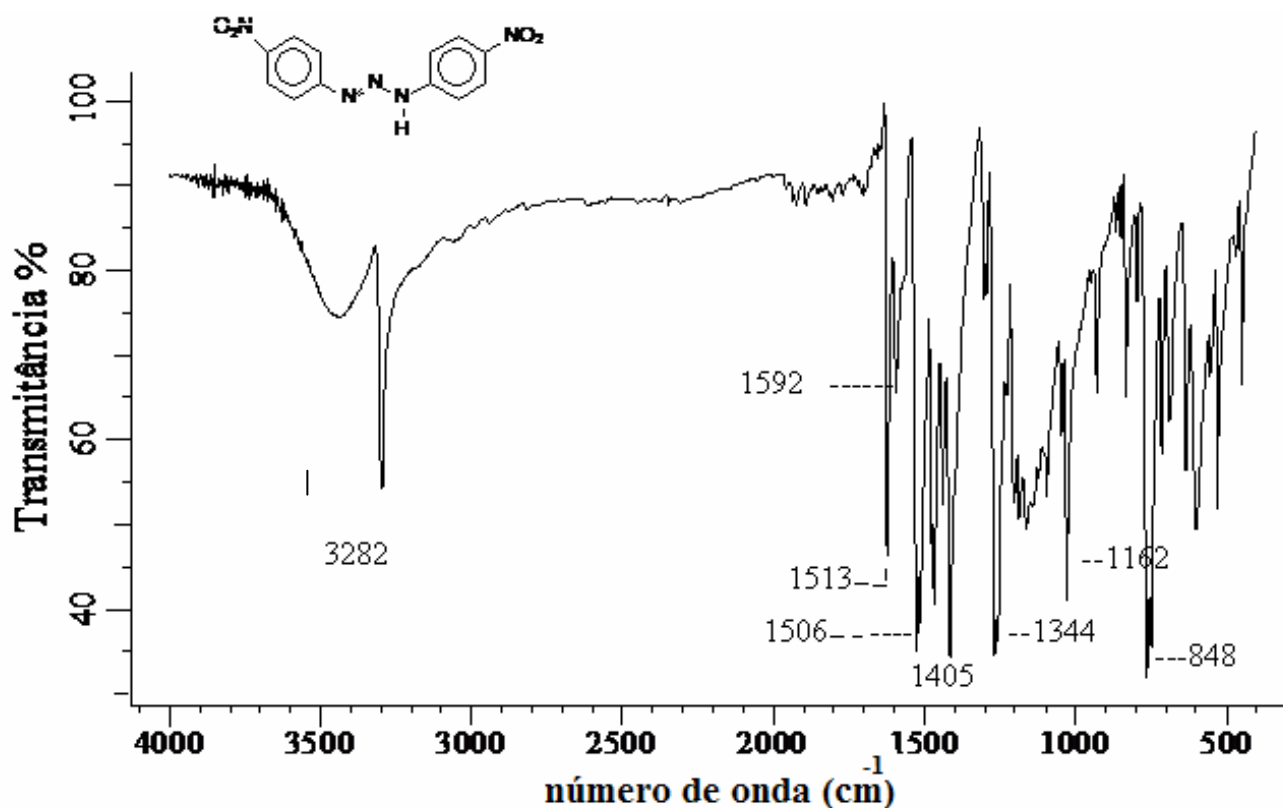
Especial atenção deve ser dispensada para as frequências de absorção das ligações N=N, N-N e N-H características de compostos triazenos. Estas absorções fornecem informações importantes sobre a formação das moléculas, pré-ligantes e dos complexos, visto que inúmeros trabalhos descritos na literatura mostram que com a desprotonação acaba causando uma mudança das bandas de absorção destas moléculas, ocorrendo neste sentido o desaparecimento das bandas referentes às ligações N=N, N-N e N-H seguido do surgimento de uma banda intermediária que se refere à deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica.

## 6.1 Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e do complexo (1)

O espectro de absorção de infravermelho, representado na **Figura 26**, para o pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  foi feito em pastilha de KBr.

Na molécula do pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, os modos vibracionais de maior interesse são aqueles relativos aos estiramentos de valência das cadeias nitrogenadas, porque as bandas atribuídas à estes modos vibracionais serão modificadas no espectro quando as cadeias de  $\text{N}_3$  interagirem com íons metálicos. O estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$  aparece em uma banda em 1405  $\text{cm}^{-1}$ , o  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N})$  absorve na região de 1162  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$  aparece no espectro em 3282  $\text{cm}^{-1}$ . A presença da banda em 3282  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a existência de cadeias  $\text{N}_3$  não desprotonadas na estrutura molecular do complexo.

Também **OLIVEIRA**<sup>69</sup>, fez uma discussão detalhada do espectro de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, com atribuição dos modos vibracionais às respectivas bandas de absorção.



**Figura 26** – Espectro de infravermelho do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.

As bandas normalmente utilizadas na caracterização dos triazenos pela espectroscopia de infravermelho são as que correspondem aos estiramentos N=N e N-N da cadeia nitrogenada, sendo possível observar que a dupla ligação absorve a uma frequência ligeiramente maior por possuir uma maior ordem de ligação. Para o pré-ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno, essas bandas ocorrem em  $1405\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (N=N) e  $1162\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}$  (N-N).

Os estiramentos e deformações angulares da ligação N-H também são de fundamental importância, pois através dos quais é possível certificar se houve ou não desprotonação do ligante na coordenação ao centro metálico. O pré-ligante em questão apresenta o estiramento  $\nu$  (N-H) a  $3282\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro do complexo **(1)** observa-se o surgimento de uma banda de absorção em  $1250\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 27**). Esta banda localiza-se em uma frequência intermediária aquelas relacionadas aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}$ (N=N),  $\nu_{\text{as}}$ (N-N), a qual é atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{as}}$  (N-N-N), onde indica que as cadeias  $\text{N}_3$  encontram-se desprotonadas e coordenadas aos íons metálicos. A retirada do próton faz com que haja uma densidade eletrônica distribuída na cadeia  $\text{N}_3$ , alternando a ordem de ligação das ligações N-N. Desta forma, a banda média em  $1250\text{ cm}^{-1}$  reflete uma ordem de ligação intermediária entre 1 e 2 nas cadeias nitrogenadas, o que pode ser observado na **Tabela 7**.



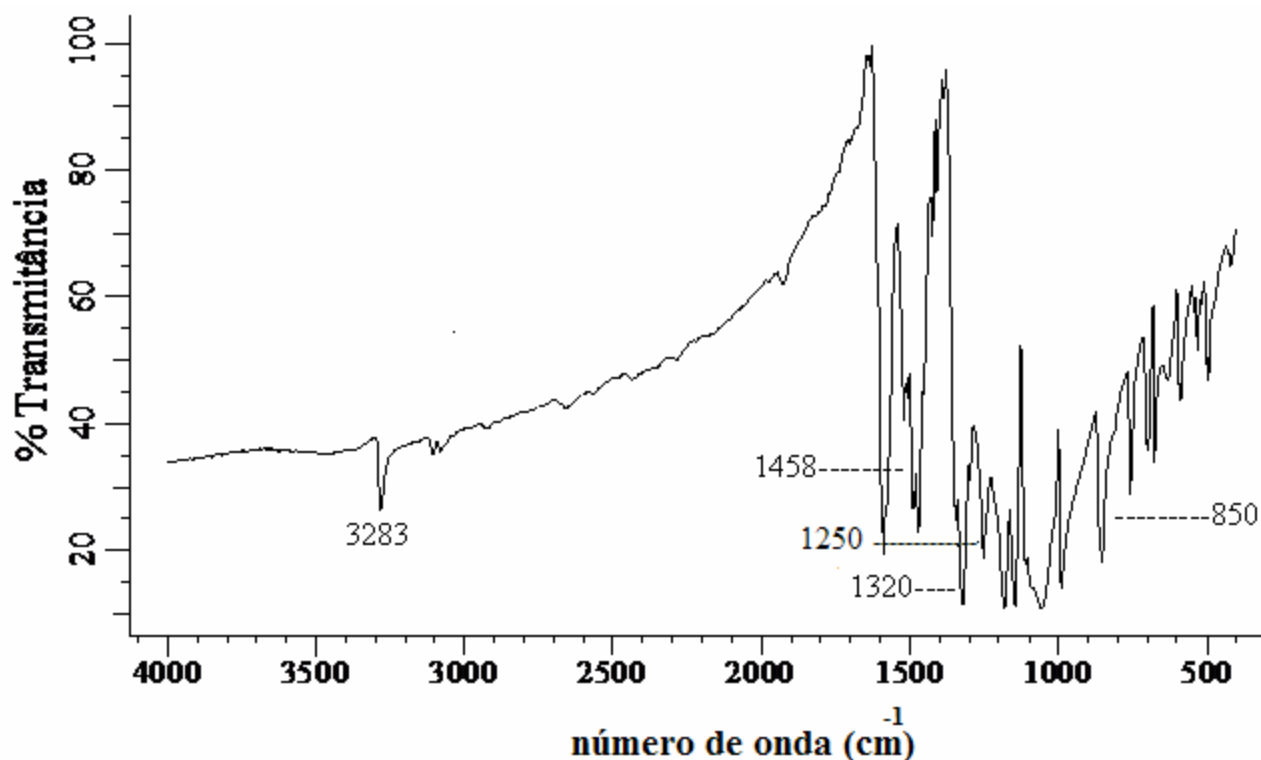


Figura 27 – Espectro do complexo (1) na região de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> do complexo (1).

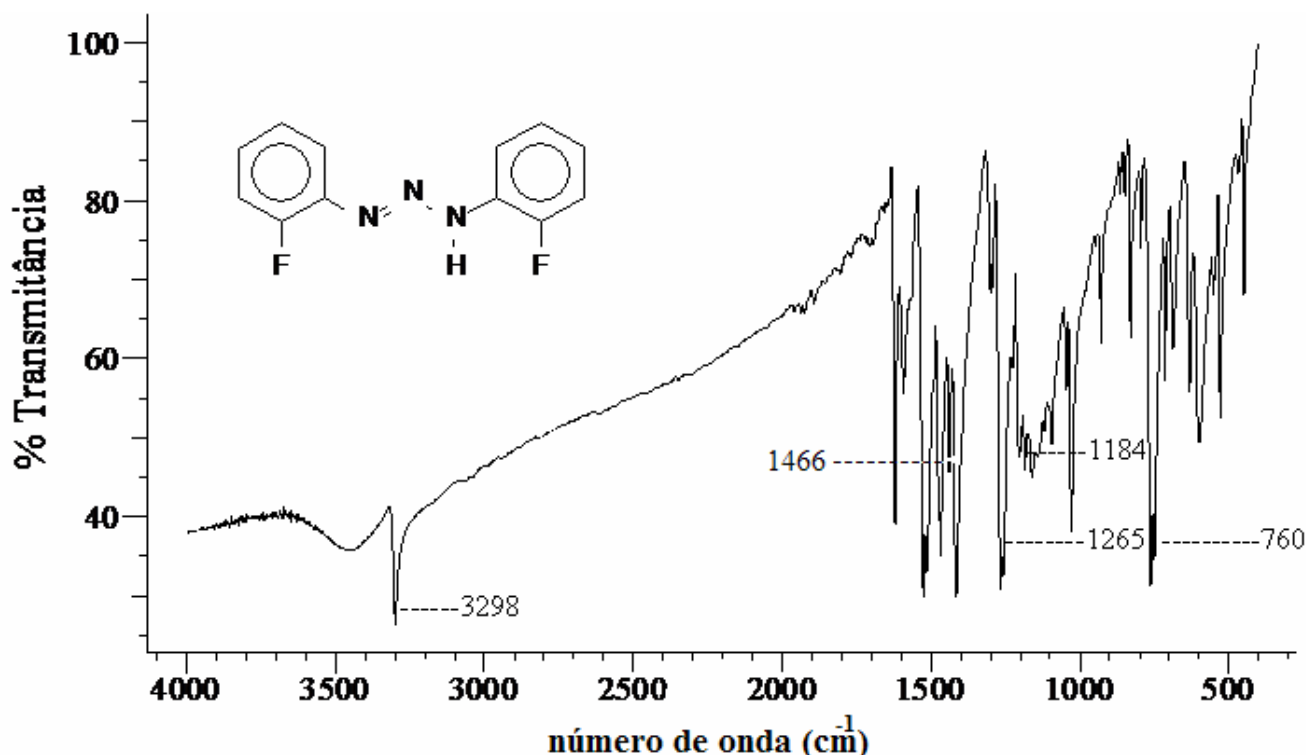
Tabela 7 – Comparação do espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e do complexo (1).

Pré-ligante				Complexo (1)		
Atribuição	Frequência (s <sup>-1</sup> )	Frequência (s <sup>-1</sup> ) Oliveira <sup>69</sup>	Intensidade	Atribuição	Frequência (s <sup>-1</sup> )	Intensidade
v (N-H)	3283	3296	MF	---	---	---
v (C=C)	1592	1596	MF	---	---	---
v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> )	1513	1531	MF	v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> )	1458	MF
v (N=N)	1406	1416	F	---	---	---
v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1344	1324	MF	v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1320	MF
v <sub>s</sub> (N-N)	1162	1162	F	v <sub>as</sub> (NNN)	1250	MF
δ (C <sub>ar</sub> -N)	848	848	F	---	---	---
				δ (C <sub>ar</sub> -N)	850	F

Onde: MF= muito forte, F= forte.

## 6.2 Discussão dos espectros no Infravermelho do Pré-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (2)

De forma análoga pode-se interpretar o espectro na região do infravermelho referente às bandas de absorção do pré-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno, representado na **Figura 28**.



**Figura 28**-Espectro de infravermelho do 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno.

Na estrutura do complexo (2) existem quatro átomos de nitrogênio (das cadeias nitrogenadas) coordenados a cada átomo de cobre, e mais uma interação intermetálica formada pelos dois átomos de cobre. As bandas de estiramento Cu-N ocorrem numa região a baixo de  $450\text{ cm}^{-1}$ , impossibilitando seu registro no espectrofotômetro utilizado.<sup>70</sup>

A análise espectroscópica do complexo (2) evidencia a formação do complexo pelo surgimento da banda na região de  $1244\text{ cm}^{-1}$  intermediária as bandas referentes à cadeia nitrogenada. O espectro está representado na **Figura 29** e a **Tabela 8** traz os dados comparativos entre o ligante livre 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e o complexo de cobre formado.

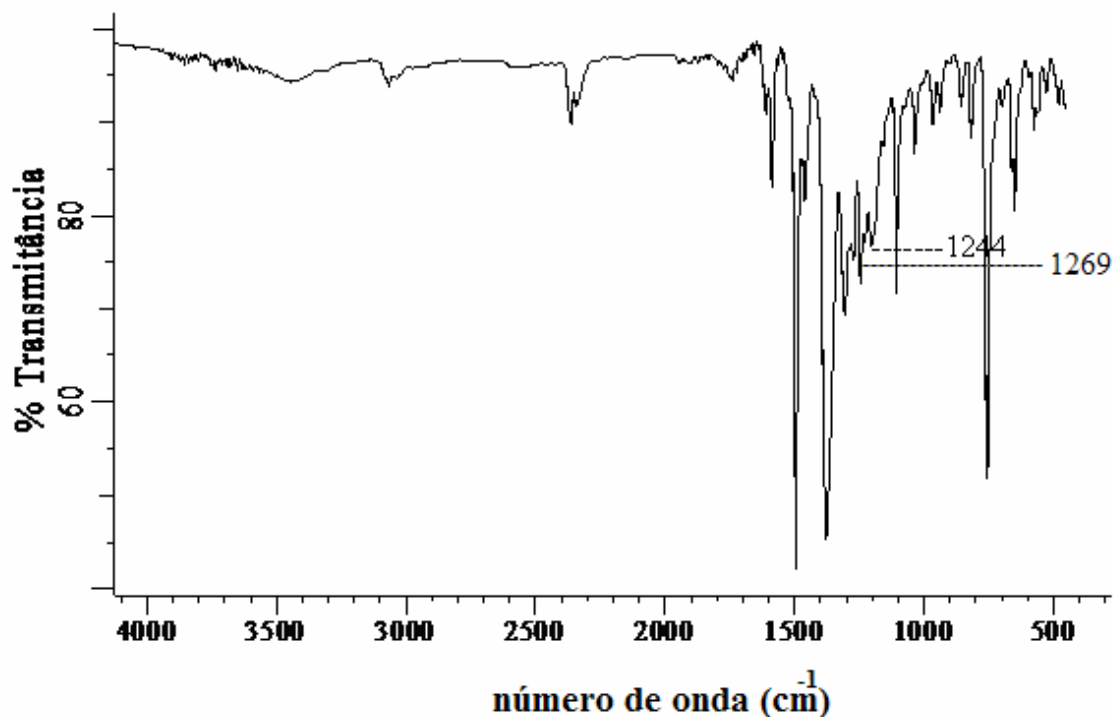


Figura 29 – Espectro na região do infravermelho do complexo (2).

Tabela 8 – Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (2).

Pré-ligante			Complexo (2)		
Atribuição	Frequência (s <sup>-1</sup> )	Intensidade	Atribuição	Frequência (s <sup>-1</sup> )	Intensidade
v(C <sub>ar</sub> -N)	760	MF	v <sub>as</sub> (N-N-N)	1244	MF
v(N-N)	1184	MF	v(F-C <sub>ar</sub> )	1269	F
v(F-C <sub>ar</sub> )	1265	MF	-	-	-
v(N=N)	1466	M	v(N-H)	-	ausente
v(N-H)	3298	MF			

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

Os grupamentos substituintes NO<sub>2</sub> e F exercem efeitos mesomérico (-M) e indutivo (-I) sobre os anéis aromáticos, removendo parcialmente a densidade eletrônica da cadeia triazenídica, o que faz aumentar a acidez do hidrogênio imínico. Deste modo, os estiramentos v(N=N) e v(N-N), são deslocados para uma região de menor frequência no espectro de absorção.

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

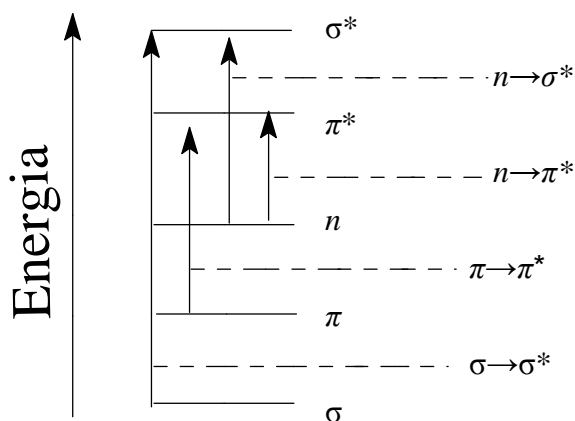
## 7. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV/VISÍVEL

A espectroscopia eletrônica é o método utilizado para análise de elementos simples da estrutura química de compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica decorrente da absorção luminosa na faixa típica de comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 190nm e 780nm. A luz com  $\lambda$  entre 190 e 380 nm pertence à faixa do espectro luminoso conhecido como ultravioleta já entre 380 e 780 nm pertence a faixa do visível. Estes valores de energia das absorções no UV-Vis são da ordem de grandeza do quanta de energia de algumas vibrações moleculares<sup>68</sup>.

As transições ocorrem devido a modificações estruturais que podem surgir no composto quando dissolvido em solventes orgânicos, uma vez que, quanto maior a basicidade do solvente, maior a influência no espectro eletrônico.

Nos compostos trizenos substituídos o comportamento de solvatocromismo é característico devido às interações intra e/ou intermoleculares destes em solução. As propriedades do solvente empregado determinam o grau do solvatocromismo, uma vez que, aumentará com a polaridade do solvente<sup>71</sup>.

Para o espectro eletrônico dos trizenos surgem vários tipos de transições, mas destacam-se apenas as absorções relativas às transições:  $n \rightarrow \pi^*$  (atribuídas a grupos carbonila, nitro e diazoamino),  $\pi \rightarrow \sigma^*$  (atribuídas a -NH) e  $\pi \rightarrow \pi^*$  (atribuídas a transições nos anéis aromáticos)<sup>71,72,73</sup>. O **Esquema 5** resume essas informações.

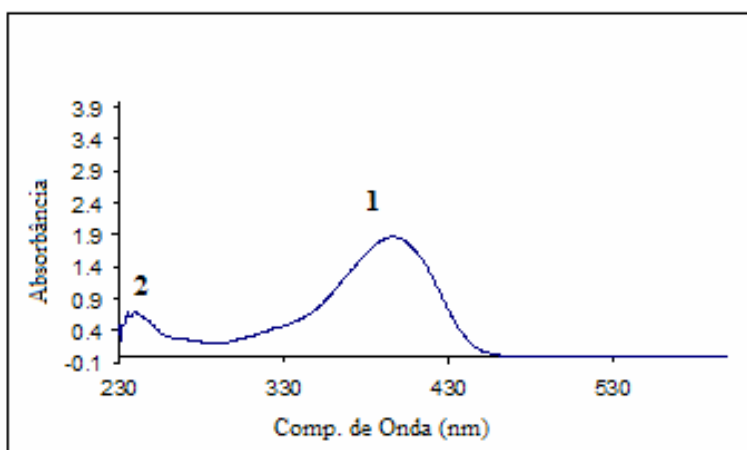


**Esquema 5:** Esquema das transições eletrônicas permitidas para os ligantes.

### 7.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno

Para se saber qual a região de absorção no UV-Vis deste ligante, determinações espectrofotométricas foram realizadas, fornecendo assim, determinadas informações preliminares que serão estudadas para o desenvolvimento de um possível método analítico dos triazenos onde estes, apresentam um máximo de absorção entre 330-400 nm, tornando estes compostos cromogênicos.

O espectro eletrônico foi realizado em THF, pode-se observar uma banda alargada na região do UV-Vis com máximo de absorção em 396 nm. Esta transição pode ser atribuída a uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo diazomino do triazeno e outra absorção a qual se refere a transição  $n \rightarrow \sigma^*$  atribuída à cadeia diazoamínica<sup>71</sup>. Na **Figura 30** o espectro eletrônico e os dados estão representados.

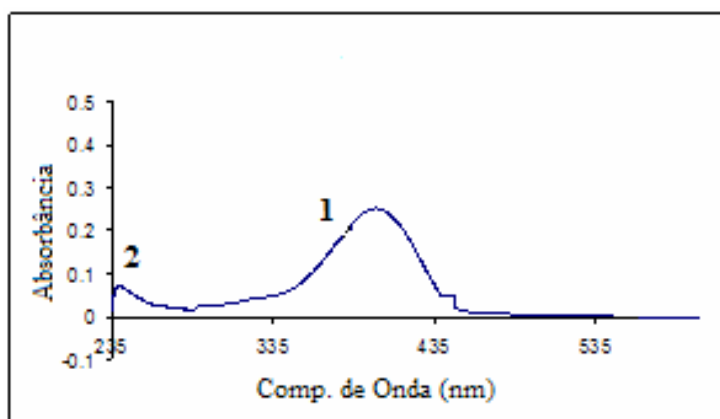


Nº	$\lambda$ (nm)	Atribuição	Grupo
1	396	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
2	240	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)

**Figura 30-** Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pré-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno em THF.

## 7.2 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo (1)

O espectro eletrônico do complexo (1) apresenta um máximo de absorvância em 377,3 nm, atribuído a uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo diazoamino do triazeno. O espectro apresenta outra absorção em 239 nm referente à transição do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ . Na **Figura 31** está mostrado o espectro eletrônico e os dados espectroscópicos do complexo (1).

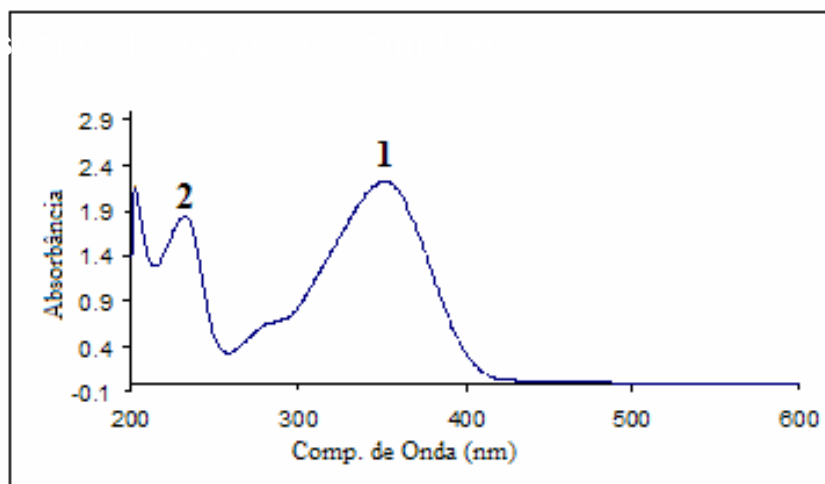


Nº	$\lambda$ (nm)	Atribuição	Grupo
1	377	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
2	239	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)

**Figura 31:** Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo (1).

## 7.3 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pré-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno

Conforme espectro eletrônico realizado em MeOH, pode-se observar uma banda alargada na região do UV-Vis com máximo de absorção em 232 nm. Esta absorção pode ser atribuída a uma transição  $n \rightarrow \sigma^*$  atribuída da cadeia diazoamínica. O espectro apresenta também outra absorção em 203 nm referente a transição característica ao anel aromático do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O espectro eletrônico e os dados espectroscópicos estão representados na **Figura 32**.



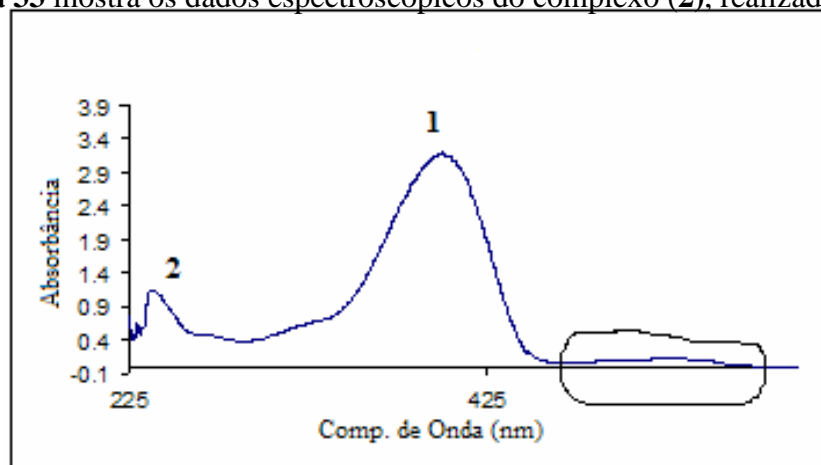
Nº	$\lambda$ (nm)	Atribuição	Grupo
1	350	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)
2	232	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C) <sub>Ar</sub>

**Figura 32:** Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pré-ligante 1,3-bis(2-fluorofenil)triazeno.

#### 7.4 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo (2)

O espectro eletrônico do complexo **2** apresenta um máximo de absorvância em 393 nm, atribuído a uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo diazoamino do triazeno. O espectro também apresenta outra absorção em 238 nm referente à transição  $n \rightarrow \sigma^*$ . A parte circutada na **Figura 33** mostra as transições d-d que são proibidas por spin, sendo assim, as bandas são pouco intensas.

A **Figura 33** mostra os dados espectroscópicos do complexo (**2**), realizado em THF.



Nº	$\lambda$ (nm)	Atribuição	Grupo
1	393	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
2	238	$n \rightarrow \sigma^*$	(-NH)

**Figura 33:** Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo (**2**).



## 8. CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos na introdução deste trabalho, envolvendo a síntese e cristalografia de um complexo no sistema 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno/ $K^+$  e de um complexo no sistema 1,3-*bis*(2-fluorofenil)triazeno/Cu(II) pode-se concluir:

I – para as sínteses dos pré-ligantes simétricos foram utilizadas metodologias já descritas na literatura e somente o pré-ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno já foi caracterizado por análises de difração de raios-X;

II – os compostos **(1)** e **(2)** foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e UV-Vis e suas estruturas cristalinas moleculares foram determinadas por difração de raios-X em monocristal;

III – os complexos envolvendo os íons Cu(II) e  $K^+$  são inéditos, uma vez que, suas sínteses e estruturas foram descritas detalhadamente pela primeira vez neste trabalho;

IV – nos complexos **(1)** e **(2)**, o grupamento substituinte da cadeia de triazeno influenciou nas características geométricas destes compostos;

V – o composto **(1)** desperta grande interesse, já que apresenta uma estrutura diferenciada, compõe-se de moléculas discretas de um complexo binuclear de  $K^+$  tri-coordenado em uma primeira instância;

VI – as unidades moleculares dímeras de **(1)** envolvem uma auto-associação supramolecular através de interações secundárias  $K^+ \cdots O$ , resultando um arranjo supramolecular tridimensional 3-D;

VII – a geometria de coordenação do íon  $K^+$  expande-se de três para oito na forma de um anti-prisma cúbico no contexto da rede cristalina tridimensional. Esta forma de coordenação de triazenidos ligantes é rara e encontram-se poucos exemplos na literatura;

VIII – o complexo binuclear neutro de Cu(II) apresenta geometria de coordenação piramidal de base quadrada plana sendo uma forma rara de coordenação pois, o único complexo triazenido de cobre (II) sintetizado foi em 1975 e após trinta anos conseguiu-se uma nova estrutura;

IX – a molécula do complexo (2) apresenta dois anéis de oito membros que sofrem uma interseção entre si através dos íons Cu(1) e Cu(2). Individualmente os anéis com oito membros também podem ser vistos como dois anéis com cinco membros N<sub>4</sub>Cu condensados através de uma aresta em comum;

X - o substituinte F, dos fragmentos arila terminais, não apresenta apreciável acidez  $\pi$  em vista disso, os ligantes triazenidos apresentam uma deficiente deslocalização eletrônica e apreciáveis desvios da planaridade.

Após análise e estudo dos compostos obtidos neste trabalho, é importante ainda salientar o potencial de aplicação da cristalocímica dentro da química, atuando como um dos métodos mais importantes na elucidação estrutural de novos compostos de coordenação.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ROZENBERG, I. M. *Química Geral*. Rio de Janeiro: E. Blücher, **2002**.
- 2- LEHN, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27, 89, **1988**.
- 3- LEHN, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. New York, **1995**.
- 4- BALZANI, V.; SCANDOLA, F. *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood: chichester. UK, **1991**.
- 5- DENTI, G.; CAMPAGNA, S.; SABATINO, L.; SERRONI, S.; CIANO, M.; BALZANI, V.; *Inorganic Chem.*,29, 4750, **1990**.
- 6- HOWARD, J. B.; RESS, D.C. *Chem. Rev.* 96 (7), 2965-2982, **1996**.
- 7- TOMA, H. E. *Química Bioinorgânica*. São Paulo: USP, **1984**.
- 8- MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1-68, **1986**.
- 9- LINHARES, S.; GEWANDSZNAJDER, F. *Biologia Hoje*, 4<sup>a</sup> edição, Editora Ática, Rio de Janeiro, **1994**.
- 10- KIM, J.; REES, D. C. *Nitrogenase and Biological Nitrogen Fixation. Biochemistry.* 33, 389-397, **1994**.
- 11- BRADY, J.E.; HUMINSTON, G.E. *Química Geral*; Livros Técnicos e Científicos , Rio de Janeiro,320-323., **1980**.
- 12- SHIRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*; fifth edition, John Wiley & Sons, Inc; New York, , **1998**.
- 13- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, **1998**.
- 14- VANIEL, A. P. *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2003**.
- 15- DAHMER, M *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2002**.
- 16- HARTMANN, W.W.; DICKEY, J.B. *Org. Synth. Coll.* II 163; **1943**.
- 17- GRIESS, P. *Proc. Roy. Soc. London.* 9, 594; **1859**.
- 18 - MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D. *Adv. Inorg.Chem. and Rad.* 30, 1 - 68; **1986**.
- 19- VERNIN, G.; SIV, C.; METZER, J. *Synthesis*; 691, **1977**.
- 20- LEMAN, J.T.; ROMAN, H.A.; BARROW, A.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2183-2191, **1992**.

- 21- NAUE, J.A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.
- 22- SOLOMONS, T. W. G. *Organic Chemistry*. Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**.
- 23- GROSS, M.L.; BLANCK, D.H.; W.M.J.; *Org. Chem.* 58, 2104-2109, **1993**.
- 24- CASAGRANDE, I. C.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
- 25- HÖRNER, M.; BECK, STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622, 1177-1181, **1996**.
- 26- CASAGRANDE, I.C. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
- 27- PEREGUDOV, A.S.; KRAVTSOV, D.N.; DROGUNOVA, G.I.; SATARIKOVA, Z.A.; YANOVSKY, A.I.; *J. Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.
- 28- CARRATU, V.S. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
- 29- HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.* (44b), p. 778-853, **1989**.
- 30- GUZEI, I.A.; LIABLE-SANDS, L.M.; RHEIGOLD, A.L.; WINTER, C.H.; *Polyhedron* 16 (23), 4017-1022, **1997**.
- 31-RACHID, Z.; KATSOULAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B. J. ; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 13, 2297-3300, **2003**.
- 32- RAJSKI, S.R.; WILLIAMS, R.M. *Chem. Rev.* 98 (8), 2723-2795, **1998**.
- 33- FARREL, N.; VARGAS, M.D.; MASCAREÑAS, Y.A.; GAMBARDELLA, M.T.D. *Inorg. Chem.* 26 (9), 1426-1429, **1987**.
- 34- CONNORS, T.A. *Topics Curr. Chem.* (52), p. 160, **1974**.
- 35- CARVALHO, E.; FRANCISCO, A.P.; IILEY, J.; ROSA, E. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*; (8), p. 1719, **2000**.
- 36- BAIRD, G.M.; WILLOUGHBY, M.L.N. *Lancet*. 681, **1978**.
- 37- LOW, J.W.; SINGH, R. *Biochem. Pharm.* 31(7), 1257-1266, **1982**.
- 38- WATANBE, H.; OHMORI, H. *Talanta*. 26, 959-961, **1979**.
- 39- DANET, A. F.; DAVID, V. *Talanta*. 39(10), 1299-1306, **1992**.
- 40- ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q. *Analytica Chimica Acta*. 388, 45-50, **1999**.
- 41- BUTTLER, R. N.; SHELLY, D. P. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* 1101-1105, **1986**.
- 42- BRÄSE, S.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; LAZNY, R.; WANG, M.

*Tetrahedron Lett.* 40, 2105-2108, **1999**.

43- LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRÄSE, S. *Tetrahedron*. 57, 5825-5832, **2001**.

44- ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBERLING, E.; GILLNER, A.; KÖBERLING, J. *Tetrahedron Lett.* 45, 2839-2841, **2004**.

45- CRESPIAN, E. R. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2005**.

46- JULLIARD, M.; VERNIN, G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; 20 (2), 287-296, **1981**.

47- KONDRASHEV, Y. D. *Kryst.*; 6 , 515,**1961**.

48- BURUIAN, E.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASUHARA, H. J. *Photochem. and Photobio. A: Chem.* 171, 265-271, **2005**.

49- BRESOLIN, L. *Tese de Doutorado*, UFSM, **2003**.

50- KRONDRASHEV, Y.D.; *Zh. Strukt. khimii*; 15 (3), 517-522, **1974**.

51- - ZHANG, D. et al. *Acta Cryst.* C55, 102, **1999**.

52 HÖRNER, M. et al. *Acta Cryst.* C59, p. 426-427, **2003**

53-. LEMAN, J. T. et al. *Inorg. Chem.* 32, 4336, p. 24-43, **1993**.

54- ANULEWICZ, R. *Acta Cryst.* C53, 53, p. 345-346, **1997**.

55- BROWN, I. D.; DUNITZ, J.D. *Acta Crystallogr.* (C14), p. 480,**1961**.

56- CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY. B. P. *Aust. J. Chem.* (28), 2377,**1975**.

57- HARTMANN, E. *Tese de Doutorado*, Universität Tübingen, Alemanha, **1989**.

58- BONINI, J. S. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2005**.

59- Nonius, *COLLET*. Nonius BV, delft, The Netherlands, **1997-2000**.

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

61- - HAHN, T. *International Tables for Crystallography*. Space-group symmetry, 2<sup>d</sup>, The International Union of Crystallography, vol. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

- 62- BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; DE CARO, L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R.; SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 381, **2005**.
- 63- SHELDRICK, G.M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- 64- SHELDRICK, G.M. *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*. Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 65- BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2004-2005**.
- 66- GANTZ, P. e WALSH, P.J.; *Inorganic Chemistry*, 3450-3451, **1998**.
- 67- MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **30**, 1–68, **1986**.
- 68- TEATUM, E.; GSCHNEIDNER, K.; & WABERr, J. *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behaviour of the Elements in Binary Alloy Systems*, LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory, **1960**.
- 69- OLIVEIRA, A.B. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
- 70- Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, Nicolet – Magna IR 760, Instituto de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, **2005**.
- 71- MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, M., A.; GHANI, M., A.; *Spectrochimia Acta Part A*; (in press), **2005**.
- 72- BEHM, M.B. **Dissertação de Mestrado**, UFSM, 2006.
- 73- GIGLIO, V.F. **Dissertação de Mestrado**, UFSM, 2006.

## **ANEXO 1 – DADOS DO COMPOSTO 1**

## DADOS CRISTALOGRAFICOS (1)

**Tabela 9** - Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (1).

---

K-O(11)#5	2,737(3)
K-O(21)#6	2,778(2)
K-N(11)#2	2,900(3)
K-O(22)#1	2,908(3)
K-O(21)#1	2,926(2)
K-N(13)#2	2,956(3)
K-N(2)#1	3,287(3)
K-N(12)#2	3,385(3)
K-K#2	3,6196(14)
C(11)-C(16)	1,396(4)
C(11)-C(12)	1,400(4)
C(11)-N(11)	1,400(4)
C(12)-C(13)	1,363(4)
C(12)-H(12)	0,9300
C(13)-C(14)	1,385(4)
C(13)-H(13)	0,9300
C(14)-C(15)	1,82(4)
C(14)-N(1)	1,451(4)
C(15)-C(16)	1,371(4)
C(15)-H(15)	0,9300
C(16)-H(16)	0,9300
C(21)-N(13)	1,395(4)
C(21)-C(22)	1,395(4)
C(21)-C(26)	1,412(4)
C(22)-C(23)	1,369(4)
C(22)-H(22)	0,9300
C(23)-C(24)	1,379(4)
C(23)-H(23)	0,9300
C(24)-C(25)	1,382(4)
C(24)-N(2)	1,435(4)
C(25)-C(26)	1,358(4)
C(25)-H(25)	0,9300
C(26)-H(26)	0,9300
N(1)-O(12)	1,218(4)
N(1)-O(11)	1,229(3)
N(2)-O(21)	1,234(3)



## Continuação da Tabela 9

---

N(2)-K#1	3,287(3)
N(11)-N(12)	1,312(3)
N(11)-K	2,880(3)
N(11)-K#2	2,900(3)
N(12)-N(13)	1,318(3)
N(12)-K	3,238(3)
N(12)-K#2	3,385(3)
N(13)-K#2	2,956(3)
N(13)-K	3,038(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118,5(3)
C(16)-C(11)-N(11)	116,5(3)
C(12)-C(11)-N(11)	125,0(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120,8(3)
C(13)-C(12)-H(12)	119,6
C(11)-C(12)-H(12)	119,6
C(12)-C(13)-C(14)	119,4(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120,3
C(14)-C(13)-H(13)	120,3
C(15)-C(14)-C(13)	121,2(3)
C(15)-C(14)-N(1)	120,1(3)
C(13)-C(14)-N(1)	118,8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119,1(3)
C(16)-C(15)-H(15)	120,4
C(14)-C(15)-H(15)	120,4
C(15)-C(16)-C(11)	120,9(3)
C(15)-C(16)-H(16)	119,5
C(11)-C(16)-H(16)	119,5
N(13)-C(21)-C(22)	116,7(3)
N(13)-C(21)-C(26)	125,4(3)
C(22)-C(21)-C(26)	117,8(3)
C(23)-C(22)-C(21)	121,4(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119,3
C(22)-C(23)-C(24)	119,0(3)
C(23)-C(24)-N(2)	119,6(3)
C(25)-C(24)-N(2)	119,2(3)

---

continuação da **Tabela 9**

---

C(26)-C(25)-C(24)	119,7(3)
C(26)-C(25)-H(25)	120,1
C(24)-C(25)-H(25)	120,1
C(25)-C(26)-C(21)	120,8(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119,6
C(21)-C(26)-H(26)	119,6
O(12)-N(1)-O(11)	121,6(3)
O(12)-N(1)-C(14)	119,5(3)
O(11)-N(1)-C(14)	118,9(3)
O(22)-N(2)-O(21)	121,2(3)
O(22)-N(2)-C(24)	119,2(3)
O(21)-N(2)-C(24)	119,6(3)
O(22)-N(2)-K#1	61,47(16)
O(21)-N(2)-K#1	62,35(16)
C(24)-N(2)-K#1	162,65(19)
N(12)-N(11)-C(11)	110,8(2)
N(12)-N(11)-K	93,56(17)
C(11)-N(11)-K	123,75(18)
N(12)-N(11)-K#2	100,01(17)
C(11)-N(11)-K#2	139,88(18)
K-N(11)-K#2	77,55(7)
N(11)-N(12)-N(13)	111,7(2)
N(11)-N(12)-K	62,58(15)
N(13)-N(12)-K	69,47(15)
N(11)-N(12)-K#2	57,54(15)
N(13)-N(12)-K#2	60,03(15)
K-N(12)-K#2	66,22(5)
N(12)-N(13)-C(21)	111,4(3)
N(12)-N(13)-K#2	97,25(17)
C(21)-N(13)-K#2	141,84(19)
N(12)-N(13)-K	86,56(16)
C(21)-N(13)-K	130,07(19)
K#2-N(13)-K	74,29(6)
N(1)-O(11)-K#3	127,0(2)
N(2)-O(21)-K#4	155,0(2)

---

continuação da **Tabela 9**

---

N(2)-O(21)-K#1	95,72(18)
K#4-O(21)-K#1	102,65(7)
N(2)-O(22)-K#1	96,72(18)
O(11)#5-K-O(21)#6	72,91(7)
O(11)#5-K-N(11)	139,23(7)
O(21)#6-K-N(11)	78,96(7)
O(11)#5-K-N(11)#2	92,14(7)
O(21)#6-K-N(11)#2	155,60(7)
N(11)-K-N(11)#2	102,45(7)
O(11)#5-K-O(22)#1	98,90(8)
O(21)#6-K-O(22)#1	115,88(7)
N(11)-K-O(22)#1	119,97(7)
N(11)#2-K-O(22)#1	84,88(7)
O(11)#5-K-O(21)#1	106,34(8)
O(21)#6-K-O(21)#1	77,35(7)
N(11)-K-O(21)#1	95,34(7)
N(11)#2-K-O(21)#1	126,20(7)
O(22)#1-K-O(21)#1	43,17(6)
O(11)#5-K-N(13)#2	75,38(8)
O(21)#6-K-N(13)#2	112,59(7)
N(11)-K-N(13)#2	89,33(7)
N(11)#2-K-N(13)#2	43,62(7)
O(22)#1-K-N(13)#2	126,77(7)
O(21)#1-K-N(13)#2	169,74(7)
O(11)#5-K-N(13)	177,68(7)
O(21)#6-K-N(13)	108,31(7)
N(11)-K-N(13)	43,06(7)
N(11)#2-K-N(13)	87,37(7)
O(22)#1-K-N(13)	78,80(7)
O(21)#1-K-N(13)	72,22(7)
N(13)#2-K-N(13)	105,71(6)
O(11)#5-K-N(12)	157,86(7)
O(21)#6-K-N(12)	86,00(7)
N(11)-K-N(12)	23,86(6)
N(11)#2-K-N(12)	105,20(7)

---

continuação da **Tabela 9**

---

O(22)#1-K-N(12)	96,31(7)
O(21)#1-K-N(12)	74,59(7)
N(13)#2-K-N(12)	107,78(7)
N(13)-K-N(12)	23,97(6)
O(11)#5-K-N(2)#1	107,08(8)
O(21)#6-K-N(2)#1	98,34(7)
N(11)-K-N(2)#1	105,69(7)
N(11)#2-K-N(2)#1	104,54(7)
O(22)#1-K-N(2)#1	21,81(6)
O(21)#1-K-N(2)#1	21,93(6)
N(13)#2-K-N(2)#1	147,82(7)
N(13)-K-N(2)#1	70,88(7)
N(12)-K-N(2)#1	82,15(7)
O(11)#5-K-N(12)#2	77,89(7)
O(21)#6-K-N(12)#2	133,16(7)
N(11)-K-N(12)#2	102,05(7)
N(11)#2-K-N(12)#2	22,45(6)
O(22)#1-K-N(12)#2	104,08(6)
O(21)#1-K-N(12)#2	147,08(7)
N(13)#2-K-N(12)#2	22,72(6)
N(13)-K-N(12)#2	102,31(7)
N(12)-K-N(12)#2	113,78(5)
N(2)#1-K-N(12)#2	125,16(7)
O(11)#5-K-K#2	129,23(6)
O(21)#6-K-K#2	125,26(6)
N(11)-K-K#2	51,48(5)
N(11)#2-K-K#2	50,97(5)
O(22)#1-K-K#2	109,02(6)
O(21)#1-K-K#2	123,18(6)
N(13)#2-K-K#2	53,89(6)
N(13)-K-K#2	51,83(5)
N(12)-K-K#2	58,84(5)
N(2)#1-K-K#2	114,60(5)
N(12)#2-K-K#2	54,94(5)

---

**Tabela 10.** Coordenadas atômicas e parâmetros de dispersão isotrópicos equivalentes dos átomos hidrogenóides,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$ ) para o complexo (**1**). O  $U_{(eq)}$  é definido como 1/3 do tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado – átomos de hidrogênio localizados com probabilidade de 30%.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(11)	33(2)	39(2)	32(2)	-4(1)	-5(1)	-4(1)
C(12)	39(2)	49(2)	33(2)	-4(2)	4(1)	-11(2)
C(13)	39(2)	41(2)	38(2)	-4(1)	2(1)	-11(1)
C(14)	42(2)	38(2)	33(2)	-4(1)	-6(1)	-4(1)
C(15)	60(2)	52(2)	28(2)	-1(2)	1(2)	-11(2)
C(16)	50(2)	49(2)	34(2)	2(2)	3(2)	-19(2)
C(21)	29(2)	42(2)	36(2)	-3(1)	-5(1)	-6(1)
C(22)	42(2)	45(2)	41(2)	-5(2)	-6(2)	-18(2)
C(23)	40(2)	46(2)	38(2)	-10(2)	-8(1)	-11(2)
C(24)	32(2)	45(2)	30(2)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
C(25)	46(2)	47(2)	37(2)	-4(2)	-2(2)	-18(2)
C(26)	51(2)	43(2)	37(2)	-10(1)	-4(2)	-17(2)
N(1)	58(2)	48(2)	40(2)	-5(1)	-6(1)	-11(2)
N(2)	39(2)	51(2)	34(2)	-6(1)	-6(1)	-7(1)
N(11)	39(2)	45(2)	30(1)	-4(1)	-1(1)	-13(1)
N(12)	35(1)	43(2)	34(2)	-3(1)	-3(1)	-7(1)
N(13)	38(2)	46(2)	35(1)	-6(1)	-2(1)	-13(1)
O(11)	73(2)	52(2)	52(2)	-2(1)	-13(1)	-25(1)
O(12)	137(3)	98(2)	36(2)	-19(2)	8(2)	-55(2)
O(21)	60(2)	73(2)	39(1)	-21(1)	-4(1)	-19(1)
O(22)	66(2)	69(2)	44(1)	-6(1)	8(1)	-32(1)
K	39(1)	50(1)	39(1)	-3(1)	-3(1)	-14(1)

**Tabela 11** - Coordenadas atômicas e parâmetros de dispersão isotrópicos equivalentes dos átomos hidrogenóides,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$ ) para o complexo **(1)**. O  $U_{(eq)}$  é definido como 1/3 do tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado – átomos de hidrogênio localizados com probabilidade de 30%.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)}$
K	2756(1)	5744(1)	-335(1)	43(1)
O(11)	1825(4)	-2335(3)	-2429(2)	57(1)
O(12)	3199(5)	-1256(3)	-4248(3)	88(1)
O(21)	573(3)	4458(3)	8296(2)	55(1)
O(22)	-857(3)	2730(3)	8012(2)	60(1)
N(1)	2672(4)	-1355(3)	-3008(3)	48(1)
N(2)	254(4)	3582(3)	7567(3)	41(1)
N(11)	4167(3)	2796(3)	98(2)	38(1)
N(12)	3374(3)	2679(3)	1393(3)	37(1)
N(13)	3720(4)	3699(3)	2071(3)	39(1)
C(11)	3758(4)	1717(3)	-608(3)	35(1)
C(12)	2579(4)	698(3)	-43(3)	41(1)
C(13)	2239(4)	-300(3)	-821(3)	40(1)
C(14)	3069(4)	-300(3)	-2188(3)	38(1)
C(15)	4247(5)	686(3)	-2774(3)	47(1)
C(16)	4593(5)	1680(4)	-1984(3)	45(1)
C(21)	2857(4)	3578(3)	3442(3)	36(1)
C(22)	3072(4)	4629(3)	4255(3)	42(1)
C(23)	2245(4)	4631(3)	5605(3)	40(1)
C(24)	1169(4)	3572(3)	6165(3)	35(1)
C(25)	928(4)	2510(4)	5393(3)	43(1)
C(26)	1764(4)	2501(3)	4058(3)	43(1)

## **ANEXO 2—DADOS DO COMPOSTO 2**

---

**Tabela 12** – Comprimentos das ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (2).

---

Cu(1)-N(11)	1,985(6)
Cu(1)-N(21)	2,008(5)
Cu(1)-N(31)	2,033(5)
Cu(1)-N(41)	2,036(5)
Cu(1)-Cu(2)	2,4631(11)
Cu(2)-N(23)	1,997(5)
Cu(2)-N(33)	2,012(5)
Cu(2)-N(13)	2,030(5)
Cu(2)-N(43)	2,035(5)
F(3)-C(32)	1,452(8)
F(4)-C(42)	1,379(8)
F(2)-C(22)	1,370(8)
N(32)-N(33)	1,286(7)
N(32)-N(31)	1,300(6)
C(31)-C(36)	1,372(11)
C(31)-C(32)	1,374(10)
C(31)-N(21)	1,432(9)
N(43)-N(42)	1,304(7)
N(43)-C(81)	1,424(9)
N(33)-C(61)	1,442(9)
N(11)-N(12)	1,303(8)
N(11)-C(11)	1,428(9)
N(21)-N(22)	1,302(8)
C(22)-C(23)	1,361(11)
C(22)-C(21)	1,400(11)
C(21)-C(26)	1,369(11)
C(21)-N(13)	1,415(9)
N(22)-N(23)	1,304(8)
F(5)-C(52)	1,370(10)
F(8)-C(82)	1,334(11)
C(84)-C(85)	1,351(18)
C(84)-C(83)	1,355(18)
N(23)-C(41)	1,437(9)
N(42)-N(41)	1,298(8)
N(12)-N(13)	1,313(8)
C(61)-C(66)	1,328(12)
C(61)-C(62)	1,383(12)
N(41)-C(71)	1,446(9)
C(51)-C(52)	1,329(12)
C(51)-C(56)	1,414(12)
C(51)-N(31)	1,439(9)
F(1)-C(12)	1,330(13)
C(11)-C(16)	1,359(15)
C(11)-C(12)	1,370(14)
C(26)-C(25)	1,368(11)



continuação da **Tabela 12**

---

C(32)-C(33)	1,355(11)
C(41)-C(42)	1,375(10)
C(41)-C(38)	1,394(11)
C(42)-C(43)	1,358(11)
C(25)-C(24)	1,368(12)
C(52)-C(53)	1,440(12)
C(62)-F(6)	1,138(12)
C(62)-C(63)	1,378(12)
F(7)-C(72)	1,320(12)
C(56)-C(55)	1,370(11)
C(71)-C(72)	1,336(12)
C(71)-C(76)	1,379(14)
C(23)-C(24)	1,368(13)
C(38)-C(45)	1,367(12)
C(36)-C(35)	1,370(12)
C(54)-C(55)	1,326(14)
C(54)-C(53)	1,373(15)
C(81)-C(82)	1,358(12)
C(81)-C(86)	1,461(13)
C(33)-C(34)	1,364(13)
C(12)-C(13)	1,400(14)
C(14)-C(13)	1,334(19)
C(14)-C(15)	1,36(2)
C(72)-C(73)	1,394(13)
C(45)-C(44)	1,373(14)
C(82)-C(83)	1,383(13)
C(43)-C(44)	1,363(13)
C(34)-C(35)	1,393(13)
C(66)-F(6)	1,284(11)
C(66)-C(65)	1,348(12)
C(76)-F(7)	1,32(2)
C(76)-C(75)	1,390(13)
C(86)-C(85)	1,410(14)
C(75)-C(74)	1,295(18)
C(15)-C(16)	1,415(17)
C(65)-C(64)	1,316(15)
C(63)-C(64)	1,362(15)
C(73)-C(74)	1,361(19)
N(11)-Cu(1)-N(21)	168,2(2)
N(11)-Cu(1)-N(31)	91,1(2)
N(21)-Cu(1)-N(31)	88,2(2)
N(11)-Cu(1)-N(41)	86,5(2)
N(21)-Cu(1)-N(41)	90,8(2)
N(31)-Cu(1)-N(41)	168,5(19)
N(11)-Cu(1)-Cu(2)	84,67(15)
C(12)-C(11)-N(11)	116,8(9)
C(25)-C(26)-C(21)	121,6(8)

---

continuação da **Tabela 12**

---

N(21)-Cu(1)-Cu(2)	83,64(15)
N(31)-Cu(1)-Cu(2)	83,14(14)
N(41)-Cu(1)-Cu(2)	85,39(14)
N(23)-Cu(2)-N(33)	90,4(2)
N(23)-Cu(2)-N(13)	166,4(2)
N(33)-Cu(2)-N(13)	88,6(2)
N(23)-Cu(2)-N(43)	86,7(2)
N(33)-Cu(2)-N(43)	169,5(2)
N(13)-Cu(2)-N(43)	91,9(2)
N(23)-Cu(2)-Cu(1)	83,82(16)
N(33)-Cu(2)-Cu(1)	85,21(15)
N(13)-Cu(2)-Cu(1)	82,61
N(43)-Cu(2)-Cu(1)	84,55(15)
N(33)-N(32)-N(31)	115,8(5)
C(36)-C(31)-C(32)	116,9(8)
C(36)-C(31)-N(21)	123,7(7)
C(32)-C(31)-N(21)	119,2(7)
N(42)-N(43)-C(81)	110,1(6)
N(42)-N(43)-Cu(2)	123,0(4)
C(81)-N(43)-Cu(2)	122,6(4)
N(32)-N(33)-C(61)	111,1(5)
N(32)-N(33)-Cu(2)	122,8(4)
C(61)-N(33)-Cu(2)	124,7(4)
N(12)-N(11)-C(11)	110,5(6)
N(12)-N(11)-Cu(1)	122,8(5)
C(11)-N(11)-Cu(1)	126,6(5)
N(22)-N(21)-C(31)	113,1(6)
N(22)-N(21)-Cu(1)	122,8(5)
C(31)-N(21)-Cu(1)	123,6(5)
C(23)-C(22)-F(2)	118,9(8)
C(23)-C(22)-C(21)	122,0(9)
F(2)-C(22)-C(21)	118,9(7)
C(26)-C(21)-C(22)	116,9(7)
C(26)-C(21)-N(13)	125,0(7)
C(22)-C(21)-N(13)	117,9(7)
N(21)-N(22)-N(23)	113,9(6)
C(85)-C(84)-C(83)	121,3(12)
N(22)-N(23)-C(41)	111,9(6)
N(22)-N(23)-Cu(2)	123,9(4)
C(41)-N(23)-Cu(2)	124,2(5)
N(41)-N(42)-N(43)	117,0(5)
N(11)-N(12)-N(13)	114,9(6)
C(66)-C(61)-C(62)	113,4(8)
C(66)-C(61)-N(33)	125,5(8)

---

continuação da **Tabela 12**

---

C(62)-C(61)-N(33)	121,0(7)
N(42)-N(41)-C(71)	110,1(6)
N(42)-N(41)-Cu(1)	121,9(4)
C(71)-N(41)-Cu(1)	123,3(5)
C(52)-C(51)-C(56)	120,4(8)
C(52)-C(51)-N(31)	122,4(7)
C(16)-C(11)-C(12)	117,3(7)
C(16)-C(11)-N(11)	120,1(10)
C(12)-C(11)-N(11)	122,9(9)
C(25)-C(26)-C(21)	116,8(9)
N(32)-N(31)-C(51)	121,6(8)
N(32)-N(31)-Cu(1)	111,7(6)
C(51)-N(31)-Cu(1)	122,9(4)
C(33)-C(32)-C(31)	121,6(4)
C(33)-C(32)-F(3)	124,2(8)
C(31)-C(32)-F(3)	117,7(7)
C(42)-C(41)-C(38)	118,1(7)
C(42)-C(41)-N(23)	117,2(7)
C(38)-C(41)-N(23)	118,8(7)
C(43)-C(42)-C(41)	123,7(7)
C(43)-C(42)-F(4)	123,4(9)
C(41)-C(42)-F(4)	117,5(8)
C(26)-C(25)-C(24)	119,1(7)
C(51)-C(52)-F(5)	120,0(9)
C(51)-C(52)-C(53)	123,8(8)
F(5)-C(52)-C(53)	122,5(9)
F(6)-C(62)-C(63)	113,7(9)
F(6)-C(62)-C(61)	116,6(11)
C(63)-C(62)-C(61)	122,8(9)
C(55)-C(56)-C(51)	120,6(10)
C(72)-C(71)-C(76)	117,1(10)
C(72)-C(71)-N(41)	115,6(9)
C(76)-C(71)-N(41)	121,8(9)
C(22)-C(23)-C(24)	122,6(8)
C(45)-C(38)-C(41)	119,2(9)
C(35)-C(36)-C(31)	120,0(8)
C(55)-C(54)-C(53)	120,3(8)
C(82)-C(81)-N(43)	123,9(10)
C(82)-C(81)-C(86)	120,9(8)
N(43)-C(81)-C(86)	119,4(8)
C(32)-C(33)-C(34)	119,6(8)
N(12)-N(13)-C(21)	118,7(8)
N(12)-N(13)-Cu(2)	111,2(6)
C(21)-N(13)-Cu(2)	121,4(4)
F(1)-C(12)-C(11)	126,6(5)
F(1)-C(12)-C(13)	120,7(9)
C(11)-C(12)-C(13)	116,5(12)

---

Continuação da Tabela 12

---

F(7)-C(72)-C(71)	119,6(9)
F(7)-C(72)-C(73)	115,1(11)
C(71)-C(72)-C(73)	125,1(12)
C(23)-C(24)-C(25)	120,2(8)
C(38)-C(45)-C(44)	120,4(9)
F(8)-C(82)-C(83)	119,3(8)
C(81)-C(82)-C(83)	117,0(10)
C(44)-C(43)-C(42)	123,4(10)
C(33)-C(34)-C(35)	118,2(9)
F(6)-C(66)-C(61)	118,8(8)
F(6)-C(66)-C(65)	118,1(9)
C(61)-C(66)-C(65)	112,2(10)
F(7)-C(76)-C(71)	129,7(9)
F(7)-C(76)-C(75)	129,6(12)
C(71)-C(76)-C(75)	110,1(13)
C(14)-C(13)-C(12)	120,1(12)
C(36)-C(35)-C(34)	117,4(14)
C(85)-C(86)-C(81)	121,1(9)
C(74)-C(75)-C(76)	114,1(11)
C(84)-C(85)-C(86)	121,7(14)
C(54)-C(53)-C(52)	123,7(12)
C(14)-C(15)-C(16)	114,2(10)
C(64)-C(65)-C(66)	122,6(14)
C(43)-C(44)-C(45)	114,2(10)
C(54)-C(55)-C(56)	120,7(9)
C(64)-C(63)-C(62)	122,0(10)
C(74)-C(73)-C(72)	119,0(11)
C(84)-C(83)-C(82)	116,1(13)
C(65)-C(64)-C(63)	117,7(12)
	123,0(9)

---

**Tabela 13** - Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para o composto (2). Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(11)	46(4)	56(5)	60(6)	17(4)	-5(4)	-9(4)
C(12)	80(7)	53(6)	96(8)	14(5)	-7(6)	-3(5)
C(13)	64(6)	124(10)	109(9)	46(8)	-22(6)	-18(6)
C(14)	124(11)	270(20)	68(9)	44(11)	-27(8)	-87(12)
C(15)	147(12)	340(20)	62(8)	-18(11)	17(8)	-126(14)
C(16)	144(10)	225(15)	34(6)	-9(7)	-18(6)	-107(10)
C(21)	58(5)	27(4)	47(4)	-9(3)	14(4)	-4(3)
C(22)	61(5)	32(4)	71(6)	-10(4)	26(4)	-9(4)
C(23)	63(5)	59(5)	74(6)	-12(5)	30(4)	-12(4)
C(24)	81(6)	60(6)	87(7)	-17(5)	44(5)	-22(5)
C(25)	105(7)	37(5)	64(6)	-6(4)	37(5)	-25(5)
C(26)	68(5)	28(4)	59(5)	-9(4)	16(4)	-7(3)
C(31)	47(4)	56(5)	51(5)	2(4)	17(4)	3(4)
C(32)	44(4)	66(5)	45(5)	-6(4)	7(3)	8(4)
C(33)	57(5)	77(6)	64(6)	-3(5)	6(4)	21(4)
C(34)	73(6)	147(10)	60(6)	-24(6)	19(5)	35(6)
C(35)	76(6)	174(11)	49(6)	-19(6)	-2(5)	49(7)
C(36)	66(5)	109(8)	45(5)	-6(5)	5(4)	36(5)
C(38)	69(5)	40(5)	75(6)	8(4)	15(4)	-1(4)
C(41)	54(4)	30(4)	49(5)	2(3)	3(3)	-1(3)
C(42)	49(4)	50(5)	65(5)	-2(4)	-2(4)	6(4)
C(43)	65(5)	46(5)	88(7)	-2(5)	-7(5)	17(4)
C(44)	93(7)	40(5)	95(7)	-9(5)	-25(6)	12(5)
C(45)	104(7)	39(5)	100(8)	31(5)	1(6)	-6(5)
C(51)	41(4)	28(4)	63(5)	-1(4)	11(4)	0(3)
C(52)	62(5)	42(5)	78(7)	-1(5)	5(4)	7(4)
C(53)	85(6)	55(6)	120(9)	-27(6)	29(6)	1(5)
C(54)	65(6)	40(5)	149(11)	24(6)	33(6)	8(4)
C(55)	67(5)	49(5)	103(8)	-2(5)	16(5)	12(4)
C(56)	50(4)	38(4)	115(7)	38(5)	23(5)	17(4)
C(61)	39(4)	43(4)	51(5)	-21(4)	4(3)	-2(3)
C(62)	45(5)	71(6)	46(5)	-19(5)	-14(4)	15(4)

continuação da Tabela 13

---

C(63)	82(7)	71(7)	90(7)	-4(6)	-7(6)	23(6)
C(64)	55(5)	79(7)	117(9)	-35(7)	-18(6)	0(5)
C(65)	58(6)	58(6)	124(9)	-23(6)	9(5)	-14(5)
C(66)	56(5)	43(5)	86(7)	-4(5)	0(5)	-3(4)
C(71)	45(4)	24(4)	80(6)	10(4)	2(4)	0(3)
C(72)	52(5)	51(6)	156(11)	26(6)	65(7)	8(4)
C(73)	94(9)	73(8)	160(13)	25(8)	55(8)	9(6)
C(74)	68(7)	69(8)	210(16)	36(9)	45(9)	3(6)
C(75)	63(6)	52(6)	168(12)	12(7)	-21(7)	-5(5)
C(76)	52(6)	50(6)	116(9)	14(6)	-4(6)	4(4)
C(81)	33(4)	51(5)	61(5)	-27(4)	1(3)	-2(3)
C(82)	66(5)	43(5)	98(7)	-34(5)	22(5)	-15(4)
C(83)	59(6)	125(10)	118(9)	-83(8)	27(5)	-17(6)
C(84)	82(8)	60(8)	192(15)	-72(9)	-20(8)	20(6)
C(85)	97(8)	62(7)	121(10)	-32(7)	-21(7)	9(6)
C(86)	77(5)	29(4)	112(7)	-40(5)	-47(5)	26(4)
N(11)	43(3)	43(4)	47(4)	5(3)	6(3)	-5(3)
N(12)	52(4)	39(3)	40(3)	9(3)	6(3)	-1(3)
N(13)	50(3)	27(3)	46(4)	2(2)	15(3)	0(2)
N(21)	44(3)	41(3)	35(3)	7(3)	6(3)	7(3)
N(22)	44(3)	44(4)	40(4)	4(3)	4(3)	3(3)
N(23)	43(3)	38(3)	37(3)	8(3)	8(3)	5(3)
N(31)	40(3)	26(3)	48(4)	1(3)	2(3)	3(2)
N(32)	41(3)	35(3)	41(3)	-1(3)	4(3)	2(3)
N(33)	36(3)	25(3)	54(4)	-3(3)	2(3)	4(2)
N(41)	35(3)	31(3)	57(4)	9(3)	11(3)	-3(2)
N(42)	45(3)	29(3)	50(4)	-3(3)	11(3)	1(3)
N(43)	37(3)	28(3)	48(4)	-6(3)	11(2)	-2(2)
F(1)	68(3)	95(4)	193(7)	-53(5)	28(4)	0(3)
F(2)	52(2)	68(3)	69(3)	15(2)	15(2)	4(2)
F(3)	74(3)	56(3)	80(3)	19(2)	43(3)	27(2)
F(4)	59(3)	47(3)	84(3)	10(2)	22(2)	8(2)
F(5)	109(4)	85(4)	92(4)	-23(3)	-1(3)	12(3)
F(6)	72(5)	71(6)	102(7)	14(5)	3(4)	-21(4)
F(6')	57(7)	46(7)	43(7)	24(5)	-2(5)	-24(5)
F(7)	69(5)	74(5)	66(5)	-24(4)	37(4)	-29(4)

continuação da **Tabela 13**

---

F(7)	74(10)	72(11)	172(19)	11(12)	-16(11)	-12(8)
F(8)	136(5)	88(4)	121(5)	-26(4)	77(4)	-23(4)
Cu(1)	40(1)	29(1)	40(1)	3(1)	6(1)	2(1)
Cu(2)	40(1)	26(1)	41(1)	0(1)	8(1)	2(1)

---

**Tabela 14** – Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$ ) do complexo (2). O  $U_{(eq)}$  é definido como 1/3 do tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado – Desvio padrão entre parênteses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)}$
Cu(1)	2983(1)	-3(1)	9887(1)	35(1)
Cu(2)	1952(1)	673(1)	9886(1)	35(1)
F(3)	3823(2)	-858(4)	9283(3)	65(1)
F(4)	988(2)	2115(4)	9413(3)	61(1)
F(2)	904(2)	335(4)	10287(3)	62(1)
N(32)	2027(2)	-1765(5)	9335(3)	39(1)
C(31)	3042(3)	-187(7)	8277(4)	50(2)
N(43)	2361(2)	2108(5)	10457(3)	36(1)
N(33)	1697(2)	-819(5)	9293(3)	39(1)
N(11)	3049(3)	-198(5)	10955(3)	43(2)
N(21)	2754(2)	352(5)	8811(3)	39(2)
C(22)	1012(4)	-559(7)	10811(5)	52(2)
C(21)	1607(3)	-880(6)	11109(4)	44(2)
N(22)	2381(3)	1206(5)	8544(3)	42(2)
F(5)	2560(3)	-3002(5)	8378(3)	96(2)
F(8)	1666(3)	1789(6)	11482(4)	103(2)
C(84)	1336(6)	4875(12)	11112(9)	115(6)
N(23)	2039(2)	1563(5)	8984(3)	38(1)
N(42)	2898(3)	2471(5)	10416(3)	40(2)
N(12)	2591(3)	-459(5)	11245(3)	43(2)
C(61)	1093(3)	-1066(7)	8908(4)	43(2)
N(41)	3216(2)	1752(2)	10099(3)	40(2)
C(51)	2928(3)	-2715(6)	9654(5)	44(2)
F(1)	4140(2)	-674(6)	10671(5)	113(2)
C(11)	3573(3)	-7(8)	11511(5)	55(2)
C(26)	1693(4)	-1752(7)	11639(4)	50(2)
N(31)	2583(2)	-1636(5)	9683(3)	39(1)
C(32)	3562(3)	-832(8)	8506(5)	51(2)
C(41)	1727(3)	2659(6)	8736(4)	45(2)
C(42)	1211(3)	2935(7)	8977(5)	54(2)
C(25)	1224(5)	-2220(8)	11904(5)	63(2)