

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

**AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE COMPLEXOS
TRIAZENIDOS DE MERCÚRIO(II) E COBRE(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EDUARDO GIULIANI KOEHLER

**SANTA MARIA, RS, BRASIL
2007**

EDUARDO GIULIANI KOEHLER

**AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE
COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE MERCÚRIO(II) E
COBRE(II)**

Dissertação apresentada ao Curso 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. Manfredo Höner

Santa Maria, Rs, Brasil

2007

**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

**AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE
COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE MERCÚRIO(II) E COBRE(II)**

Elaborada por
Eduardo Giuliani koehler

Como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO ORGANIZADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner
(Orientador- Presidente)

Prof. Dr. Robert Burrow
(UFSM)

Prof. Dr. Herton Fenner
(UFSM)

Santa Maria, 10 de outubro de 2007

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

- a Deus, por não me deixar desistir, e por me dar forças para continuar;
- ao Prof. Manfredo Hörner pela paciência, dedicação, orientação e pelas conversas sobre a educação dos filhos;
- ao Prof. Herton Fenner por sempre estar com a porta aberta para dúvidas e sugestões;
- aos colegas do laboratório (NiTriCo), em especial ao Bernardo pela ajuda nos espectros, ao Vini e a Mari que além de me apresentarem ao grupo foram meus amigos e sempre me deram apoio;
- ao meu grande amigo Jorge Barcelos que me ajudou com as figuras no computador;
- ao Prof. Robert Burrow, pela participação no exame de qualificação e defesa de mestrado;
- a minha mãe Regina por sempre estar a meu lado quando precisei, a meu pai Roberto, minha avó Santuzza, meus tios, irmãos, sobrinhos, cunhadas, sogra e madrasta, muito obrigado pela torcida e pensamentos positivos.
- a minha vó Alzira, meu padrasto Ângelo e meu sogro Paulo, sei que estão olhando por mim de onde vocês estão, fiquem com Deus.
- a meus colegas do Fóton e do colégio Sant'Anna por sempre me auxiliarem em troca de aulas para que eu pudesse cumprir com os compromissos do mestrado.
- aos compadres Jamal e Aline por estarem sempre conosco.
- a minha esposa Sílvia, pela paciência, apoio e por cuidar tão bem do nosso filho na minha ausência, eu te amo!
- ao Leonardo.

*Dedico este trabalho a minha amada avó Alzira por toda apoio,
educação e base moral, ao meu filho Leonardo e
minha esposa Sílvia, por fazerem de mim um homem melhor.*

*“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados,
capacita os escolhidos. Fazer ou não algo,
só depende de nossa vontade e perseverança”.*

Albert Einsten

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Compostos contendo o nitrogênio	15
1.2 Triazenos	17
1.3 Aplicações dos triazenos	22
1.4 Objetivos.....	26
2. REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 Química de coordenação dos triazenos	26
2.1.1 Compostos triazenos análogos do ligante 1,3- <i>bis</i> (3-acetofenil)triazeno encontrados na literatura.....	27
2.2 Química de coordenação do mercúrio	28
2.2.1 Complexos triazenidos de mercúrio	28
2.3 Química de coordenação do cobre.....	34
2.3.1 Complexos triazenidos de cobre.....	34
2.4 Unidades tectônicas	39
2.4.1 Ligações de hidrogênio.....	42
3. PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1 Materiais utilizados	46
3.1.1 Solventes.....	46
3.1.2 Ponto de Fusão	46
3.1.3 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível	46
3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho	47
3.1.5 Difração de raios-X em monocristal.....	47
3.2 Procedimentos experimentais	47

3.2.1 Síntese do pró-ligante 1,3-bis (3-acetilfenil)triazeno	47
3.2.2 Síntese do complexo <i>Bis</i> {[1,3-(3-acetilfenil)triazenido]}mercúrio(II) - [Hg(RNNNR)(Py)] (R=3-CH ₃ C(O)C ₆ H ₄) (1)	48
3.2.3 Síntese do complexo <i>Bis</i> { <i>bis</i> [1,3- <i>bis</i> (3-acetilfenil)triazenido]cobre(II) - [Cu(RNNNR) ₂] ₂ (R = 3-CH ₃ C(O)) (2).....	49
4. ESPECTROSCOPIA NO ULTRA VIOLETA VISÍVEL.....	50
5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	52
6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM MONOCRISTAL	56
6.1 Determinação da estrutura do complexo(1).....	57
6.1.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo(1)	58
6.1.2 Solução da estrutura molecular.....	58
6.1.3 Estrutura cristalina e molecular do complexo(1).....	60
6.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Complexo(2).....	59
6.2.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo(2) Determinação do grupo espacial e solução da estrutura cristalina e molecular ..	64
6.2.3 Solução da estrutura molecular.....	64
6.2.4 A estrutura cristalina e molecular do complexo(2)	66
7. CONCLUSÕES.....	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
9. ANEXOS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura genérica de um triazeno. onde R e R' podem ser grupos iguais ou diferentes.	17
Figura 2: Fórmula estrutural do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.	18
Figura 3: Compostos triazenos com substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, sendo (a)1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno, (b) 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno e (c) <i>m</i> -nitrofenilazo-2-aminotiazonal, respectivamente	18
Figura 4: Projeção estrutural do 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno sem a presença dos hidrogênio nos anéis fenilas.	21
Figura 5:Projeção estrutural do (1,3- <i>bis</i> (1,3-dibromofenil)triazeno, no qual a ligação de hidrogênio intramolecular entreH3 eBr3 está representada pela linha pontilhada.	22
Figura 6:Projeção estrutural do 1-3-(pentaflúorfenil)triazeno nas quais as ligações de hidrogênio intramolecular estão representadas pelas linhas pontilhadas.	22
Figura 7: Fórmula estrutural da 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxiamida.	23
Figura 8: Fórmula estrutural do 3,3-dimetil-1-(4-nitrofenil)triazeno.	23
Figura 9:Fórmula estrutural do 5[3,3-(2-cloro-etil-1-triazeno)]imidazol-4-carboxamida.	24
Figura 10:Fórmula estrutural da 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol[5,1-d] [1,2,2,5] tetrazina-8-carboxiamida	24
Figura 11: Fórmula estrutural do [<i>bis</i> (4-amidinofenil)-1,3-triazeno.	25
Figura 12: Fórmula estrutural do n-(3-hidroxipropil)-berenil	25
Figura 13: Fórmulas estruturais dos reagentes (a) 1-(4-nitrofenil)-3-(azobenzeno)-triazeno, cation A, e (b) 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno, cation 2B.	25
Figura 14: Modos de coordenação mais comuns dos triazenos: monodentado, quelato, e em ponte.	27
Figura 15: Estruturas genéricas de triazenos complexos com mercúrio(II), no qual x= co-ligante (por exemplo piridina).	28
Figura 16:Em (a) temos a estrutura do técton [Hg(RPhNNNPhR') ₂ Py], onde R= NO ₂ , R'= F. em (b) secção do arranjo unidimensional ao longo do eixo <i>a</i>	39
Figura 17: (a)Estrutura do técton Hg[NNN(PhBr) ₂] ₂ . (b) secção do arranjo unidimensional {Hg[NNN(PhBr) ₂] ₂ } _n ao longo do eixo <i>b</i>	40
Figura 18: (a) Estrutura do técton Hg[NNNPhR]}, onde R= NO ₂ , F. (b) secção do arranjo unidimensional ao longo do eixo <i>a</i>	41

Figura 19: (a)Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$. (b) projeção do empilhamento das unidades monoméricas do complexo.....	41
Figura 20: Classificação das ligações de hidrogênio de acordo com os parâmetros geométricos (a) representação do doador bifurcado, (b) representação do acceptor bifurcado.....	42
Figura 21: Cella unitária apresentando a projeção bidimensional de duas cadeias centrossimétricas do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$, unidas através de interações secundárias do tipo C-H...O e C-H...F representadas por linhas tracejadas.....	43
Figura 22: Projeção da seção bidimensional do complexo $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ com ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O mostradas por linhas tracejadas...	43
Figura 23: Representação das ligações de hidrogênio efetuadas por moléculas de amônia coordenadas ao íon cobre no complexo $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2(\text{NH}_3)_2\}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	44
Figura 24:Representação das ligações de hidrogênio clássicas dos grupos amida com a formação de um arranjo supramolecular no complexo $\{[\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\}$	44
Figura 25: Representação das ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O no complexo $\{[\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\}$	45
Figura 26:Representação de um corte da rede supramolecular do complexo $\{\text{Cu}[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\}$	45
Figura 27: Representação de um corte da rede do complexo $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{noNO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ ligações de hidrogênio intramolecular não-clássicas do tipo C-H...N.	46
Figura 28: Esquema representando as transições eletrônicas que são permitidas pelos ligantes.	51
Figura 29: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno em etanol.	51
Figura 30: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo <i>bis</i> { <i>bis</i> [1,3-bis(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II), (2)}.....	52
Figura 31: Espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno.....	53
Figura 32: Espectro de infravermelho do complexo <i>bis</i> {[1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno]piridina-mercúrio(II), complexo(1)}.....	54
Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo <i>bis</i> { <i>bis</i> [1,3-bis(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II), complexo(2)}.....	55

Figura 34: fórmula estrutural do complexo(1).	58
Figura 35:Secção do arranjo supramolecular do complexo(1), mostrando interações intermoleculares Hg- η^2, η^2 - areno π (ao longo do eixo <i>b</i>) e ligações não-clássicas C-H...O (ao longo do eixo <i>c</i>) representadas pelas linhas pontilhadas.	59
Figura 36: Projeção da estrutura molecular do complexo(1). elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. as linhas tracejadas representam interações secundárias. átomos equivalentes são gerados por simetria: (\cdot) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$	61
Figura 37: representação do dímero unidos por interações intermoleculares Hg- η^2, η^2 - areno π	62
Figura 38: Projeção da estrutura molecular do complexo (2) para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.	66
Figura 39: Simbologia adotada para a estrutura [Cu(RNNNR) ₂] ₂ (R = C ₆ H ₅).	67
Figura 40: Deslocamento dos íons Cu(II) dos centros geométricos dos planos quadráticos na geometria de coordenação piramidal de base quadrada.	69
Figura 41: Interseção entre os anéis com oito membros N ₆ Cu ₂ no complexo(2).	69
Figura 42: Grupos individuais n ₆ cu ₂ no complexo (2) vistos como dois anéis com cinco membros N ₃ Cu ₂ com uma aresta comum incluindo a ligação Cu1...Cu2.	70
Figura 43: Complexo(2), com a ligação de hidrogênio intramolecular, entre os átomos C(18)-H(18)-C...O(5),constituintes de um grupamento metila de um ligante e um grupo carbonila de um ligante vizinho.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energias de ligação para diferentes espécies nitrogenadas.	16
Tabela 2: Compostos polinitrogenados.	16
Tabela 3: Representação de pró-ligantes que apresentam o grupo acetil.	27
Tabela 4: Compostos triazenidos de Hg(I) e (II) encontrados na literatura.	29
Tabela 5: Complexos triazenidos de Cu(II) encontrados na literatura.	35
Tabela 6: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3- <i>bis</i> (3-acetilfenil)triazeno.....	53
Tabela 7: Principais bandas do espectro no iv do complexo(1).	54
Tabela 8: Comparação entre as principais bandas do ligante e do complexo(1).....	55
Tabela 9: Principais bandas do espectro de IV do complexo (2).	55
Tabela 10: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo(1).....	57
Tabela 11: Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo(1).Desvio padrão entre parênteses.....	62
Tabela 12: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo(2). Desvio padrão entre parênteses.	63
Tabela 13: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo(2).....	67
Tabela 14: Dados geométricos relativos à análise da planaridade global dos ligantes triazenidos individuais no complexo(2).	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

R	Índice de discordância
R_w	Índice de discordância ponderado
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
$h k l$	Índices de Miller
$a b c$	Eixos cristalográficos
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre os eixos cristalográficos
Py	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstron
°	Graus
ν	Estiramento
ν_s	Estiramento simétrico
ν_{as}	Estiramento assimétrico
IV	Infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
Batt	1,3- <i>bis</i> [3-(5-amino-1,2,4-triazolil)triazenido]
COD	1,4 ciclooctadieno
EpTT	Etil-p-toluil-triazeno
r.m.s	Desvio médio dos átomos da planaridade global do anel
TOM	Teoria do orbital molecular
TLV	Teoria da ligação pela valência
M	Efeito mesomérico
NíTriCo	Núcleo de investigação de triazenos e complexos
nft	1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno
mmol	milimol

RESUMO

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

AVALIAÇÃO DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE MERCÚRIO(II) E COBRE(II)

AUTOR: Eduardo Giuliani Koehler
ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

A reação entre o 1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazeno desprotonado e o $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em metanol, produz $[\text{Hg}(\text{RNNNR})(\text{Py})]$ ($\text{R} = 3\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$) (**1**), um complexo mononuclear dimérico triazenídico de mercúrio(II). A análise da estrutura cristalina de (**1**) revela um arranjo supramolecular bidimensional como o resultado de um auto-arranjo molecular através de interações $\text{Hg}-\eta^2$, η^2 - areno π , e por ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C-H}\cdots\text{H}$. O sistema de cristalino do (**1**) é monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ com os parâmetros de cela $a = 13,8647$ (5), $b = 14,8823$ (5), $c = 17,0403$ (5) Å, e $\beta = 92,2140(10)^\circ$. O refinamento da estrutura cristalina apresenta os índices do finais $R1 = 0,0440$ e $wR2 = 0,1034$. O 1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazeno desprotonado reage com o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em metanol que produz o $[\text{Cu}(\text{RNNNR})_2]_2$ ($\text{R} = 3\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})$) (**2**), um complexo triazenídico binuclear que mostra um estrutura molecular do tipo “lanterna”. A estrutura cristalina de (**2**) revela que as moléculas do complexo não sofrem interações intermoleculares. A distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ [2,4056(9)Å] causa a interpretação de uma interação inter-metálica resultado de um acoplamento anti-ferromagnético entre os íons do Cu(II). O sistema cristalino de (**2**) é triclinico e pertence ao grupo espacial $P(-1)$ com os parâmetros de cela $a = 10,1977$ (11), $b = 15,5390$ (19), $c = 19,173$ (2) Å, $\alpha = 92,960(3)^\circ$, $\beta = 90,484(4)^\circ$, e $\gamma = 100,997(3)^\circ$. A estrutura cristalina refinada alcança os índices finais $R1 = 0,0572$ e $wR2 = 0,1197$. Além da análise da estrutura do monocristal de (**1**) e (**2**), ambos foram também analisados por espectroscopia no infravermelho e UV-Vis.

ABSTRACT

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

AUTHOR: Eduardo Giuliani Koehler

ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfred Höfner

EVALUATION OF SUPRAMOLECULAR ARRANGEMENTS OF TRIAZENIDE COMPLEXES OF MERCURY(II) AND COPPER(II).

The reaction between deprotonated 1,3-Bis(3-acetylphenyl)triazene and $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in methanol, yields $[\text{Hg}(\text{RNNNR})(\text{Py})]$ ($\text{R} = 3\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$) (**1**), a triazenide dimeric mononuclear complex of mercury(II). The crystal structure analysis of (**1**) reveals a bi-dimensional supramolecular arrangement as result of molecular self-assembly provided by $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ -arene π interactions, and C-H...O non-classical hydrogen bonding. The crystal system of (**1**) is monoclinic and belongs to the space group $P2_1/c$ with the cell parameters $a = 13,8647(5)$, $b = 14,8823(5)$, $c = 17,0403(5)$ Å, and $\beta = 92,2140(10)^\circ$. The crystal structure refinement achieves the final indexes $R_1 = 0,0440$ and $wR_2 = 0,1034$. Deprotonated 1,3-Bis(3-acetylphenyl)triazene reacts with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol yielding $[\text{Cu}(\text{RNNNR})_2]_2$ ($\text{R} = 3\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$) (**2**), a binuclear triazenide complex showing a “lantern”-type molecular structure. The crystal structure of (**2**) reveals that molecules of the complex do not suffer intermolecular interactions. The Cu...Cu distance [2,4056(9)Å] give rise to the interpretation of an inter-metallic interaction supported by an anti-ferromagnetic coupling between the Cu(II) ions. The crystal system of (**2**) is triclinic and belongs to the space group $P(-1)$ with the cell parameters $a = 10,1977(11)$, $b = 15,5390(19)$, $c = 19,173(2)$ Å, $\alpha = 92,960(3)^\circ$, $\beta = 90,484(4)^\circ$, and $\gamma = 100,997(3)^\circ$. The crystal structure refinement achieves the final indexes $R_1 = 0,0572$ and $wR_2 = 0,1197$.

Beside the single-crystal X-ray structural analysis, both the complexes of (**1**) and (**2**) were characterized by infra-red vibrational spectroscopy and UV/VIS electronic transition spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A ciência sempre instigou a mente, o coração e a curiosidade dos homens, a busca pelo conhecimento microscópico, pela obtenção de novos materiais. O estudo contínuo das propriedades dos materiais e compostos químicos sempre acompanharam a própria evolução humana nos mais variados ramos do conhecimento como as ciências biológicas, químicas, sociais e culturais.

Atualmente colhem os frutos desta busca incessante, a medicina, a farmácia, a biologia, a química, a física, a agronomia entre outras. A descoberta de novas drogas que visam à cura para determinadas doenças, o uso da nanotecnologia, não apenas em medicamentos, mas em aparelhos eletrônicos onde se buscam cada vez mais informações e potência em um menor tamanho (basta comparar os telefones celulares de três ou quatro anos atrás com os de hoje), o estudo da biologia molecular (exames de DNA), técnicas forenses usadas na resolução de crimes até então insolúveis, a própria bioinorgânica que visa ao estudo de compostos inorgânicos no nosso organismo, que na última década sofreu um grande avanço científico, são provas concretas desta evolução, que na realidade não tem data para acabar. Afinal podemos prever a tecnologia que teremos daqui a dez anos?

A química que envolve o conhecimento, compreensão e obtenção de compostos denominados triazenos apresentou grande interesse devido a sua vasta aplicação nos mais diversos ramos da ciência. Esses compostos são estratégicos na química de coordenação, pois os ligantes nitrogenados podem se coordenar a centros metálicos, formando diversas estruturas com diferentes tipos de íons. Outro ponto interessante está no fato de que muitos triazenos apresentam atividade biológica a também à formação de arranjos supramoleculares, nos quais a formação de tais arranjos envolve conhecimento molecular, assim como as interações que levam a tal associação.

1.1 Compostos contendo o nitrogênio

O elemento nitrogênio apresenta baixa tendência em formar cadeias catenadas em detrimento da sua eletronegatividade e raio atômico. Agregado a este ponto está o fato de a molécula de nitrogênio ter uma boa estabilidade termodinâmica. Em função dessas características, compostos polinitrogenados apresentam grande aplicação em propulsores e explosivos¹, já que a molécula de nitrogênio é o principal produto da decomposição destas cadeias.

A química de coordenação, a qual trata da interação de metais de transição com ligantes, em especial aos nitrogenados, é ampla. São conhecidas três espécies polinitrogenadas, o dinitrogênio, isolado em 1772 a partir do ar por Rutherford, Scheele e Cavendish, o ânion azida, $[N_3]^-$, descoberto em 1890 por Curtius² e o cátion $[N_5]^+$ sintetizado em 1999 por Cristie e colaboradores³.

Entre as principais aplicações deste gás (N_2), está a produção de amônia, a fabricação de fertilizantes para a agricultura, preparação de explosivos, produção de corantes e amoníaco.

A molécula de dinitrogênio apresenta uma elevada energia de dissociação, conseqüência da boa estabilidade termodinâmica decorrente da sua curta ligação. As energias e as distâncias de ligações entre espécies diatômicas de nitrogênio estão ilustradas na **Tabela 1**.

Tabela 1- Energias de ligação para diferentes espécies nitrogenadas⁴

Tipo de ligação	ΔH° (kJ/mol)
N-N	160
N=N	418
N≡N	954

São conhecidas cadeias orgânicas polinitrogenadas que podem chegar até vários átomos de nitrogênio, alguns exemplos são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Compostos polinitrogenados⁵

Números de átomos de nitrogênio	Exemplos
2	Hidrazinas H_2N-NH_2
2	Hidrazonas $\begin{array}{c} R^1 \\ \\ C=N-NHR \\ \\ R^2 \end{array}$
3	Triazenos $R-N=N-NH-R$
4	Tetrazadieno $R-N=N-N=N-R$
5	Pentazadieno $R-N=N-NH-N=N-R$
6	1,5hexazadieno $R-N=N-NH-NH-N=N-R$
8	1,4,7-octazatrieno $R-N=N-NH-N=N-NH-N=N-R$

1.2 Triazenos

São espécies químicas que envolvem cadeias alifáticas contendo três átomos de nitrogênio em sequência⁶. Estes compostos possuem baixa estabilidade, e esta pode ser atribuída à alta densidade eletrônica da cadeia de nitrogênios. A cadeia triazenídica apresenta dessa forma uma pronunciada nucleofilicidade, fato que pode ser comprovado pela grande tendência que apresentam em formar complexos metálicos, pois quando esses compostos coordenam-se a íon metálicos, estes direcionam a densidade eletrônica para o íon metálico, estabilizando também a cadeia nitrogenada.

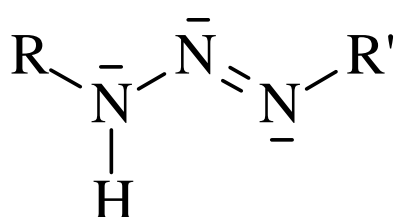


Figura 1: Estrutura genérica de um triazeno. Onde R e R' podem ser grupos iguais ou diferentes.

A geometria assumida, a forma como o íon metálico coordena-se ao composto nitrogenado, depende de alguns fatores como: tipo de cátion utilizado, tipo de ligante, síntese utilizada, tipo de solvente entre outros.

A importância destes triazenos na química, em geral, é atribuída a suas várias aplicações, visto que são utilizados como catalisadores, fotoestabilizadores e explosivos, atuam em síntese orgânica em reações de esterificação, desaminações de aminas primárias e ciclizações^{7,8}. Como mencionado anteriormente na química inorgânica, que é o foco deste trabalho, os triazenos atuam como ligantes onde produzirão um vasto número de complexos em frente a um determinado íon metálico.

A inserção de grupos arila nos nitrogênios terminais tende a estabilizar a cadeia (instabilização atribuída à presença de ligações simples e duplas alternadas) através da deslocalização do excesso de carga da cadeia nitrogenada para os grupos arilas, devido a efeitos indutivos e mesoméricos. Grupos que efetuam um efeito desativante no aril tendem a uma maior estabilidade ao triazeno, pois o efeito -M (efeito mesomérico), ao atrair elétrons do anel provoca uma maior deslocalização de carga da cadeia nitrogenada, aumentando desta forma a acidez do hidrogênio, o que favorece a desprotonação deste da cadeia triazenídica.

O início da química dos triazenos foi o trabalho de Peter Griess⁹ em 1859, quando ele demonstra a síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno, representado na **Figura 2**. O **Esquema 4** a seguir mostra a reação.

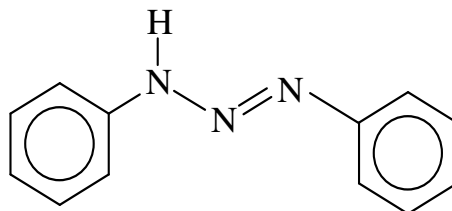
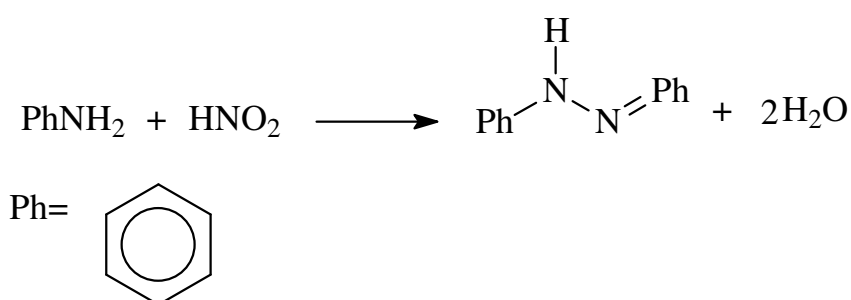


Figura 2: Fórmula estrutural do 1,3-bis(fenil)triazeno.



Esquema 4: Síntese de Peter Griess.

A partir desse composto inicial, foram sintetizados outros compostos derivados que apresentam substituintes no(s) anel(eis) arila(s), assim como triazenos com substituintes alifáticos e heteroátomos apresentados na **Figura 3**.

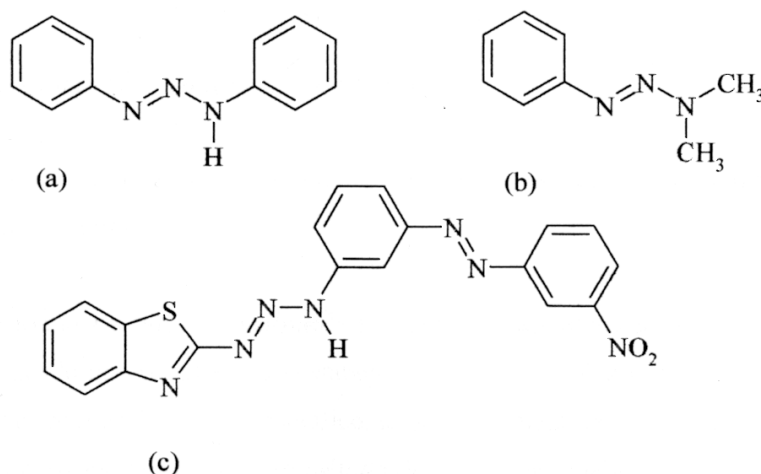
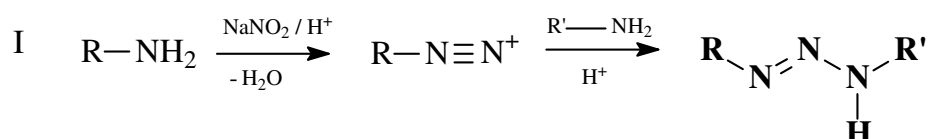


Figura 3: Compostos triazenos com substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, sendo (a) 1,3-Bis(fenil)triazeno, (b) 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno e (c) *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol, respectivamente^{9,10}.

No que se refere à síntese desses compostos, encontramos três métodos básicos:

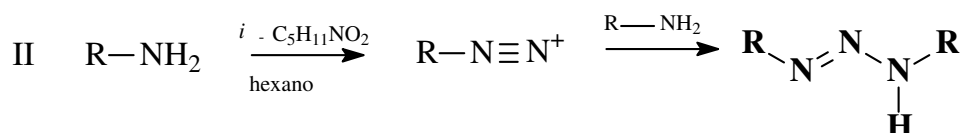
a) Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico

Segundo Vernin¹¹ e colaboradores, a reação efetuada via este método proporciona a obtenção de triazenos com maior pureza e rendimento em detrimento à reação com o nitrito de sódio. Essa reação envolve quantidades equivalentes de amina e do nitrito isoamílico dissolvido em um solvente apolar, usualmente hexano ou éter de petróleo a temperatura ambiente. A desvantagem do método está no fato de não poder ser feito nenhum triazeno assimétrico. . O **Esquema 1** a seguir ilustra essas rotas sintéticas.



No qual: R= R' : Triazeno Simétrico

R ≠ R' : Triazeno Assimétrico



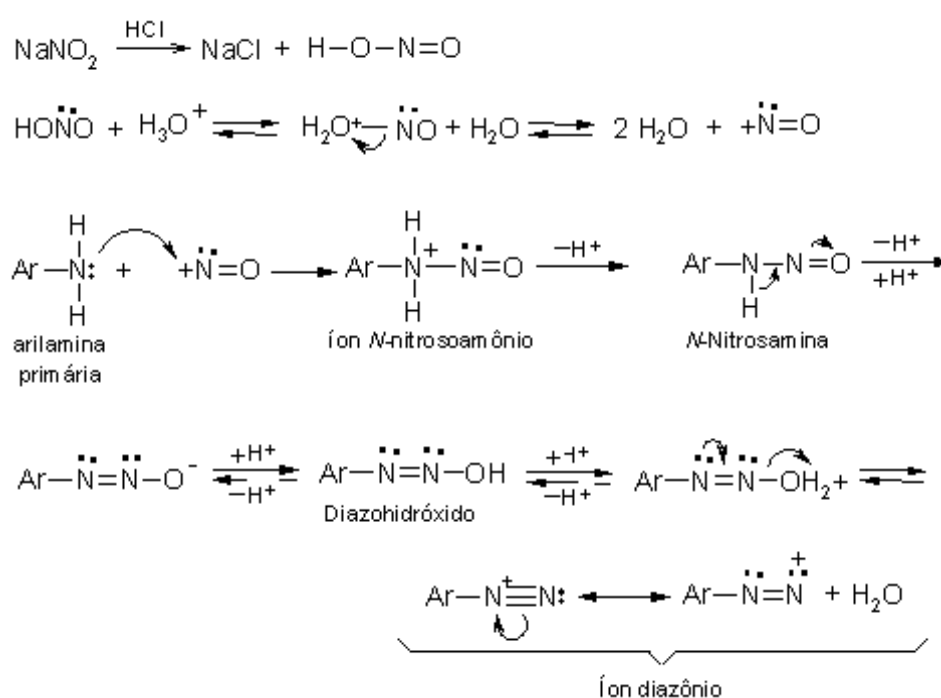
Esquema 1: Rotas sintéticas para a obtenção de pró-ligantes triazenos monocatenados. Em (I) mostra a síntese com o reagente de nitrosação nitrito de sódio e em (II) com nitrito isoamílico.

b) Acoplamento de sais de diazônio

É o método mais empregado, envolve o acoplamento de um sal de diazônio¹² com uma amina primária ou secundária em um pH específico em baixa temperatura. O método propicia a obtenção de pró-ligantes simétricos e assimétricos, entretanto este método não é viável para a produção de ligantes simétricos *orto* substituídos, devido à ocorrência de ciclização da cadeia.

A diazotação envolve a conversão de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio, esta é uma das etapas mais importantes nas sínteses de compostos aromáticos. De modo geral, a reação é conduzida através do tratamento da amina de partida com ácido clorídrico, sulfúrico ou ácido acético glacial, a temperatura entre 0 e 5°C é feita a adição do nitrito de sódio. O excesso de ácido é necessário para que a amina permaneça na forma de sal durante a reação e o resfriamento evitará a hidrólise do sal de diazônio com formação do fenol.

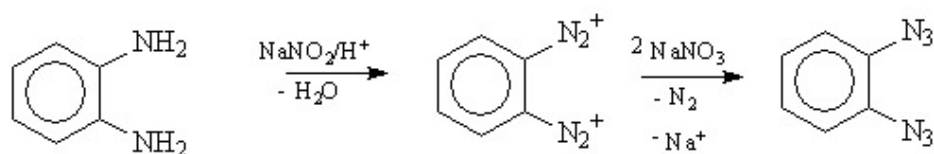
Em linhas gerais temos: a desprotonação da amina de partida em meio ácido, o acoplamento com outra amina, igual ou diferente da de partida, adição do nitrito de sódio¹³ ou nitrito isoamílico o qual será o reagente que atua na preparação do sal de diazônio. Após o tempo de diazotação (que varia de ligante para ligante) neutralizar com solução saturada de acetato de sódio, em que no pH ideal ocorre a precipitação do pró-ligante que é separado por filtração a vácuo e posto no dessecador para sua secagem total. Com o composto bem seco é feita caracterização do ligante. O **Esquema 2** a seguir ilustra os detalhes do mecanismo da diazotação.

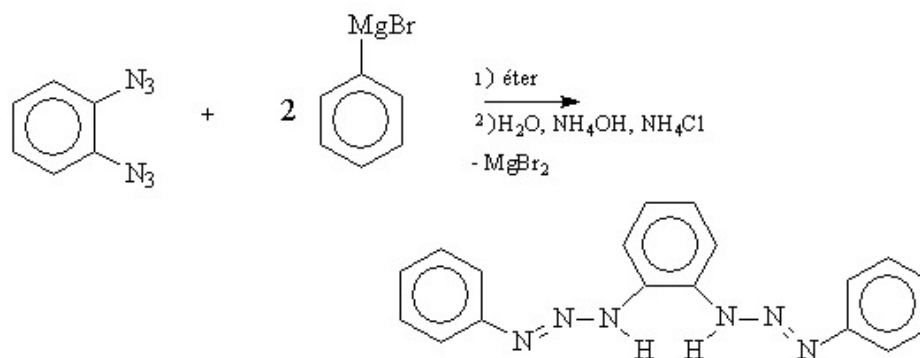


Esquema 2: Mecanismo da diazotação.

c) Reação de Grignard

Usado na obtenção de triazenos biscatenados¹⁴, a reação leva a formação do composto através de uma reação entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, de acordo com o **Esquema 3** a seguir.





Esquema 3: Síntese de triazenos biscatenados.

As primeiras estruturas destes compostos e seus complexos surgiram a partir da década de 70. Y. D. Kondrashev¹⁵ estudou a estrutura do 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno, denominado pela sigla nft ilustrada na **Figura 4**.

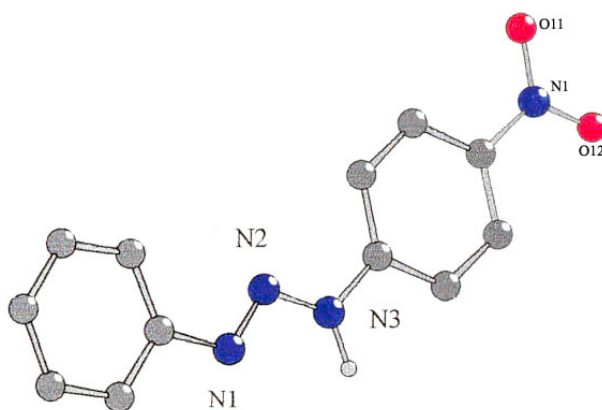


Figura 4: Projeção estrutural do 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno¹⁵ sem a presença dos hidrogênio nos anéis fenilas.

Segundo Kondrashev¹⁵, este composto cristaliza no sistema monoclinico. Um aspecto importante na química dos triazenos é a formação de ligações de hidrogênio, que são interações eletrostáticas consideradas fracas (ordem de 10 kJ/mol)³⁶ e que podem ser caracterizadas de duas formas, de acordo com os átomos envolvidos na interação. Ela pode ser intramolecular ou intermolecular, interações que são importantes devido a formação de cadeias bi ou tridimensionais^{4,16}.

Casagrande¹⁷ caracterizou o composto 1,3-bis (1,3-dibromofenil) triazeno, **Figura 5** a seguir:

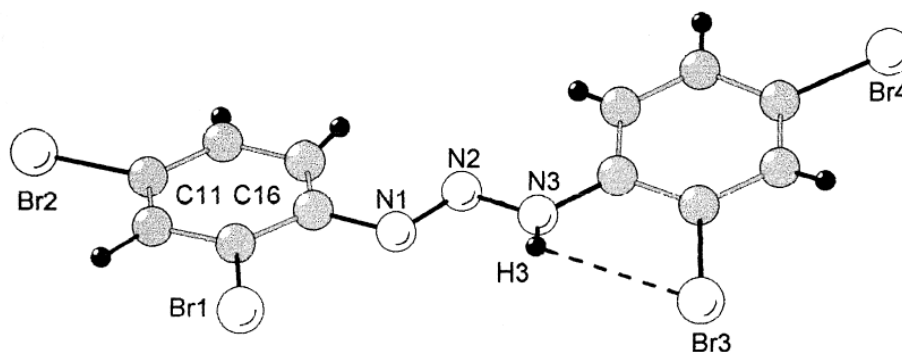


Figura 5: Projeção estrutural do (1,3-bis(1,3-dibromofenil)triazeno¹⁷, no qual a ligação de hidrogênio intramolecular entre H3 e Br3 está representada pela linha pontilhada.

Nesta estrutura, observa-se bromo nas posições *orto* e *meta* e interações intramoleculares por ligações de hidrogênio entre os átomos Br3-H3.

Um exemplo de ligação de hidrogênio intermolecular foi mostrado por Leman¹⁸ no composto 1,3- (pentaflúorfenil) triazeno. Neste arranjo, os anéis de pentaflúorfenil encontram-se distorcidos por um ângulo de 40° em relação ao plano N-N-N, devido às interações estéricas entre os substituintes flúor localizados na cadeia triazenídica dos dímeros unidos por ligações de hidrogênio.

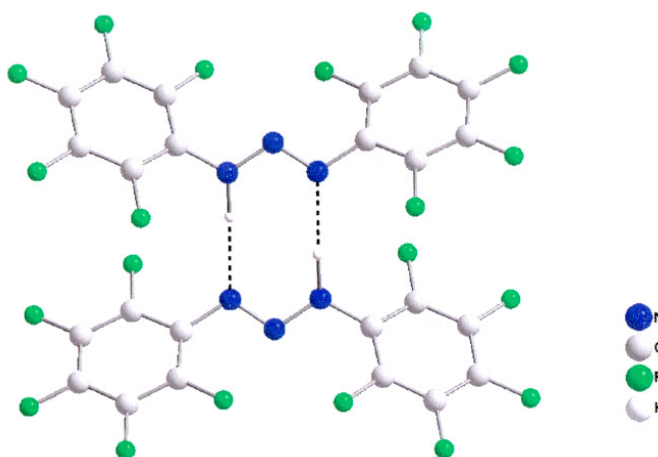


Figura 6: Projeção estrutural do 1,3-(pentaflúorfenil)triazeno¹⁸ nas quais as ligações de hidrogênio intramolecular estão representadas pelas linhas pontilhadas.

1.3 Aplicações dos triazenos

A aplicação destes compostos aparece na medicina, química analítica e análise do potencial biológico. Shealy e colaboradores¹⁹ sintetizam em 1962 o precursor 5-(3,3-dimetil-1-triazeno) imidazol-4- carboxiamida, vendido comercialmente com o nome Dacarbazina[®] ilustrado na **Figura 7**.

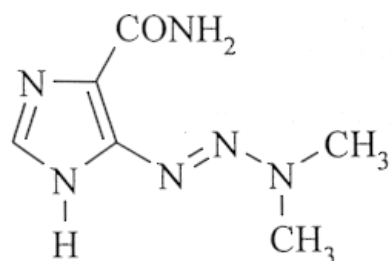


Figura 7: Fórmula estrutural da 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxiamida¹⁹.

Este composto foi sintetizado com o objetivo de ser estudado como agente anti-câncer, os estudos iniciais demonstraram eficiência no prolongamento do tempo de sobrevivência de ratos com leucemia linfócita L-1210 e na inibição do crescimento de tumores adenocarcinomas 755 e sarcoma 180 (S180) nestes animais²⁰. Estudos posteriores em outros animais até chegar ao homem^{21,22}, vieram a confirmar a atividade antitumoral deste composto. Uma estrutura análoga, o 3,3-dimetil-1-(4-nitrofenil) triazeno, foi estudado por Ramos e colaboradores²³.

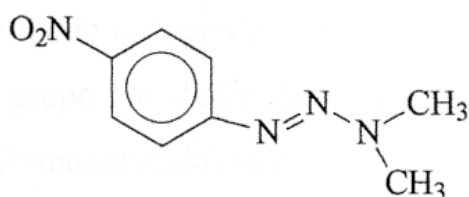


Figura 8: Fórmula estrutural do 3,3-dimetil-1-(4-nitrofenil)triazeno²³.

Pesquisas envolvendo o mecanismo de triazenos demonstram que estes compostos com ação antitumoral atuam através da alquilação do DNA e necessitam de uma ativação enzimática hepática para a formação de espécies instáveis responsáveis pela atividade antineoplásica²⁴. Os agentes alquilantes antineoplásicos são os mais estudados²⁵ e são considerados os agentes antitumorais mais usados atualmente.

No que diz respeito aos agentes alquilantes antineoplásicos, a dacarbazina deve ocorrer uma ativação inicial no citocromo P-450 do fígado via reação de N-desmetilação. Na célula alvo, a clivagem espontânea do metabólito libera um componente alquilante, o diazometano. Desta forma através da Dacarbazina[®], ocorre à destruição de células em todas as fases do ciclo celular, este composto é utilizado no tratamento de melanoma maligno, doença de Hodgkin e sarcomas de tecidos moles^{26,27}. O inconveniente são alguns efeitos indesejáveis associados a sua fotoinstabilidade e hepatotoxicidade, razão pela qual alguns pesquisadores

estão buscando o desenvolvimento de outros triazenos menos tóxicos ao organismo para serem usados com este mesmo fim.

O mecanismo que constitui a ativação metabólica da Dacarbazina[®] é análogo ao mecanismo de decomposição de triazenos em meio ácido, ocorrendo a oxidação no grupo N (3)-dimetil. Tal etapa leva a desmetilação e formação do 5-amino-imidazol-carboxamida, nitrogênio e o cátion metila, o qual constitui a espécie alquilante. Com base neste composto, estruturas análogas que apresentam grupos alquila diferenciados podem atuar como agentes antitumorais.

Um exemplo que ilustra isso é o 5-[3,3-(2-cloro-etil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida, representado pela **Figura 9** a seguir.

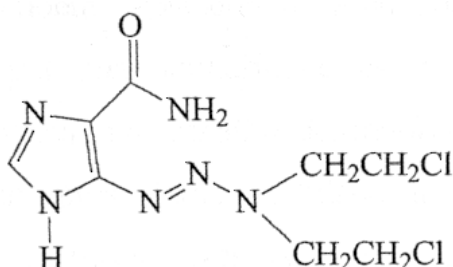


Figura 9: Fórmula estrutural do 5[3,3-(2-cloro-etil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida²⁸

Este derivado da Dacarbazina[®] apresenta ação alquilante comprovada. No ano de 1978 foi feito um estudo aplicado aos derivados de ariltriazenos²⁸, e concluíram não ser possível relacionar em um padrão características estruturais para a atividade e toxicidade desses compostos.

Outro triazeno usado na terapia do câncer é o triazeno cíclico 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol [5,1-d] [1,2,3,5] tetrazina-8-carboxiamida, conhecido como Temozolomida[®] (TEM). A vantagem deste medicamento em relação à Dacarbazina[®] está no fato de não precisar de ativação metabólica para gerar espécies ativas²⁹.

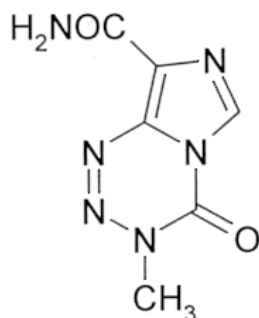


Figura 10: Fórmula estrutural da 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol[5,1-d] [1,2,2,5] tetrazina-8-carboxiamida²⁹

Outro triazeno biologicamente ativo é o [Bis(4-amidinofenil)-1,3-triazeno]³⁰, conhecido comercialmente como Berenil[®], segundo a **Figura 11**.

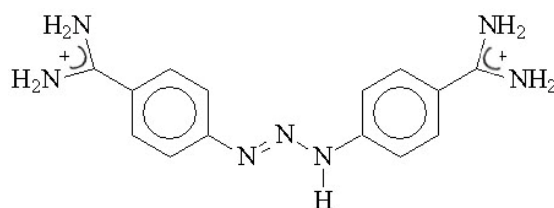


Figura 11: Fórmula estrutural do [Bis(4-amidinofenil)-1,3-triazeno]³⁰.

Este triazeno apresenta atividade antiviral e antiprotozoária, tendo uma seletividade contra o tripanossomas. É um típico agente de ligação ao DNA, sem que ocorra degradação da cadeia de triazeno no processo farmacológico.

Compostos análogos do Berenil podem atuar como agente fotossensível. Burr e colaboradores³¹ obtiveram o N-(3-Hidroxipropil)-Berenil, estrutura análoga ao Berenil, mostrado na **Figura 12**.

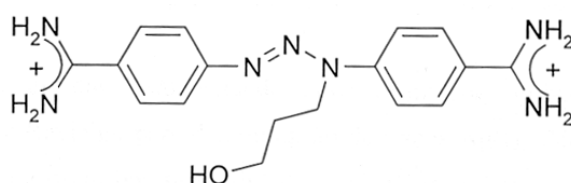


Figura 12: Fórmula estrutural do N-(3-Hidroxipropil)-Berenil³¹

Na química analítica, devido à afinidade destes ligantes com determinados metais, estes triazenos são utilizados na determinação de metais.

Os reagentes 1-(4-Nitrofenil)-3-(Azobenzeno)-Triazeno, Cadion A, e 1-(4-Nitrofenil)-3-(4-Azobenzeno)-Triazeno, Cadion 2B^{32,33} são usados como reagentes complexantes para a determinação de Cd (II) e Hg (II). O Cadion A apresenta eficiência na determinação de Metilmercúrio, possuindo como vantagem em relação a outros complexantes uma maior estabilidade do complexo gerado entre o Cadion A e o mercúrio³⁴, **Figura 13**.

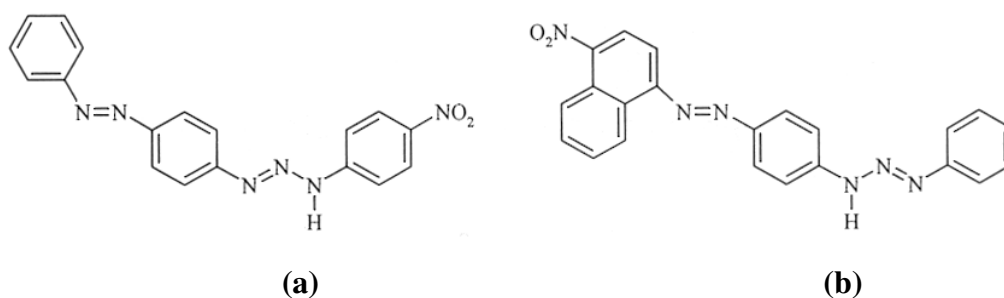


Figura 13: Fórmulas estruturais dos reagentes (a) 1-(4-nitrofenil)-3-(azobenzeno)-triazeno, Cadion A, e (b) 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno, Cadion 2B^{32,33}

Trizenos hidroxilados como o caso do 3-Hidroxi-3-(4-Clorofenil)-1-(4-Carboxifenil) Triazeno, podem ser usados para a determinação de Cobalto (II). Outros derivados hidroxilados destinam-se ao emprego e determinação de Ferro (III) em amostras farmacêuticas e misturas binárias de íons metálicos como Fe(III)-Co(II) e Fe(III)-Cu(II)³⁵.

1.4 OBJETIVOS

De acordo com o analisado anteriormente, a química dos trizenos é muito ampla e aplicativa em diversos ramos como química analítica e medicina. Esta dissertação tem como principais objetivos:

- a síntese de um pró-ligante triazeno simétrico contendo o substituinte acetil nas posições *meta* e a sua respectiva complexação com mercúrio(II) e cobre(II), com análise à possíveis interações intermoleculares;
- a síntese de dois complexos triazenídeos inéditos, caracterizados mediante a utilização de métodos espectroscópicos de infravermelho e UV-Visível;
- caracterização e demonstração estrutural dos complexos formados pelo pró-ligante 1,3-*bis*(3-acetofenil)triazeno, baseados na estrutura obtida através da difração de raios-X em monocristal.
- a análise do modo de coordenação dos íons mercúrio(II) e cobre(II) ao triazeno e a influência destes em tal arranjo.
- a avaliação dos arranjos supramoleculares existentes entre as cadeias dos complexos formados, como as ligações de hidrogênio e também as interações do tipo metal- η^2 areno π .

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Química de coordenação dos trizenos

Como mencionado anteriormente, compostos trizenos apresentam baixa estabilidade devido à alta densidade eletrônica entre os nitrogênios, na qual a inserção de grupos que efetuam um efeito indutivo e mesomérico negativo provocam uma estabilização na cadeia.

No momento em que coordenamos um triazeno a um centro metálico, a densidade eletrônica direciona-se para o centro metálico, provocando a estabilização da cadeia triazenídica.

Os modos de coordenação mais comuns são: monodentado³⁸, quelato³⁹ e em ponte⁴⁰ de acordo com a **Figura 14** a seguir:

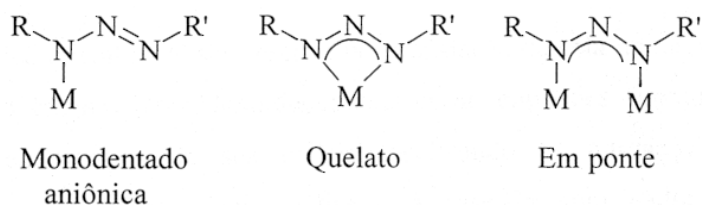


Figura 14: Modos de coordenação mais comuns dos triazenos: monodentado³⁸, quelato³⁹, e em ponte⁴⁰.

Os triazenos atuam mais frequentemente em ponte entre dois centros metálicos, o que favorece a formação de complexos com ligação intermediária e é estudada em espécies mono e heterometálicas com formação de estruturas poliméricas.

2.1.1 Compostos triazenos análogos do ligante 1,3-bis(3-acetofenil)triazeno encontrados na literatura

A **Tabela 3** representada a seguir indica os pró-ligantes protonados que apresentam em sua constituição o grupamento acetil, análogos ao ligante utilizado na obtenção de complexos de mercúrio(II) e cobre(II).

Tabela 3: Representação de pró-ligantes que apresentam o grupo acetil.

Ano	Referência	Fórmula estrutural
1991	57	
2002	58	
2006	37	

2.2 Química de coordenação do mercúrio

A química de coordenação do mercúrio se baseia essencialmente na química de coordenação do íon mercúrio II, devido ao fato do íon no estado de oxidação +1 sofrer desproporcionamento em reações de complexação, passando ao estado de oxidação +2.

O íon mercúrio II apresenta configuração eletrônica externa $5d^{10}$. Devido a esta camada externa completa, não se observa efeito de estabilização do campo ligante do íon³⁶.

O número de coordenação dos complexos varia entre 2 e 5, apresentando preferencialmente, os números de coordenação 2 e 3, em que podem ter a presença de co-ligantes alquilas, haletos, como também moléculas de piridina, trifenilfosfina, entre outros.

A geometria linear e tetraédrica são as preferidas, apesar de existirem casos com geometria octaédrica. O mercúrio frequentemente forma ligações lineares em que a coordenação linear é a mais característica do mercúrio II.

A **Figura 15** a seguir mostra estruturas genéricas de triazenos complexos com mercúrio(II).

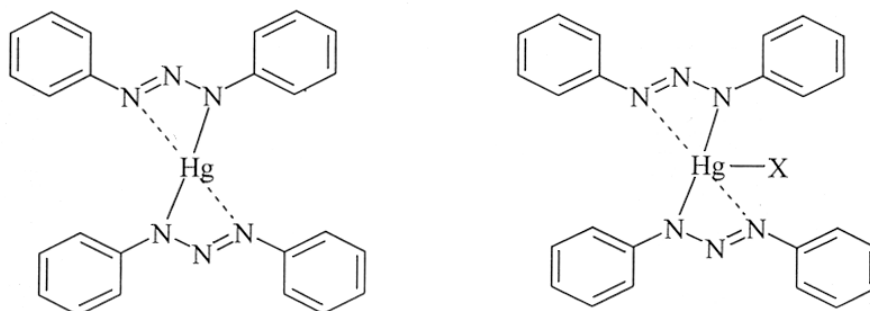
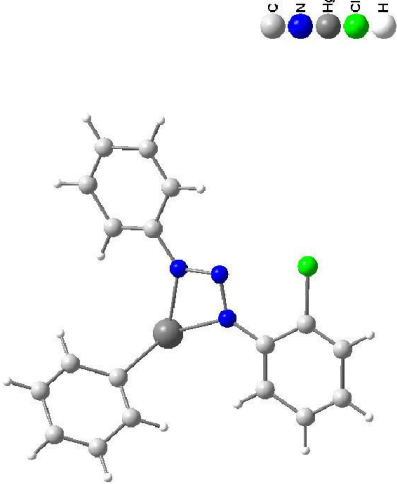
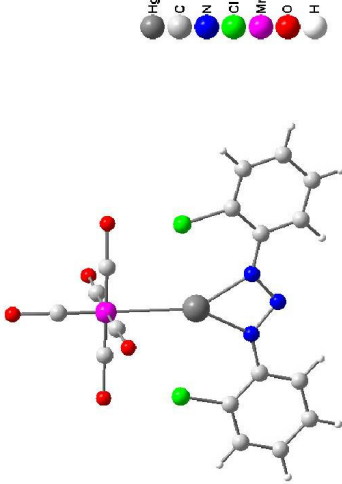


Figura 15: Estruturas genéricas de triazenos complexos com mercúrio II³⁷, no qual X= co-ligante (por exemplo piridina).

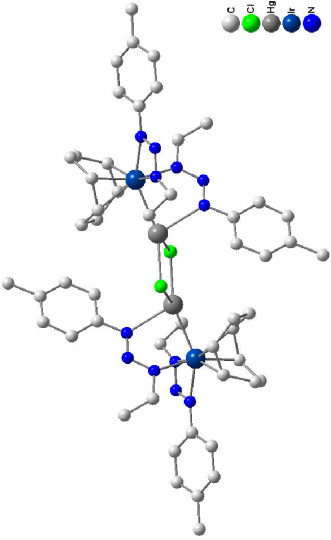
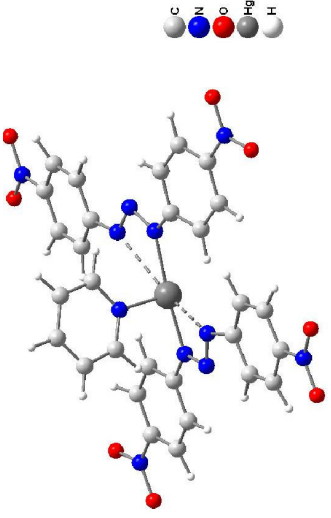
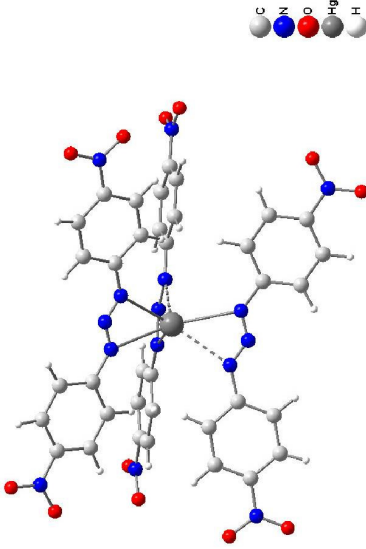
A seguir a **Tabela 4** apresenta exemplos de complexos triazenidos de mercúrio (I) e (II).

2.2.1 Complexos triazenidos de mercúrio

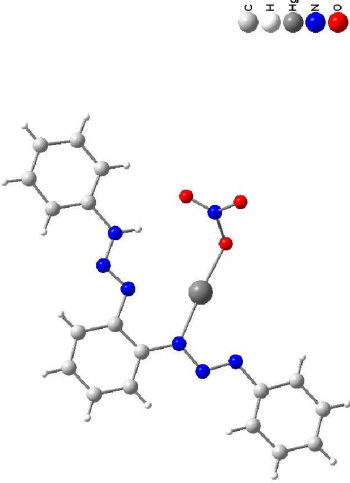
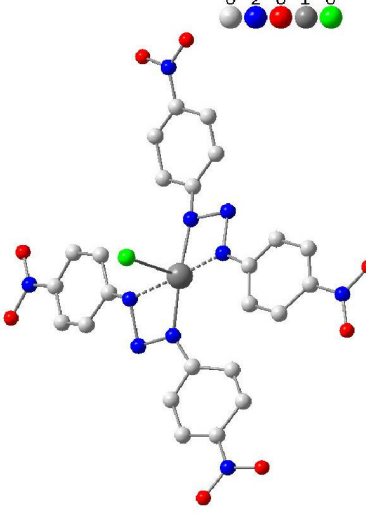
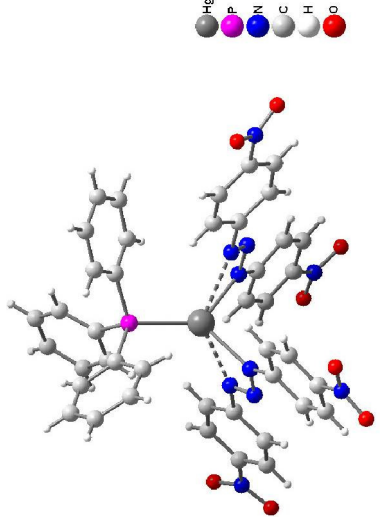
Tabela 4- Compostos triazenidos de Hg encontrados na literatura.

Ano	Número de Oxidação do íon Hg	Número de Coordenação Do íon Hg	Geometria de Coordenação	Referência	Representação estrutural
1979	II	3	trigonal plana	41	
1981	II	3	trigonal plana	42	

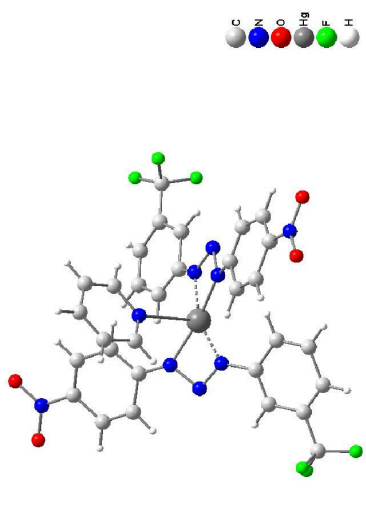
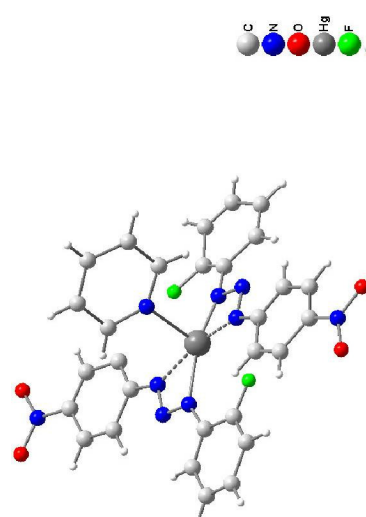
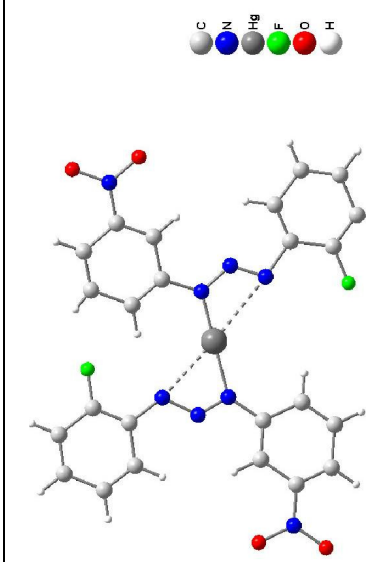
Continuação da Tabela 4.

1980	II	4	piramidal	43	
2000	II	3	Forma T	44	
2000	II	3	tetraédrica distorcida	44	

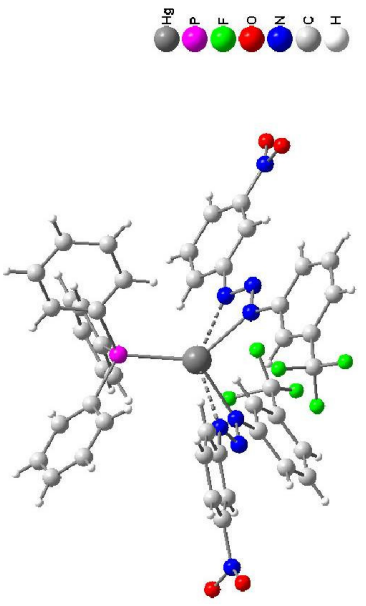
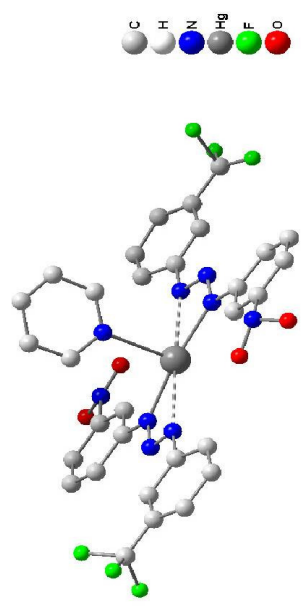
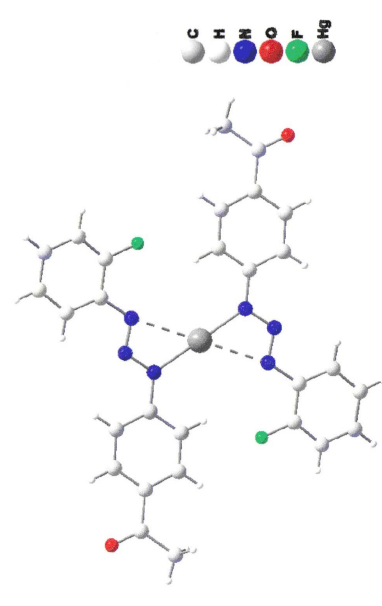
Continuação da Tabela 4.

1995	II	2	linear	46	
2000	II	3	forma T	45	
2000	II	3	trigonal distorcido	45	

Continuação da Tabela 4.

2001	II	3	forma T	47	
2001	II	3	forma T	47	
2005	II	2	linear	48	

Continuação da Tabela 4.

2005	II	3	trigonal distorcida	49	
2005	II	3	forma T	49	
2006	II	2	linear	37	

2.3 Química de coordenação do cobre

O elemento cobre apresenta um elétron s externamente e um nível d completo, encontramos o cobre nos estados de oxidação (I) e (II), entretanto o cobre(II) existe em solução, pois o íon monovalente sofre desproporcionamento em água convertendo-se em cobre metálico e íons cobre(II). Em consequência disso o cobre(I) existe apenas em compostos sólidos insolúveis ou em complexos⁵⁴.

O cobre apresenta grande importância biológica, visto que atua em diversas enzimas do grupo das oxidases, como agente de transporte de oxigênio no sangue, como o ferro nos mamíferos. Por essa razão, animais como o polvo, apresentam sangue verde ao invés de vermelho⁵⁵.

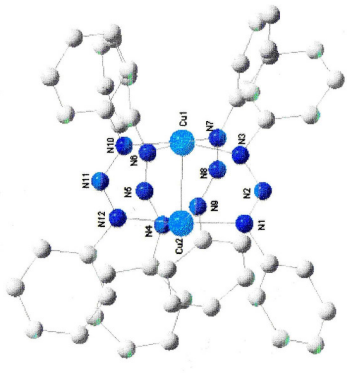
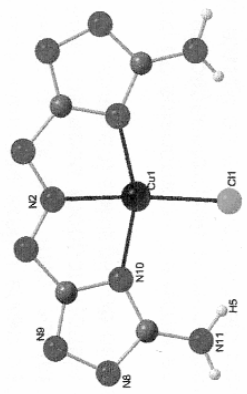
Muitos sais e complexos de cobre(II) apresentam estruturas octaédricas distorcidas tetragonalmente. O íon cobre(II) tem configuração d^9 , e os referidos complexos apresentarão duas ligações mais longas em relação às outras quatro ligações, ocorrendo neste tipo de arranjo estrutural e efeito de Jahn Teller^{56, 57, 58}.

2.3.1 Complexos triazenidos de cobre

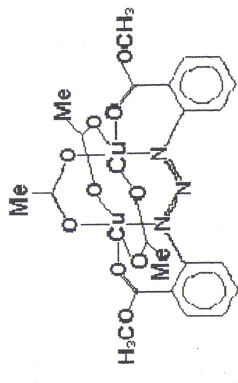
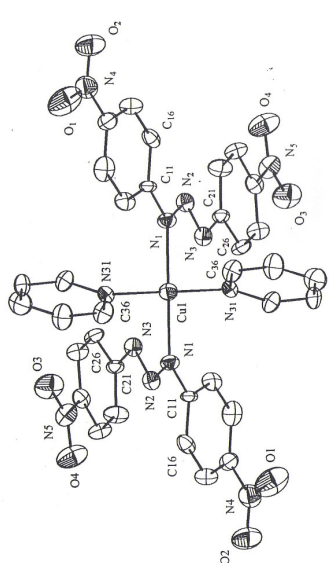
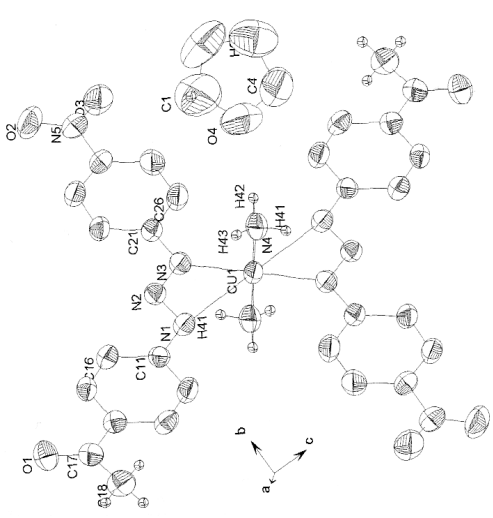
Os primeiros complexos de cobre(II) apresentam registro em 1887, partindo de uma solução amoniacal de sulfato de cobre penta hidratado e o 1,3-diariltriazeno⁵⁹. Outros métodos foram descritos posteriormente os quais envolvem a adição de acetato cúprico a uma solução de triazeno utilizando-se o metanol como solvente, efetuando-se o posterior tratamento com piridina ou etilenodiamina⁶⁰.

Outros complexos triazenídicos de cobre sintetizados e caracterizados no decorrer dos anos estão relatados na **Tabela 5** a seguir.

Tabela 5 - Compostos triazenidos de Cu encontrados na literatura.

Ano	Número de Oxidação do íon cobre	Número de Coordenação do íon cobre	Geometria de Coordenação	Referência	Representação estrutural
1975	II	4	piramidal quadrada	65	 <p>Sem os hidrogénios dos anéis Fenila</p>
1997	II	4	tetraédrica	62	

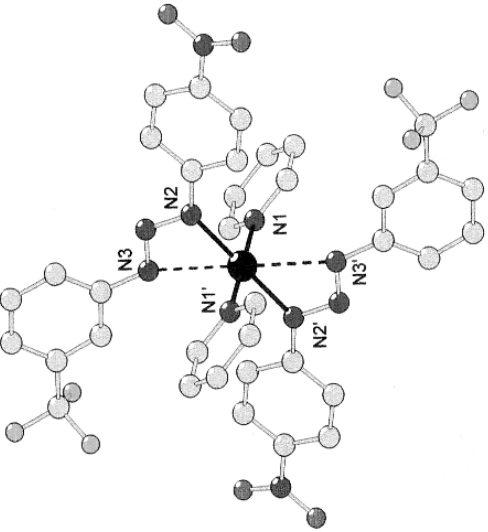
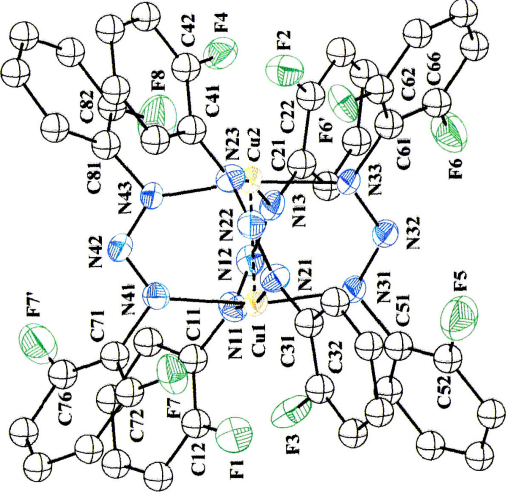
Continuação Tabela 5.

1999	II	5	bipirâmide de base trigonal	63	
2000	II	4	quadrática planar	44	
2002	II	6	octaédrica	58	

Continuação Tabela 5.

2003	II	4	quadrática planar	64	
2003	II	4	quadrática planar	64	

Continuação Tabela 5.

2003	II	4	quadrática planar	64	
2006	II	5	pirâmide de base quadrada	78	

2.4 Unidades tectônicas

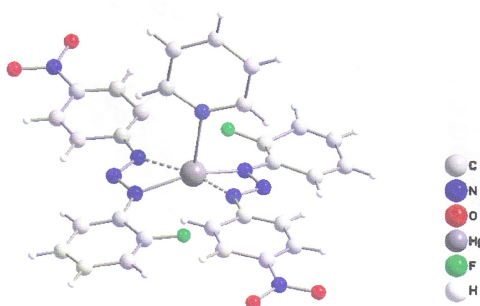
Segundo Simard⁵⁰, tectons são unidades de construção, nas quais as interações são determinadas por forças associativas que remetem a auto formação em uma rede organizada com um arranjo específico. Essas interações podem do tipo ligações de hidrogênio (ou uma combinação entre ligação de hidrogênio com interações eletrostáticas) e, finalmente, redes de coordenação entre tectons orgânicos com íons metálicos⁵¹.

Atualmente, em complexos triazenidos de mercúrio (II), observou-se em seus arranjos supramoleculares a capacidade de se auto-arranjar em diferentes cadeias de diferentes formas, através de ligações metal-areno π , levando a formação de cadeias uni, bi ou tridimensionais.

Encontram-se ilustrados, a seguir alguns complexos triazenidos tectônicos sintetizados e caracterizados pelo grupo de pesquisa *MITriCo*.

Hörner e colaboradores⁴⁷ descreveram a estrutura $[\text{Hg}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$, no qual $\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$, que apresenta arranjos tectônicos unidimensionais através de interações intermoleculares metal-areno π , ilustrados na **Figura 16**.

a)



b)

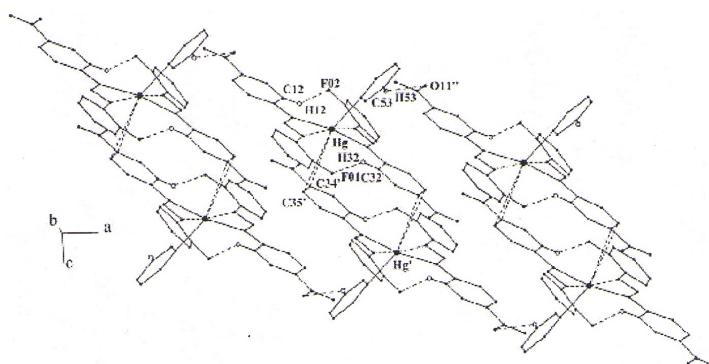
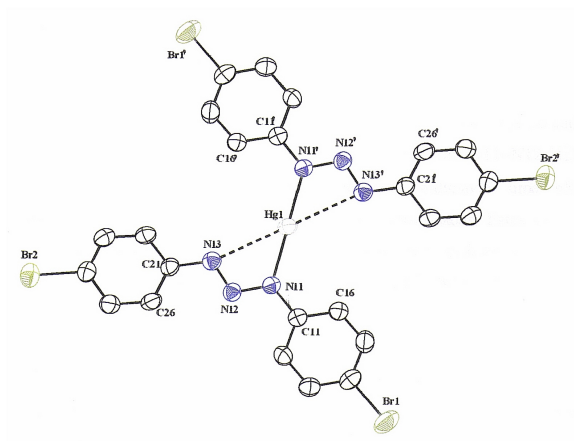


Figura 16: Em (a) temos a estrutura do tecton $[\text{Hg}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$, onde $\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$. Em (b) secção do arranjo unidimensional ao longo do eixo a ⁴⁷.

Hörner e colaboradores⁵² descreveram a estrutura do $\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2$, indicada na **Figura 17**, que forma um tecton unidimensional através das ligações metal-areno π (interação entre orbitais d do metal e orbitais π dos anéis fenílicos) ao longo do eixo cristalográfico b .

a)



b)

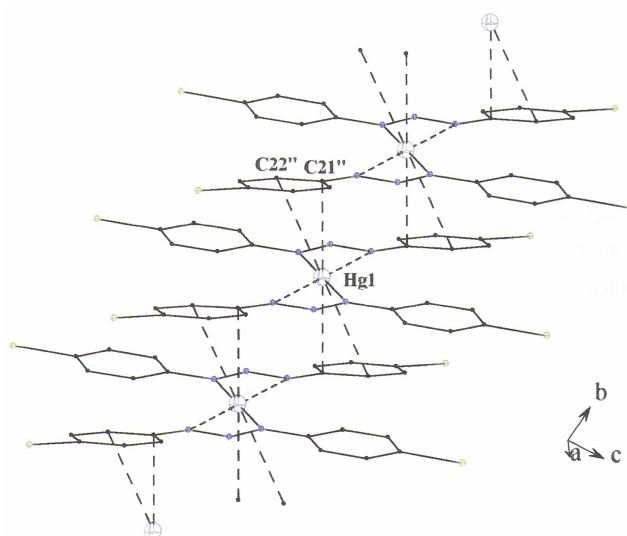


Figura 17: (a) estrutura do tecton $\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2$. (b) secção do arranjo unidimensional $\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2$ ao longo do eixo b .

Hörner e colaboradores⁵³ descreveram a estrutura $\{\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}_n$, na qual $\text{R} = \text{NO}_2, \text{F}$, representado na **Figura 18**, mostra as unidades tectônicas do arranjo unidimensional através das ligações metal-areno π ao longo do eixo cristalográfico a .

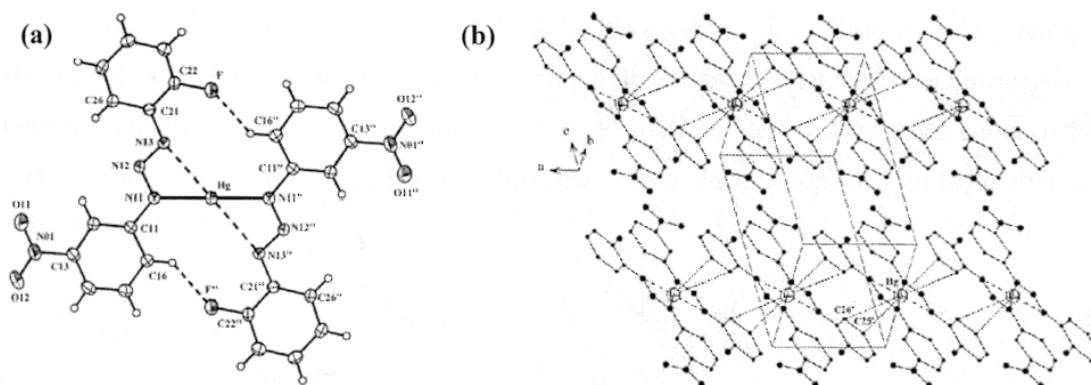
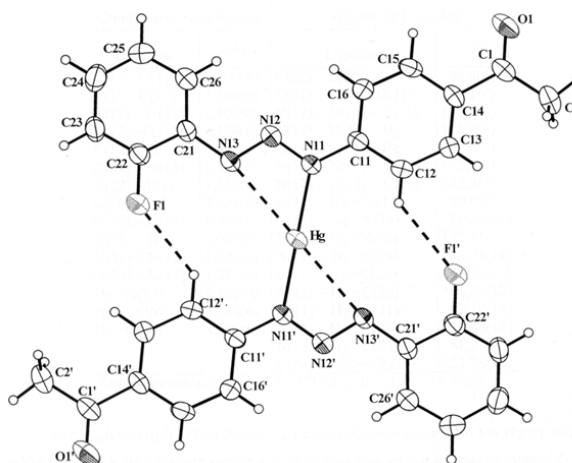


Figura 18: (a) estrutura do t cton $\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhR})]$, onde $\text{R} = \text{NO}_2, \text{F}$. (b) sec o do arranjo unidimensional ao longo do eixo a .⁵³

Giglio³⁷ descreveu a estrutura $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$, ilustrada na **Figura 19**. A transla o operada pelo complexo gera unidades empilhadas unidimensionalmente ao longo do eixo cristalogr fico b , atrav s de intera es metal-areno π .

a)



b)

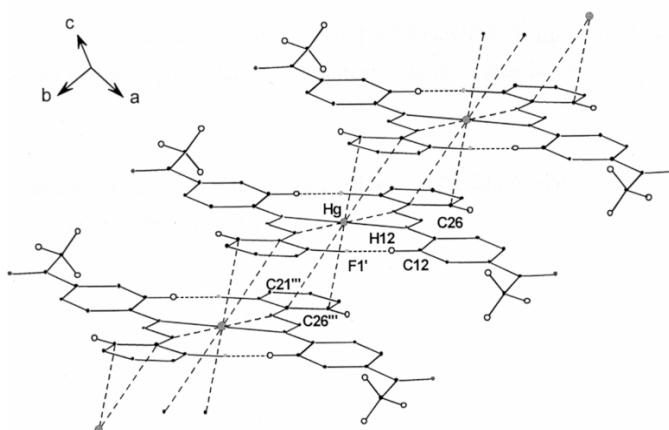


Figura 19: (a) Proje o da estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$. (b) Proje o do empilhamento das unidades monom ricas do complexo.³⁷

2.4.1 Ligações de hidrogênio

Estas ligações são de grande importância, pois não estão relacionadas apenas na questão do ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade, essas interações possibilitam além da compreensão das propriedades físico-químicas, desempenham um papel fundamental entre os fatores que levam a formação de arranjos de grandes moléculas, um exemplo disso é o caso das proteínas, onde a forma dessas moléculas é governada parcialmente por ligações de hidrogênio, e quando as ligações se quebram, a molécula de proteína perde o seu valor funcional. Na madeira se encontra outro exemplo da importância dessas ligações, as moléculas de celulose (que apresentam muitos grupos OH) podem formar muitas ligações de hidrogênio entre si, e a força da madeira se deve em grande parte a força das ligações entre moléculas vizinhas de celulose. Ligações de hidrogênio também ligam duas cadeias de uma molécula de DNA, portanto esta ligação é uma chave muito importante para a compreensão a reprodução.

No que envolve a química estrutural dos trizenos, a formação das ligações de hidrogênio podem ser intermoleculares ou intramoleculares, onde tanto o hidrogênio da cadeia triazenídica quanto os substituintes ligados ao anel podem contribuir para a formação de um arranjo supramolecular. Substituintes com ligações fortemente polarizadas como o grupamento nitro (-NO₂), amidas (-CONH₂), ácidos carboxílicos (-COOH), e halogênios com atenção especial para o flúor, assim como cloro e bromo podem contribuir de forma significativa para o estabelecimento de ligações de hidrogênio.

A ligação de hidrogênio é representada por um grupo doador (D-H) e um grupo aceptor (A), e dependendo dos átomos que interagem essa ligação pode ser classificada como clássica e não clássica. Quando tivermos átomos eletronegativos (N, O e halogênios) como doadores e aceptores a ligação de hidrogênio será dita clássica, quando o átomo doador D for o carbono sp³, sp² ou sp e o aceptor for um átomo eletronegativo a ligação de hidrogênio será classificada como não clássica. A representação dessa ligação será (D-H...A), de acordo com Desiraju e Steiner¹⁶ podemos classificar as ligações de hidrogênio como doador bifurcado (a) e aceptor bifurcado (b), de acordo com a **Figura 20** representada a seguir.

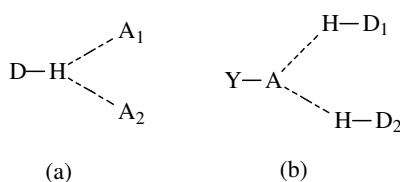


Figura 20: Classificação das ligações de hidrogênio¹⁶ de acordo com os parâmetros geométricos (a) representação do doador bifurcado, (b) representação do aceptor bifurcado.

Serão apresentados a seguir alguns compostos triazenídicos obtidos pelo grupo de pesquisa MITriCo, ressaltando para as ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas.

O complexo triazenido caracterizado por Naue⁴⁷, ilustrado na **Figura 16**, forma arranjos tectônicos unidimensionais através de ligações metal areno π e ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C-H...O.

O complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$ caracterizado por Crespan⁴⁹, apresenta um arranjo de uma seqüência de duas cadeias de moléculas do complexo paralelas a direção $[1\ 0\ 1]$, unidas por ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C-H...O e C-H...F, ilustradas na **Figura 21**.

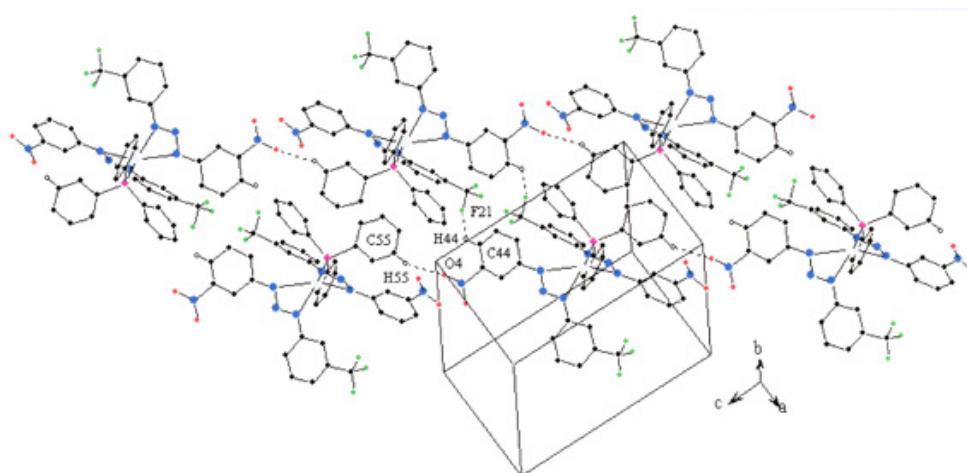


Figura 21: Cella unitária apresentando a projeção bidimensional de duas cadeias centrossimétricas do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$, unidas através de interações secundárias do tipo C-H...O e C-H...F representadas por linhas tracejadas⁴⁹.

O complexo triazenido caracterizado por Giglio³⁷ $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]$ forma arranjos bidimensionais ao longo do eixo cristalográfico b , através de ligações metal areno π e ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O e C-H...F, ilustradas na **Figura 22**.

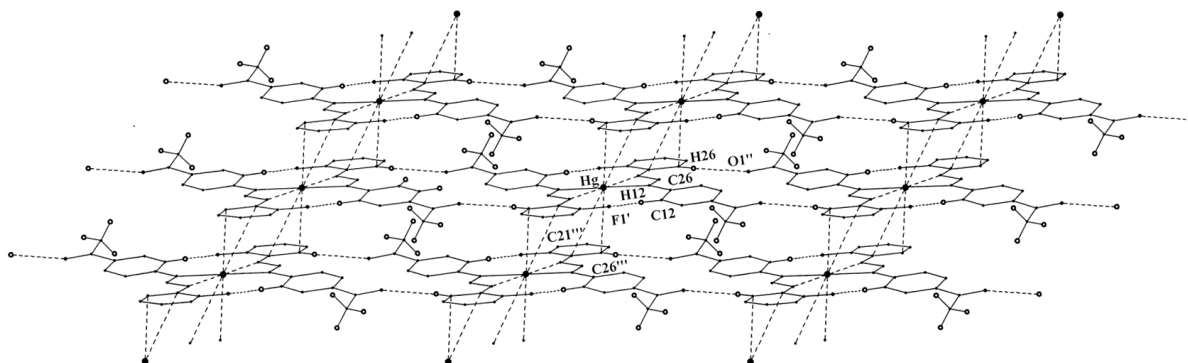


Figura 22: Projeção da seção bidimensional do complexo $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]$ com ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O mostradas por linhas tracejadas³⁷.

O complexo triazenido caracterizado por Brancher⁵⁸ $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2(\text{NH}_3)_2\}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, apresenta como aspecto interessante o fato de que apesar da presença da piridina na reação, quem se ligou ao centro metálico foi a amônia. Este fato se deve as ligações de hidrogênios ilustradas na **Figura 23**, observa-se que o hidrogênio (H112) interage com o oxigênio do THF e os outros dois átomos de hidrogênio do mesmo complexo de cobre(II), o (H111) e (H113) interagem cada um com um oxigênio diferente do grupo acetila dos complexos vizinhos, apresentando ligações de hidrogênio do tipo N-H...O que apesar de fracas são suficientes para manter na esfera de coordenação do centro metálico a molécula de amônia ao invés da piridina.

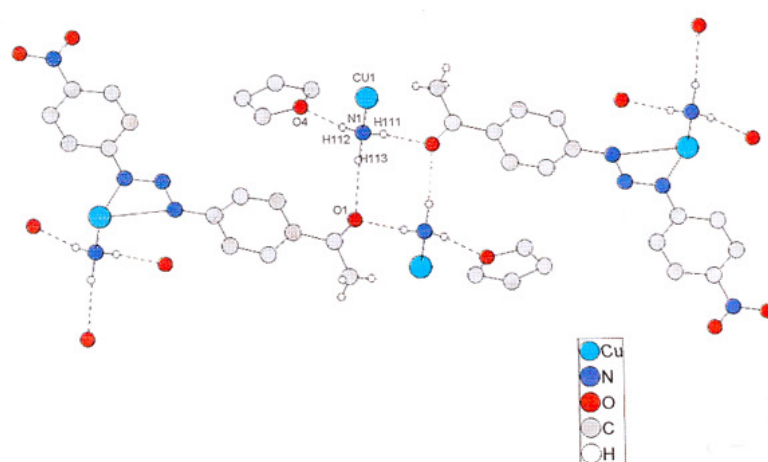


Figura 23: Representação das ligações de hidrogênio efetuadas por moléculas de amônia coordenadas ao íon cobre no complexo $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2(\text{NH}_3)_2\}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ⁵⁸.

O complexo $\{[\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ caracterizado por Bresolin⁶⁴ **Figura 24**, apresenta ligações de hidrogênios clássicas as quais estão localizadas de forma transversal as cadeias supramoleculares.

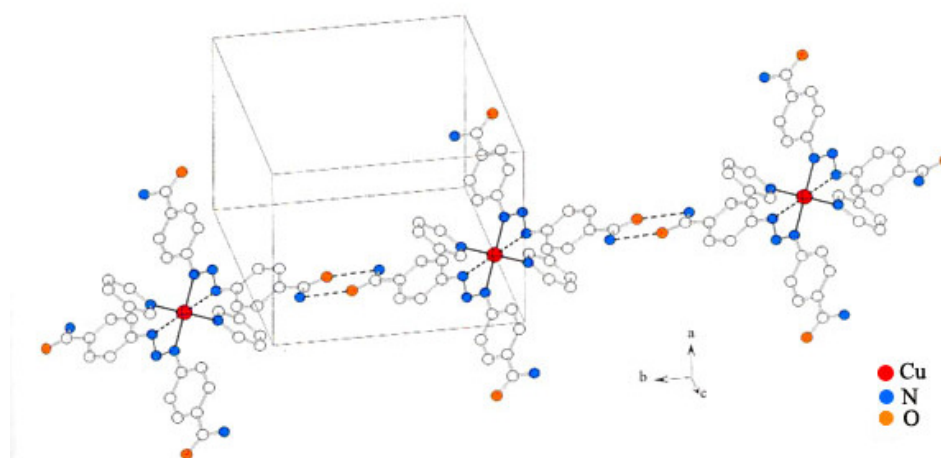


Figura 24: Representação das ligações de hidrogênio clássicas dos grupos amida com a formação de um arranjo supramolecular no complexo $\{[\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ ⁶⁴.

Encontra-se neste mesmo complexo, ilustrado na **Figura 24**, ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O entre a piridina de uma molécula e o oxigênio do grupo amida de uma molécula vizinha, mostradas na **Figura 25**.

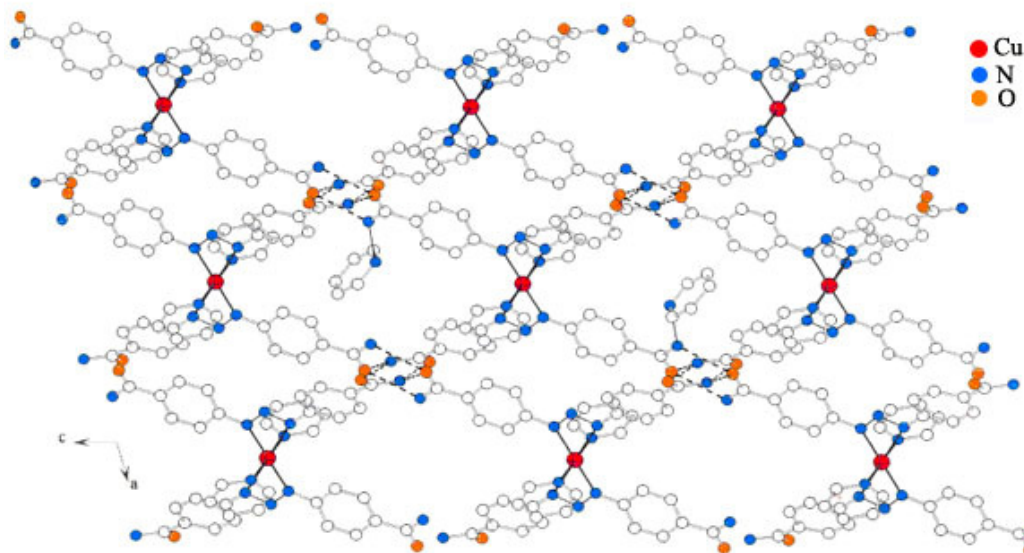


Figura 25: Representação das ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O no complexo $\{Cu[NH_2(O)CC_6H_4NNNC_6H_4C(O)NH_2]_2(C_5H_5N)_2\}^{64}$.

O segundo complexo caracterizado por Bresolin⁶⁴ $\{Cu[NO_2C_6H_4NNNC_6H_4F]_2(C_5H_5N)_2\}$ apresenta ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares do tipo C-H...F e C-H...N, ilustradas na **Figura 26**.

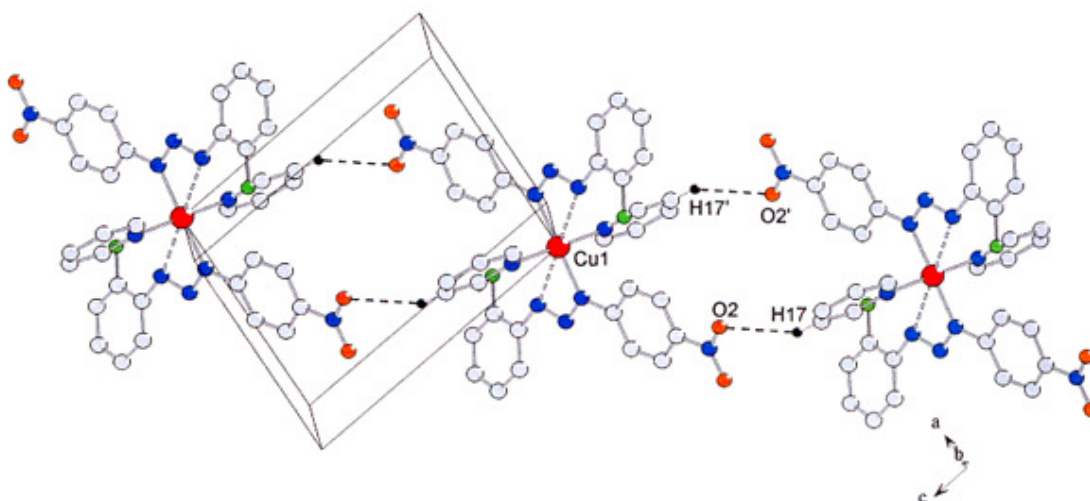


Figura 26: Representação de um corte da rede supramolecular do complexo $\{Cu[NO_2C_6H_4NNNC_6H_4F]_2(C_5H_5N)_2\}^{64}$.

As moléculas deste complexo encontram-se associadas em um arranjo supramolecular unidos através de ligações não-clássicas C-H...O.

O terceiro complexo de Bresolin⁶⁴ $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ também apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares não-clássicas do tipo C-H \cdots N, formando o arranjo supramolecular, de acordo com a **Figura 27**.

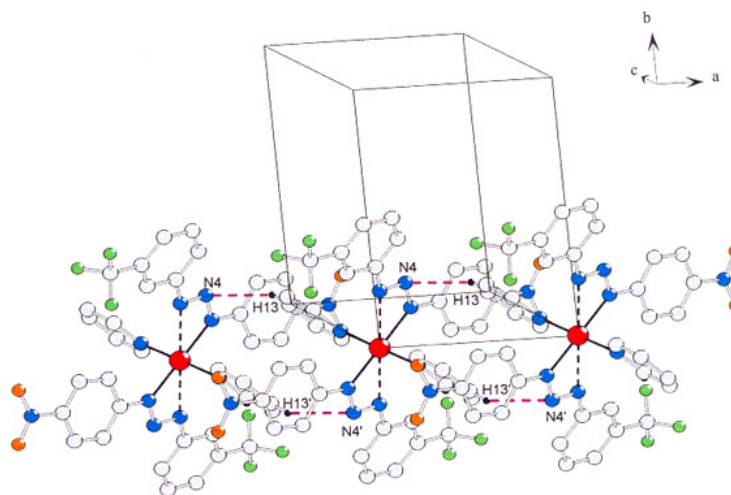


Figura 27: Representação de um corte da rede do complexo $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ ligações de hidrogênio intramoleculares não-clássicas do tipo C-H \cdots N⁶⁴.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Solventes

Os solventes utilizados na parte experimental, eram de várias marcas como Nuclear[®], Quimex[®], Vetec[®], Dinâmica[®], sem tratamento prévio.

3.1.2 Ponto de Fusão

Os compostos obtidos nesse trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, utilizando-se um aparelho Mel-Temp II, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.3 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro- 1650 PC Shimadzu, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

Espectrofotômetro Bruker FT-IR, com uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

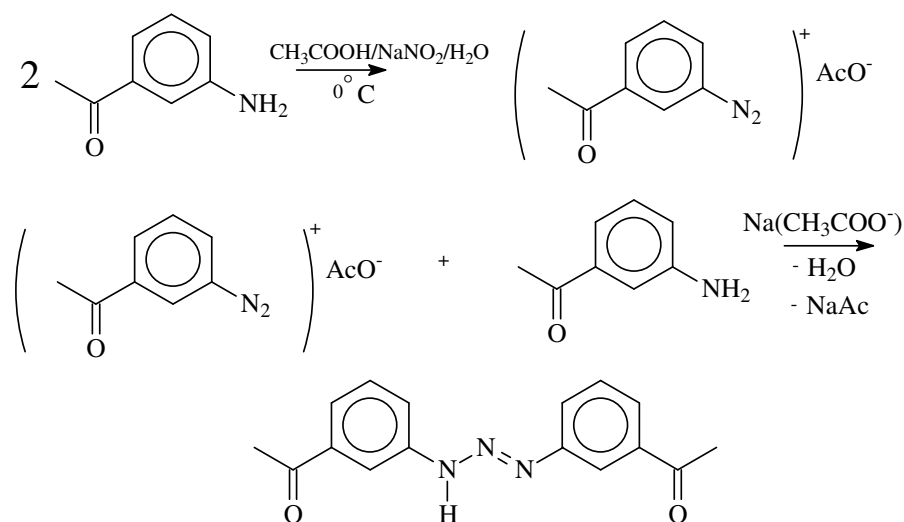
3.1.5 Difração de raios-X em monocristal

A coleta de dados dos monocristais dos complexos foi realizada utilizando-se um difratômetro Bruker Apex II – CCD, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Síntese do pró-ligante 1,3-bis (3-acetilfenil)triazeno

A reação que levou a formação do pró-ligante triazeno utilizado na complexação com íons mercúrio(II) e cobre(II) foi de diazotização em meio ácido de uma amina aromática com nitrito de sólido, na proporção de 2:1, pois o ligante é simétrico.



Uma mistura de 1g (1,19mmol) de 3-aminoacetofenona em 25mL de ácido acético glacial e 10mL de água desionizada, é resfriada entre 0-5°C. Adiciona-se uma solução

contendo 0,301g (4,36mmol) de nitrito de sódio em pouca água desionizada (o suficiente para dissolver todo o nitrito de sódio) em agitação constante para ocorrer a diazotação da amina no meio de reação. Mantem-se a reação de diazotação durante aproximadamente 40 minutos, observando-se uma coloração vermelho vivo do meio. Após o tempo estipulado neutralizou-se com uma solução saturada de acetato de sódio, isolando-se um precipitado amarelo claro através de uma filtração a vácuo.

O precipitado foi lavado com porções de 20-30mL de água gelada e secado em dessecador sob vácuo e P_2O_5 .

Caracterização:

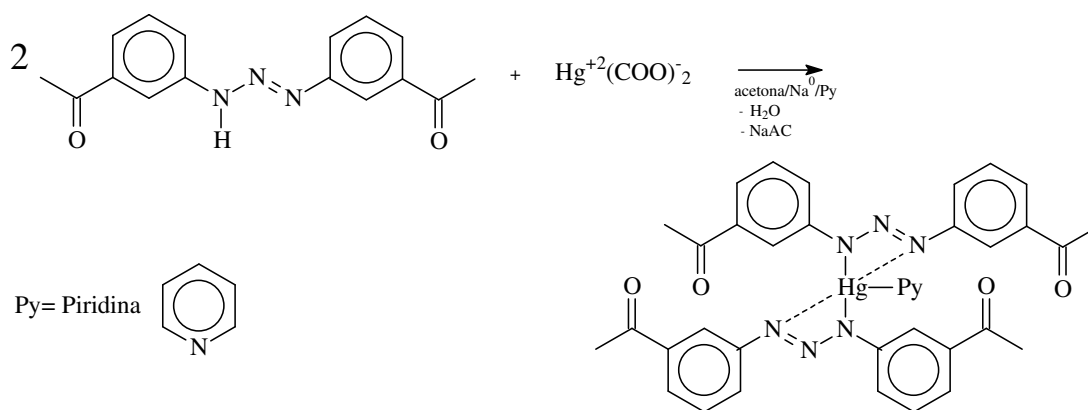
Ponto de fusão: 142°C

Espectroscopia de infravermelho: $\nu(N-H)$ -3253 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ -1682 cm^{-1} , $\nu(C-O)$ -1530 cm^{-1} , $\nu(N=N)$ -1402 cm^{-1} , $\nu(N-N)$ -1192 cm^{-1} , $\nu(Ar-CO-C)$ -1273 cm^{-1} .

Espectroscopia no ultravioleta: 364nm ($n \rightarrow \pi^*$), 316nm ($n \rightarrow \sigma^*$), 231nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Rendimento: 80%

3.2.2 Síntese do complexo *Bis*{[1,3-(3-acetifenil)triazenido]}mercúrio(II) - [Hg(RNNNR)(Py)] (R=3-CH₃C(O)C₆H₄) (1)



A reação de complexação foi efetuada na proporção de 2 mols de ligante para 1 mol de acetato de mercúrio. Pesou-se 0,084g (0,1mmol) de 1,3-bis(3-acetofenil)triazeno em 10mL de acetona anidra, adicionou-se pequenas raspas de sódio metálico na solução para desprotonar o ligante. Adicionou-se uma solução de 0,048 (0,15mmol) de acetato de mercúrio(II) dissolvido em 5mL de metanol sobre o ligante desprotonado. Deixou-se reagir por 24 horas. Após o tempo estipulado, usou-se uma pequena medida de sulfato de magnésio anidro foi adicionada a mistura reacional por 30 minutos mediante agitação. A mistura foi filtrada e o solvente foi

para a evaporação, onde se obteve um resíduo sólido amarelo que foi dissolvido em uma mistura de 10mL de tetrahidrofurano com 3mL de piridina. Cristais amarelo-claros foram obtidos após lenta evaporação do solvente em temperatura ambiente dentro de duas semanas.

Caracterização:

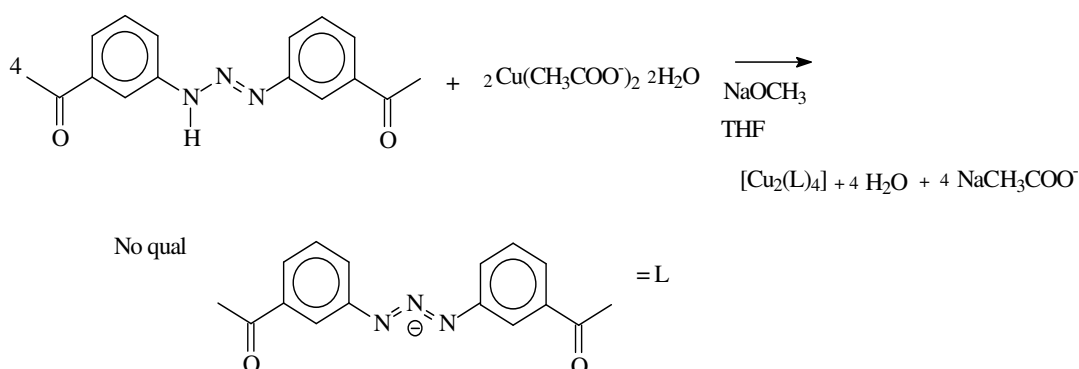
Ponto de fusão: 204-206°C

Espectroscopia no infravermelho: $\nu(\text{C}=\text{O})$ -1637 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ -1475 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ -1330 cm^{-1} .

Espectroscopia no ultravioleta: Não foi realizado.

Rendimento: 63%

3.2.3 Síntese do complexo *Bis*{*bis*[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II) - [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = 3-CH₃C(O)) (2)



A reação de complexação foi efetuada na proporção de 4 mols de ligante para 2 mols de acetato de cobre(II) ou 2:1. Pesou-se 0,070g (0,083mmol) de 1,3-bis(3-acetofenil)triazeno em 10mL de THF, o ligante foi desprotonado com a adição de três gotas de solução de metóxido de sódio.

Adicionou-se uma solução de 0,025g (0,12mmol) de acetato de cobre(II) dihidratado dissolvido em 5mL de metanol sobre o ligante desprotonado. Deixou-se reagir por 24 horas. Após o tempo estipulado a solução foi colocada para a evaporação do solvente. Cristais verde-escuros foram obtidos a partir da solução mãe.

Caracterização:

Ponto de fusão: 228° (Ocorre a decomposição do complexo)

Espectroscopia no infravermelho: $\nu(\text{C}=\text{O})$ -1685 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ -1475 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ -1357 cm^{-1} .

Espectroscopia no ultravioleta: 368nm ($n \rightarrow \pi^*$), 317nm ($n \rightarrow \sigma^*$), 231nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Rendimento: 60%

4. ESPECTROSCOPIA NO ULTRA VIOLETA VISÍVEL

A espectroscopia eletrônica é decorrente da absorção luminosa em uma faixa típica de comprimento de onda entre 190nm e 780nm, onde a luz com comprimento de onda entre 190 e 380nm pertence à faixa do espectro luminoso conhecido como ultravioleta e entre 380 e 780nm pertence a faixa do visível.

Neste estudo foram efetuadas análises espectrofotométricas para determinar a região de absorção no UV-Vis do pró-ligante para que se possam ter informações relevantes para a identificação de trizenos bem como uma ferramenta importante na verificação da coordenação do centro metálico.

A montagem destas ligações nas moléculas estão fundamentadas na Teoria da ligação pela valência (TLV) e pela Teoria dos orbitais moleculares (TOM), onde teremos uma sobreposição dos orbitais atômicos incompletos de valência gerando uma região de intersecção entre as eletrosferas, na qual se a sobreposição for construtiva e as energias compatíveis, neste caso a ligação se formará. Os elétrons localizados mais internamente não participarão da ligação e a absorção luminosa destes ocorre em uma faixa fora do comprimento de onda típico do UV-Vis. Dessas sobreposições são obtidas dois tipos de ligações: sigma e pi. A primeira é simétrica em torno do eixo de ligação, possibilitando a rotação em torno desse eixo. A segunda, não simétrica em torno do eixo de ligação, impossibilitando a rotação em torno desse próprio eixo.

De acordo com a TOM, se as energias, a simetria e a sobreposição dos orbitais atômicos forem favoráveis, esses orbitais combinam-se linearmente gerando novos orbitais pertencentes a molécula. Para cada ligação prevista pela TLV teremos a formação de um orbital molecular ligante, de menor energia que os orbitais atômicos originais, preenchidos com elétrons e um orbital molecular antiligante, com energia maior que os orbitais atômicos originais, não preenchido com elétrons.

Devido às restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas (simetria), somente quatro transições são observadas e permitidas, serão elas as dos elétrons de orbitais

moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) e as de elétrons não ligados (orbitais atômicos) para orbitais moleculares antiligantes ($n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$). A **Figura 28** ilustra estas transições.

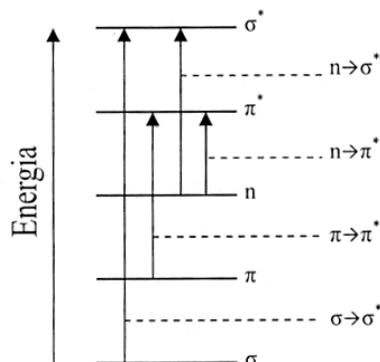
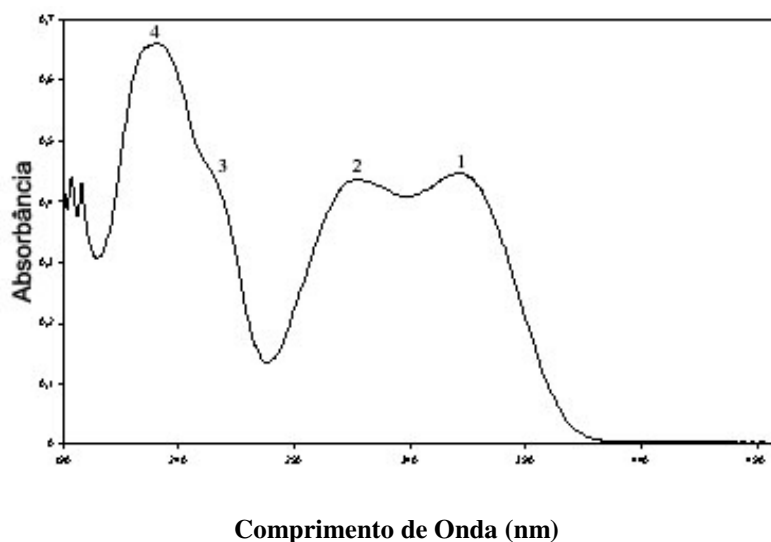


Figura 28: Esquema representando as transições eletrônicas que são permitidas pelos ligantes.

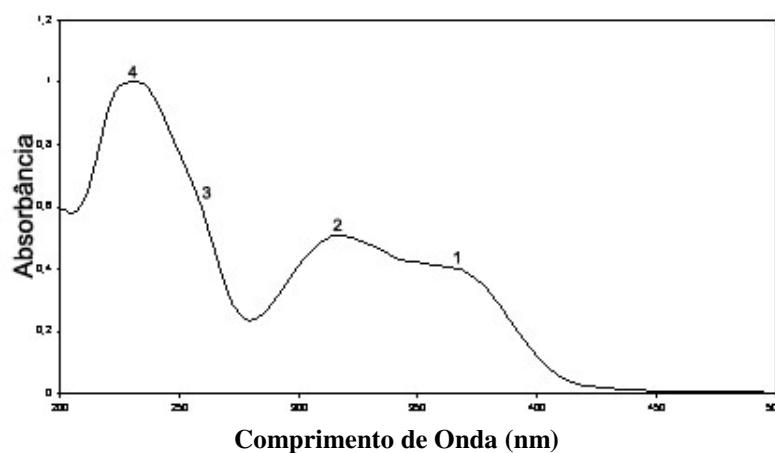
Compostos triazenídicos apresentam absorções típicas relativas às seguintes transições: $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas ao grupo diazoamino ($-N=N-$) com um comprimento de onda de 347nm, transição $n \rightarrow \sigma^*$ atribuída à cadeia diazoamínica ($N-N=N-$) e as transições que são características dos anéis aromáticos, que são transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A **Figuras 29** a seguir mostra a espectroscopia de Uv-Vis referentes ao pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno e os dados desse composto.



Nº	λ (nm)	Atribuição	Grupo
1	364	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
2	316	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)
3	254	$\pi \rightarrow \pi^*$	(Ar-CO-CH ₃)
4	231	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C)Ar

Figura 29: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno em etanol.

A **Figura 30** as seguir refere-se ao espectro Uv-Vis do complexo *Bis*{*bis*[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II), (2).



Nº	λ (nm)	Atribuição	Grupo
1	368	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
2	317	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)
3	256	$\pi \rightarrow \pi^*$	(Ar-CO-CH ₃)
4	231	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C)Ar

Figura 30: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo *Bis*{*bis*[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II), (2).

O cobre(II) tem nove elétrons distribuídos em orbitais d que mediante influência de um campo ligante apresenta-se desdobrado em diferentes níveis de energia, possibilitando a ocorrência de transições d-d. Entretanto o complexo(2) não se mostrou solúvel em nenhum solvente. A obtenção desse espectro ilustrado na **Figura 30**, foi feita da seguinte forma: pegou-se uma pequena parte do complexo e se tentou dissolver em etanol, filtrou-se e o filtrado foi para a análise. Para a verificação das referidas transições d-d, é necessário concentrar a amostra o que não foi possível.

No caso do complexo *bis*{[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazeno]piridina-mercúrio(II) (1), pelas mesmas razões atribuídas ao complexo(2) não foi possível realizar o espectro de Uv-Vis, porém pode-se prever um espectro semelhante ao ligante livre devido ao fato do mercúrio(II) apresentar dez elétrons distribuídos em seus orbitais d, devido a isso não irá aparecer nenhuma transição *d-d* no espectro eletrônico.

5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A energia denominada infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situado na faixa de comprimento de onda entre $14290\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ⁶⁶, entretanto neste trabalho foram registrados espectros entre as frequências de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, pois nessa região

encontram-se as bandas características dos triazenos. As análises por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos apresentam importantes informações referentes à cadeia nitrogenada, a qual com base nestes dados é possível à caracterização desses compostos bem como a verificação da complexação com o centro metálico e estes ligantes.

As bandas características do grupo acetil são esperadas no espectro, mas a atenção deve ser direcionada para as frequências relativas às ligações **N=N**, **N-N** e **N-H** que são peculiares dos triazenos, em especial a ligação N-H, a banda relativa a esta ligação é de grande importância devido a desprotonação do ligante para a sucessiva complexação com o centro metálico o que ocasionará o seu desaparecimento no espectro. O mesmo irá ocorrer com as bandas relativas às ligações **N=N** e **N-N**, seguido do surgimento de uma banda intermediária relativa à deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica. A **Figura 31** a seguir mostra o espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno.

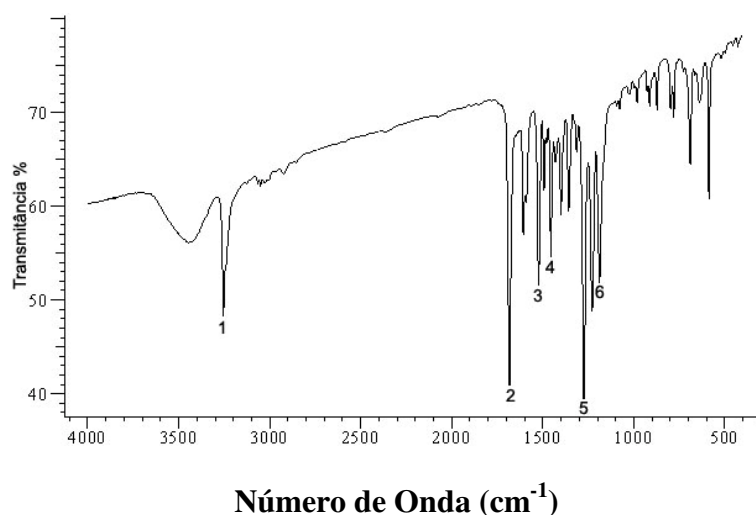


Figura 31: Espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno.

As principais bandas de absorção do pró-ligante estão ilustradas na **Tabela 6**.

Tabela 6: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-bis(3-acetilfenil)triazeno.

Nº	Atribuição	Frequência (cm-1)	Intensidade Relativa*
1	v (N-H)	3243	MF
2	v (C=O)	1682	MF
3	v (C-O)	1530	F
4	v (N=N)	1402	m
5	v (N-N)	1192	F
6	v (Ar-CO-C)	1273	F

*MF= muito forte; F= forte; m= média

O complexo *bis*{[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazeno]piridina-mercúrio(II)} [Hg(C(O)C₆H₄NNNC₆H₄CH₃C(O))₂Py], apresenta comportamento espectroscópico característico para complexos triazenidos. Este fato está associado a deslocalização eletrônica na cadeia de nitrogênios, devido a desprotonação do pró-ligante. A **Tabela 7** apresenta atribuições dos valores das principais bandas deste complexo, no qual o espectro de IV está representado na **Figura 32**.

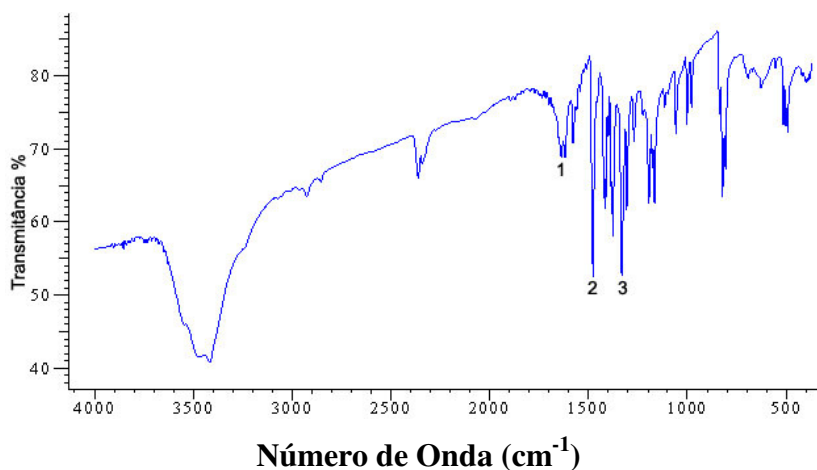


Figura 32: Espectro de infravermelho do complexo *bis*{[1,3-*bis*(3-acetilfenil)triazeno]piridina-mercúrio(II)}, complexo(1).

Observando-se o espectro do pró-ligante e do seu respectivo complexo(2), nota-se o desaparecimento da banda relativa ao estiramento **N-H** em 3253 cm⁻¹, comprovando-se a desprotonação do ligante, observa-se ainda no referente espectro o aparecimento de uma banda em 1330 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico (**N::N::N**). Nota-se também uma diminuição da intensidade da banda relativa ao estiramento **C=O**, devido a formações de ligações de hidrogênios não-clássicas do tipo C-H...O.

Tabela 7: Principais bandas do espectro no IV do complexo(1).

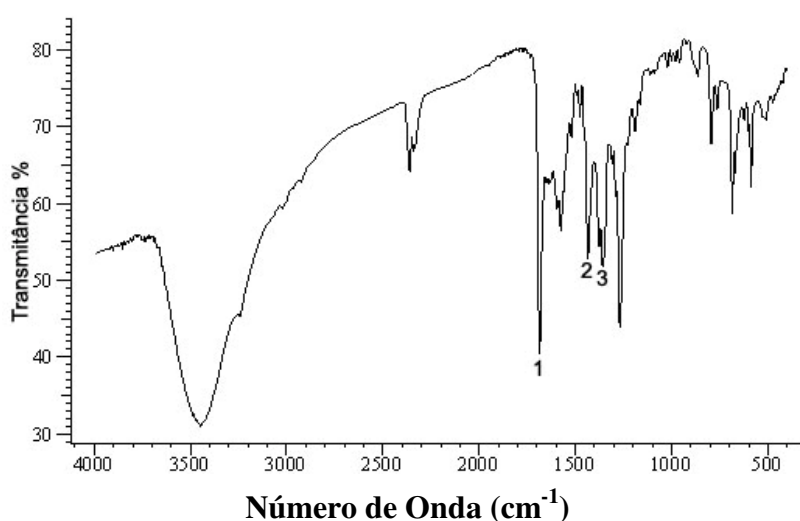
Nº	Atribuição	Frequência (cm-1)	Intensidade Relativa*
1	v (C=O)	1637	m
2	v (C-O)	1475	F
3	v _{as} (N-N-N)	1330	F

A **Tabela 8** a seguir mostra uma comparação entre os dados espectroscópicos do pró-ligante e do complexo(1).

Tabela 8: Comparação entre as principais bandas do ligante e do complexo(1).

LIGANTE		COMPLEXO(1)	
Atribuição	Frequência(cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência(cm ⁻¹)
v (N-H)	3253	v (N-H)	----
v (N=N)	1402	v (N=N)	----
v (N-N)	1192	v _{as} (N-N-N)	1330

A **Figura 33** a seguir mostra o espectro de IV do complexo *Bis{bis[1,3-bis(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II)}*, complexo(2).

**Figura 33:** Espectro de infravermelho do complexo *Bis{bis[1,3-bis(3-acetilfenil)triazenido]cobre(II)}*, complexo(2).

Como analisado anteriormente no complexo(1) se espera nesse espectro o desaparecimento da banda referente ao estiramento **N-H** em 3253cm⁻¹, comprovando a desprotonação do pró-ligante. Observa-se o aparecimento de uma banda correspondente a 1357cm⁻¹. A **Tabela 9** a seguir mostra as principais bandas do espectro de IV do complexo(2).

Tabela 9: Principais bandas do espectro de IV do complexo (2).

Nº	Atribuição	Frequência (cm-1)	Intensidade Relativa*
1	v (C=O)	1685	MF
2	v (C-O)	1475	F
3	v _{as} (N-N-N)	1357	F

6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM MONOCRISTAL

Utilizou-se para esta análise como mencionado anteriormente, o aparelho X8 Kappa APEX II⁶⁷ com detector de área, a fonte de radiação utilizada na análise foi do tipo Mo-K α (0,71073 Å). O monocristal selecionado para a análise deve apresentar boa qualidade, deve ser vítreo e não geminado (para facilitar a separação dos demais), o monocristal selecionado foi colado em um fio de vidro, onde é colocado no goniômetro do aparelho com o objetivo de alinhar o cristal. Na seqüência são inseridos no programa do aparelho os dados da molécula esperada. É criada a partir deste ponto uma rotina que visa a procura de 3 grupos de 12 imagens para encontrar os parâmetros da cela unitária e o volume. No momento em que se obtém essas imagens, o programa sugere um ou mais sistemas cristalinos para o cristal que se está analisando.

O sistema cristalino adequado para a medida posterior é baseado nos parâmetros obtidos, o cálculo preliminar para verificar se os dados são condizentes com a molécula esperada são feitos com o volume da cela elementar através da fórmula empírica: $[N_{AM} = V_{CE}/Z.18]$ se obtém o número de átomos não-hidrogenóides que fazem parte da estrutura molecular, onde pode se admitir um erro de até 10%. Feito isso, se deve programar uma rotina de medida para coletar as intensidades das reflexões, concluída a rotina se deve fazer a integração das imagens para gerar um arquivo com os dados da coleta (.hkl).

Com este arquivo se pode gerar um novo arquivo de instrução (.ins) a partir do qual se resolve a estrutura com programas característicos de solução e refinamento de estruturas

Com o uso de um programa SAINT⁶⁷ é efetuada a redução dos dados coletados a partir da análise do monocristal dos complexos(1) e (2) correspondentes às redes cristalinas recíprocas.

Para cada composto é então gerado um arquivo contendo as reflexões indexadas que são corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e polarização com o programa SADABS⁶⁷.

Separando do total de reflexões indexadas as reflexões simetricamente dependentes, se obtém as reflexões simetricamente independentes, com os seus respectivos índices de discordância interno ($R_{int.}$). A **Tabela 10** a seguir é referente aos dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo(1).

Tabela 10: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo(1).

Nome	<i>Bis</i> {[1,3-(3-acetifenil)triazenido]}mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₃₇ H ₃₃ HgN ₇ O ₄
Massa molecular (g)	840,29g
T (K)	293(2)
Radiação, α (Å)	0,71073
Sistema cristalino/grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	13,8647(5)
<i>b</i> (Å)	14,8823(5)
<i>c</i> (Å)	17,0403(5)
β (°)	92,2140(10)
Volume (Å ³)	3513,4(2)
Número de fórmulas elementares	Z= 4
Coefficiente de Absorção (mm ⁻¹)	4,430
<i>F</i> (000)	1664
Tamanho do Cristal (mm)	0,27 x 0,23 x 0,17
Ângulo De varredura (°)	1,47-25,50
Índices de Varredura	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexões coletadas	33113
Reflexões independentes	6407 [<i>R</i> _{int} = 0,0258]
Transmissão, máxima e Mínima	0,519 e 0,3809
Método de refinamento	Matriz completa mínimos quadrados <i>F</i> ²
Dados/ restrições/	
Parâmetros	6407/ 0/ 443
S, Índice de confiança Incluindo <i>F</i> ²	1,160
Índices finais de Discordância [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0440, <i>wR</i> ₂ = 0,1034
Índices finais de Discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0639, <i>wR</i> ₂ = 0,1381
Densidade eletrônica residual	1,711 e -1,632 eÅ ⁻³

6.1 Determinação da estrutura do complexo(1)

Obteve-se o complexo(1) na forma de cristais amarelo-claros, a partir da evaporação lenta do solvente contendo metanol. Um monocristal com dimensões 0,27 x 0,23 x 0,17 mm,

fixado em um fio de vidro, e submetido a coleta de dados de difração a temperatura de 20,2°C com um difratômetro Bruker ApexII- CCD⁶⁷.

O total de 33113 intensidades coletadas foram submetidas à redução (correção de polarização e de Lorentz) com o programa Bruker SAINT⁶⁷ resultando 6407 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,0258$) que foram envolvidas para a determinação do grupo espacial e da solução da estrutura.

6.1.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo(1)

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal com detector de área corresponde a uma rede cristalina recíproca monoclinica. As reflexões indexadas foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e /ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁶⁸) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial.

O grupo espacial se confirmou $P2_1/c$ (número 14 - *International Tables for Crystallography*⁶⁹), pois não foi observada regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integrais, zonais e seriais dos índices hkl . Estas observações são compatíveis para a confirmação com o tipo de Bravais P para a rede cristalina. A descrição do conteúdo da cela elementar se dá através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo com a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e perpendicular à um plano paralelo de translação e reflexão na direção do eixo c . A fórmula estrutural do complexo(1) está representada na **Figura 34**.

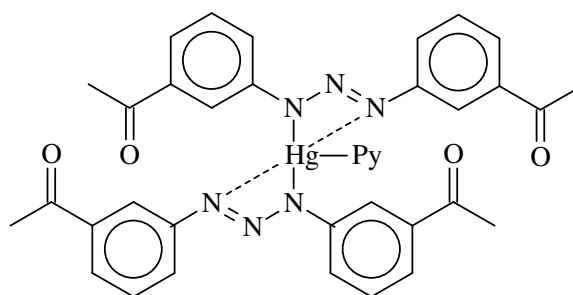


Figura 34: Fórmula estrutural do complexo(1).

6.1.2 Solução da estrutura molecular

Aplicando-se a fórmula empírica:

$$N_{AM} = V_{CE} / Z.18$$

Pode-se prever o número de átomos não-hidrogenóides que compõem a estrutura, partindo-se da premissa que todos os átomos situam-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial identificado, neste caso $P2_1/c$, e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 3513,4 / 4.18$$

$$N_{AM} = 48,797 \sim 49 \text{ átomos}$$

Este número, que admite um erro experimental em torno de 10%, levou a previsão de um complexo dimérico com a fórmula empírica $C_{37}HgN_7O_4$, esta molécula (excluindo os átomos de hidrogênios) considerando o íon $Hg(II)$ na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$. Admitindo-se a molécula completa, encontramos dois íons triazenidos e uma molécula de piridina coordenada ao centro metálico, formando um arranjo bidimensional, mostrando interações Hg -areno π ao longo do eixo b e ligações de hidrogênio não-clássicas $C-H \cdots O$ ao longo do eixo c , representados na **Figura 35**.

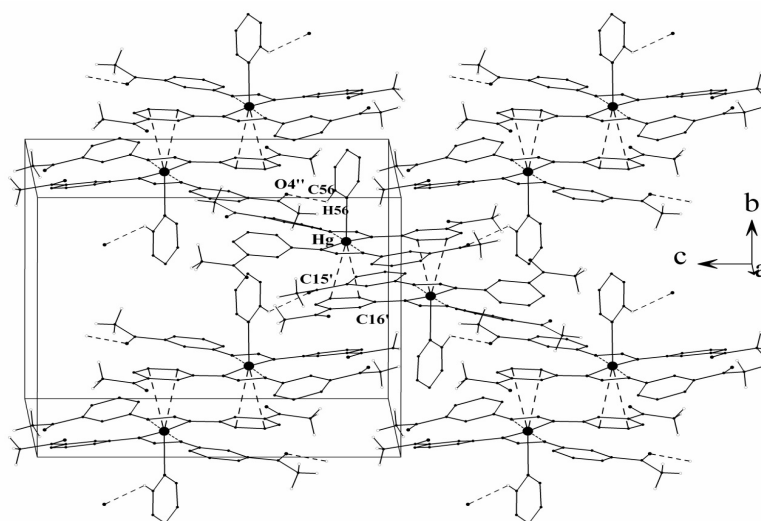


Figura 35: Secção do arranjo supramolecular do complexo(1), mostrando interações intermoleculares $Hg-\eta^2, \eta^2$ -areno π (ao longo do eixo b) e ligações não-clássicas $C-H \cdots O$ (ao longo do eixo c) representadas pelas linhas pontilhadas.

A solução desta estrutura foi obtida via Métodos Diretos⁷⁰, incluindo 6407 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 33113 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/c$. Os átomos não-hidrogenóides complementares do complexo foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária através da síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros anisotrópicos.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular, foram inseridos geometricamente todos os átomos de hidrogênios ligados aos anéis aromáticos, esta localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 443 parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de hidrogênio, anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidade dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método Bruker SADABS⁶⁷ resultou nos índices de discordância não ponderado R_1 (dados observados) 4,4%, R_1 (todos os dados) 6,4% e ponderado WR_2 (13,81%) para 6407 reflexões independentes com $[I > 2\sigma(I)]$, a equação de ponderação, $W = 1/[S^2(F_o^2) + (0,0869P)^2]$ onde $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento / desvio padrão estimado (maximal shift / e.s.d) foi de 000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELX-97⁷¹.

6.1.3 Estrutura cristalina e molecular do complexo(1)

A estrutura molecular caracteriza-se por um complexo mononuclear de Hg(II), com número de coordenação três. Dois ânions descendentes da molécula 1,3-bis(acetilfenil)triazeno, atuam basicamente como ligantes monodentados, a terceira posição de coordenação é ocupada por uma molécula de piridina neutra.

No complexo(1) o centro metálico apresenta uma coordenação plana na qual dois íons triazenidos através de duas ligações primárias Hg-N [Hg-N(11) = 2,102(5), Hg-N(21) = 2,107(6)Å] e duas outras ligações secundárias [Hg...N(13) = 2,693(5), Hg...N(23) = 2,716(6)Å], representados na **Figura 36**. A configuração piramidal quadrada do complexo é alcançada com uma molécula neutra de piridina. O íon Hg(II) eleva-se por 0,069 Å do plano de coordenação estabelecido pelos átomos N11, N13, N21 e N23.

Uma molécula de piridina alcança este plano em um ângulo de 89,5°, este pequeno desvio do ângulo interplanar ideal (90°) pode ser justificado pela presença de ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H... (O)CCH₃, envolvendo a posição *orto* (C-H) do anel de piridina. Os téctons se encontram ligados em par com os dímeros centrossimétricos através de uma interação secundária Hg-areno recíproca.

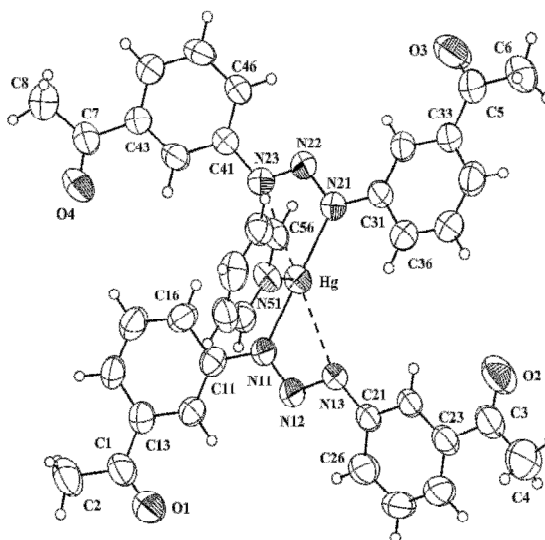


Figura 36: Projeção⁷² da estrutura molecular do complexo(1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. As linhas tracejadas representam interações secundárias. Átomos equivalentes são gerados por simetria: (') $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

As unidades diméricas são operadas por um eixo de rotação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, também através de um plano paralelo de translação e reflexão com o eixo c , resultando em um arranjo bidimensional supramolecular de tectons diméricos através de ligações não-clássicas C-H... $(O)CCH_3$ [C(56)...O(4)'' = 3,078(8) Å, C(56)-H(56)...O(4)'' = 125,03°, código de simetria (") $x, 3/2-y, 1/2+z$.

Ao longo do eixo cristalográfico b se encontram interações intermoleculares do tipo Hg- η^2, η^2 - areno π entre o mercúrio II e os anéis fenila que estão orientados paralelamente ao plano molecular principal. Dois átomos de carbonos do anel fenila se encontram a uma distância do íon metálico, estas interações são: 3,487(6) Å [Hg...C(16)'] e 3,569(7) Å [Hg...C(15)'], código de simetria (') $-x, -y + 1, -z$. A **Figura 37** ilustra estas interações.

A distância da interação π do Hg(II) até o ponto médio do C15 e C16 se encontra 3,51 Å mais afastada em relação a distância do ponto médio do íon metálico da ligação entre C31 e C36 [3,38 Å], código de simetria: (l) $x, y - 1, z$, entretanto é muito próxima a distância do ponto médio entre a ligação C(34)'- C(35)' [código de simetria: (') $-x + 1, -y, -z$.

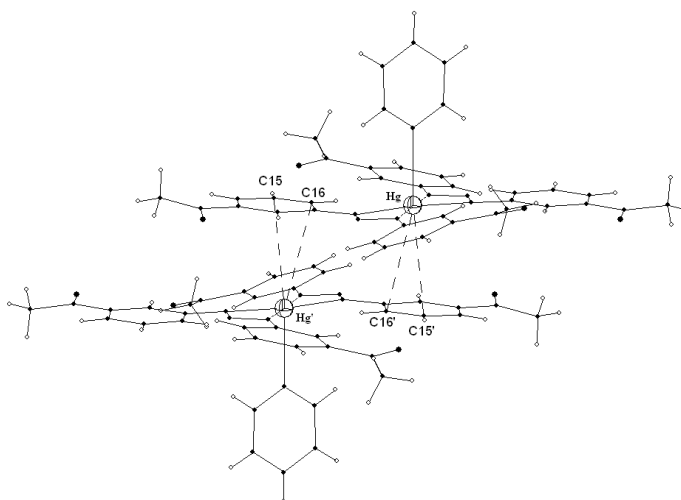


Figura 37: Representação do dímerno unidos por interações intermoleculares $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ - areno π .

Com base nestes dados, a interação metal areno- π do Hg (II) com o complexo será do tipo $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ - areno π entre o íon metálico com os C(15)' e C(16)' e a mesma interação com os C(34)' e C(35)', excluindo-se, portanto a possibilidade de ocorrência de interação intermolecular do tipo $\text{Hg}-\eta^6$.

A **Tabela 11** mostra os comprimentos e ângulos de ligações para o complexo(1).

Tabela 11: Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações para o complexo 1. Desvio padrão entre parênteses

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação ($^\circ$)	
Hg-N(11)	2,102(5)	N(11)-Hg-N(21)	174,53(18)
Hg-N(21)	2,107(6)	N(11)-Hg-N(51)	93,87(15)
Hg-N(51)	2,521(5)	N(21)-Hg-N(51)	91,51(15)
Hg...N(13)	2,693(5)	N(11)-Hg...N(13)	51,23(17)
Hg...N(23)	2,716(6)	N(21)-Hg...N(13)	129,68(18)
Hg...C(16)'	3,487(6)	N(21)-Hg...N(23)	50,66(19)
Hg...C(15)'	3,574(7)	N(13) ...Hg...N(23)	178,25(15)
C(56) ...O(4)''	3,078(8)	N(11)-Hg...C(16)'	70,89(18)
C(56)-H(56)	0,9300	N(21)-Hg...C(16)'	103,69(18)
N(13)-N(12)	1,290(7)	N(11)-Hg...C(15)'	83,93(19)
N(11)-N(12)	1,326(7)	N(21)-Hg...C(15)'	91,15(19)
N(22)-N(23)	1,267(8)	C(16)' ...Hg...C(15)'	22,33(17)
N(22)-N(21)	1,320(7)	N(22)-N(21)-Hg	113,1(4)
		C(31)-N(21)-Hg	129,0(4)
		N(22)-N(23) ...Hg	84,8(4)

Código de simetria (') $-x, -y + 1, -z$; (') $x, -y + 3/2, z - 1/2$.

6.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Complexo(2)

Monocristais do complexo(2), na forma de blocos vermelho-escuros com brilho vítreo, foram isolados à partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 711 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 1,06° a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades⁶⁹.

A coleta total envolveu 24778 reflexões com a rejeição de 2813, totalizando 20339 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁶⁹ para a determinação do grupo espacial utilizado para a solução da estrutura cristalina e molecular⁷³.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura do complexo(2), encontram-se na **Tabela 12**.

Tabela 12: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo(2). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	<i>Bis</i> {[1,3-(3-acetifenil)triazenido]}cobre(II)
Fórmula empírica	C ₆₄ H ₅₆ Cu ₂ N ₁₂ O ₈
Massa molecular (g)	1248,29
T (K)	295(2)
Radiação, α (Å)	0,71073
Sistema cristalino/grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> (-1)
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	10,1977(11)
<i>b</i> (Å)	15,5390(19)
<i>c</i> (Å)	19,173(2)
α (Å)	92,960(3)
β (°)	90,484(4)
γ (Å)	100,997(3)
Volume (Å ³)	2977,9(6)
Número de fórmulas elementares	<i>Z</i> = 2
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹)	0,781
<i>F</i> (000)	1292
Tamanho do Cristal (mm)	0,20 x 0,13 x 0,05
Ângulo De varredura (°)	1,06-25,50

Continuação da Tabela 12.

Índices de Varredura	$-12 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 23$
Reflexões coletadas	20339
Reflexões independentes	10905 [$R_{int} = 0,0935$]
Transmissão, máxima e Mínima	0,9620 e 0,8595
Método de refinamento	Matriz completa mínimos quadrados F^2
Dados/ restrições/ Parâmetros	10905/ 0 / 783
S, Índice de confiança Incluindo F^2	0,792
Índices finais de Discordância [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0572, wR_2 = 0,0,1197$
Índices finais de Discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,1603, wR_2 = 0,1390$
Densidade eletrônica residual	0,413 e -0,385 e \AA^{-3}

6.2.1 Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo(2) Determinação do grupo espacial e solução da estrutura cristalina e molecular

A solução da estrutura cristalina e molecular decorreu com o grupo espacial $P(-1)$ (n.º. 2 - *International Tables for Crystallography*⁶⁹). A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl), confirma o Tipo de Bravais P para a cela unitária.

O grupo espacial $P(-1)$ (simbologia completa) é centrossimétrico em função da simetria de Laue -1 .

6.2.3 Solução da estrutura molecular:

Com a fórmula empírica:

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

Prevê-se o número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que componentes da estrutura molecular.

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

$$N_{AM} = 2977,9 \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 82,72 \sim 83 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental permitido e aproximado de $\pm 10\%$, envolve a previsão de um complexo binuclear com a fórmula empírica $C_{64}Cu_2N_{12}O_8$ (considerando-se apenas átomos não-hidrogenóides na molécula). Admitindo-se a carga formal 2+ do íon cobre e um complexo neutro, a fórmula prevista seria $[Cu_2(CH_3C(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)CH_3)_4]$, portanto, com quatro ligantes triazenido na esfera de coordenação do íon Cu(II). A estrutura molecular neste caso é considerada acêntrica com a simetria local cristalográfica 1. Este modelo se confirmou na forma de uma estrutura molecular binuclear após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo.

A solução da estrutura, incluindo as reflexões coletadas (20339) descontando-se as rejeitadas (2813) do número total coletado, e o grupo espacial $P(-1)$, foi obtida *via* Métodos Diretos⁷⁴.

Após a etapa da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados nos mapas da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária através de Sínteses de Fourier diferenciais. Os parâmetros dos átomos localizados foram refinados em cada etapa com variáveis térmicas anisotrópicas, incluindo 10905 reflexões observadas.

Após o refinamento da estrutura molecular completa (sem átomos de H), incluindo-se parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, as coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e metila foram obtidas geometricamente e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos na forma acoplada aos respectivos átomos de carbono.

O refinamento final da estrutura molecular integral, somando 783 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*⁷³, convergiu nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados) (5,72%), R_1 (todos os dados) (16,03%) e ponderado wR_2 (13,90%). O refinamento final incluiu 10905 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0633P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos correspondem aos incluídos no programa *SHELXL-97*⁷².

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se no **Anexo 2**.

6.2.4 A estrutura cristalina e molecular do complexo(2)

A rede cristalina do complexo(2) compõem-se de moléculas discretas de um complexo binuclear neutro de Cu(II) individualmente tetra-coordenados como na **Figura 38**.

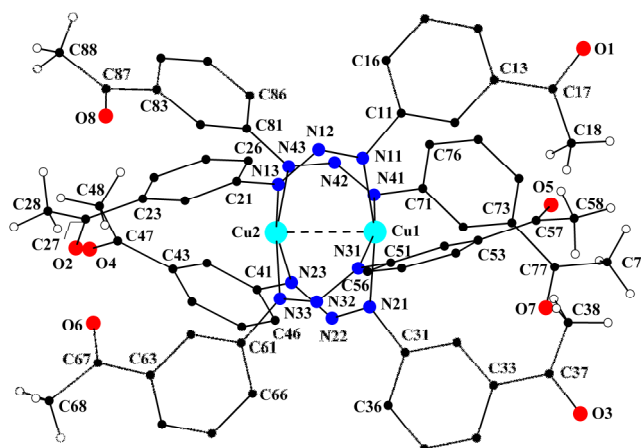


Figura 38: Projeção⁷⁵ da estrutura molecular do complexo 2. Raios arbitrários para todos os átomos. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio dos anéis fenila.

Os íons Cu(II) apresentam posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0,3363(1) 0,852(1) 0,2634(1)] e [Cu2: 0,2926(1) -0,705(1) 0,2360(1)]. Conseqüentemente, a molécula do complexo apresenta quatro íons ligantes [CH₃C(O)C₆H₄NNNC₆H₄C(O)CH₃]⁻ na esfera de coordenação de cada centro metálico. Resulta uma entidade molecular binuclear acêntrica (simetria cristalográfica 1).

Individualmente, o íon Cu(II) encontra-se coordenado terminalmente por quatro ânions 1,3-*bis*(3-acetofenil)triazenido através dos átomos N11, N21, N31, N41 [Cu1-N11 = 1,996(4), Cu1-N21 = 1,997(4), Cu1-N31 = 2,017(4), Cu1-N41 = 2,023(4) Å] e N13, N23, N33, N43 [Cu2-N13 = 2,005(4), Cu2-N23 = 2,018(4), Cu2-N33 = 2,013(4), Cu2-N43 = 2,016(4) Å], resultando uma geometria de coordenação quadrática-plana dos íons Cu(II), estes valores estão em boa concordância com os citados para o complexo [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = C₆H₅) [M1-N1 = 2,032 Å; M3-N3 = 2,007 Å] (**Figura 39**)^{76, 68, 77}, e [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]⁷⁸:

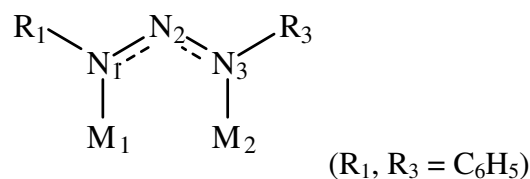


Figura 39: Simbologia adotada para a estrutura [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = C₆H₅)⁷⁷.

O afastamento Cu1...Cu2 é 2,4056(9) Å e apresenta boa concordância com a distância inter-metálica (2,441 Å) citada para o complexo [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = C₆H₅)⁷⁷, e 2,4631(11) Å no complexo *Bis*{*bis*[1,3-*bis*(2-flúorofenil)triazenido]cobre(II)}⁷⁸. Comparando-se a distância 2,4056(9) Å com a distância Cu...Cu no metal puro (2,556 Å)⁷⁹, conclui-se que ocorre uma interação inter-metálica no complexo. A interação inter-metálica, resulta de um acoplamento anti-ferromagnético dos íons paramagnéticos Cu(II) envolvendo respectivamente o elétron desemparelhado encontrado no orbital 3d_z² em cada centro metálico. Esta observação leva a expansão do número de coordenação quatro para cinco na forma de uma geometria de coordenação piramidal de base quadrática para os íons Cu1 e Cu2. Nesta geometria de coordenação, um centro metálico ocupa o ápice da pirâmide constituída por quatro átomos N na base.

Enquanto que as distâncias de ligação N1-N2, N2-N3 ilustradas na **Figura 39** são mencionadas como equivalentes (1,296 Å) no complexo [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = C₆H₅)⁷⁷, os valores encontrados no complexo(2) são próximos a este valor, porém diferentes entre si nas quatro cadeias N₃ desprotonadas ilustrados na **Tabela 13**. Também o ângulo de ligação N1-N2-N3 (117,1°) mencionado para o complexo [Cu(RNNNR)₂]₂ (R = C₆H₅)⁷⁷ apresenta boa concordância com os ângulos de ligação encontrados para as cadeias desprotonadas N11-N12-N13, N21-N22-N23, N31-N32-N33 e N41-N42-N43.

Tabela 13: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo(2).

Comprimento de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-N(11)	1,996(4)	N(11)-Cu(1)-N(21)	167,76(17)
Cu(1)-N(21)	1,997(4)	N(11)-Cu(1)-N(31)	89,45(16)
Cu(1)-N(31)	2,017(4)	N(21)-Cu(1)-N(31)	88,11(16)
Cu(1)-N(41)	2,023(4)	N(11)-Cu(1)-N(41)	88,55(16)
Cu(1)-Cu(2)	2,4056(9)	N(21)-Cu(1)-N(41)	91,30(16)

Continuação da Tabela 13.

Cu(2)-N(13)	2,005(4)	N(31)-Cu(1)-N(41)	167,76(17)
Cu(2)-N(23)	2,018(4)	N(11)-Cu(1)-Cu(2)	84,32(12)
Cu(2)-N(33)	2,013(4)	N(42)-N(41)-Cu(1)	121,0(3)
Cu(2)-N(43)	2,016(4)	N(21)-Cu(1)-Cu(2)	83,50(12)
N(11)-N(12)	1,299(5)	N(31)-Cu(1)-Cu(2)	83,93(12)
N(12)-N(13)	1,300(5)	N(41)-Cu(1)-Cu(2)	83,86(12)
N(21)-N(22)	1,313(5)	N(23)-Cu(2)-N(33)	89,36(16)
N(22)-N(23)	1,307(5)	N(23)-Cu(2)-N(13)	167,68(17)
N(31)-N(32)	1,298(5)	N(33)-Cu(2)-N(13)	88,12(16)
N(32)-N(33)	1,299(5)	N(23)-Cu(2)-N(43)	89,05(16)
N(41)-N(42)	1,280(5)	N(33)-Cu(2)-N(43)	168,63(17)
N(42)-N(43)	1,307(5)	N(13)-Cu(2)-N(43)	91,05(16)
		N(23)-Cu(2)-Cu(1)	84,54(12)
		N(33)-Cu(2)-Cu(1)	83,82(12)
		N(13)-Cu(2)-Cu(1)	83,19(12)
		N(43)-Cu(2)-Cu(1)	84,82(12)
		N(31)-N(32)-N(33)	115,1(4)
		N(42)-N(43)-Cu(2)	119,9(3)
		N(32)-N(33)-Cu(2)	121,0(3)
		N(12)-N(11)-Cu(1)	119,6(3)
		N(22)-N(21)-Cu(1)	121,4(3)
		N(21)-N(22)-N(23)	115,7(4)
		N(22)-N(23)-Cu(2)	118,5(3)
		N(41)-N(42)-N(43)	116,7(4)
		N(11)-N(12)-N(13)	115,7(4)
		N(42)-N(41)-Cu(1)	121,0(3)
		N(32)-N(31)-Cu(1)	120,8(3)
		N(12)-N(13)-Cu(2)	120,7(3)

Mesmo admitindo-se a interação inter-metálica Cu1...Cu2, estes íons metálicos deslocam-se na direção oposta entre si, para fora das bases quadráticas das pirâmides **Figura 40** – o íon Cu1 desloca-se por 0,213(2) Å do plano quadrático estabelecido pelos átomos N11, N21, N31 e N41 (r.m.s. = 0,0015 Å), enquanto que o íon Cu2 desloca-se por 0,207(2) Å do plano quadrático estabelecido pelos átomos N13, N23, N33 e N43 (r.m.s. = 0,0076 Å).

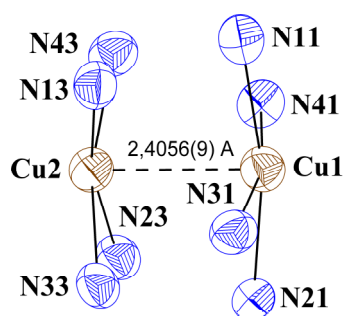


Figura 40: Deslocamento dos íons Cu(II) dos centros geométricos dos planos quadráticos na geometria de coordenação piramidal de base quadrada.

A **Figura 41** demonstra que a molécula do complexo(2) envolve dois anéis de oito membros N_6Cu_2 que sofrem uma interseção entre si através da ligação entre os íons Cu1 e Cu2.

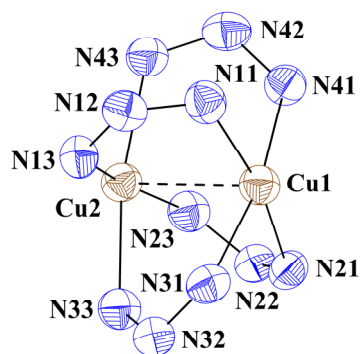
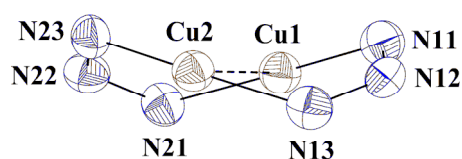


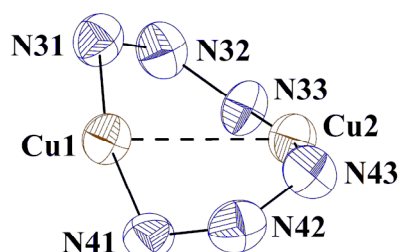
Figura 41: Interseção entre os anéis com oito membros N_6Cu_2 no complexo(2).

Os anéis $Cu1-N31-N32-N33-Cu2-N43-N42-N41$ e $Cu1-N11-N12-N13-Cu2-N23-N22-N21$ formam um ângulo interplanar de $89,85(6)^\circ$ entre si. Individualmente apresentam um apreciável desvio da planaridade (r.m.s = $0,3278 \text{ \AA}$) e r.m.s. = $0,3481 \text{ \AA}$), respectivamente.

Como um corte da estrutura molecular, os anéis com oito membros individualmente também podem ser vistos como dois anéis com cinco membros N_3Cu_2 que apresentam uma aresta em comum (ligação $Cu1 \cdots Cu2$). Esta aresta imaginária em comum envolve dois átomos N pertencentes a cadeias triazenídicas opostas está representada na **Figura 42 (a) e (b)**.



(a)



(b)

Figura 42: Grupos individuais N_6Cu_2 no complexo (**2**) vistos como dois anéis com cinco membros N_3Cu_2 com uma aresta comum incluindo a ligação $Cu1 \cdots Cu2$.

Nas interpretações conforme a **Figura 42 (a)**, o anel $N11-N12-N13-Cu2-Cu1$ constitui um anel de cinco membros ($r.m.s = 0,2353 \text{ \AA}$) com um ângulo interplanar de $24,09(5)^\circ$ com o segundo anel de cinco membros $N21-N22-N23-Cu2-Cu1$ ($r.m.s = 0,2354 \text{ \AA}$), e na **Figura 42 (b)**, o anel $N31-N32-N33-Cu2-Cu1$ constitui um anel de cinco membros ($r.m.s = 0,2273 \text{ \AA}$) com um ângulo interplanar de $22,55(8)^\circ$ com o segundo anel de cinco membros $N41-N42-N43-Cu2-Cu1$ ($r.m.s = 0,2161 \text{ \AA}$).

Embora o substituinte acetila dos fragmentos arila terminais inclua uma função carbonila, o grupamento como um todo não contribui de forma eficiente como π ácido. Desta maneira, os ligantes triazenidos apresentam uma deficiente deslocalização eletrônica e assim individualmente um apreciável desvio da planaridade global. Estas observações geométricas podem ser avaliadas na **Tabela 14**.

Tabela 14: Dados geométricos relativos à análise da planaridade global dos ligantes triazenidos individuais no complexo(**2**).

Ligante:	Fragmentos:	Ângulo interplanar ($^\circ$)	r.m.s. global (\AA)
1	C18,C17,O1/C11-C16	2,8(8)	0,5290
	C11-C16/N11,N12,N13	23,6	
	N11,N12,N13/C21-C26	30,6(3)	
	C21-C26/C28,C27,O2	9,2(9)	
	C11-C16/ C21-C26	53,0(1)	

Continuação da Tabela 14.

2	C38,C37,O3/C31–C36	4(1)	0,6281
	C31–C36/N21,N12,N23	32,1(3)	
	N21,N22,N23/C41–C46	23,6(3)	
	C41–C46/C48,C47,O4	2,7(9)	
	C31–C36/ C41–C46	54,8(1)	
3	C58,C57,O5/C51–C56	7(1)	0,5866
	C51–C56/N31,N32,N33	32,1(4)	
	N31,N32,N33/C61–C66	29,2(4)	
	C61–C66/C68,C67,O6	12,1(8)	
	C51–C56/ C61–C66	59,2(2)	
4	C78,C77,O7/C71–C76	5(1)	0,2082
	C71–C76/N41,N42,N43	13,2(3)	
	N41,N42,N43/C81–C86	7,5(2)	
	C81–C86/C88,C87,O8	1,6(9)	
	C71–C76/ C81–C86	17,6(2)	

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. = 0,0086 Å); C21–C26 (r.m.s. = 0,0055 Å); C31–C36 (r.m.s. = 0,0069 Å), C41–C46 (r.m.s. = 0,0098 Å), C51–C56 (r.m.s. = 0,0195 Å); C61–C66 (r.m.s. = 0,0129 Å); C71–C76 (r.m.s. = 0,0079 Å), C81–C86 (r.m.s. = 0,0058 Å).

As entidades moleculares binucleares não apresentam uma auto-associação supramolecular através de interações secundárias do tipo ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O. Encontra-se uma fraca ligação de hidrogênio intramolecular, entre os átomos C(18)-H(18)-C...O(5),constituíntes de um grupamento metila de um ligante e um grupo carbonila de um ligante vizinho, de acordo com a **Figura 43**.

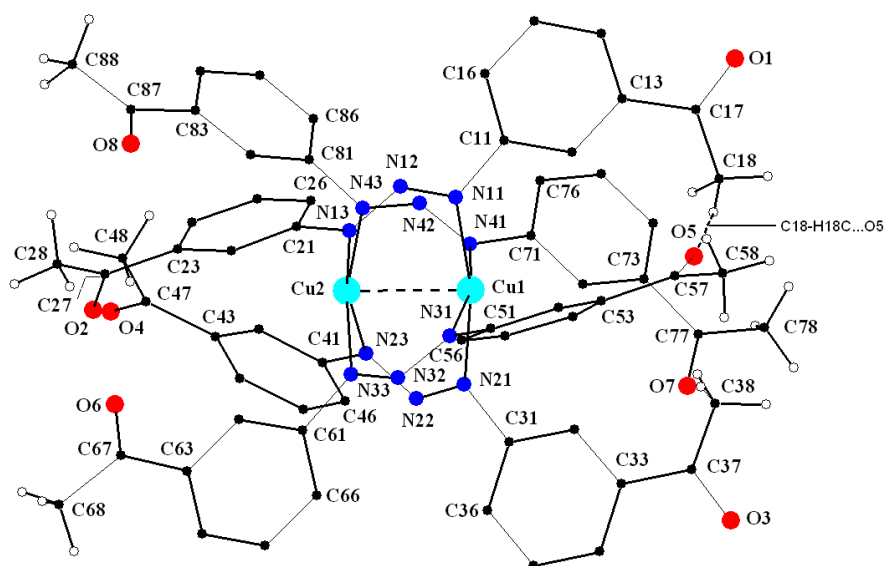


Figura 43: Complexo(2), com a ligação de hidrogênio intramolecular, entre os átomos C(18)-H(18)-C...O(5),constituíntes de um grupamento metila de um ligante e um grupo carbonila de um ligante vizinho.

7. CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos neste trabalho sobre síntese e cristaloquímica de compostos de coordenação com os íons mercúrio(II) e cobre(II) com triazenos, conclui-se que:

- os dois complexos triazenidos, constituídos respectivamente pelos íons mercúrio(II) e cobre(II) são inéditos, sendo que suas sínteses e estruturas foram descritas pela primeira vez neste trabalho;
- as estruturas dos complexos triazenidos foram caracterizadas por difração de raios-X em monocristal, IV e UV-Vis;
- o íon mercúrio(II) coordenado pelo ligante 1,3-bis (3-acetilfenil)triazeno, apresenta geometria de coordenação T que através de ligações secundárias é expandida a piramidal quadrada , já no complexo de cobre(II) obteve-se uma estrutura binuclear, no qual cada íon encontra-se terminalmente coordenado por quatro ligantes 1,3-bis (3-acetilfenil)triazeno. Verifica-se neste mesmo complexo a ocorrência de uma ligação inter-metálica baseada na distância entre o Cu(1) e Cu(2) que é de 2,4056Å em

comparação com a distância Cu-Cu no metal puro (2,556 Å), envolvendo uma geometria de coordenação piramidal quadrática;

- o complexo(1) apresenta uma estrutura no estado sólido, com o íon mercúrio coordenado a dois ligantes trizenos monodentados e uma molécula de piridina neutra, em um arranjo supramolecular unidos através de interações intermoleculares do tipo Hg- η^2 , η^2 -areno π e ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O;
- as moléculas do complexo(2) não sofrem auto-associação através de ligações secundárias não-covalentes, de modo que não se observa um arranjo supramolecular deste composto no estado sólido. Encontra-se uma fraca ligação de hidrogênio intramolecular, entre os átomos C(18)-H(18)-C...O(5),constituintes de um grupamento metila de um ligante e um grupo carbonila de um ligante vizinho;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- GLUKHOVTSEV , M.N.; H.JIAO, SCHLEYER , P.v.R.; *Inorg. Chem.*; **96**, 7124 ,**1996**.
- 2- CURTIUS, T.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; 23, 3023 ,**1890**.
- 3- CHRISTIE, K.O.; WILSON, W.W.; SHEEHY , J.A.; BOATZ, J.A.; *Angew. Chem.. Int. Ed.*, 38, 2004 ,**1999**.
- 4- COTTON, F.A., WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., New York Wiley Interscience, **1998**.
- 5- NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.
- 6- MOORE, D. S.; ROBINSON, S.D. *Adv. Inorg. Chem.Radiochem.*; 30, 1-68, **1986**.
- 7- BUTLER, R.N.; SHELLY, D.P.; *J. Chem.Soc., Perkin Trans. I*; 1101- 1105, **1986**.
- 8- HAYON, E.; SIMIC, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 94, 421, **1972**.
- 9- GRIESS, P; *Proc. Roy. Soc. London*;, 9, 594, **1859**.
- 10- BISHINOI, I.R.;PUROHIT, D.N.; BHATNAGAR, R.; *Acta Ciencia Indica*; 16-17,**1990**.
- 11- VERNIN,G.; C.;METZGER,J.; *Synthesis*;691. **1977**.
- 12- FENNER,H.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM,**1989**.
- 13- HARTMAN. W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll.2, 163,**1943**.
- 14- SOLOMONS, T. W. G.; *Orgânica Chemistry*, Sixth Edition, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**.
- 15- KONDRASHEV, Y. D.; *Zh. Strukt. Knim.*; 15(3), 517. **1974**.
- 16- DESIRAJU, G. R.; STEINER, T .; *The Weak Hydrogen Bond- In Strutural Chemistry and Biology*, Oxford University Press; London,**2001**.
- 17- CASAGRANDE, I.C.C.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **2000**.
- 18- LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A .J.; BARRON, A.R .; *Inorg. Cryst.*, Section C; C58, 193, **2002**.
- 19- SHEALY, F. Y.; KRAUTH, C. A.; MONTGOMERY, J.; *J. Org. Chem.*, 27, 2150, **1962**.
- 20- SHEALY, Y. F.; MONTGOMERY, J.; LASTER Jr., W. R .; *Biochem. Pharmacol.*, 11, 674, **1962**.
- 21- SKIBBA, J. L .; *Cancer Res.*, 29, 1944, **1969**.
- 22- LOO, T. L.; *Cancer Res.*,28, 2448, **1968**.
- 23- RAMOS, M. N.; PEREIRA, S.R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.II*, 131. **1986**.

- 24- GIRALDI, T., CONNORS, T. A.; CARTEI, G.; *Triazenes. Chemical, Biological and Clinical Aspects*. Plenum Press, New York, **1990**.
- 25- HOPKINS, P. B.; MILLARD, J. T.; WOOD, J.; WEIDNER, M. F. ; KIRCHNER, J. J.; SIGURDSSON, S. T. ; RAUCHER, D.; *Tetrahedron*; 47, 2475, **1991**.
- 26- ORSATTI, L.; et al.; *J. Mass Spectrom.*, 30, 1567, **1995**.
- 27- WILMAN, D. E. V, GODDARD, P. M.; *J. Med. Chem.*, 23, 1052, **1980**.
- 28- HANSCH, C.; et al. ; *J. Med. Chem.*;21, 574, **1978**.
- 29- RACHID, Z. ; KATSOULAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CLAUDE, B. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*;13, 2297-3300, **2003**.
- 30- FARREL, N.; VARGAS, M.D.; MASCAREÑAS, Y.A.; GAMBARDELLA, M.T.D.;*Inorg. Chem.*; 26 (9), 1426-1429, **1987**.
- 31- BURR, S.J.; MSELATI, A; THOMAS, E. W.; *Tetrahedron Letters*; 44, 7307-7309,**2003**.
- 32- POPA,GR.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, **1978**.
- 33- DANET, A. F.; DAVID, V.; *Talanta*; 39 (10), 1299-1306, **1992**.
- 34- ISHIDA, K.; KINOSHITA, A.; KOBAYASHI, S.; SAKABE, T.; *Eur. J. Pharm.*; 371, 179-185; **1999**.
- 35- SHARMA, R. C.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI, A. K.; PUROHIT, D. N.; *Asian J. Chem.*; 7, 207, **1995**.
- 36- LEE, J.D.; *Concise Inorganic Chemistry*; 4th edition, Chapman & Hall, London, **1991**.
- 37- GIGLIO, V.F; *Dissertação de mestrado*; UFSM,**2006**.
- 38- HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J. BECK, J.; *Acta Cryst. Selection C*; C59, m424-m426, **2003**.
- 39- HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z.norg. Allg. Chem.*; 628, 1, **2002**.
- 40- RODRIGUES, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH,P. J.; *Polyhedron*; 18, 3051, **1999**.
- 41- KUZ'MINA, L. G. STRUCHLOV, Y. T.; KAVTSOV, Z.; *Struky. Khim.*; 20(3), 552,**1979**.
- 42- JAITNER, P.; PERINGER. P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86,**1981**.
- 43- VLIET, P. I.; KOKKES, M.; KOTEN, G.; VRIEZE, K.; *J.Organomet. Chem.*;187, 413, **1980**.
- 44- LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **2000**.
- 45- OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **2000**.

- 46- BORTOLUZZI, A.J.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **1995**.
- 47- HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J. A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*,691, 1051-1054, **2006**.
- 48- BONINI, J. S.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **2005**.
- 49- CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*;UFSM, **2005**.
- 50- SIMARD, S.D.; SU, D.;WUEST, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.*113, 4696, **1991**.
- 51- JUDE, H. *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*; 127, 12131-12139, **2005**.
- 52- HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER, H.; *Z.Anorg. Allg. Chem*; 632, 615-618, **2006**.
- 53- HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER, H.; *Journal of Organometallic Chemistry*,691, 655-658, **2006**.
- 54- LEE, J. D.; *Química Inorgânica Não Tão Concisa Tradução da 4º Edição Inglesa*,Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1991**.
- 55- FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação Fundamentos e Atualidades*; Átomo, São Paulo, **2005**.
- 56- JONES, C.J.; *A Química dos Elemntos dos Blocos d e f*, Bookman, São Paulo, **2003**.
- 57- WALTON, A. R.; JENKINS, T. C.; NEIDLES, S.; *Acta Cryst.*; B47, 771-775, **1991**.
- 58- BRANCHER, A., L.; *Tese de Doutorado*;UFSM; **2002**.
59. MELDOLA, R. e STREATFEILD, F. W.; *J. Chem. Soc.*, 51, 434, **1887**.
- 60- DYWER, F. P.; *J. Am.Chem. Soc.*, 63, 78, **1941**.
- 61- HARRIS, C.M.; HOSKINS, B.F e MARTIN, R.L.; *J. Chem. Soc.*,3728, **1959**.
- 62- HANOT, V.P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg, Chim. Acta* (256) p.327, **1997**.
- 63- RODRIGUES, J.G.; HAKE, M. P.; AGUIRRE, G.;ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*. 18,3051-3055, **1999**.
- 64- BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*;UFSM; **2003**.
- 65- CORBETT, M.; HOSKINS, B.F.; McLEOD, N.J.; O'DAY. B.P.; *Aust. J. Chem.*(28), 2377,**1975**.
- 66- BARBOSA, L. C.A.; *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*; UFV, Viçosa, **2007**.
- 67- BRUKER AXS INC. MADISON, WISCONSIN 53711-5373, SAINT V7.06^a, SADABS- Bruker Nonius área detector scaling and absorpition correction- V2.10, **2005**.

- 68- FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838; *WinGX- An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04, **1999**.
- 69- HAHN, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2^d. Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, (**1987**).
- 70- SHELDRIK, G. M. *SHELXS86, Program for Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- 71- SHELDRIK, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, (1997).
- 72- L. ZSOLNAI, H. PRITZKOW, ZORTEP, *Program for Personal Computer*, University of Heidelberg, Germany, **1996**.
- 73- SHELDRIK, G. M., *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- 74- M. C. BURLA, R. CALIANDRO, M. CAMALLI, B. CARROZZINI, G. L. CASCARANO, L. De CARO, C. GIACOVAZZO, G. POLIDORI, R. SPAGNAS, SIR 2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, , 38, 381, **2005**
- 75- BRANDENBUR, K., *DIAMOND., Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2004-2005*
- 76- COBETT, M., HOSKINSH, B. F., McLEOD, N. J., and O'Day, B. P., *Acta Crystallogr. Sect. A* 28, S76 (**1972**).
- 77- MOORE, D. S. and S. D. ROBINSON, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1–68, (**1986**)
- 78-. SILVA, A. M., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
- 79- TEATUM, E., GSCHNEIDNER, K., & WABER, J. *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems*, LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory, (**1960**).

ANEXO 1- ARTIGO

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 1311–1314

Journal
of Organometallic
Chemistrywww.elsevier.com/locate/jorganchem

Note

Polymeric bidimensional self-assembling
of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ ($\text{R} = m\text{-acetyl}$) through
metal- η^2, η^2 -arene π -interactions and non classical $\text{C-H}\cdots\text{O}$
bonding: Synthesis and X-ray characterization of a bis diaryl
symmetric-substituted triazenide complex of Hg(II)

Manfredo Hörner *, Gelson Manzoni de Oliveira *, Eduardo Giuliani Koehler,
Lorenzo do Canto Visentin

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

Received 19 November 2005; received in revised form 5 December 2005; accepted 5 December 2005

Available online 19 January 2006

Abstract

Deprotonated 1,3-bis(3-acetylphenyl)triazene reacts with $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and pyridine to give light-yellow crystals of $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]\}_n$ ($\text{R} = \text{acetyl}$). The tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] are linked to pairs as centrosymmetric dimers through reciprocal metal- η^2 -arene π -interactions. The dimeric units are operated by a screw axis 2_1 parallel to the crystallographic direction $[010]$, also through a reflection-translation plane parallel to the c -axis, resulting a supramolecular bidimensional (2D) assembling of the dimeric tectons through non classical $\text{C-H}\cdots(\text{O})\text{CCH}_3$ bonding.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Triazenes; Triazenide-complexes; Supramolecular assembling of Hg complex-tectons; Hg- η^2 -arene π -interactions

1. Introduction

At our days it is well known that selective, directional and strongly attractive noncovalent interactions can induce the self-assembly of predictable supramolecular aggregates. The molecules which play the role of building blocks in a self-assembled, ordered supramolecular structure are called *tectons* [1–3]. According to Simard and co-workers [2], a tecton (from Greek, *tektón*, builder) is defined as any molecule whose interactions are dominated by particular associative forces that induce the self-assem-

bly of an organized network with specific architectural or functional features. The design and construction of multi-component supermolecules or supramolecular arrays utilizing non-covalent bonding of tectons would be called *supramolecular synthesis* [3]. Thus, the supramolecular synthesis exploits successfully hydrogen-bonding and other types of non-covalent interaction, in building supramolecular systems [3–5].

Newly, we have shown that triazenide complexes of Hg(II) are tectons with a remarkably good ability to self-assemble through metal- η -arene π -interactions: the synthesis and characterization of $[\text{Hg}(\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph})(\text{NO}_3)]$ [6] – a rare Hg(II) complex containing two phenyl-triazene chains – is one of the few examples with evidence that besides the intramolecular metal–N bonds also intermolecular metal–arene π -interactions perform a significant

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 3220 8056; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail addresses: hoerner@smail.ufsm.br (M. Hörner), manzoni@quimica.ufsm.br (G.M. de Oliveira).

role in the architecture of the crystal lattice. In $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}$ the Hg(II) ions of the tectonic units are additionally coordinated by two peripheral phenyl rings of two neighboring complexes. The two phenyl rings are located parallel to the main molecular plane and coordinate the Hg(II) ion in a $\eta^2, \eta^2 \pi$ type of bonding. We have also successfully investigated the possibility to achieve a Hg- η^2 -arene dimerization by blocking one of the axial positions of the Hg(II) ion with pyridine [7]. In the complex $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$), the tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]$ are linked in pairs as centrosymmetric dimers through reciprocal Hg- η^2 -arene secondary interactions. The dimeric units attain additionally intramolecular, secondary C-H...F interactions and are operated by translation in the crystallographic direction $[1\ 0\ 0]$, assembling unidimensional chains $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]_2\}_n$ linked through non classical C-H...O hydrogen bonds. In the elementary cell these chains are related in pairs through an inversion centre, without (extended) bidimensional interactions. The supramolecular synthesis of a tectonic bidimensional (2D) Hg(II)-triazenide self-assembling has been achieved with the preparation of polymeric $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2]_n$, $[\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{R}' = \text{F}]$ [8], in which the Hg(II) ions represent the inversion centers of tectons comprised by planar Hg(II)-bis diaryl-substituted triazenide moieties, which are disposed as bidimensional chains, linked in one dimension through metallocene alike Hg- η^2, η^2 -arene π -interactions and in the second one through non classical C-H... $(\text{O})\text{CCH}_3$ hydrogen bonding. The above-mentioned compounds can be viewed as tectonic arrays assembled through intermolecular, secondary bonds which support the multiple stereochemistry requisites for a wide variety of structures, according to the necessity of self-assembling of their crystal lattices.

With the aim, to achieve a bidimensional, supramolecular assembling of *symmetrical* substituted triazenide chains, but starting from Hg- η^2 -arene dimers, we have optimized the synthesis of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$) [7] using 1,3-bis(3-acetylphenyl)triazene instead of asymmetrical substituted 1-(2-fluorophenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene. We report here on the synthesis and the X-ray characterization of bidimensional self-assembled $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ ($\text{R} = m\text{-acetyl}$), a symmetric-substituted triazenide complex polymer of Hg(II). Characteristic for the new complex is the dimerization of the $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ tectons through reciprocal Hg- η^2 -arene secondary interactions and the expanding of the unidimensional, dimeric chains to a bidimensional arrangement through non classical C-H... $(\text{O})\text{CCH}_3$ interactions.

2. Experimental

All manipulations were carried out under nitrogen by use of standard Schlenk techniques.

2.1. $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = m\text{-acetyl}$) bis{bis[1,3-bis(3-acetylphenyl) triazenide]}pyridinyl-mercury(II)}

Small scrapings of metallic sodium were added under stirring to a solution of 0.084 g (0.30 mmol) of 1,3-bis(3-acetylphenyl)triazene in 10 ml of anhydrous acetone. To the yellow solution of the deprotonated ligand 0.048 g (0.15 mmol) of $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dissolved in 5 ml of absolute methanol was added. After 24 h stirring, 2 g of anhydrous magnesium sulfate is added and the mixture is stirred further during 1/2 h. The mixture was filtered and the solvent was evaporated. The residual yellow solid was dissolved in an absolute mixture of tetrahydrofuran (10 ml)/pyridine (3 ml). Prismatic light-yellow crystals were obtained after slow evaporation of the solvent at room temperature within two weeks.

Properties: prismatic light-yellow crystalline substance. $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{HgN}_7\text{O}_4$ (840.29). Yield: 0.041 g (0.049 mmol), 33% based on $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Melting point: 204–206 °C.

IR (KBr) *free ligand* 1,3-bis(3-acetylphenyl)triazene: 3253 [s, $\nu(\text{N-H})$], 1682 [vs, $\nu(\text{C=O})$], 1530 [vs, $\nu(\text{C-O})$], 1402 [m, $\nu(\text{N=N})$], 1192 cm^{-1} [s, $\nu_s(\text{N-N})$].

$[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$]: the $\nu\text{N-H}$ band is absent.

2.2. Crystallography

Data were collected with a Bruker APEX II CCD diffractometer and graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation. The data reduction and the absorption correction were performed using SAINT [9] and SADABS [10] programs, respectively. The structure of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = m\text{-acetyl}$) was solved by direct methods [11] and refined on F^2 with anisotropic temperature parameters for all non H atoms [12]. H atoms of the phenyl and methyl groups were positioned geometrically (C-H = 0.93 Å for Csp^2 and 0.97 Å for Csp^3 atoms) and treated as riding on their respective C atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values set at $1.2U_{\text{eq}}\text{Csp}^2$ and $1.5U_{\text{eq}}\text{Csp}^3$. The crystallographic parameters and details of data collection and refinement are given in Table 1.

3. Results and discussion

Crystal data and experimental conditions are given in Table 1. Selected bond distances and angles of the title complex are listed in Table 2; Fig. 1 shows the molecular structure of the tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] in a thermal ellipsoid representation [13], Fig. 2 shows a section of the polymeric bidimensional lattice, linked through secondary metal- η^2, η^2 -arene π -interactions and C-H...O bonding (dashed lines).

In a single tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] the Hg(II) centre is planar coordinated by two triazenide ions through two primary Hg-N bonds [$\text{Hg-N}(11) = 2.102(5)$, $\text{Hg-N}(21) = 2.107(6)$ Å] and two

Table 1
Crystal data and structure refinement for $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$
($\text{R} = m\text{-acetyl}$)

Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{HgN}_7\text{O}_4$
Formula weight	840.29
T (K)	293(2)
Radiation, λ (Å)	0.71073
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Unit cell dimensions	
a (Å)	13.8647(5)
b (Å)	14.8823(5)
c (Å)	17.0403(5)
α (°)	90
β (°)	92.2140(10)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3513.4(2)
Z , calculated density (g cm ⁻³)	4, 1.589
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.430
$F(000)$	1664
Crystal size (mm)	$0.27 \times 0.23 \times 0.17$
θ Range (°)	1.47–25.50
Index ranges	$-13 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	33113
Independent reflections	6407 [$R_{\text{int}} = 0.0258$]
Completeness to θ max.	98.0%
Maximum and minimum transmission	0.5197 and 0.3809
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	6407/0/443
Goodness-of-fit on F^2	1.160
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0440, wR_2 = 0.1034$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0639, wR_2 = 0.1381$
Extinction coefficient	0.0059(4)
Largest difference peak and hole (e Å ⁻³)	1.711 and -1.632

Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$
($\text{R} = m\text{-acetyl}$)

Bond lengths		Bond angles	
Hg–N(11)	2.102(5)	N(11)–Hg–N(21)	174.53(18)
Hg–N(21)	2.107(6)	N(11)–Hg–N(51)	93.87(15)
Hg–N(51)	2.521(5)	N(21)–Hg–N(51)	91.51(15)
Hg \cdots N(13)	2.693(5)	N(11)–Hg \cdots N(13)	51.23(17)
Hg \cdots N(23)	2.716(6)	N(21)–Hg \cdots N(13)	129.68(18)
Hg \cdots C(16)'	3.487(6)	N(21)–Hg \cdots N(23)	50.66(19)
Hg \cdots C(15)'	3.574(7)	N(13) \cdots Hg \cdots N(23)	178.25(15)
C(56) \cdots O(4)''	3.078(8)	N(11)–Hg \cdots C(16)'	70.89(18)
C(56)–H(56)	0.9300	N(21)–Hg \cdots C(16)'	103.69(18)
N(13)–N(12)	1.290(7)	N(11)–Hg \cdots C(15)'	83.93(19)
N(11)–N(12)	1.326(7)	N(21)–Hg \cdots C(15)'	91.15(19)
N(22)–N(23)	1.267(8)	C(16)' \cdots Hg \cdots C(15)'	22.33(17)
N(22)–N(21)	1.320(7)	N(22)–N(21)–Hg	113.1(4)
		C(31)–N(21)–Hg	129.0(4)
		N(22)–N(23) \cdots Hg	84.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x, -y+1, -z$; (") $x, -y+3/2, z-1/2$.

secondary ones [Hg \cdots N(13) = 2.693(5), Hg \cdots N(23) = 2.716(6) Å]. The square pyramidal configuration of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ is achieved with a neutral

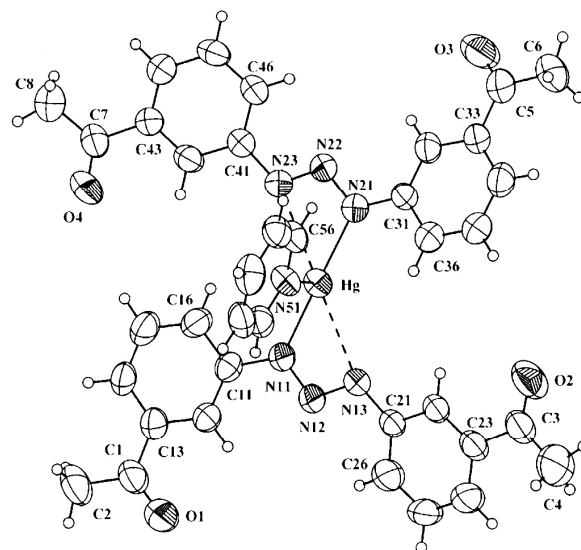


Fig. 1. The molecular structure with atom-labeling scheme of the tecton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] [13]. Displacement ellipsoids at the 50% level. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x, -y+1, -z$.

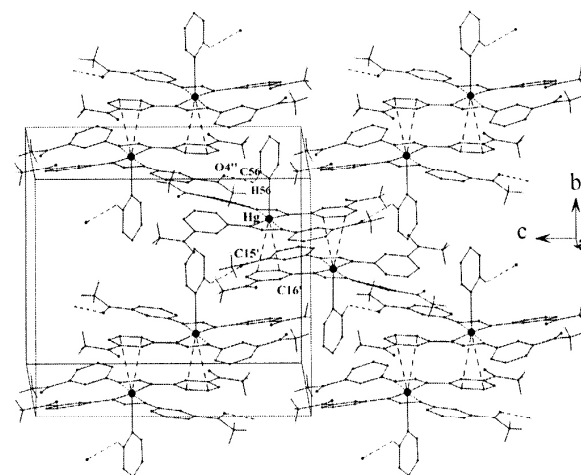


Fig. 2. Section of the supramolecular, bidimensional (2D) assembling of $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_n\}_n$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], showing five dimeric moieties. Intermolecular, centrosymmetric Hg- η^2, η^2 -arene π -interactions (along the b -axis) and non-classical C-H \cdots O bonding (c -axis) in dashed lines. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x, -y+1, -z$; (") $x, -y+3/2, z-1/2$.

pyridine ligand in the apical position [Hg–N(51) = 2.521(5) Å]. The Hg(II) ion is 0.069(2) Å out of the plane settled by the four coordinating nitrogen atoms. The pyridine ring attains with this plane an angle of 89.5(1)°. This small deviation of the ideal interplanar angle (90°) can be justified because of the non classical C–H \cdots (O)CCH₃

(hydrogen) bonding of the lattice, involving the *ortho* C–H group of the pyridine ring. The tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] are linked to pairs as centrosymmetric dimers through reciprocal Hg–arene secondary interactions. The dimeric units are operated by a screw axis 2_1 parallel to the crystallographic direction $[0\ 1\ 0]$, also through a reflection–translation plane parallel to the *c*-axis, resulting a supramolecular bidimensional (2D) assembling of the dimeric tectons through the above mentioned non classical C–H \cdots (O)CCH₃ bonding $[\text{C}(56)\cdots\text{O}(4)'' = 3.078(8)\ \text{\AA}$, $\text{C}(56)–\text{H}(56)\cdots\text{O}4'' = 125.03^\circ$, symmetry code ($''$) $x, 3/2 - y, 1/2 + z$].

Fig. 2 shows the bidimensional crystal lattice of five dimeric tectons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2$ linked through the C–H \cdots (O)CCH₃ secondary bonds in the *bc*-plane. The bonding phenyl rings are oriented parallel to the main molecular plane and coordinate the Hg atom in a π type of bonding. Two carbon atoms of the phenyl rings have remarkably short distances to the Hg(II) ion: these shorter secondary interactions are of 3.487(6) [$\text{Hg}\cdots\text{C}(16)'$] and 3.574(7) \AA [$\text{Hg}\cdots\text{C}(15)'$], symmetry code ($'$) $-x, -y + 1, -z$. The distance of the π -interaction from Hg to the midpoint of the C(15)'–C(16)' bond is 3.51 \AA , somewhat larger than the distance from the metallic ion to the midpoint of the C(31)–C(36^l) bond [3.38 \AA , symmetry code (l) $x, y - 1, z$] in $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}$ [6], but identical to the midpoint distance C(34)'–C(35)' [symmetry code ($'$) $-x + 1, -y, -z$] in the complex $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$) [7].

The angles C–Hg–C of the metal–arene π interactions are 22.33(17) $^\circ$ [$\text{C}(16)'\cdots\text{Hg}\cdots\text{C}(15)'$], 75.3(4) $^\circ$ [$\text{Hg}\cdots\text{C}(15)'\cdots\text{C}(16)'$] and 82.4(4) $^\circ$ [$\text{C}(15)'\cdots\text{Hg}\cdots\text{C}(16)'$], fairly close to the angles [22.5(1) $^\circ$ (C34'–Hg–C35'), 74.3(3) $^\circ$ (Hg–C34'–C35'), 83.3(3) $^\circ$ (C34'–C35'–Hg)] found in $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2\text{Py}]_2$ ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{F}$) [7].

As a conclusion, and like the other mentioned examples, the asymmetry of the $\text{Hg}\cdots\text{C}$ π contacts in $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [$\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$] allows to exclude the possibility of occurrence of intermolecular interactions of the type Hg– η^6 -arene.

4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC No. 290251. Further details of the crystal structures investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

This work received partial support from CNPq (Proc. 475294/2004-1). M.H. thanks CNPq (Proc. 301310/2003-3) for grant.

References

- [1] I. Haiduc, F.T. Edelmann, *Supramolecular Organometallic chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999, p. 8.
- [2] S. Simard, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4696.
- [3] M.C.T. Fyfe, J.F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 393.
- [4] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2541; *Angew. Chem., Int. Ed.* 34 (1995) 2311.
- [5] G.M. Whitesides, E.E. Simanek, J.P. Mathias, C.T. Seto, D.N. Chin, M. Maamen, D.M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 37.
- [6] M. Hörner, A.J. Bortoluzzi, J. Beck, M. Serafin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 28 (2002) 1104.
- [7] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, J.A. Naue, J. Daniels, J. Beck, *J. Organomet. Chem.*, (in press).
- [8] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, V.F. Giglio, L. do Canto Visentin, F. Broch, J. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, (submitted).
- [9] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin 53711-5373, © 2005, SAINT V7.06A. – Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction – V2.10.
- [10] G.M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996.
- [11] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381.
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [13] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, Program for Personal computer, University of Heidelberg, Germany, 1996.



ANEXO 2- DADOS DO COMPLEXO(2)

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo(2). U(eq) é definido como 1/3 do tensor ortogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U (eq)
C(11)	2231 (5)	1028 (4)	4099 (3)	48 (1)
C(12)	2193 (5)	1885 (4)	3971 (3)	49 (1)
C(13)	1662 (5)	2422 (4)	4455 (3)	59 (2)
C(14)	1173 (6)	2066 (5)	5073 (4)	76 (2)
C(15)	1186 (6)	1211 (5)	5201 (3)	77 (2)
C(16)	1692 (5)	685 (4)	4718 (3)	57 (2)
C(17)	1598 (7)	3354 (5)	4331 (4)	88 (2)
C(18)	2158 (8)	3757 (5)	3692 (4)	115 (3)
C(21)	4034 (4)	-1413 (3)	3669 (3)	43 (1)
C(22)	3994 (5)	-2187 (3)	3297 (3)	48 (1)
C(23)	4565 (5)	-2852 (4)	3552 (3)	56 (2)
C(24)	5199 (6)	-2710 (4)	4194 (4)	69 (2)
C(25)	5259 (5)	-1929 (5)	4563 (3)	68 (2)
C(26)	4694 (5)	-1266 (4)	4315 (3)	60 (2)
C(27)	4533 (6)	-3706 (4)	3167 (5)	79 (2)
C(28)	4943 (7)	-4310 (4)	3451 (4)	96 (2)
C(31)	4877 (5)	1566 (3)	1356 (3)	39 (1)
C(32)	5236 (4)	2360 (3)	1716 (3)	44 (1)
C(33)	6214 (5)	3025 (3)	1472 (3)	51 (2)
C(34)	6833 (5)	2864 (4)	858 (3)	66 (2)
C(35)	6492 (5)	2065 (4)	485 (3)	67 (2)
C(36)	5522 (5)	1406 (3)	743 (3)	55 (2)
C(37)	6583 (6)	3878 (4)	1866 (4)	74 (2)
C(38)	5942 (9)	4078 (5)	2445 (5)	177 (5)
C(41)	1720 (5)	-904 (3)	869 (3)	45 (1)
C(42)	1155 (5)	-1746 (4)	1013 (3)	53 (2)
C(43)	316 (5)	-2278 (4)	512 (4)	62 (2)
C(44)	69 (6)	-1921 (5)	-120 (4)	83 (2)
C(45)	619 (7)	-1089 (5)	-246 (4)	82 (2)
C(46)	1423 (6)	-567 (4)	246 (3)	60 (2)
C(47)	-299 (8)	-3199 (5)	662 (6)	108 (3)
C(48)	-100 (7)	-3552 (4)	1312 (4)	100 (3)
C(51)	6101 (5)	1177 (3)	3367 (3)	48 (1)
C(52)	5915 (5)	1988 (4)	3595 (3)	56 (2)
C(53)	6756 (6)	2510 (4)	4090 (3)	62 (2)
C(54)	7830 (6)	2190 (5)	4352 (3)	76 (2)
C(55)	8003 (6)	1369 (5)	4140 (4)	78 (2)
C(56)	7147 (5)	837 (4)	3674 (3)	58 (2)
C(57)	6461 (9)	3382 (5)	4334 (4)	94 (2)
C(58)	7402 (8)	3985 (4)	4817 (4)	122 (3)
C(61)	5474 (5)	-1026 (3)	1661 (3)	46 (1)
C(62)	4754 (5)	-1830 (3)	1435 (3)	53 (2)
C(63)	5288 (6)	-2388 (4)	979 (3)	60 (2)
C(64)	6575 (7)	-2100 (4)	743 (3)	74 (2)
C(65)	7274 (6)	-1293 (5)	940 (3)	74 (2)
C(66)	6751 (5)	-739 (4)	1396 (3)	61 (2)
C(67)	4433 (8)	-3244 (5)	763 (4)	80 (2)
C(68)	5055 (8)	-3929 (5)	363 (4)	138 (4)
C(71)	815 (5)	1497 (3)	2247 (3)	45 (1)
C(72)	1566 (5)	2210 (4)	1976 (3)	55 (2)

C (73)	1073 (5)	2962 (4)	1861 (3)	54 (2)
C (74)	-227 (6)	2979 (4)	2009 (3)	76 (2)
C (75)	-995 (6)	2259 (5)	2274 (4)	104 (3)
C (76)	-498 (6)	1515 (4)	2383 (3)	80 (2)
C (77)	1953 (7)	3725 (4)	1558 (4)	84 (2)
C (78)	1439 (7)	4535 (4)	1445 (4)	122 (3)
C (81)	32 (5)	-1388 (4)	2750 (3)	48 (1)
C (82)	430 (5)	-2120 (4)	2964 (3)	57 (2)
C (83)	-471 (5)	-2877 (4)	3101 (3)	57 (2)
C (84)	-1821 (6)	-2882 (4)	3019 (4)	85 (2)
C (85)	-2223 (6)	-2145 (5)	2818 (4)	104 (3)
C (86)	-1327 (5)	-1406 (4)	2683 (4)	81 (2)
C (87)	44 (7)	-3667 (4)	3317 (4)	91 (2)
C (88)	-851 (7)	-4477 (4)	3467 (4)	112 (3)
N (11)	2804 (4)	513 (3)	3593 (2)	45 (1)
N (12)	3106 (4)	-192 (3)	3835 (2)	43 (1)
N (13)	3411 (4)	-758 (3)	3370 (2)	44 (1)
N (21)	3882 (4)	916 (3)	1633 (2)	40 (1)
N (22)	3283 (4)	339 (3)	1153 (2)	43 (1)
N (23)	2556 (4)	-372 (3)	1384 (2)	41 (1)
N (31)	5223 (4)	672 (3)	2861 (2)	43 (1)
N (32)	5739 (4)	85 (3)	2511 (2)	46 (1)
N (33)	4889 (4)	-504 (3)	2153 (2)	42 (1)
N (41)	1412 (4)	751 (3)	2371 (2)	41 (1)
N (42)	556 (4)	60 (3)	2488 (2)	48 (1)
N (43)	1025 (4)	-647 (3)	2604 (2)	46 (1)
O (1)	1066 (6)	3758 (3)	4771 (4)	161 (3)
O (2)	4095 (10)	-3814 (5)	2490 (4)	238 (5)
O (3)	7487 (7)	4452 (4)	1633 (4)	184 (3)
O (4)	-1023 (8)	-3635 (5)	182 (4)	216 (4)
O (5)	5416 (7)	3580 (3)	4128 (3)	116 (2)
O (6)	3255 (5)	-3399 (3)	889 (3)	96 (2)
O (7)	3062 (5)	3672 (4)	1378 (4)	176 (3)
O (8)	1213 (6)	-3615 (4)	3388 (5)	217 (4)
Cu (1)	3363 (1)	852 (1)	2634 (1)	41 (1)
Cu (2)	2926 (1)	-705 (1)	2360 (1)	40 (1)

Distâncias(Å) e ângulos(°) de ligação para o complexo(2).

C(11)-C(12)	1,374(6)
C(11)-C(16)	1,399(7)
C(11)-N(11)	1,426(6)
C(12)-C(13)	1,397(7)
C(12)-H(12)	0,9300
C(13)-C(14)	1,389(8)
C(13)-C(17)	1,492(8)
C(14)-C(15)	1,366(8)
C(14)-H(14)	0,9300
C(15)-C(16)	1,373(7)
C(15)-H(15)	0,9300
C(16)-H(16)	0,9300
C(17)-O(1)	1,218(7)
C(17)-C(18)	1,474(9)
C(18)-H(18A)	0,9600
C(18)-H(18B)	0,9600
C(18)-H(18C)	0,9600
C(21)-C(22)	1,360(7)
C(21)-C(26)	1,391(7)
C(21)-N(13)	1,439(6)
C(22)-C(23)	1,386(7)
C(22)-H(22)	0,9300
C(23)-C(24)	1,373(8)
C(23)-C(27)	1,480(8)
C(24)-C(25)	1,363(8)
C(24)-H(24)	0,9300
C(25)-C(26)	1,376(7)
C(25)-H(25)	0,9300
C(26)-H(26)	0,9300
C(27)-C(28)	1,245(7)
C(27)-O(2)	1,360(9)
C(28)-H(28A)	0,9600
C(28)-H(28B)	0,9600
C(28)-H(28C)	0,9600
C(31)-C(32)	1,368(6)
C(31)-C(36)	1,384(6)
C(31)-N(21)	1,416(6)
C(32)-C(33)	1,395(6)
C(32)-H(32)	0,9300
C(33)-C(34)	1,374(7)
C(33)-C(37)	1,475(8)
C(34)-C(35)	1,384(7)
C(34)-H(34)	0,9300
C(35)-C(36)	1,396(7)
C(35)-H(35)	0,9300
C(36)-H(36)	0,9300
C(37)-O(3)	1,257(7)
C(37)-C(38)	1,345(9)
C(38)-H(38A)	0,9600
C(38)-H(38B)	0,9600
C(38)-H(38C)	0,9600
C(41)-C(42)	1,368(6)
C(41)-C(46)	1,383(7)
C(41)-N(23)	1,421(6)
C(42)-C(43)	1,405(8)
C(42)-H(42)	0,9300

C (43) -C (44)	1,398 (8)
C (43) -C (47)	1,492 (9)
C (44) -C (45)	1,342 (8)
C (44) -H (44)	0,9300
C (45) -C (46)	1,368 (8)
C (45) -H (45)	0,9300
C (46) -H (46)	0,9300
C (47) -O (4)	1,259 (9)
C (47) -C (48)	1,416 (10)
C (48) -H (48A)	0,9600
C (48) -H (48B)	0,9600
C (48) -H (48C)	0,9600
C (51) -C (52)	1,360 (7)
C (51) -N (31)	1,413 (6)
C (51) -C (56)	1,413 (7)
C (52) -C (53)	1,391 (7)
C (52) -H (52)	0,9300
C (53) -C (54)	1,387 (8)
C (53) -C (57)	1,496 (9)
C (54) -C (55)	1,363 (8)
C (54) -H (54)	0,9300
C (55) -C (56)	1,370 (8)
C (55) -H (55)	0,9300
C (56) -H (56)	0,9300
C (57) -O (5)	1,232 (8)
C (57) -C (58)	1,486 (9)
C (58) -H (58A)	0,9600
C (58) -H (58B)	0,9600
C (58) -H (58C)	0,9600
C (61) -C (62)	1,370 (7)
C (61) -C (66)	1,403 (7)
C (61) -N (33)	1,419 (6)
C (62) -C (63)	1,388 (7)
C (62) -H (62)	0,9300
C (63) -C (64)	1,390 (8)
C (63) -C (67)	1,482 (9)
C (64) -C (65)	1,352 (8)
C (64) -H (64)	0,9300
C (65) -C (66)	1,377 (7)
C (65) -H (65)	0,9300
C (66) -H (66)	0,9300
C (67) -O (6)	1,208 (7)
C (67) -C (68)	1,519 (9)
C (68) -H (68A)	0,9600
C (68) -H (68B)	0,9600
C (68) -H (68C)	0,9600
C (71) -C (72)	1,352 (6)
C (71) -C (76)	1,371 (6)
C (71) -N (41)	1,437 (6)
C (72) -C (73)	1,384 (6)
C (72) -H (72)	0,9300
C (73) -C (74)	1,363 (7)
C (73) -C (77)	1,490 (8)
C (74) -C (75)	1,362 (8)
C (74) -H (74)	0,9300
C (75) -C (76)	1,373 (7)
C (75) -H (75)	0,9300
C (76) -H (76)	0,9300
C (77) -O (7)	1,202 (7)
C (77) -C (78)	1,478 (7)

C (78) -H (78A)	0,9600
C (78) -H (78B)	0,9600
C (78) -H (78C)	0,9600
C (81) -C (82)	1,360 (6)
C (81) -C (86)	1,386 (7)
C (81) -N (43)	1,422 (6)
C (82) -C (83)	1,385 (7)
C (82) -H (82)	0,9300
C (83) -C (84)	1,383 (7)
C (83) -C (87)	1,501 (8)
C (84) -C (85)	1,359 (8)
C (84) -H (84)	0,9300
C (85) -C (86)	1,362 (7)
C (85) -H (85)	0,9300
C (86) -H (86)	0,9300
C (87) -O (8)	1,185 (7)
C (87) -C (88)	1,450 (8)
C (88) -H (88A)	0,9600
C (88) -H (88B)	0,9600
C (88) -H (88C)	0,9600
N (11) -N (12)	1,299 (5)
N (11) -Cu (1)	1,996 (4)
N (12) -N (13)	1,300 (5)
N (13) -Cu (2)	2,005 (4)
N (21) -N (22)	1,313 (5)
N (21) -Cu (1)	1,997 (4)
N (22) -N (23)	1,307 (5)
N (23) -Cu (2)	2,018 (4)
N (31) -N (32)	1,298 (5)
N (31) -Cu (1)	2,017 (4)
N (32) -N (33)	1,299 (5)
N (33) -Cu (2)	2,013 (4)
N (41) -N (42)	1,280 (5)
N (41) -Cu (1)	2,023 (4)
N (42) -N (43)	1,307 (5)
N (43) -Cu (2)	2,016 (4)
Cu (1) -Cu (2)	2,4056 (9)
C (12) -C (11) -C (16)	119,1 (5)
C (12) -C (11) -N (11)	118,9 (5)
C (16) -C (11) -N (11)	122,0 (5)
C (11) -C (12) -C (13)	121,2 (5)
C (11) -C (12) -H (12)	119,4
C (13) -C (12) -H (12)	119,4
C (14) -C (13) -C (12)	118,1 (6)
C (14) -C (13) -C (17)	119,3 (6)
C (12) -C (13) -C (17)	122,6 (6)
C (15) -C (14) -C (13)	121,2 (6)
C (15) -C (14) -H (14)	119,4
C (13) -C (14) -H (14)	119,4
C (14) -C (15) -C (16)	120,2 (6)
C (14) -C (15) -H (15)	119,9
C (16) -C (15) -H (15)	119,9
C (15) -C (16) -C (11)	120,1 (6)
C (15) -C (16) -H (16)	120,0
C (11) -C (16) -H (16)	120,0
O (1) -C (17) -C (18)	122,0 (8)
O (1) -C (17) -C (13)	117,7 (8)
C (18) -C (17) -C (13)	120,4 (6)
C (17) -C (18) -H (18A)	109,5
C (17) -C (18) -H (18B)	109,5

H(18A)-C(18)-H(18B)	109,5
C(17)-C(18)-H(18C)	109,5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109,5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109,5
C(22)-C(21)-C(26)	119,7(5)
C(22)-C(21)-N(13)	118,4(5)
C(26)-C(21)-N(13)	121,9(5)
C(21)-C(22)-C(23)	121,8(5)
C(21)-C(22)-H(22)	119,1
C(23)-C(22)-H(22)	119,1
C(24)-C(23)-C(22)	118,4(6)
C(24)-C(23)-C(27)	118,2(6)
C(22)-C(23)-C(27)	123,4(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120,0(6)
C(25)-C(24)-H(24)	120,0
C(23)-C(24)-H(24)	120,0
C(24)-C(25)-C(26)	122,0(6)
C(24)-C(25)-H(25)	119,0
C(26)-C(25)-H(25)	119,0
C(25)-C(26)-C(21)	118,1(6)
C(25)-C(26)-H(26)	120,9
C(21)-C(26)-H(26)	120,9
C(28)-C(27)-O(2)	120,3(7)
C(28)-C(27)-C(23)	120,4(8)
O(2)-C(27)-C(23)	119,2(7)
C(27)-C(28)-H(28A)	109,5
C(27)-C(28)-H(28B)	109,5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109,5
C(27)-C(28)-H(28C)	109,5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109,5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109,5
C(32)-C(31)-C(36)	119,4(5)
C(32)-C(31)-N(21)	118,8(5)
C(36)-C(31)-N(21)	121,7(5)
C(31)-C(32)-C(33)	121,5(5)
C(31)-C(32)-H(32)	119,2
C(33)-C(32)-H(32)	119,2
C(34)-C(33)-C(32)	118,5(5)
C(34)-C(33)-C(37)	120,7(5)
C(32)-C(33)-C(37)	120,7(5)
C(33)-C(34)-C(35)	121,1(5)
C(33)-C(34)-H(34)	119,5
C(35)-C(34)-H(34)	119,5
C(34)-C(35)-C(36)	119,4(5)
C(34)-C(35)-H(35)	120,3
C(36)-C(35)-H(35)	120,3
C(31)-C(36)-C(35)	120,0(5)
C(31)-C(36)-H(36)	120,0
C(35)-C(36)-H(36)	120,0
O(3)-C(37)-C(38)	119,1(7)
O(3)-C(37)-C(33)	118,5(7)
C(38)-C(37)-C(33)	122,3(6)
C(37)-C(38)-H(38A)	109,5
C(37)-C(38)-H(38B)	109,5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109,5
C(37)-C(38)-H(38C)	109,5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109,5
H(38B)-C(38)-H(38C)	109,5
C(42)-C(41)-C(46)	120,2(5)
C(42)-C(41)-N(23)	118,9(5)

C (46) -C (41) -N (23)	120, 8 (5)
C (41) -C (42) -C (43)	119, 6 (6)
C (41) -C (42) -H (42)	120, 2
C (43) -C (42) -H (42)	120, 2
C (44) -C (43) -C (42)	118, 5 (6)
C (44) -C (43) -C (47)	121, 5 (7)
C (42) -C (43) -C (47)	120, 0 (7)
C (45) -C (44) -C (43)	120, 9 (7)
C (45) -C (44) -H (44)	119, 5
C (43) -C (44) -H (44)	119, 5
C (44) -C (45) -C (46)	120, 6 (7)
C (44) -C (45) -H (45)	119, 7
C (46) -C (45) -H (45)	119, 7
C (45) -C (46) -C (41)	120, 1 (6)
C (45) -C (46) -H (46)	119, 9
C (41) -C (46) -H (46)	119, 9
O (4) -C (47) -C (48)	122, 2 (8)
O (4) -C (47) -C (43)	116, 1 (10)
C (48) -C (47) -C (43)	121, 8 (8)
C (47) -C (48) -H (48A)	109, 5
C (47) -C (48) -H (48B)	109, 5
H (48A) -C (48) -H (48B)	109, 5
C (47) -C (48) -H (48C)	109, 5
H (48A) -C (48) -H (48C)	109, 5
H (48B) -C (48) -H (48C)	109, 5
C (52) -C (51) -N (31)	120, 4 (5)
C (52) -C (51) -C (56)	118, 4 (5)
N (31) -C (51) -C (56)	121, 1 (5)
C (51) -C (52) -C (53)	122, 5 (6)
C (51) -C (52) -H (52)	118, 8
C (53) -C (52) -H (52)	118, 8
C (54) -C (53) -C (52)	118, 3 (6)
C (54) -C (53) -C (57)	122, 2 (7)
C (52) -C (53) -C (57)	119, 5 (6)
C (55) -C (54) -C (53)	119, 5 (6)
C (55) -C (54) -H (54)	120, 2
C (53) -C (54) -H (54)	120, 2
C (54) -C (55) -C (56)	122, 4 (6)
C (54) -C (55) -H (55)	118, 8
C (56) -C (55) -H (55)	118, 8
C (55) -C (56) -C (51)	118, 6 (6)
C (55) -C (56) -H (56)	120, 7
C (51) -C (56) -H (56)	120, 7
O (5) -C (57) -C (58)	121, 3 (8)
O (5) -C (57) -C (53)	118, 1 (7)
C (58) -C (57) -C (53)	120, 6 (8)
C (57) -C (58) -H (58A)	109, 5
C (57) -C (58) -H (58B)	109, 5
H (58A) -C (58) -H (58B)	109, 5
C (57) -C (58) -H (58C)	109, 5
H (58A) -C (58) -H (58C)	109, 5
H (58B) -C (58) -H (58C)	109, 5
C (62) -C (61) -C (66)	119, 3 (5)
C (62) -C (61) -N (33)	118, 5 (5)
C (66) -C (61) -N (33)	122, 1 (5)
C (61) -C (62) -C (63)	121, 5 (5)
C (61) -C (62) -H (62)	119, 3
C (63) -C (62) -H (62)	119, 3
C (62) -C (63) -C (64)	118, 0 (6)
C (62) -C (63) -C (67)	117, 6 (6)

C (64) -C (63) -C (67)	124, 5 (6)
C (65) -C (64) -C (63)	121, 1 (6)
C (65) -C (64) -H (64)	119, 4
C (63) -C (64) -H (64)	119, 4
C (64) -C (65) -C (66)	121, 1 (6)
C (64) -C (65) -H (65)	119, 4
C (66) -C (65) -H (65)	119, 4
C (65) -C (66) -C (61)	118, 9 (6)
C (65) -C (66) -H (66)	120, 6
C (61) -C (66) -H (66)	120, 6
O (6) -C (67) -C (63)	121, 4 (6)
O (6) -C (67) -C (68)	119, 8 (7)
C (63) -C (67) -C (68)	118, 8 (7)
C (67) -C (68) -H (68A)	109, 5
C (67) -C (68) -H (68B)	109, 5
H (68A) -C (68) -H (68B)	109, 5
C (67) -C (68) -H (68C)	109, 5
H (68A) -C (68) -H (68C)	109, 5
H (68B) -C (68) -H (68C)	109, 5
C (72) -C (71) -C (76)	118, 1 (5)
C (72) -C (71) -N (41)	119, 1 (4)
C (76) -C (71) -N (41)	122, 8 (5)
C (71) -C (72) -C (73)	122, 5 (5)
C (71) -C (72) -H (72)	118, 8
C (73) -C (72) -H (72)	118, 8
C (74) -C (73) -C (72)	119, 0 (5)
C (74) -C (73) -C (77)	121, 2 (5)
C (72) -C (73) -C (77)	119, 8 (5)
C (75) -C (74) -C (73)	118, 9 (5)
C (75) -C (74) -H (74)	120, 6
C (73) -C (74) -H (74)	120, 6
C (74) -C (75) -C (76)	121, 6 (6)
C (74) -C (75) -H (75)	119, 2
C (76) -C (75) -H (75)	119, 2
C (71) -C (76) -C (75)	119, 9 (5)
C (71) -C (76) -H (76)	120, 1
C (75) -C (76) -H (76)	120, 1
O (7) -C (77) -C (78)	119, 7 (6)
O (7) -C (77) -C (73)	120, 2 (6)
C (78) -C (77) -C (73)	120, 0 (6)
C (77) -C (78) -H (78A)	109, 5
C (77) -C (78) -H (78B)	109, 5
H (78A) -C (78) -H (78B)	109, 5
C (77) -C (78) -H (78C)	109, 5
H (78A) -C (78) -H (78C)	109, 5
H (78B) -C (78) -H (78C)	109, 5
C (82) -C (81) -C (86)	117, 9 (5)
C (82) -C (81) -N (43)	118, 7 (4)
C (86) -C (81) -N (43)	123, 4 (5)
C (81) -C (82) -C (83)	122, 3 (5)
C (81) -C (82) -H (82)	118, 8
C (83) -C (82) -H (82)	118, 8
C (84) -C (83) -C (82)	118, 6 (5)
C (84) -C (83) -C (87)	122, 2 (5)
C (82) -C (83) -C (87)	119, 2 (5)
C (85) -C (84) -C (83)	119, 3 (5)
C (85) -C (84) -H (84)	120, 4
C (83) -C (84) -H (84)	120, 4
C (84) -C (85) -C (86)	121, 7 (6)
C (84) -C (85) -H (85)	119, 2

C(86)-C(85)-H(85)	119, 2
C(85)-C(86)-C(81)	120, 2(6)
C(85)-C(86)-H(86)	119, 9
C(81)-C(86)-H(86)	119, 9
O(8)-C(87)-C(88)	119, 5(7)
O(8)-C(87)-C(83)	118, 8(6)
C(88)-C(87)-C(83)	121, 7(6)
C(87)-C(88)-H(88A)	109, 5
C(87)-C(88)-H(88B)	109, 5
H(88A)-C(88)-H(88B)	109, 5
C(87)-C(88)-H(88C)	109, 5
H(88A)-C(88)-H(88C)	109, 5
H(88B)-C(88)-H(88C)	109, 5
N(12)-N(11)-C(11)	113, 6(4)
N(12)-N(11)-Cu(1)	119, 6(3)
C(11)-N(11)-Cu(1)	126, 4(3)
N(11)-N(12)-N(13)	115, 7(4)
N(12)-N(13)-C(21)	113, 0(4)
N(12)-N(13)-Cu(2)	120, 7(3)
C(21)-N(13)-Cu(2)	126, 2(3)
N(22)-N(21)-C(31)	112, 6(4)
N(22)-N(21)-Cu(1)	121, 4(3)
C(31)-N(21)-Cu(1)	125, 9(4)
N(23)-N(22)-N(21)	115, 7(4)
N(22)-N(23)-C(41)	114, 5(4)
N(22)-N(23)-Cu(2)	118, 5(3)
C(41)-N(23)-Cu(2)	126, 2(3)
N(32)-N(31)-C(51)	113, 9(4)
N(32)-N(31)-Cu(1)	120, 8(3)
C(51)-N(31)-Cu(1)	125, 2(3)
N(31)-N(32)-N(33)	115, 1(4)
N(32)-N(33)-C(61)	114, 6(4)
N(32)-N(33)-Cu(2)	121, 0(3)
C(61)-N(33)-Cu(2)	124, 2(3)
N(42)-N(41)-C(71)	113, 3(4)
N(42)-N(41)-Cu(1)	121, 0(3)
C(71)-N(41)-Cu(1)	123, 2(3)
N(41)-N(42)-N(43)	116, 7(4)
N(42)-N(43)-C(81)	114, 3(4)
N(42)-N(43)-Cu(2)	119, 9(3)
C(81)-N(43)-Cu(2)	124, 3(3)
N(11)-Cu(1)-N(21)	167, 76(17)
N(11)-Cu(1)-N(31)	89, 45(16)
N(21)-Cu(1)-N(31)	88, 11(16)
N(11)-Cu(1)-N(41)	88, 55(16)
N(21)-Cu(1)-N(41)	91, 30(16)
N(31)-Cu(1)-N(41)	167, 76(17)
N(11)-Cu(1)-Cu(2)	84, 32(12)
N(21)-Cu(1)-Cu(2)	83, 50(12)
N(31)-Cu(1)-Cu(2)	83, 93(12)
N(41)-Cu(1)-Cu(2)	83, 86(12)
N(13)-Cu(2)-N(33)	88, 12(16)
N(13)-Cu(2)-N(43)	91, 05(16)
N(33)-Cu(2)-N(43)	168, 63(17)
N(13)-Cu(2)-N(23)	167, 68(17)
N(33)-Cu(2)-N(23)	89, 36(16)
N(43)-Cu(2)-N(23)	89, 05(16)
N(13)-Cu(2)-Cu(1)	83, 19(12)
N(33)-Cu(2)-Cu(1)	83, 82(12)
N(43)-Cu(2)-Cu(1)	84, 82(12)
N(23)-Cu(2)-Cu(1)	84, 54(12)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo(2). Fator exponencial para os deslocamentos anisotrópicos: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(11)	40(3)	66(4)	37(4)	-6(3)	-3(3)	12(3)
C(12)	47(3)	58(4)	41(4)	-7(3)	-4(3)	8(3)
C(13)	47(3)	70(5)	59(5)	-28(4)	-5(3)	15(3)
C(14)	61(4)	103(6)	62(5)	-40(4)	-4(4)	20(4)
C(15)	66(4)	103(6)	57(5)	-6(4)	9(3)	12(4)
C(16)	54(3)	69(4)	46(4)	-8(3)	4(3)	12(3)
C(17)	86(5)	75(5)	101(7)	-47(5)	-10(5)	24(4)
C(18)	166(8)	84(6)	106(7)	-3(5)	0(6)	55(5)
C(21)	34(3)	46(3)	48(4)	10(3)	2(3)	1(3)
C(22)	44(3)	46(4)	53(4)	4(3)	-8(3)	4(3)
C(23)	38(3)	59(4)	69(5)	19(4)	-2(3)	1(3)
C(24)	62(4)	65(5)	89(6)	27(4)	13(4)	31(4)
C(25)	54(4)	98(5)	56(4)	19(4)	-10(3)	22(4)
C(26)	49(3)	73(4)	54(4)	-1(3)	-6(3)	5(3)
C(27)	64(4)	54(4)	116(7)	-18(5)	-3(4)	13(3)
C(28)	147(6)	67(5)	96(6)	18(4)	3(5)	73(5)
C(31)	42(3)	38(3)	38(3)	3(3)	4(3)	9(3)
C(32)	40(3)	44(3)	50(4)	2(3)	10(3)	11(3)
C(33)	43(3)	41(3)	69(5)	13(3)	11(3)	9(3)
C(34)	48(4)	71(5)	75(5)	18(4)	11(3)	0(3)
C(35)	61(4)	82(5)	56(4)	5(4)	24(3)	6(4)
C(36)	48(3)	49(4)	67(4)	3(3)	20(3)	4(3)
C(37)	65(4)	40(4)	113(6)	-4(4)	11(4)	0(3)
C(38)	200(10)	114(7)	165(10)	-91(7)	81(8)	-81(6)
C(41)	50(3)	49(4)	34(4)	-10(3)	5(3)	5(3)
C(42)	44(3)	49(4)	66(4)	1(3)	10(3)	6(3)
C(43)	45(3)	48(4)	87(5)	-21(4)	18(4)	-2(3)
C(44)	63(4)	114(7)	68(6)	-29(5)	-5(4)	15(5)
C(45)	83(5)	92(6)	67(5)	-3(5)	-15(4)	9(4)
C(46)	71(4)	67(4)	40(4)	-9(3)	-4(3)	13(3)
C(47)	91(6)	75(6)	139(9)	-50(6)	28(6)	-24(4)
C(48)	123(6)	55(5)	114(7)	12(5)	35(5)	-11(4)
C(51)	38(3)	46(4)	54(4)	1(3)	-3(3)	-4(3)
C(52)	63(4)	55(4)	44(4)	0(3)	-1(3)	0(3)
C(53)	74(4)	57(4)	44(4)	-7(3)	0(3)	-12(4)
C(54)	65(4)	102(6)	49(5)	5(4)	-14(3)	-14(4)
C(55)	65(4)	80(5)	80(5)	10(4)	-32(4)	-7(4)
C(56)	53(3)	56(4)	58(4)	2(3)	-9(3)	-3(3)
C(57)	133(7)	66(6)	73(6)	-6(4)	1(5)	-1(5)
C(58)	156(7)	77(5)	101(7)	-46(5)	-6(6)	-41(5)
C(61)	50(3)	49(4)	43(4)	3(3)	8(3)	21(3)
C(62)	57(3)	49(4)	56(4)	0(3)	13(3)	19(3)
C(63)	75(4)	49(4)	61(4)	4(3)	13(4)	27(3)
C(64)	89(5)	72(5)	73(5)	1(4)	21(4)	47(4)
C(65)	69(4)	83(5)	75(5)	12(4)	28(4)	25(4)
C(66)	59(4)	57(4)	67(5)	10(3)	17(3)	11(3)
C(67)	108(6)	64(5)	69(5)	-8(4)	9(5)	26(5)
C(68)	164(8)	92(6)	165(9)	-58(6)	18(7)	58(6)
C(71)	41(3)	48(3)	48(4)	6(3)	4(3)	10(3)
C(72)	42(3)	51(4)	72(4)	-3(3)	-1(3)	13(3)
C(73)	45(3)	54(4)	62(4)	-1(3)	0(3)	7(3)

C (74)	71 (4)	75 (5)	93 (5)	28 (4)	3 (4)	41 (4)
C (75)	62 (4)	96 (6)	174 (8)	56 (6)	34 (5)	48 (4)
C (76)	61 (4)	76 (5)	115 (6)	39 (4)	29 (4)	31 (4)
C (77)	78 (5)	52 (4)	128 (7)	17 (4)	0 (5)	24 (4)
C (78)	137 (7)	57 (5)	174 (9)	39 (5)	15 (6)	15 (5)
C (81)	41 (3)	57 (4)	44 (4)	7 (3)	-1 (3)	0 (3)
C (82)	42 (3)	59 (4)	65 (4)	5 (3)	4 (3)	-1 (3)
C (83)	53 (4)	59 (4)	55 (4)	11 (3)	9 (3)	-1 (3)
C (84)	50 (4)	81 (5)	114 (6)	32 (5)	-1 (4)	-17 (4)
C (85)	38 (4)	105 (6)	168 (8)	63 (6)	3 (4)	-6 (4)
C (86)	44 (4)	79 (5)	118 (6)	35 (4)	-6 (4)	-2 (3)
C (87)	66 (5)	70 (5)	130 (7)	36 (5)	3 (4)	-9 (4)
C (88)	110 (6)	59 (5)	159 (8)	34 (5)	13 (5)	-10 (4)
N (11)	44 (3)	43 (3)	48 (3)	0 (2)	-1 (2)	9 (2)
N (12)	36 (2)	47 (3)	43 (3)	-4 (2)	-5 (2)	4 (2)
N (13)	45 (2)	36 (3)	51 (3)	3 (2)	2 (2)	9 (2)
N (21)	40 (2)	36 (2)	44 (3)	4 (2)	7 (2)	2 (2)
N (22)	35 (2)	41 (3)	52 (3)	4 (2)	4 (2)	5 (2)
N (23)	43 (2)	40 (3)	40 (3)	-4 (2)	2 (2)	6 (2)
N (31)	38 (2)	44 (3)	44 (3)	2 (2)	5 (2)	2 (2)
N (32)	39 (3)	44 (3)	56 (3)	7 (2)	5 (2)	7 (2)
N (33)	43 (2)	38 (3)	44 (3)	-9 (2)	1 (2)	4 (2)
N (41)	33 (2)	44 (3)	45 (3)	5 (2)	-6 (2)	6 (2)
N (42)	33 (2)	60 (3)	50 (3)	2 (3)	-1 (2)	5 (2)
N (43)	36 (2)	48 (3)	54 (3)	10 (2)	4 (2)	9 (2)
O (1)	189 (6)	85 (4)	208 (7)	-48 (4)	72 (5)	36 (4)
O (2)	390 (13)	157 (7)	191 (8)	-75 (6)	-131 (8)	143 (7)
O (3)	204 (7)	94 (4)	213 (8)	-17 (5)	62 (6)	-70 (4)
O (4)	276 (9)	151 (7)	170 (7)	-36 (6)	-65 (7)	-72 (6)
O (5)	184 (6)	66 (4)	101 (4)	-18 (3)	-28 (4)	38 (4)
O (6)	124 (4)	59 (3)	98 (4)	-13 (3)	13 (3)	3 (3)
O (7)	95 (4)	105 (5)	347 (10)	113 (5)	77 (5)	33 (4)
O (8)	76 (4)	96 (4)	485 (14)	141 (6)	-27 (6)	-3 (3)
Cu (1)	39 (1)	41 (1)	44 (1)	0 (1)	1 (1)	7 (1)
Cu (2)	37 (1)	40 (1)	43 (1)	1 (1)	2 (1)	5 (1)
