



**LORENZO DO CANTO VISENTIN**

**SÍNTESE, PROPRIEDADES E INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE  
1,3-DIARILTRIAZENOS E  
COMPLEXOS COM  
Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)**

**TESE DE DOUTORADO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
SANTA MARIA, RS, BRASIL  
2006**

**Síntese, Propriedades e Investigação Estrutural de 1,3-Diariltriazenos e Complexos com Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)**

**Lorenzo do canto Visentin**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química –  
área de concentração da Química Inorgânica da Universidade  
Federal de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do  
grau de DOUTOR EM QUÍMICA.**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Tese de Doutorado

**SÍNTESE, PROPRIEDADES E INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE  
1,3-DIARILTRIAZENOS E  
COMPLEXOS COM  
Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)**

Elaborado por  
**Lorenzo do Canto Visentin**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

**Prof.Dr. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras - IQ-UFRJ**

---

**Prof. Dr. Jairo Bordinhão - IQ-UFRJ**

---

**Prof. Dr. Herton Fenner - DQ-UFSM**

---

**Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr - IQ-UFRGS**

Santa Maria, 04 de agosto de 2006

## **Dedico**

**Aos meus pais e avós com muito  
carinho e amor.**

## **AGRADECIMENTOS**

**Um agradecimento especial a Regina Binotto com amor e carinho. Pela compreensão e amizade.**

**Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Manfredo Hörner por sua dedicação, incentivo e contribuição para meu crescimento acadêmico. E por sempre ter sido um exemplo digno de ser seguido.**

## AGRADECIMENTOS

Pela convivência, amizade e colaboração, agradeço aos colegas Paulo Villis, Mariana Bonenbergue Behn, Renato Cezar, Maria de Fátima Souza da Silva e a todos os demais colegas de laboratório e Setor de Química Inorgânica.

Agradeço aos colegas da UFRJ Leonardo Ferreira e Rodrigo Bitzer pela colaboração. Um agradecimento especial a Leonice Bezerra Coelho, da UFRJ, pela realização de uma infinidade de medidas no infravermelho e Wellerson Fonseca Ribeiro, da UFMG, pela realização dos experimentos de CHN.

Ao Prof. Dr. Jairo Bordinhão da UFRJ, um especial agradecimento pela paciência e dedicação na realização de mais este trabalho, mesmo sendo à distância.

Ao Prof. Dr. Herton Fenner da UFSM, por ter sido o primeiro professor da minha carreira acadêmica e conhecimento repassado sobre experimentos de raios-X.

A Prof.<sup>a</sup> Dr. Flávia Cavalieri Machado e Prof. Dr. Wagner Telles<sup>†</sup> (*in memoriam*) UFJF por medidas de RMN.

Ao Prof. Dr. Robert Burrow pela experiência e conhecimento repassados sobre experimentos de raios-X.

Ao Prof. Dr. Alex Flores da UFSM, agradeço por medidas de RMN.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras da UFRJ, agradeço pela oportunidade de realizar parte de meu trabalho experimental em seu laboratório e pela paciência e dedicação até a finalização deste trabalho. Agradeço também pela ajuda na realização de medidas de CHN e Infravermelho e pela experiência e conhecimento repassados sobre química.

Bons exemplos como estes nos inspiram a crescer pessoal e profissionalmente.

A Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização do Curso de Doutorado.

A Capes, pelo suporte financeiro.

Finalmente, agradeço a Deus e ao meu Anjo da Guarda por mais uma etapa alcançada.

**“Estamos em presença de uma idéia louca. Resta saber se será o bastante para que esteja certa.”**

**Niels Bohr**



**“Não sei que impressão produzirá um dia no mundo; quanto a mim, parece-me ser a de um menino que brinca na praia e encontra ora um calhau um pouco mais liso, ora uma concha um pouco mais formosa do que as outras, enquanto o grande oceano da verdade se estende inexplorável diante de mim”.**

**Isaac Newton**

## RESUMO

# SÍNTESE, PROPRIEDADES E INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE 1,3-DIARILTRIAZENOS E COMPLEXOS COM Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)

**Autor: Lorenzo do Canto Visentin**

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

O estudo de complexos de coordenação com metais de transição, envolvendo pré-ligantes triazenos desperta interesse há muitas décadas.

A síntese de moléculas derivadas do triazeno 1-3-diariltriazeno e seus complexos com Ni(II), Pd(II), (Pt)(II) e Hg(II) são tema de estudo neste trabalho. Triazenos são moléculas com pares de elétrons livres. Estes elétrons podem ser doados aos metais de transição formando complexos de coordenação.

As estruturas dos compostos 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 1-3-bis(4-azofenil)triazeno, estas moléculas foram caracterizadas por difração de raios-X em monocristal confirmando uma estereoquímica **trans** em torno da dupla ligação N=N na cadeia diazoamínica. Interações intermoleculares foram observadas na estrutura cristalina destas moléculas.

Tratando cloreto de paládio (II) e **trans**-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] com 2 equivalentes de pré-ligantes triazenos (RN=N-NHR), derivados do 1-3-diariltriazeno mais co-ligantes piridina, menos para a reação com **trans**-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], formaram complexos de Pd(II) com geometria de coordenação quadrado-plana e isomeria geométrica **trans**.

A reação entre **cis**-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] e os pré-ligantes triazenos mais co-ligantes piridina formaram complexos com geometria de coordenação quadrado-plana e isômeros geométricos *cis* e *trans*. Interações intermolecular e intramolecular ocorrem nos complexos de platina(II). Também foi caracterizado um complexo *cis* de níquel(II) com ligantes triazenidos e co-ligantes piridina.

Trabalhando com acetato de mercúrio(II) foi obtido um triazenido complexo em que existem interações Hg-areno- $\pi$  formando dímeros. Estes ainda formam uma cadeia unidimensional através de ligações de hidrogênio-clássicas C-H...O.

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

Autor: Lorenzo do Canto Visentin

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Título: Síntese, Propriedades e Investigação Estrutural de 1,3-Diariltriazenos e  
Complexos com Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II).

Tese de Doutorado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, 04 de agosto de 2006.

## ABSTRACT

# SYNTHESIS, PROPERTIES AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF 1,3-DIARILTRIAZENES AND COMPLEXES WITH Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)

**Author: Lorenzo do Canto Visentin**

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

Although transition metal complexes with nitrogen coordination spheres involving monocatenated 1,3-diarylsubstituted triazenido ligands (ArNNNAr)<sup>-</sup>, have been investigated in the last decades, the structure of such compounds continues to attract the interest investigators.

The synthesis of new triazenes derive 1-3-diariltriazenes and reaction with transition metal Ni(II), Pd(II), (Pt) and Hg(II) is the subject of this work. Triazenes are molecules with free electron pairs. These electron pairs can be donors to the transition metal for the formation of coordination complexes.

The crystal structure of 3-(4-bromophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazene, 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazene and 1-3-bis(4-azophenyl)triazene, shows that the stereochemistry about the N=N double bond in the diazoamine moiety is **trans**. Intermolecular interactions were observed in solid state.

Treatment of palladium chloride and *trans*-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with two equivalents of 1,3-disubstituted triazenes (RN=N-NHR), derived from 1-3-diariltriazenes, 3-(4-bromophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 3-(4-clorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 1,3-bis(*p*-azophenyl)triazenido and pyridine, except for the reaction with *trans*-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], form complexes as deep red crystalline solids which form small crystal block. The palladium complexes exhibit square-plane coordination spheres with *trans*-1-3-diariltriazenes.

A positional disorder effect was observed in **(1)**. The unit cell of complex **(2)** is formed with two structure isomers. Complex **(3)** has intermolecular and intramolecular interactions *via* non-classic hydrogen bonds.

The reaction between *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] and two equivalents of 1,3-disubstituted triazenes (RN=N-NHR), derived from 1-3-diariltriazenes, 3-(4-bromophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 3-(4-chlorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 3-(4-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido, 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido and pyridine, all form complexes. The platinum complexes yield deep red crystalline solids which form small prismatic crystal. The complexes exhibit square-plane coordination with *cis* and *trans* 1-3-diariltriazenes.

Complex **(5)** has intramolecular interactions *via* non-classic hydrogen bonds. The complexes **(6)**, **(7)** e **(8)** have intermolecular and intramolecular interactions *via* non-classic hydrogen bonds.

Two more complexes, one with nickel(II), and the other with mercury(II) were characterized by X-ray crystallography, from red crystals of [Ni<sup>II</sup>(Py)<sub>2</sub>(PhN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>] **(9)** (Py = pyridine; R = 4-azophenyl) and {[Hg<sup>II</sup>(Py)<sub>2</sub>(PhN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> **(10)** (Py = pyridine; R = NO<sub>2</sub>).

In the **(9)** we observed the first chelate coordination form of 1-3-bis(4-diazophenyl)triazene. Two triazenido ligands plus two molecules of pyridine are in a *cis* geometry in the coordination sphere.

In **(10)** tectons {[Hg<sup>II</sup>(Py)<sub>2</sub>(PhN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> are linked in pairs as centrosymmetric dimers through reciprocal metal- $\eta^2$ -arene  $\pi$ -interactions. The dimeric units are assembled by translation in the plane *ac* to unidimensional chains linked through non classical C–H...O hydrogen bonds.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA  
POST-GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Author: Lorenzo do Canto Visentin

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Title: Synthesis, Properties and Structural Investigation of 1,3-Diariltriazenes and  
Complexes with Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)

Doctor in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, august 04<sup>th</sup>, 2006.

## **SUMÁRIO**

Lista de Tabelas	20
Lista de Figuras	25
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas	38
<b>CÁPITULO 1</b>	
1 - Introdução	40
1.1 - Objetivo	45
<b>CÁPITULO 2</b>	
2 - Revisão da Literatura	47
2.1 - Triazenos monocatenados livres	47
2.2 - Triazenos monocatenados em complexos	52
2.3 - Complexos de Pd(II) com triazenos monocatenados	53
2.4 - Complexos de Pt(II) com triazenos monocatenados	57
2.5 - Complexos de Ni(II) com triazenos monocatenados	60
2.6 - Complexos de Hg(II) com triazenos monocatenados e ligante piridina	62
<b>CÁPITULO 3</b>	
3 - Materiais e Métodos	65
3.1 - Reagentes e Solventes	65
3.2 - Equipamentos	65
3.3 - Observações gerais sobre reações de acoplamento entre uma amina aromática livre e um sal de diazônio	65
3.4 - Síntese das moléculas derivadas do 1-3-diariltriazeno	68
3.4.1 - Considerações gerais para a síntese do ligante 1,3-bis( <i>p</i> -azofenil)triazeno (molécula 1f)	68
3.4.1.1 - Síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno	69
3.4.1.2 - Síntese do <i>p</i> -amino-azobenzeno: 1-(fenil)-2-( <i>p</i> -aminofenil)azo	70
3.4.1.3 - Síntese do ligante 1,3-bis( <i>p</i> -azofenil)triazeno, TAA (molécula 1f)	71
3.4.2 - Síntese do ligante 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TBN (molécula 1a)	73
3.4.3 - Síntese do ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, ToFN (molécula 1d)	74
3.4.4 - Síntese do ligante 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TCN (molécula 1b)	75
3.4.5 - Síntese do ligante 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TFN (molécula 1c)	76
3.5 - Sínteses dos triazenidos complexos de Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)	79



3.5.1	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)paládio(II), [ complexo (1) ]	80
3.5.2	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)paládio(II), [complexo (2) ].	81
3.5.3	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(trifenilfosfina)paládio(II), [complexo (3) ].	82
3.5.4	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[1-3-bis(azofenil) triazenido]bis (piridina)paládio(II), [complexo (4) ]	83
3.5.5	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis (piridina)platina(II), [ complexo (5) ].	84
3.5.6	Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)platina(II), [ complexo (6) ].	85
3.5.7	Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)platina(II), [ complexo (7) ].	86
3.5.8	Síntese do complexo <i>trans</i> -bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)platina(II), [ complexo (8) ].	87
3.5.9	Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[1-3-bis(azofenil) triazenido] bis(piridina)níquel(II), [ complexo (9) ].	88
3.5.10	Síntese do complexo <i>cis</i> -bis[1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil) triazenido] bis(piridina)mercúrio(II), [ complexo (10) ].	89

#### **CÁPITULO 4**

4 -	Resultados e Discussão	93
4.1-	Espectrometria de Infravermelho	93
4.1.1-	Discussão dos espectros das moléculas (1a)-(1f)	94
4.1.2-	Discussão dos espectros dos complexos (1)-(10)	96
4.2 -	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio das moléculas triazenos de (1a)-(1f). Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo do complexo (3)	99
4.3 -	Espectroscopia eletrônica no UV/Vis	100
4.4 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural da molécula (1a), (1d), (1f) e dos complexos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10)	103
4.4.1 -	Coleta de Dados	103
4.4.2 -	Determinação dos grupos espaciais	104
4.4.3 -	Determinação das estruturas moleculares	104
4.4.4.1 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil) triazeno, TBN, molécula (1a)	105

4.4.4.1.1 -	Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1a)	109
4.4.4.2 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, ToFN, molécula (1d)	120
4.4.4.2.1 -	Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1d)	123
4.4.4.3 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno 1-3-bis(4-azofenil)triazeno, TAA, molécula (1f)	130
4.4.4.3.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular de (1f)	134
4.4.4.4 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina) paládio(II), complexo (1)	143
4.4.4.4.1 -	Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (1)	148
4.4.4.5 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina) paládio(II), complexo (2)	163
4.4.4.5.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (2)	168
4.4.4.6 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(trifenilfosfina)paládio(II), complexo (3)	186
4.4.4.6.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (3)	191
4.4.4.7 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[1,3-bis( <i>p</i> -azofenil) triazenido]-bis(piridina) paládio(II), complexo (4)	204
4.4.4.7.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (4)	209
4.4.4.8 -	Complexos de paládio(II) com ligantes triazenidos – um breve comentário dos resultados	220
4.4.4.9 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]bis(piridina) platina(II), complexo (5)	224
4.4.4.9.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (5)	229
4.4.4.10 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>cis</i> -bis[3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina) platina(II), complexo (6)	241
4.4.4.10.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (6)	246
4.4.4.11 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>cis</i> -bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina) platina(II), complexo (7)	260
4.4.4.11.1 -	Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (7)	265
4.4.4.12 -	Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>cis</i> -bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)	280

	<b>platina(II), complexo (8)</b>	
4.4.4.12.1 -	<b>Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (8)</b>	<b>285</b>
4.4.4.13 -	<b>Complexos de platina(II) com ligantes triazenidos – um breve comentário dos resultados</b>	<b>297</b>
4.4.4.14 -	<b>Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>cis</i>-bis[1,3-bis(<i>p</i>-azofenil)triazenido]-bis(piridina)níquel(II), complexo (9)</b>	<b>299</b>
4.4.4.14.1 -	<b>Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (9)</b>	<b>305</b>
4.4.4.15 -	<b>Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>cis</i>-bis[3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina) mercúrio(II), complexo (10)</b>	<b>312</b>
4.4.4.15.1 -	<b>Discussão da estrutura cristalina molecular do complexo (10)</b>	<b>318</b>
	<b>CÁPITULO 5</b>	
5 -	<b>Conclusões</b>	<b>324</b>
6 -	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>327</b>
7 -	<b>Anexo 1- Espectros de IV, UV/Vis e RMN</b>	<b>333</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1 -</b>	Variáveis experimentais nas sínteses dos complexos.	<b>79</b>
<b>Tabela 2 -</b>	Freqüências de absorção (cm <sup>-1</sup> ) das moléculas <b>(1a)-(1f)</b> .	<b>96</b>
<b>Tabela 3 -</b>	Freqüências de absorção (cm <sup>-1</sup> ) dos complexos <b>(1)-(10)</b> .	<b>97</b>
<b>Tabela 4 -</b>	Transições eletrônicas e comprimentos de onda (λ) dos pré-ligantes triazenos.	<b>102</b>
<b>Tabela 5 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula <b>(1a)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>107</b>
<b>Tabela 6 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula <b>(1a)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>108</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 7 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °)	<b>112</b>
<b>Tabela 8 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulo interplanar para nos anéis fenila da molécula <b>(1a)</b> .	<b>114</b>
<b>Tabela 9 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula <b>(1a)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>115</b>
<b>Tabela 10 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula <b>(1d)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>121</b>
<b>Tabela 11 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula <b>(1d)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>122</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 12 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °), molécula <b>(1d)</b> .	<b>125</b>
<b>Tabela 13 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulo interplanar nos anéis fenila da molécula <b>(1d)</b> .	<b>127</b>
<b>Tabela 14 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula <b>(1d)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>128</b>
<b>Tabela 15 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula <b>(1f)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>331</b>
<b>Tabela 16 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula <b>(1f)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>132</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 17 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °). Desvio padrão entre parênteses, molécula <b>(1f)</b> .	<b>136</b>
<b>Tabela 18 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulos interplanares nos anéis fenila da molécula <b>(1f)</b> .	<b>138</b>

<b>Tabela 19 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula <b>(1f)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>139</b>
<b>Tabela 20 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(1)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>145</b>
<b>Tabela 21 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(1)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>146</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 22 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) de <b>(1)</b> .	<b>154</b>
<b>Tabela 23 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do complexo <b>(1)</b> .	<b>155</b>
<b>Tabela 24 -</b>	Principais ângulos interplanares em °, observados no complexo <b>(1)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>156</b>
<b>Tabela 25 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo <b>(1)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>159</b>
<b>Tabela 26 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(2)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>165</b>
<b>Tabela 27 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(2)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>166</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 28 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do isômero <b>1a</b> .	<b>173</b>
<b>Tabela 29 -</b>	Principais ângulos interplanares em ° observados no isômero <b>1a</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>173</b>
<b>Tabela 30 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do isômero <b>1b</b> .	<b>176</b>
<b>Tabela 31 -</b>	Principais ângulos interplanares em °, observados no isômero <b>1b</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>176</b>
<b>Tabela 32 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo <b>(2)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>182</b>
<b>Tabela 33 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(3)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>188</b>
<b>Tabela 34 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(3)</b> , $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>189</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 35 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo <b>(3)</b> .	<b>194</b>

<b>Tabela 36 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °) do complexo (3).	<b>195</b>
<b>Tabela 37 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila, cadeia diazoamínica e grupo nitro.	<b>197</b>
<b>Tabela 38 -</b>	Principais ângulos interplanares em °, observados no complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.	<b>197</b>
<b>Tabela 39 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo (3) com desvio padrão entre parênteses.	<b>200</b>
<b>Tabela 40 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.	<b>206</b>
<b>Tabela 41 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (4), $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>207</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 42 -</b>	Principais ângulos interplanares observados para o complexo (4) em °. Desvio padrão entre parênteses.	<b>213</b>
<b>Tabela 43 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas do complexo (4).	<b>213</b>
<b>Tabela 44 -</b>	Principais ângulos de torção para a configuração estrutural do complexo (4) em °.	<b>214</b>
<b>Tabela 45 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo (4) com desvio padrão entre parênteses.	<b>216</b>
<b>Tabela 46 -</b>	Comparativo dos parâmetros geométricos dos complexos de Pd(II).	<b>223</b>
<b>Tabela 47 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.	<b>226</b>
<b>Tabela 48 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (5), $U_{(eq)}$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>4</sup> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>227</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 49 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo (5).	<b>232</b>
<b>Tabela 50 -</b>	Principais ângulos interplanares observados para o complexo (5) em °. Desvio padrão entre parênteses.	<b>234</b>
<b>Tabela 51 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo (5).	<b>235</b>
<b>Tabela 52 -</b>	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo (5) em °.	<b>235</b>
<b>Tabela 53 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo (5) com desvio padrão entre parênteses.	<b>237</b>

<b>Tabela 54 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(6)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>243</b>
<b>Tabela 55 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(6)</b> , $U_{(eq)}$ ( $\text{\AA}^2$ ) $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>244</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 56 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(6)</b> .	<b>249</b>
<b>Tabela 57 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(6)</b> .	<b>250</b>
<b>Tabela 58 -</b>	Principais ângulos interplanares observados para o complexo <b>(6)</b> em $^\circ$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>253</b>
<b>Tabela 59 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo <b>(6)</b> .	<b>254</b>
<b>Tabela 60 -</b>	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo <b>(6)</b> em $^\circ$ .	<b>254</b>
<b>Tabela 61 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) para o complexo <b>(6)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>257</b>
<b>Tabela 62 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(7)</b> . Desvio padrão entre parênteses	<b>262</b>
<b>Tabela 63 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(7)</b> , $U_{(eq)}$ ( $\text{\AA}^2$ ) $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>263</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 64 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(7)</b> .	<b>268</b>
<b>Tabela 65 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(7)</b> .	<b>269</b>
<b>Tabela 66 -</b>	Principais ângulos interplanares observados para o complexo <b>(7)</b> em $^\circ$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>273</b>
<b>Tabela 67 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo <b>(7)</b> .	<b>274</b>
<b>Tabela 68 -</b>	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo <b>(7)</b> em $^\circ$ .	<b>274</b>
<b>Tabela 69 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) para o complexo <b>(7)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>276</b>
<b>Tabela 70 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(8)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>282</b>

<b>Tabela 71 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(8)</b> , $U_{(eq)}$ ( $\text{\AA}^2$ ) $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>283</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 72 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(8)</b> .	<b>288</b>
<b>Tabela 73 -</b>	Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) do complexo <b>(8)</b> .	<b>289</b>
<b>Tabela 74 -</b>	Principais ângulos interplanares observados para o complexo <b>(8)</b> em $^\circ$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>292</b>
<b>Tabela 75 -</b>	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo <b>(8)</b> .	<b>292</b>
<b>Tabela 76 -</b>	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo <b>(8)</b> em $^\circ$ .	<b>292</b>
<b>Tabela 77 -</b>	Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) para o complexo <b>(8)</b> com desvio padrão entre parênteses.	<b>294</b>
<b>Tabela 78 -</b>	Comparativo dos parâmetros geométricos dos complexos de Pt(II).	<b>297</b>
<b>Tabela 79 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(9)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>301</b>
<b>Tabela 80 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(9)</b> , $U_{(eq)}$ ( $\text{\AA}^2$ ) $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>302</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 81 -</b>	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo <b>(10)</b> . Desvio padrão entre parênteses.	<b>314</b>
<b>Tabela 82 -</b>	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo <b>(10)</b> , $U_{(eq)}$ ( $\text{\AA}^2$ ) $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.	<b>315</b>
	$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$	
<b>Tabela 83 -</b>	Distâncias de ligação em ( $\text{\AA}$ ) e ângulos em ( $^\circ$ ) para o complexo $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]_n\}$ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ = piridina; $\text{R} = \text{NO}_2$ )	<b>323</b>



## Lista de Figuras

<b>Figura 1 -</b>	Representação esquemática 1,3-bis(fenil)triazeno.	<b>41</b>
<b>Figura 2 -</b>	Principais modos de coordenação para ligantes triazenos: a) coordenação em ponte, (b) monodentado terminal e (c) quelante.	<b>43</b>
<b>Figura 3 -</b>	Representação esquemática dos objetivos.	<b>46</b>
<b>Figura 4 -</b>	Representação esquemática do 1,3-bis( <i>p</i> -nitrofenil)triazeno.	<b>47</b>
<b>Figura 5 -</b>	Representação esquemática do 1,3-bis( <i>p</i> -flúorfenil)triazeno.	<b>48</b>
<b>Figura 6 -</b>	Representação esquemática do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno.	<b>48</b>
<b>Figura 7 -</b>	Representação esquemática do 1,3-Bis(2,4-dibromofenil)triazeno.	<b>49</b>
<b>Figura 8 -</b>	Representação esquemática do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.	<b>49</b>
<b>Figura 9 -</b>	Representação esquemática das moléculas (a) 1,3-Bis(4-metilfenil)triazeno, (b) 1-(4-clorofenil)-3-(4-flúorfenil)triazeno e (c) 1-(4-flúorfenil)-3-(4-metilfenil)triazeno.	<b>50</b>
<b>Figura 10 -</b>	Representação esquemática do CADION A, 1-( <i>p</i> -nitro)-3-( <i>p</i> -azofenil)triazeno (a) e CADION 2B, 1-( <i>p</i> -nitronaftil)-3-( <i>p</i> -azofenil)triazeno (b).	<b>51</b>
<b>Figura 11 -</b>	Esquema para mostrar o mecanismo fluxional para triazenos monocatenados.	<b>53</b>
<b>Figura 12 -</b>	Projeção do tautomerismo em triazenos monocatenados. M = metal; Ln = ligantes.	<b>53</b>
<b>Figura 13 -</b>	Representação esquemática do complexo {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)]triazenido-N <sup>4</sup> ,N <sup>2</sup> ,N <sup>4</sup> }cloro-paládio(II)-metanol(1/1).	<b>54</b>
<b>Figura 14 -</b>	Representação esquemática do complexo bis(trifenilfosfina)cloro-1,3-di- <i>p</i> -toluiltriazenido-paládio(II) em uma coordenação <i>trans</i> . O ligante 1,3-di- <i>p</i> -toluiltriazenido coordena-se de maneira monodentada	<b>54</b>
<b>Figura 15 -</b>	Representação esquemática do Complexo bis(dimetilsulfeto)cloro-1,3-bis( <i>p</i> -nitrofenil)triazenido-paládio(II) em uma coordenação <i>trans</i> . O ligante 1,3-bis( <i>p</i> -nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>55</b>
<b>Figura 16 -</b>	Representação esquemática do Complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorfenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- <i>kN</i> <sup>3</sup> ]-bis(piridina) <i>kN</i> paládio(II)]. O ligante 3-(2-flúorfenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>55</b>
<b>Figura 17 -</b>	Representação esquemática do complexo de Pd(II), <i>trans</i> -( <i>o</i> -Tol)Pd(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> {N-3(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F- <i>p</i> ) <sub>2</sub> }. O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>56</b>

<b>Figura 18-</b>	Representação esquemática do Complexo <i>cis</i> -[Pt(PhNNNPh) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . O ligante 1-3-bis(fenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>57</b>
<b>Figura 19 -</b>	Representação esquemática do Complexo [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (μ-PhNNNPh) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. O ligante 1-3-bis(fenil)triazenido está coordenado em ponte aos centros metálicos.	<b>58</b>
<b>Figura 20 -</b>	Representação esquemática do complexo de Pt(II), <i>trans</i> -(o-Tol)Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> {N-3(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-p) <sub>2</sub> }. O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>58</b>
<b>Figura 21 -</b>	Representação esquemática da estrutura do ânion complexo [Pt(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (PhN=NNHPh)] <sup>-</sup> . O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.	<b>59</b>
<b>Figura 22 -</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo <i>cis</i> -bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> )-níquel(II). Os ligantes triazenidos estão coordenados de maneira quelato ao centro metálico.	<b>60</b>
<b>Figura 23 -</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo <i>cis</i> -bis[(piridil)-1,3-(4-nitrofenil)triazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> ]-níquel(II)]. Os ligantes triazenidos estão coordenados de maneira quelato ao centro metálico.	<b>61</b>
<b>Figura 24 -</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo <i>cis</i> -bis[(piridil)-1,3-(4-bromofenil)triazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> ]-níquel(II)]. Os ligantes triazenidos estão coordenados de forma quelato ao centro metálico.	<b>61</b>
<b>Figura 25 -</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo {Hg[1-3-bis(4-nitrofenil)triazenido- <i>k</i> <sup>1</sup> - <i>k</i> <sup>3</sup> -(piridina)- <i>k</i> <sup>1</sup> ]}. <b>62</b>	<b>62</b>
<b>Figura 26 -</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo (a) {Hg[1-(4-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> - <i>N</i> <sup>3</sup> -(piridina)- <i>N</i> <sup>1</sup> ]} e (b){Hg[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> - <i>N</i> <sup>3</sup> -(piridina)- <i>N</i> <sup>1</sup> ]}. <b>63</b>	<b>63</b>
<b>Figura 27-</b>	Representação esquemática da estrutura do complexo {Hg[1-(3-nitrofenil)-(3-trifluormetilfenil)triazeno- <i>N</i> <sup>1</sup> - <i>N</i> <sup>3</sup> -(piridina)- <i>N</i> <sup>1</sup> ]}. <b>63</b>	<b>63</b>
<b>Figura 28 -</b>	Representação esquemática da unidade mínima da estrutura do complexo {Hg[1-3-bis(3-metilonafenil)triazenido- <i>N</i> <sup>1</sup> - <i>N</i> <sup>3</sup> -(piridina)- <i>N</i> <sup>1</sup> ]}. <b>64</b>	<b>64</b>
<b>Figura 29 -</b>	Mecanismo genérico para reações de acoplamento entre aminas aromáticas e sais de diazônio. Exemplo, a síntese da molécula 1-3-feniltriazeno. <b>67</b>	<b>67</b>
<b>Figura 30 -</b>	Representação esquemática das três etapas para a síntese da molécula ( <b>1f</b> ). <b>69</b>	<b>69</b>

<b>Figura 31 -</b>	Representação esquemática da molécula <b>(1f)</b> .	<b>72</b>
<b>Figura 32-</b>	Rota de síntese do ligante 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.	<b>73</b>
<b>Figura 33-</b>	Rota de síntese do ligante 3-(2-flúororfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.	<b>74</b>
<b>Figura 34-</b>	Rota de síntese do ligante 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.	<b>75</b>
<b>Figura 35-</b>	Rota de síntese do ligante 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.	<b>76</b>
<b>Figura 36 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(1)</b> .	<b>80</b>
<b>Figura 37 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(2)</b> e do intermediário.	<b>81</b>
<b>Figura 38 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(3)</b> .	<b>82</b>
<b>Figura 39 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(4)</b> .	<b>83</b>
<b>Figura 40 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(5)</b> .	<b>84</b>
<b>Figura 41 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(6)</b> .	<b>85</b>
<b>Figura 42 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(7)</b> .	<b>86</b>
<b>Figura 43 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(8)</b> .	<b>87</b>
<b>Figura 44 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(9)</b> .	<b>88</b>
<b>Figura 45 -</b>	Representação esquemática do complexo <b>(10)</b> .	<b>89</b>
<b>Figura 46-</b>	Representação da deslocalização eletrônica na cadeia diazoamínica.	<b>93</b>
<b>Figura 47-</b>	Representação da estrutura de ressonância de maior contribuição para o hidrogênio estar localizado no N1.	<b>95</b>
<b>Figura 48-</b>	Gráfico representativo das transições eletrônicas permitidas para as moléculas ligantes. Lei de Laporte.	<b>101</b>
<b>Figura 49-</b>	Representação esquemática do equilíbrio ácido/base da estrutura que contribui mais para a estabilização da estrutura eletrônica na cadeia $(N=N-N)^-$ molécula <b>(1a)</b> .	<b>109</b>
<b>Figura 50 -</b>	Representação esquemática da molécula <b>(1a)</b> .	<b>110</b>
<b>Figura 51-</b>	Projeção da estrutura molecular de <b>(1a)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.	<b>110</b>
<b>Figura 52 -</b>	Projeção da molécula <b>(1a)</b> com as interações intermoleculares ao longo de [001]. Em pontilhado destacam-se as interações <i>via</i> ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas. (Códigos de simetria: $ii = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ; $i = x, y, 1+z$ )	<b>112</b>
<b>Figura 53 -</b>	Projeção da molécula <b>(1a)</b> em destaque o pequeno desvio da planaridade.	<b>113</b>
<b>Figura 54-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(1a)</b> com a fórmula elementar de origem.	<b>116</b>
<b>Figura 55 -</b>	Projeção da cela elementar na direção [100], com as 8 fórmulas elementares que compõem o conteúdo total de cela da molécula <b>(1a)</b> .	<b>117</b>

<b>Figura 56-</b>	Projeção dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial <i>Pbca</i> , descritos graficamente na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>118</b>
<b>Figura 57-</b>	Efeito da operação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].	<b>119</b>
<b>Figura 58 -</b>	Representação esquemática da molécula ( <b>1d</b> ).	<b>123</b>
<b>Figura 59-</b>	Projeção da estrutura molecular de ( <b>1d</b> ) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.	<b>124</b>
<b>Figura 60-</b>	Vista [100] das ligações de hidrogênio clássicas formadas, N11-H11...O1 <sup>i</sup> , ao longo de [010]. (Códigos de simetria: $i = 1+x, 1+y, z$ )	<b>126</b>
<b>Figura 61 -</b>	Projeção da molécula ( <b>1a</b> ) em destaque o pequeno desvio da planaridade.	<b>126</b>
<b>Figura 62 -</b>	Projeção da cela elementar na direção [100], com os 5 fragmentos que compõem o conteúdo total de cela da molécula ( <b>1d</b> ) com $Z = 1$ .	<b>129</b>
<b>Figura 63 -</b>	Projeção da molécula origem ( <b>1d</b> ) na cela elementar.	<b>129</b>
<b>Figura 64 -</b>	Representação esquemática da molécula ( <b>1f</b> ).	<b>134</b>
<b>Figura 65-</b>	Projeção da estrutura molecular de ( <b>1f</b> ) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.	<b>135</b>
<b>Figura 66-</b>	Vista das ligações de hidrogênio clássicas formadas, N1-H1...N3 <sup>i</sup> , ao longo de [001]. Código de simetria: $i = -x, 1 -y, -\frac{1}{2} +z$ .	<b>136</b>
<b>Figura 67-</b>	Vista [100] do arranjo supramolecular ao longo de [001].	<b>137</b>
<b>Figura 68-</b>	Representação do desvio da planaridade em ( <b>1f</b> ).	<b>137</b>
<b>Figura 69-</b>	Representação do conteúdo total de cela da molécula ( <b>1f</b> ).	<b>140</b>
<b>Figura 70-</b>	Representação dos elementos de simetria pertinente ao grupo espacial <i>Pna2</i> <sub>1</sub> , descritos graficamente na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>141</b>
<b>Figura 71-</b>	Efeito da aplicação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].	<b>142</b>
<b>Figura 72 -</b>	Projeção da estrutura de ressonância que mais contribui para localização da carga δ- no nitrogênio N1.	<b>149</b>
<b>Figura 73</b>	Representação esquemática do complexo ( <b>1</b> ).	<b>149</b>

- Figura 74 -** Projeção do complexo **(1)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria, cujo operador é  $2/m$  e código de simetria  $i = 1-x, -y, -z$ , incluindo uma translação de Bravais igual a 1 na direção [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. **150**
- Figura 75 -** Projeção de duas fórmulas elementares que compõem o complexo **(1)** em suas coordenadas pontuais de origem na cela elementar. **Pd**  $\frac{1}{2}, 0, 0$  e **Pd**  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . **151**
- Figura 76 -** Projeção da estrutura molecular do complexo **(1)** demonstrando o efeito da desordem posicional dos substituintes Br e NO<sub>2</sub>. Os átomos equivalentes são gerados por simetria  $2/m$ . código de simetria  $i = 1-x, -y, -z$ , incluindo uma translação de Bravais igual a 1 na direção [100]. **152**
- Figura 77 -** Projeção do complexo **(1)** demonstrando o ângulo diedro de 71,18(2)° entre o plano do anel piridina N31-C36 e o plano N11-Pd-N31<sup>i</sup> (código de simetria para gerar o átomo equivalente,  $i = 1-x, -y, -z$ ). **153**
- Figura 78 -** Projeção do complexo **(1)** demonstrando a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos e os co-ligantes piridina. Em pontilhado destacam-se as interações (código de simetria  $i = -x, 1-y, 1-z$ ). **154**
- Figura 79 -** Projeção do complexo **(1)** em uma vista lateral, destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis fenila terminais. **156**
- Figura 80-** Ambiente de coordenação do Pd(II) no complexo **(1)**. Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = 1-x, -y, -z$ . **158**
- Figura 81-** Projeção da cela elementar de **(1)** com as 6 frações geradas pelos elementos de simetria  $\bar{1}, 2, n$ , as frações nos centros de arestas contribui em média com  $\frac{1}{4}$  do total de seus átomos e nas frações sobre as faces com  $\frac{1}{2}$  do total de seus átomos para composição do conteúdo total de cela. Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização. **160**

<b>Figura 82-</b>	Operadores de simetria pertinentes ao gupo espacial $P2_1/n$ ( $N^\circ 14$ ), descritos graficamente na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>161</b>
<b>Figura 83-</b>	Efeito da aplicação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].	<b>162</b>
<b>Figura 84-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(2)</b> e dos isômeros <b>1a</b> e <b>1b</b> .	<b>169</b>
<b>Figura 85-</b>	Coordenação <i>via</i> N11 que está ligado ao anel fenila com a posição <i>para</i> ocupada por um grupo $\text{NO}_2$ . Os átomos equivalentes são gerados por simetria $\bar{1}$ , com o operador $-x, -y, -z$ . Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhorar a visualização da figura.	<b>170</b>
<b>Figura 86-</b>	Coordenação <i>via</i> N13A que está ligado ao anel fenila com a posição <i>para</i> ocupada por um átomo de Cl. Os átomos equivalentes são gerados por simetria $\bar{1}$ , com o operador $-x, -y, -z$ . Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhorar a visualização da figura.	<b>171</b>
<b>Figura 87-</b>	Projeção do complexo <b>(2)</b> com os dois isômeros em suas coordenadas pontuais de origem, isômero <b>1a</b> , 0, 0, 0 e <b>1b</b> , 0, 0, $\frac{1}{2}$ , incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. O conteúdo de cela relativo aos isômeros <b>1a</b> e <b>1b</b> é gerado pelo operador $\bar{1}$ , pertinente ao grupo espacial $P\bar{1}$ .	<b>172</b>
<b>Figura 88-</b>	Projeção do isômero <b>1a</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-C16 e C21-C26.	<b>174</b>
<b>Figura 89 -</b>	Projeção do isômero <b>1a</b> demonstrando o ângulo interplanar de $78,4(2)^\circ$ entre o plano do anel piridina $\text{N31}^i\text{-C35}^i$ e o plano $\text{N11-Pd-N31}^i$ (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ ).	<b>175</b>
<b>Figura 90-</b>	Projeção do isômero <b>1b</b> em uma vista lateral, destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11A-C16A e C21A-C26A.	<b>177</b>

<b>Figura 91 -</b>	Projeção do isômero <b>1b</b> demonstrando o ângulo interplanar de $81,3(3)^\circ$ entre o plano do anel piridina N31A <sup>i</sup> -C35A <sup>i</sup> e o plano N13A-Pd-N31 <sup>i</sup> (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ ).	<b>178</b>
<b>Figura 92-</b>	Ambiente de coordenação do Pd(II) isômero <b>1a</b> . Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ .	<b>180</b>
<b>Figura 93-</b>	Ambiente de coordenação do Pd(II) no isômero <b>1b</b> . Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ .	<b>182</b>
<b>Figura 94-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(2)</b> com as 12 frações geradas pelo operador de simetria $\bar{1}$ . Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização.	<b>183</b>
<b>Figura 95 -</b>	Representação gráfica do operador de simetria $\bar{1}$ descrito na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>184</b>
<b>Figura 96-</b>	Efeito da operação do elemento de simetria $\bar{1}$ sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].	<b>185</b>
<b>Figura 97-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(3)</b> .	<b>191</b>
<b>Figura 98-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(3)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta^1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o operador $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da figura.	<b>192</b>
<b>Figura 99-</b>	Projeção de duas fórmulas elementares do complexo <b>(3)</b> nas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0 e 0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ .	<b>193</b>
<b>Figura 100-</b>	Estrutura do complexo <b>(3)</b> , com as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os co-ligantes PPh <sub>3</sub> .	<b>195</b>
<b>Figura 101-</b>	Estrutura do complexo <b>(3)</b> , com as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos formando uma rede supramolecular na direção do eixo cristalográfico <b>a</b> . (código de simetria $i = 1+x, y, z$ )	<b>196</b>

<b>Figura 102-</b>	Projeção do complexo <b>(3)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C1-C6 e C7-C12.	<b>198</b>
<b>Figura 103-</b>	Ambiente de coordenação do íon Pd(II). Foi feito um corte na projeção da estrutura, onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os átomos de P. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ .	<b>200</b>
<b>Figura 104-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(3)</b> com as 10 frações geradas pelos elementos de simetria $2/m$ , $2_1$ e $c$ . Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização.	<b>201</b>
<b>Figura 105-</b>	Elementos de simetria $2/m$ , $2_1$ e $c$ que geram o conteúdo de cela no grupo espacial $P2_1/c$ , descritos na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”	<b>202</b>
<b>Figura 106-</b>	Efeito da operação dos elementos de simetria $2/m$ , $2_1$ e $c$ sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].	<b>203</b>
<b>Figura 107-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(4)</b> .	<b>210</b>
<b>Figura 108-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(4)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta 1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.	<b>210</b>
<b>Figura 109-</b>	Projeção do complexo <b>(4)</b> em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0.	<b>211</b>
<b>Figura 110 -</b>	Projeção do complexo <b>(4)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.	<b>212</b>
<b>Figura 111 -</b>	Ambiente de coordenação do Pd(II) no complexo <b>(4)</b> . Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Operador de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ .	<b>216</b>
<b>Figura 112-</b>	Representação da cela elementar de <b>(4)</b> , as frações são geradas por simetria, através dos elementos de simetria $2/m$ , $2$ , $2_1$ , $c$ e $n$ . Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela.	<b>217</b>
<b>Figura 113 -</b>	Projeção dos operadores de simetria do grupo espacial $C2/c$ , descritos graficamente na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>218</b>



<b>Figura 114-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(4)</b> nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Operadores de simetria $2/m, 2, 2_1, c$ e $n$ (entre os eixos $a$ e $c$ ).	<b>219</b>
<b>Figura 115-</b>	Intermediário $[Pd(py)_4](Cl)_2$ . Elipsóides térmicas em nível de probabilidade de 50%. (py = piridina)	<b>221</b>
<b>Figura 116-</b>	Representação para identificar a ordem crescente de força básica no nitrogênio que vai atacar o centro metálico e formar uma ligação.	<b>223</b>
<b>Figura 117-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(5)</b> .	<b>230</b>
<b>Figura 118-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(5)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta^1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código de simetria $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.	<b>230</b>
<b>Figura 119-</b>	Projeção do complexo <b>(5)</b> em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0. O conteúdo total de cela é gerado através do elemento de simetria $\bar{1}$ .	<b>231</b>
<b>Figura 120-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(5)</b> demonstrando a interação fraca em pontilhado preto, C-H...F e a ligação de hidrogênio não-clássica em pontilhado vermelho, C-H...N. Código de simetria $i = -x, -y, -z$ .	<b>233</b>
<b>Figura 121-</b>	Projeção do complexo <b>(5)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-C16 e C21-C26.	<b>234</b>
<b>Figura 122-</b>	Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo <b>(5)</b> . Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria que gera os átomos equivalentes, $i = -x, -y, -z$ .	<b>237</b>
<b>Figura 123-</b>	Representação da cela elementar de <b>(5)</b> , as frações são geradas por simetria $\bar{1}$ . Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela.	<b>238</b>
<b>Figura 124-</b>	Representação do elemento de simetria $\bar{1}$ do grupo espacial $P\bar{1}$ , descrito " <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ".	<b>239</b>
<b>Figura 125-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(5)</b> nas direções cristalográficas [100], [010] e [001] operadas por simetria. Operador de simetria $\bar{1}$ .	<b>240</b>

<b>Figura 126-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(6)</b> .	<b>247</b>
<b>Figura 127-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(6)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta^1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código de simetria $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.	<b>247</b>
<b>Figura 128-</b>	Projeção do complexo <b>(6)</b> em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0,08448, $\frac{1}{4}$ .	<b>248</b>
<b>Figura 129-</b>	Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo <b>(6)</b> através C16-H16 $\cdots$ N13 <sup>i</sup> . (operador de simetria $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ )	<b>249</b>
<b>Figura 130-</b>	Representação das interações intermoleculares ao longo de [100] e [010] vista na direção do eixo cristalográfico <b>c</b> , complexo <b>(6)</b> .	<b>251</b>
<b>Figura 131-</b>	Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia em zigue-zague infinita na direção [001].	<b>252</b>
<b>Figura 132-</b>	Projeção do complexo <b>(6)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.	<b>253</b>
<b>Figura 133-</b>	Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo <b>(6)</b> . Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria $i = -x, y, -z+1/2$ .	<b>256</b>
<b>Figura 134 -</b>	Representação gráfica dos elementos de simetria $2/m\ 2, 2_1, \mathbf{c}$ e $\mathbf{n}$ , descritos na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>258</b>
<b>Figura 135-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(6)</b> nas direções cristalográficas $a, b, c$ operadas por simetria. Elementos de simetria $2/m, 2, 2_1, \mathbf{c}$ e $\mathbf{n}$ (entre $\vec{a}$ e $\vec{c}$ ).	<b>259</b>
<b>Figura 136-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(7)</b> .	<b>266</b>
<b>Figura 137-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(7)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta^1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o código de simetria $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.	<b>266</b>
<b>Figura 138-</b>	Projeção do complexo <b>(7)</b> em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0,0903, $\frac{1}{4}$ .	<b>267</b>

<b>Figura 139-</b>	Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo <b>(7)</b> através C16-H16...N13 <sup>i</sup> . (código de simetria $i = -x, y, -z + 1/2$ ).	<b>268</b>
<b>Figura 140-</b>	Representação da interação intermolecular C31-H31...O2 <sup>i</sup> que envolve o conteúdo de cela do complexo <b>(7)</b> . A interação está representada em pontilhados vermelhos ao longo da diagonal <b>bc</b> . (código de simetria $i = -1/2 - x, 1/2 - y, -z$ ).	<b>270</b>
<b>Figura 141-</b>	Representação da interação intermolecular vista na direção do eixo cristalográfico <b>c</b> , complexo <b>(7)</b> . (operador de simetria $i = -1/2 - x, 1/2 - y, -z$ ).	<b>271</b>
<b>Figura 142-</b>	Representação da interação intermolecular vista na direção do eixo cristalográfico <b>a</b> , complexo <b>(7)</b> .	<b>272</b>
<b>Figura 143-</b>	Projeção do complexo <b>(7)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.	<b>273</b>
<b>Figura 144-</b>	Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo <b>(7)</b> . Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, y, 1/2 - z$ .	<b>276</b>
<b>Figura 145-</b>	Representação gráfica dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial <i>C2/c</i> . “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>278</b>
<b>Figura 146-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(7)</b> nas direções cristalográficas <b>a</b> , <b>b</b> , <b>c</b> operadas por simetria. Operadores $\bar{1}$ , 2, 2 <sub>1</sub> , <b>c</b> e <b>n</b> .	<b>279</b>
<b>Figura 147-</b>	Representação esquemática do complexo <b>(8)</b> .	<b>286</b>
<b>Figura 148-</b>	Projeção estrutural do complexo <b>(8)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação $\eta^1$ com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o operador $i = -x, y, 1/2 - z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.	<b>286</b>
<b>Figura 149-</b>	Projeção do complexo <b>(8)</b> em suas coordenadas pontuais de origem Pt 0, 0,0906, 1/4.	<b>287</b>
<b>Figura 150-</b>	Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo <b>(8)</b> através C16-H16...N13 <sup>i</sup> . (operador de simetria $i = -x, y, 1/2 - z$ ).	<b>288</b>

<b>Figura 151-</b>	Representação da interação intermolecular C31-H31...O2 <sup>i</sup> que envolve o conteúdo de cela do complexo <b>(8)</b> . A interação está representada em pontilhados vermelhos. (operador de simetria $i = -\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ ).	<b>289</b>
<b>Figura 152-</b>	Representação das interações intermoleculares formadas na estrutura cristalina do complexo <b>(8)</b> . (operador de simetria $i = -\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ )	<b>290</b>
<b>Figura 153-</b>	Representação da rede em zigue-zague paralela ao plano $\vec{b} \vec{c}$ , complexo <b>(8)</b> .	<b>290</b>
<b>Figura 154-</b>	Projeção do complexo <b>(8)</b> em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.	<b>291</b>
<b>Figura 155-</b>	Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo <b>(8)</b> . Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Operador de simetria para gerar os átomos equivalentes, $i = -x, y, -z+1/2$ .	<b>294</b>
<b>Figura 156-</b>	Representação gráfica dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $C2/c$ . “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”.	<b>295</b>
<b>Figura 157-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(8)</b> nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Operadores de simetria $\bar{1}, 2, 2_1, c$ e $n$ .	<b>296</b>
<b>Figura 158-</b>	Representação para identificar a ordem crescente na força básica do nitrogênio que vai atacar o centro metálico e formar uma ligação monodentada $\eta^1 N-M$ (N = nitrogênio e M = metal).	<b>298</b>
<b>Figura 159</b>	Representação esquemática do complexo <b>(9)</b> .	<b>305</b>
<b>Figura 160 -</b>	Projeção do complexo <b>(9)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.	<b>306</b>
<b>Figura 161 -</b>	Projeção do desvio da planaridade observado em <b>(9)</b> .	<b>307</b>
<b>Figura 162 -</b>	Coordenadas atômicas para o átomo de Ni(II) de 0,371, 0,312, 0,300, pertinente a fórmula unitária de origem	<b>308</b>
<b>Figura 163 -</b>	Representação tridimensional da cela elementar mínima de <b>(9)</b> , apenas o ambiente de coordenação dos centros de Ni(II) são representados.	<b>309</b>
<b>Figura 164 -</b>	Representação gráfica dos operadores de simetria $2/m 2, 2_1, c$ e $n$ , descritos na “ <i>International Tables for X-ray for Crystallography</i> ”	<b>310</b>

<b>Figura 165-</b>	Projeção da cela elementar de <b>(9)</b> nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Operadores de simetria $2/m, 2, 2_1, c$ e $n$	<b>311</b>
<b>Figura 166</b>	Representação esquemática do complexo <b>(10)</b> .	<b>318</b>
<b>Figura 167 -</b>	Projeção do complexo <b>(10)</b> incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. As linhas tracejadas representam interações secundárias com exceção da ligação Hg-N81". Código de simetria para gerar os átomos (") $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	<b>319</b>
<b>Figura 168 -</b>	Dímeros unidos por interações Hg- $\eta^2, \eta^2$ -areno- $\pi$ .	<b>320</b>
<b>Figura 169 -</b>	Arranjo supramolecular através de ligações de hidrogênio não-clássicas, C-H...O	<b>320</b>

## ***Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas***

THF	Tetrahidrofurano
py	Piridina
Å	Angstrom
ppm	Partes por milhão
$\delta$	Deformação angular
$\nu$	Estiramento
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
$\nu_s$	Estiramento simétrico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
IV	Infravermelho
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.
DQ-UFSM	Departamento de Química–Universidade Federal de Santa Maria
IQ-UFRGS	Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul
IQ-UFRJ	Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro
°	Graus
Ph	Grupo fenila
mmol	Milimol
mm	Milímetros
$\text{g.cm}^{-1}$	Gramas por centímetro
(I)	Efeito de indução
(M)	Efeito de ressonância ou mesomérico
pág.	Página
sol.	Solução
TBN	3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno
TCN	3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno
TFN	3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno
ToFN	3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno

TAN	3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno
TAA	1,3-bis(4-azofenil)triazeno
s.o.f.	<i>"site occupation factor"</i> ou fator ocupacional local
N <sub>triaz.</sub>	Nitrogênio triazeno

## CÁPITULO 1

### 1- Introdução

A química Inorgânica estudando compostos de coordenação tem explorado através da engenharia de novas moléculas pró-ligantes e de seus complexos derivados, compostos com propriedades químicas e físicas específicas<sup>1,2,3</sup>. Por exemplo, interações intermoleculares e intramoleculares que ocorrem em complexos de metais de transição, que podem determinar especificamente a formação de determinados isômeros geométricos. Assim estes produtos podem ser obtidos estrategicamente quando exploramos estas propriedades. Compostos que demonstram um forte potencial a formarem interações *via* ligações de hidrogênio não clássicas, podem proporcionar muitas vezes a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Os pré-ligantes podem também impor novos modos de coordenação aos centros metálicos.

Portanto o estudo acadêmico se faz importante nesta área, através do desenvolvimento de novas moléculas capazes de serem exploradas como pró-ligantes na síntese de complexos de coordenação de metais de transição. Em particular sintetizar moléculas com pares de elétrons livres aptos a coordenar sítios metálicos em diversos estados de oxidação são de interesse da química inorgânica para síntese de compostos de coordenação.

Desta forma os produtos sintetizados em função de suas propriedades químicas e físicas particulares podem vir a proporcionar alguma aplicação tecnológica.

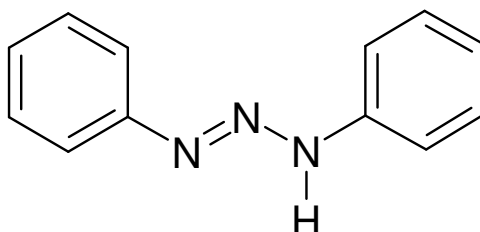
Moléculas orgânicas com o grupo funcional -N=N-N(H)- são chamadas de triazenos<sup>4</sup>. Os triazenos são moléculas ricas em pares de elétrons livres localizados nos nitrogênios.

A interdisciplinaridade que envolve a química dos triazenos, atuando em mais de uma área de pesquisa desperta o interesse no estudo da aplicação de suas propriedades.

Os triazenos são tema de pesquisa em diversas áreas da ciência, por exemplo, química inorgânica, química analítica, bioinorgânica e química orgânica.



O primeiro triazeno foi sintetizado 1859 por Peter Griess<sup>4</sup>. Trabalhando com aminas primárias, sintetizou a partir da anilina, a molécula 1,3-bis (fenil)triazeno, representada na **Figura 1**.



**Figura 1** - Representação esquemática 1,3-bis(fenil)triazeno.

A química inorgânica sintética envolvendo os triazenos busca o desenvolvimento de novos compostos, pró-ligantes derivados do 1,3-bis(fenil)triazeno que possibilitem a realização de reações de complexação com diversos metais de transição, em diversos estados de oxidação, a fim de se conseguir monocristais para posterior realização de análise estrutural e molecular por difração de raios-X<sup>5,6,7</sup>. São conhecidos complexos de triazenos com os metais cobre<sup>8,9</sup>, prata<sup>8,9,10,11</sup>, paládio<sup>10,12,13</sup>, níquel<sup>4</sup>, platina<sup>4</sup>, titânio<sup>14</sup>, zircônio<sup>14</sup>, entre outros.

Os triazenos são empregados na química analítica<sup>15-35</sup> como reagentes complexantes e cromogênicos em determinações de inúmeros íons. Na síntese orgânica atuam em reações de esterificação<sup>36</sup>. Apresentam também um importante papel na bioinorgânica. Triazenos podem apresentar atividade frente ao DNA e o RNA, possibilitando o estudo para o desenvolvimento de novos fármacos com poder anti-tumoral<sup>37,38,39</sup>.

O estudo de complexos de coordenação através da difração de raios-X em monocristal e a cristalografia como ferramenta, quando juntas e aplicadas à química de coordenação pode revelar propriedades importantes e interessantes em complexos metálicos. Equipamentos de raios-X cada vez mais modernos, acoplados com detectores de área do tipo CCD, podem ser utilizados para medidas cada vez mais precisas e exatas.

Os estudos estruturais através da difração de raios-X em monocristal dos triazenos livres e de seus complexos derivados mostram que a cadeia de nitrogênios apresenta-se em configuração *trans* nestas moléculas. A cadeia pode estender-se

para  $(n + 2)$  átomos de nitrogênios ligados entre si, ( $n = 2$  e  $3$ ), através de duplas e simples ligações alternadas, dando origem aos tetrazenos e pentazenos.

Quando a cadeia não apresenta substituintes diferentes de átomos de hidrogênio nos nitrogênios terminais, esta demonstra uma baixa estabilidade termodinâmica, tornando-se explosiva a temperatura ambiente, como nos íons  $N_3^-$  e  $N_5^+$ .<sup>40</sup>

Genericamente, comparando as energias de ligação para ligações triplas, duplas e simples entre nitrogênios, observa-se uma energia na ordem de 946 kJ/mol para a ligação tripla na molécula de dinitrogênio, tornando estável esta molécula, enquanto que as ligações dupla e simples entre nitrogênios de um grupo  $-N=N-N(H)-$  têm energia de ligação na ordem de 418 kJ/mol e 160 kJ/mol respectivamente<sup>4</sup>, o que torna estas espécies menos estáveis que a molécula de  $N_2$ .

A baixa estabilidade destas espécies livres deve-se à alta densidade eletrônica alocada na cadeia  $-N=N-N(H)-$ . Os nitrogênios terminais podem conter substituintes orgânicos. Estes substituintes através de efeitos indutivos, (I), e mesoméricos, (M), auxiliam a estabilização destas moléculas. Quando os triazenos se ligam a metais, a densidade eletrônica alocada na cadeia diazoamínica do triazeno direciona-se para o metal através da coordenação, conferindo maior estabilidade a molécula de triazeno.

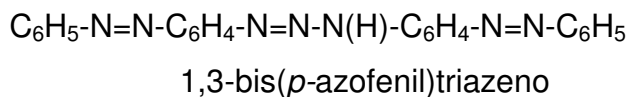
Os substituintes (R) em triazenos podem ser grupos arilas e alquilas. Grupos aromáticos podem conter heteroátomos. Os substituintes arilas, nas posições *orto*, *meta* e *para* do anel, podem conter grupos nitro, azo, halogênios e carboxílicos ligados. O hidrogênio ligado ao nitrogênio  $sp^3$  da cadeia pode ser substituído por grupos metila ou hidroxila no caso dos hidroxitriazenos.<sup>10,13,41,42</sup>

Triazenos contendo grupos azo, flúor, bromo, cloro e nitro ligados nos anéis fenilas são tema de estudo neste trabalho.

Estes substituintes e também a cadeia de nitrogênios podem promover interações intermoleculares e intramoleculares nos compostos em que fazem parte da composição molecular. Estas interações muitas vezes são através de ligações de hidrogênio não-clássicas.<sup>1,2,3</sup>

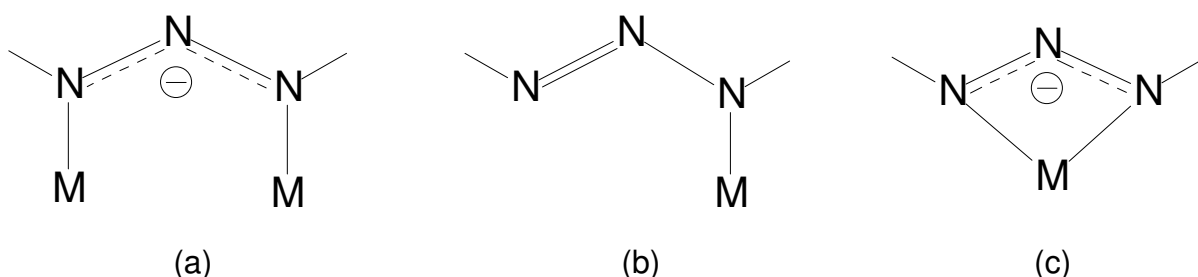
Quando os grupamentos arilas terminais, em triazenos, apresentam substituintes azofenil na posição *para* no anel arila, estas moléculas têm seu número de sítios de coordenação aumentado, em função do número de nitrogênios que compõem a estrutura molecular destas espécies. Cada nitrogênio dispõe de um par

de elétrons para doação, tornando-se pré-ligantes multidentados. Por exemplo, a molécula do triazeno 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, apresenta dois grupos azo (-N=N-) e um grupo triazeno [-N=N-N(H)-], desta forma a espécie em questão apresenta sete sítios de coordenação, como mostra a fórmula molecular :



Na forma aniônica dos triazenos, o grupo [-N-N-N]<sup>-</sup> é estruturalmente semelhante ao ânion nitrito (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> e ao grupo formamidinato<sup>45</sup> [-N-C-N]<sup>-</sup>.

Os triazenos apresentam como principais formas de coordenação<sup>4,44,45</sup> os modos em ponte, monodentado terminal e quelante, como mostra a **Figura 2**:

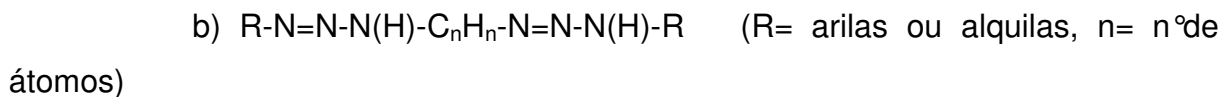


**Figura 2 -** Principais modos de coordenação para ligantes triazenos: a) coordenação em ponte, (b) monodentado terminal e (c) quelante.

Triazenos são moléculas com grande poder de impor geometrias de coordenação diferenciadas a centros metálicos.

No que se refere à síntese destes compostos, podemos traçar estratégias para gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas e espécies biscatenadas simétricas.

Genericamente trizenos monocatenados (a) e biscatenados (b) apresentam as seguintes fórmulas moleculares:



Reportamos neste trabalho a síntese das moléculas 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno e suas posteriores complexações com os íons metálicos Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II).

## 1.1- Objetivos

Foram definidos como objetivos deste trabalho os seguintes itens:

1- Síntese de uma série de moléculas triazeno, derivadas do 1-3-diariltriazeno, uma molécula simétrica e outras moléculas assimétricas em função dos substituintes terminais da cadeia  $-N=N-N(H)-$  e sua caracterização por infravermelho, análise elementar de CHN e RMN;

2- Realização de reações de complexação com os cátions Pd(II), Pt(II), Ni(II) e Hg(II) e a caracterização dos complexos no sistema triazeno/metal(II) através da análise estrutural cristalina e molecular, por difração de raios-X em monocristal, Infravermelho e análise elementar de CHN;

2.1- Através da análise estrutural cristalina e molecular, observar a formação de arranjos supramoleculares ou não *via* ligações de hidrogênio clássicas ou não-clássicas formando interações intermoleculares e intramoleculares.

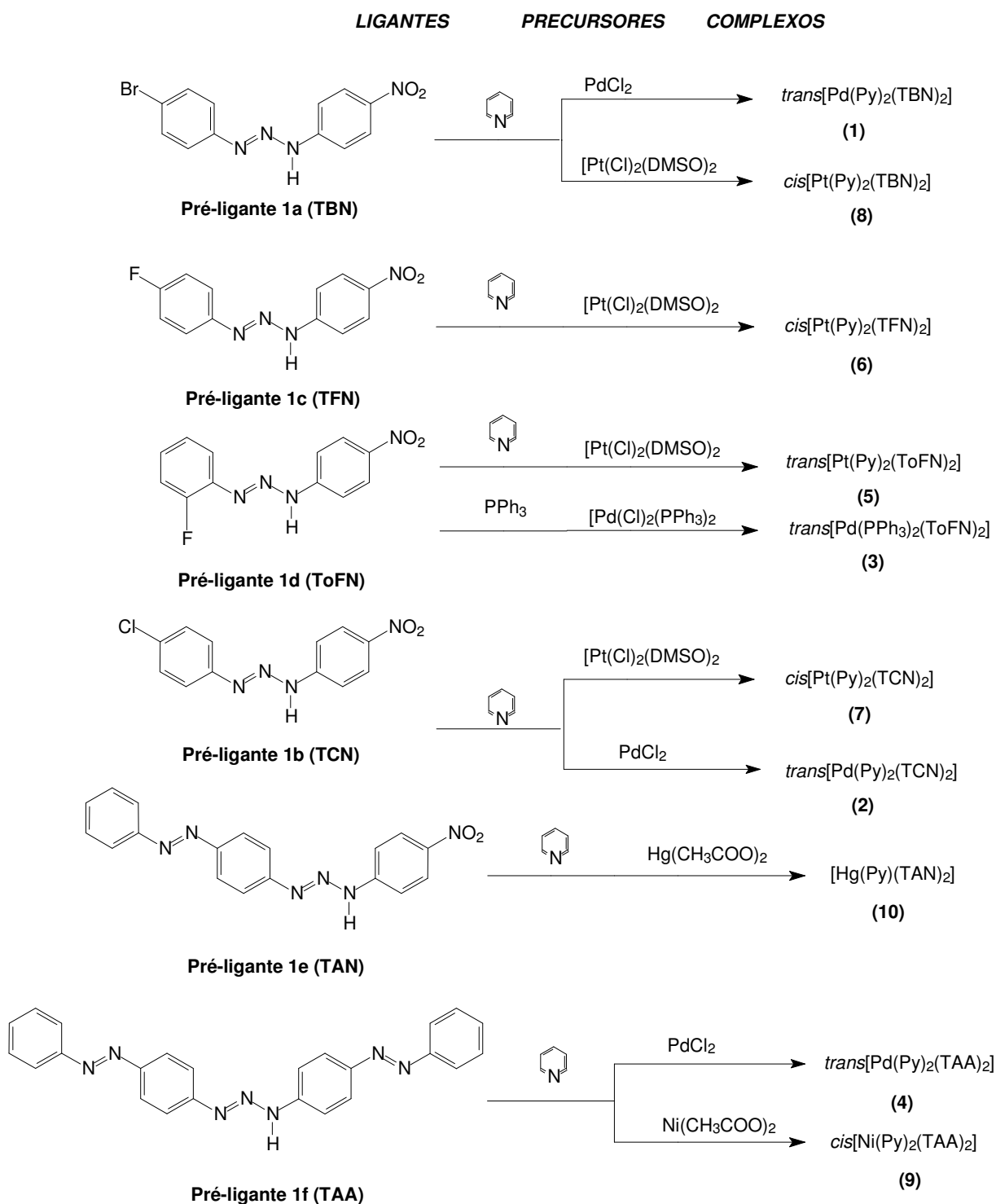
2.2- O mesmo estudo através da análise estrutural cristalina e molecular verificar a existência ou não de interações areno  $\pi$  em complexos com Hg(II).

3 - Observar o comportamento dos ligantes triazenidos, piridina e trifenilfosfina na esfera de coordenação do centro metálico.

3.1 - Analisar possíveis efeitos eletrônicos que estas espécies podem apresentar e sua influência na coordenação aos centros metálicos.

3.2 - Qual vai ser o comportamento de triazenos assimétricos, *para*-substituídos quando coordenados a Pd(II) e Pt(II).

Na **Figura 3** representamos um resumo dos objetivos.



**Figura 3** - Representação esquemática dos objetivos.

## CÁPITULO 2

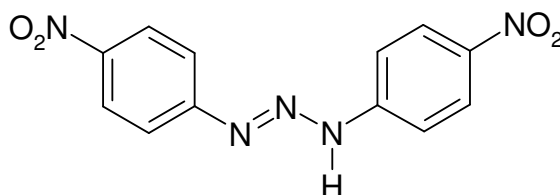
### 2- Revisão da Literatura

A química dos trizenos surgiu no século XIX com Griess<sup>4</sup>. Os primeiros estudos estruturais envolvendo estas moléculas foram na década de 60, século XX. Trizenos monocatenados livres, em complexos e a aplicação tecnológica destas moléculas são os tópicos desta revisão.

#### 2.1- Trizenos monocatenados livres

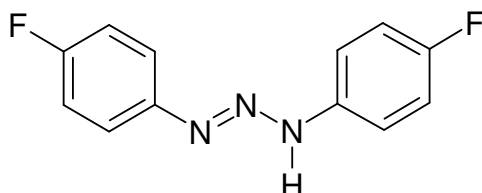
Estudos estruturais destas moléculas livres foram realizados por Hörner<sup>46,47,48</sup>, Casagrande<sup>49</sup>, Anulewics<sup>50</sup>, Zhang<sup>51</sup> e Karadayr<sup>52</sup>. As estruturas determinadas mostram que ocorre um efeito de ressonância nestas moléculas, gerado pelos substituintes. Este efeito é comprovado quando analisamos os comprimentos de ligação na cadeia diazoamínica. Os mesmos apresentam distâncias diferentes aos valores característicos e clássicos para uma ligação simples e uma dupla entre átomos de nitrogênio.

Hörner<sup>48</sup>, M., Bresolin, L., Bordinhao, J., Hartmann E. e Strähle, J., em 2003, caracterizaram por difração de raios-X a molécula 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno, **Figura 4**.



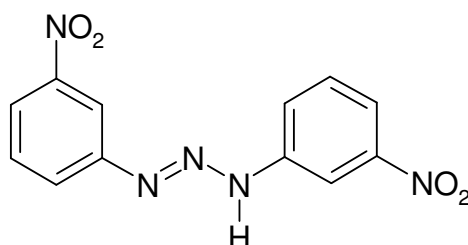
**Figura 4** - Representação esquemática do 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno.

Em 1997 Anulewics<sup>50</sup> determinou a estrutura da molécula 1,3-bis(*p*-flúorofenil)triazeno, **Figura 5**.



**Figura 5** - Representação esquemática do 1,3-bis (*p* -flúorofenil)triazeno.

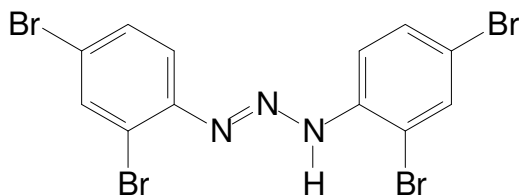
Em 1999 Zhang<sup>51</sup> determinou a estrutura cristalina e molecular do triazeno 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno, **Figura 6**, observando a existência de efeito de ressonância na estrutura molecular. Comentou também que compostos desta classe apresentam atividade anti-tumoral.



**Figura 6** - Representação esquemática do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno.

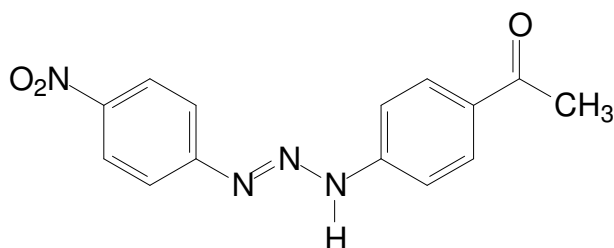
Em 2002 Hörner<sup>46</sup> e Casagrande<sup>49</sup> determinaram a estrutura da molécula 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno, **Figura 7**, observando a existência de interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio não-clássicas. O arranjo supramolecular observado tem como átomos aceptores de hidrogênios átomos de bromo que fazem parte da estrutura molecular do triazeno. Átomos com uma eletronegatividade acentuada favorecem estas interações.





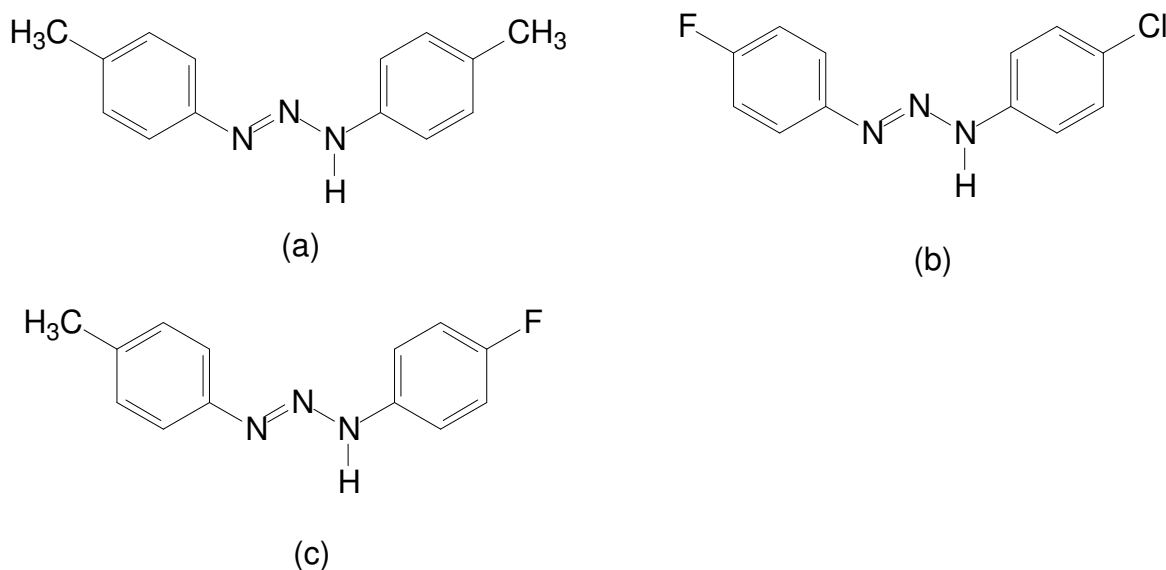
**Figura 7** - Representação esquemática do 1,3-Bis(2,4-dibromofenil)triazeno.

Em 2004 Hörner<sup>47</sup> e Brancher<sup>47</sup> determinaram a estrutura da molécula 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, **Figura 8**, observando a existência de interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio não-clássicas. Estas ligações têm como átomos aceptores de hidrogênios átomos de oxigênio formando uma rede supramolecular.



**Figura 8** - Representação esquemática do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

Em 2005 Karadayr<sup>52</sup> determinou as estruturas das moléculas 1,3-bis(4-metilfenil)triazeno, (a), 1-(4-clorofenil)-3-(4-flúorfenil)triazeno, (b) e 1-(4-flúorfenil)-3-(4-metilfenil)triazeno, (c), **Figura 9**, observando a existência de interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio não-clássicas. O arranjo supramolecular observado tem como átomos aceptores de hidrogênios átomos de nitrogênio terminais, com caráter  $sp^2$ , da cadeia diazoamínica que faz parte da estrutura molecular do triazeno.

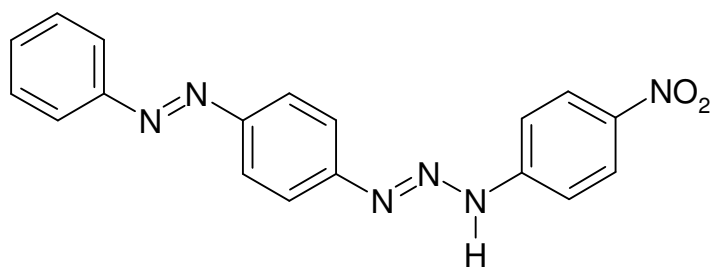


**Figura 9 -** Representação esquemática das moléculas (a) 1,3-Bis(4-metilfenil)triazeno, (b) 1-(4-clorofenil)-3-(4-flúorfenil)triazeno e (c) 1-(4-flúorfenil)-3-(4-metilfenil)triazeno.

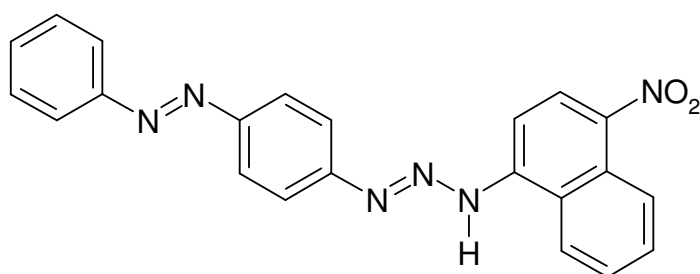
Estas moléculas, até aqui citadas, tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X em monocristal. Outros triazenos livres também foram sintetizados e caracterizados, mas pelo fato dos mesmos formarem um pó microcristalino e não monocristais, estes foram analisados por métodos espectroscópicos como RMN, Infravermelho e espectrofotometria UV/VIS.

As moléculas a seguir descritas têm suas propriedades exploradas na aplicação tecnológica<sup>17-35</sup> dos triazenos. Estes compostos são vendidos comercialmente e empregados na química analítica. Os triazenos, em química analítica, são utilizados como reagentes complexantes na determinação de pequenas quantidades de cátions metálicos; como indicadores metalocrômicos e também são empregados nas determinações de ânions. As principais técnicas empregadas são a espectrofotometria, espectrofluorimetria e o espalhamento de luz RAYLEIGH<sup>28,33</sup>.

É importante ressaltar duas moléculas em questão – os triazenos *CADION A*<sup>15</sup> e *CADION 2B*<sup>15</sup>, que são empregados na determinação de Hg(II) em amostras reais, **Figura 10**.



(a)



(b)

**Figura 10 -** Representação esquemática do CADION A, 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno (a) e CADION 2B, 1-(*p*-nitronaftil)-3-(*p*-azofenil)triazeno (b).

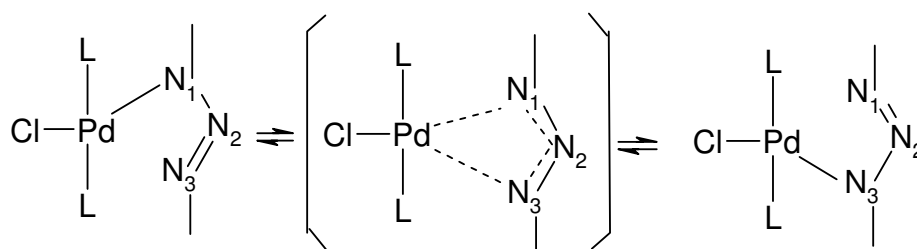
## 2-2- Triazenos monocatenados em complexos

Griess<sup>4</sup> trabalhando com sais de cobre e prata e a molécula 1,3-bis(fenil)triazeno obteve os primeiros complexos desta classe. Meunier<sup>4</sup> e colaboradores relataram trabalhos envolvendo complexos de cobre, prata e mercúrio com ligantes triazenos, no final da década de 30 (séc. XX). Dwyer<sup>4</sup> estendeu os trabalhos na década de 40 (séc. XX) relatando complexos com níquel e paládio. Nestes estudos ficava uma dúvida sobre a forma como os triazenos se coordenavam ao centro metálico, o que foi esclarecido por Brown e Ibers<sup>4,53</sup>, em 1976. Estes pesquisadores determinaram a estrutura cristalina do complexo *cis*-[Pt(PhNNNPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, a qual mostrava que o triazeno estava coordenado de forma monodentada terminal. Este complexo foi então o primeiro exemplo de uma ligação  $\eta^1$  Metal-N<sub>triazeno</sub>. Brown e Ibers<sup>4,53</sup> obtiveram também complexos com paládio e ródio.

É importante ressaltar os trabalhos de Robinson<sup>54</sup> e colaboradores, Bombieri<sup>55,56</sup> e colaboradores e Peregudov<sup>57,58</sup> e colaboradores. Estes pesquisadores relataram sobre um mecanismo fluxional que acontece na formação dos complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II), envolvendo ligantes triazenidos. Este mecanismo é operante apenas em solução.

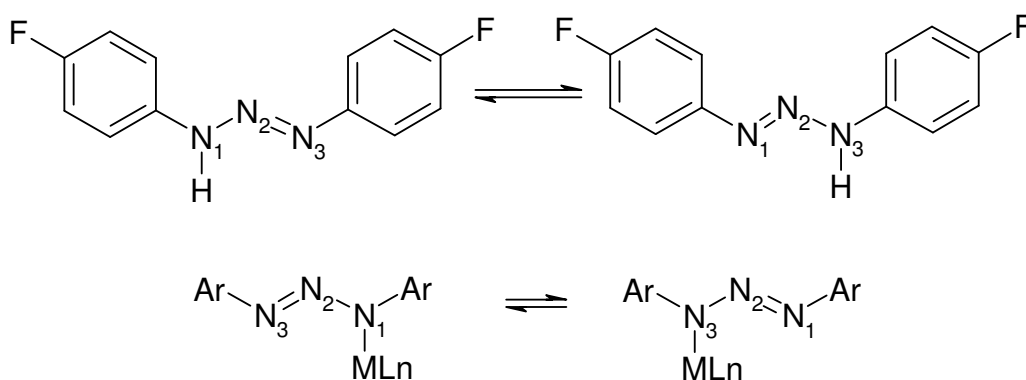
Robinson<sup>54</sup>, em 1972, trabalhou com o triazeno 1,3-bis(fenil)triazeno e os cátions Rh(II), Pd(II) e Pt(II). Ele descreve que a coordenação do triazeno em questão apresenta um equilíbrio dinâmico.

Em 1975, Bombieri<sup>55</sup>, descreveu o possível mecanismo que envolve as reações entre pré-ligantes triazenos e Pd(II). Ele afirma a existencia de um intermediário complexo pentacoordenado, onde o ligante triazenido está formando um anel quelato de quatro membros com o metal, **Figura 11**. Este mecanismo envolve um arranjo fluxional em solução, onde o ligante triazenido migra de posição em relação ao nitrogênio da cadeia diazoamínica que forma a ligação  $\eta^1$ .



**Figura 11** - Esquema para mostrar o mecanismo fluxional para triazenos monocatenados.

Peregudov<sup>57,58</sup> que em 1998 e 2000 trabalhou com o triazeno simétrico 1,3-bis(*p*-flúorofenil)triazeno obtendo complexos com Pt(II) e Ni(II), observou e descreveu que triazenos simétricos são tautômeros, **Figura 12**. O estudo foi feito em solução.

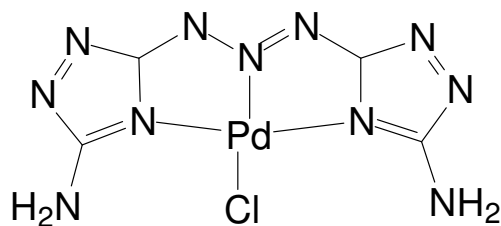


**Figura 12** - Projeção do tautomerismo em triazenos monocatenados.

M = metal; Ln = ligantes.

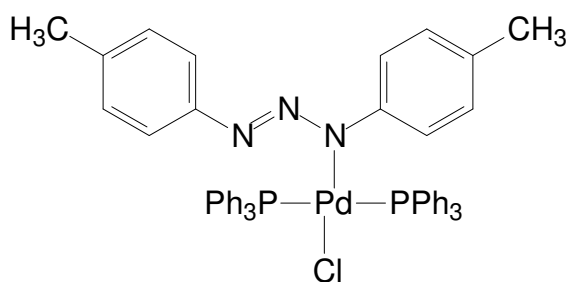
### 2.3- Complexos de Pd(II) com triazenos monocatenados

Hanot<sup>59</sup>, 1998, trabalhando com o triazeno 1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)]triazeno constatou que o nitrogênio central da cadeia diazoamínica havia se coordenado ao centro metálico de Pd(II), **Figura 13**.



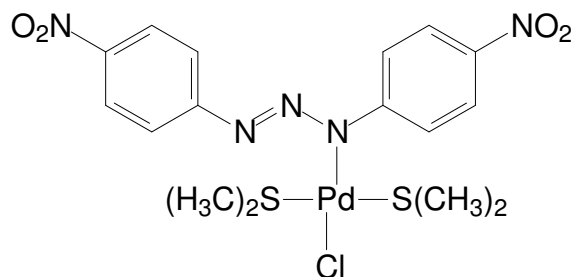
**Figura 13** - Representação esquemática do complexo {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)] triazenido-N'4,N2,N''4}cloro-paládio(II)-metanol(1/1).

Bombieri<sup>55</sup> determinou em 1975 a estrutura cristalina e molecular do complexo bis(trifenilfosfina)-cloro-1,3-di-*p*-toluiltriazenido-paládio(II), **Figura 14**.



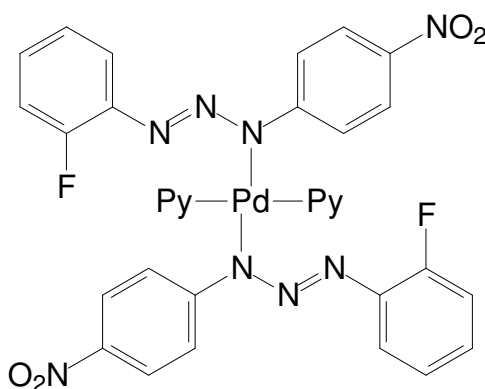
**Figura 14** - Representação esquemática do complexo bis(trifenilfosfina)cloro-1,3-di-*p*-toluiltriazenido-paládio(II) em uma coordenação *trans*. O ligante 1,3-di-*p*-toluiltriazenido coordena-se de maneira monodentada

Em 2000 Casagrande<sup>49</sup> descreveu a estrutura cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal do complexo *trans*-{Pd[S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl(O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)}, **Figura 15**.



**Figura 15** - Representação esquemática do Complexo bis(dimetilsulfeto)cloro-1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazenido-paládio(II) em uma coordenação *trans*. O ligante 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.

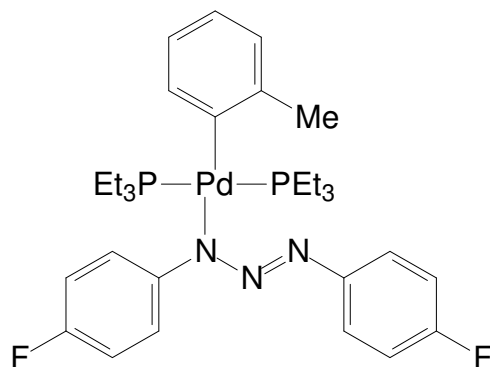
Em 2002 Hörner<sup>60</sup> e Visentin<sup>60</sup> descreveram a estrutura cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal do complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido-*kN*<sup>3</sup>]-bis(piridina)-*kN*)paládio(II), observando pela primeira vez a coordenação de ligantes triazenidos e co-ligantes piridina em configuração ***trans*** ao metal, **Figura 16**.



**Figura 16** - Representação esquemática do Complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido-*kN*<sup>3</sup>]-bis(piridina)-*kN*)paládio(II)]. O ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.

Em 2003 Starikova<sup>61</sup> e Peregudov<sup>61</sup> determinaram por difração de raios-X em monocristal a estrutura cristalina e molecular do complexo ***trans***-(*o*-

toluol)Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{N-3(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-p)<sub>2</sub>}. O complexo apresenta um fragmento organometálico e um ligante triazenido coordenados ao metal, **Figura 17**.

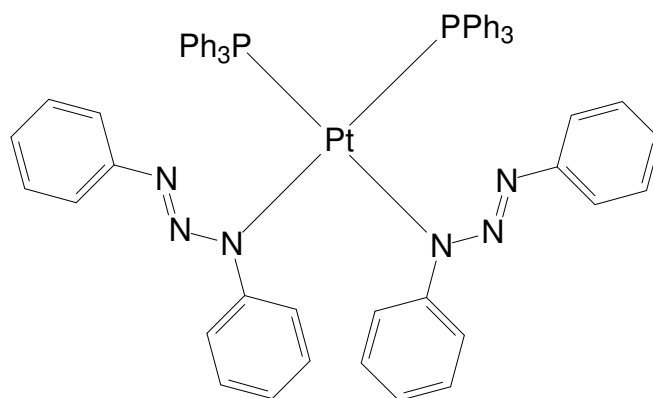


**Figura 17** - Representação esquemática do complexo de Pd(II), *trans*-(o-Tol)Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{N-3(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-p)<sub>2</sub>}. O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.



## 2.4- Complexos de Pt(II) com trizenos monocatenados

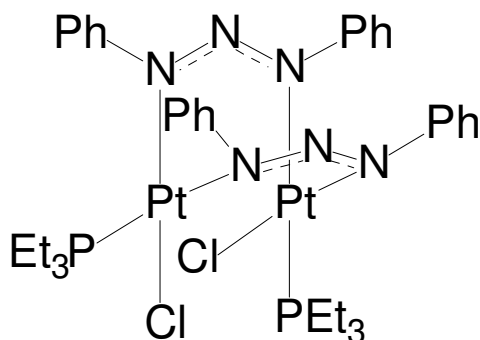
Brown e Ibers<sup>4,53</sup>, em 1976, determinaram a estrutura cristalina do complexo *cis*-[Pt(PhNNNPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, observando que o ligante triazenido formava uma ligação  $\eta^1$  (doador de 2 elétrons) e confirmando a coordenação de forma monodentada terminal para ligantes triazenidos, **Figura 18**.



**Figura 18-** Representação esquemática do Complexo *cis*-[Pt(PhNNNPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. O ligante 1-3-bis(fenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.

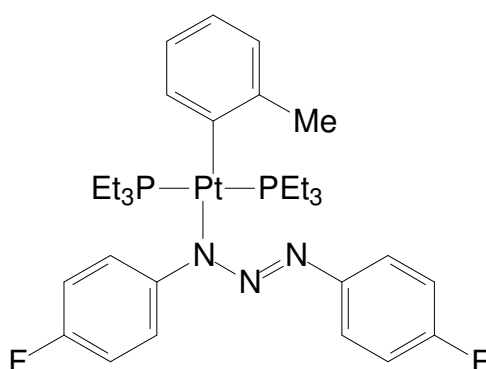
Em 1995 e 1998, a coordenação em ponte<sup>62,63</sup> também foi caracterizada em complexos de Pt(II).

Singhal e Jain<sup>62,63</sup> determinaram a estrutura do complexo [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>( $\mu$ -PhNNNPh)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. O complexo analisado tem dois ligantes triazenidos coordenados através dos nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica a dois centros metálicos de Pt(II) formando uma ponte entre os dois centros metálicos, **Figura 19**.



**Figura 19** - Representação esquemática do Complexo  $[Pt_2Cl_2(\mu\text{-PhNNNPh})_2(PEt_3)_2]$ . O ligante 1-3-bis(fenil)triazenido está coordenado em ponte aos centros metálicos.

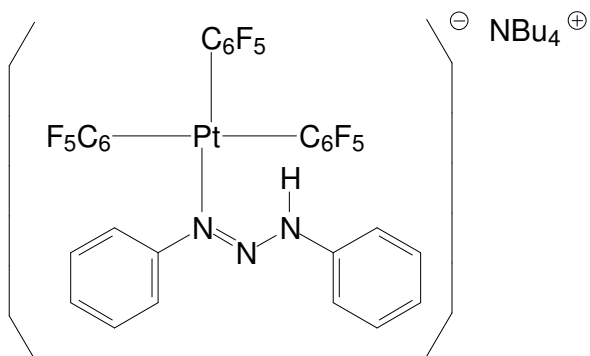
Em 2003 Starikova<sup>61</sup> e Peregudov<sup>61</sup> determinaram por difração de raios-X a estrutura do complexo de Pt(II), *trans*-(*o*-toluil)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{N-3(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*)<sub>2</sub>}. Este complexo é análogo ao *trans*-(*o*-Tol)Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{N-3(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*)<sub>2</sub>}, **Figura 20**.



**Figura 20**- Representação esquemática do complexo de Pt(II), *trans*-(*o*-Tol)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{N-3(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-F-*p*)<sub>2</sub>}. O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.

Em 2005, Casas<sup>64</sup> determinou a estrutura do ânion complexo  $[Pt(C_6F_5)_3(PhN=NNHPh)]^-(NBu_4)^+$ , **Figura 21**. O ligante triazeno está coordenado neutro ao metal.

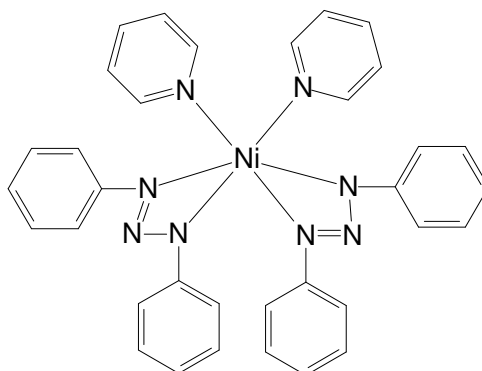
A molécula de triazeno neutra favorece a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, através do átomo de hidrogênio integrado na cadeia diazoamínica.



**Figura 21-** Representação esquemática da estrutura do ânion complexo  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PhN}=\text{NNHPh})]^-$ . O ligante triazenido coordena-se de maneira monodentada ao centro metálico.

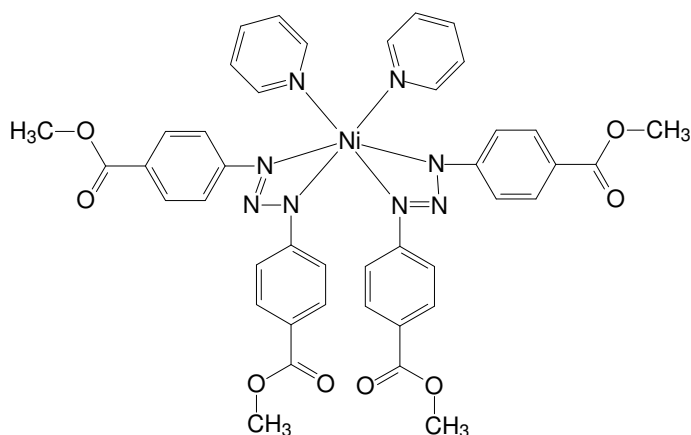
## 2.5- Complexos de Ni(II) com trizenos monocatenados formando uma coordenação quelato e moléculas de piridina em uma coordenação monodentada

Em 1985, Xuming, Yinan e Wang<sup>65</sup> relataram a estrutura cristalina e molecular do complexo *cis*-bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido- $N^1, N^3$ )-níquel(II). Foi observado que os co-igantes piridina estão em uma configuração estrutural *cis*, **Figura 22**. Os ligantes triazenidos conferem uma carga negativa ao metal, assim a eletroneutralidade do complexo é obtida com dois íons triazenidos.



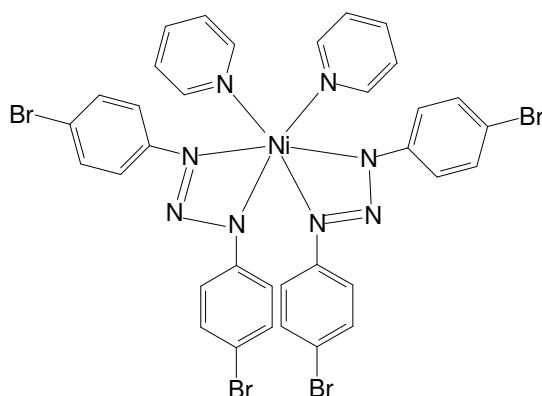
**Figura 22-** Representação esquemática da estrutura do complexo *cis*-bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido- $N^1, N^3$ )-níquel(II). Os ligantes triazenidos estão coordenados de maneira quelato ao centro metálico.

Em 2003, Villis<sup>66</sup> trabalhando com sais de Ni(II) sintetizou e descreveu a estrutura do complexo *cis*-bis[(piridil)-1,3-(4-nitrofenil)triazenido- $N^1, N^3$ ]-níquel(II). Novamente a geometria de coordenação observada por Xuming<sup>65</sup> ocorre, mesmo alterando as propriedades químicas do pré-ligante triazeno através da síntese de um derivado do 1,3-diariltriazeno, Villis<sup>66</sup> observou que os ligantes estavam coordenados do mesmo modo que no complexo de Xuming<sup>65</sup>, **Figura 23**.



**Figura 23-** Representação esquemática da estrutura do complexo *cis*-bis[(piridil)-1,3-(4-nitrofenil)triazenido- $N^1, N^3$ ]-níquel(II)]. Os ligantes triazenidos estão coordenados de maneira quelato ao centro metálico.

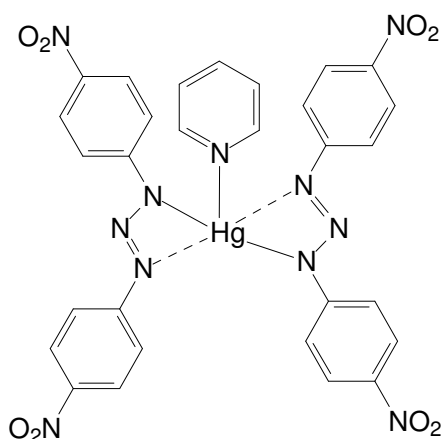
Em 2006 Behm<sup>67</sup>, trabalhando também com acetato de níquel(II) e pré-ligantes triazenidos derivados do 1,3-diariltriazeno durante o desenvolvimento experimental de seu trabalho de dissertação de mestrado, novamente observou a geometria de coordenação que Villis<sup>66</sup> e Xuming<sup>65</sup> obtiveram em seus trabalhos. Mesmo mudando a propriedade química do pré-ligante triazenido, o ambiente na esfera de coordenação do metal é reproduzido, **Figura 24**.



**Figura 24-** Representação esquemática da estrutura do complexo *cis*-bis[(piridil)-1,3-(4-bromofenil)triazenido- $N^1, N^3$ ]-níquel(II)]. Os ligantes triazenidos estão coordenados de forma quelato ao centro metálico.

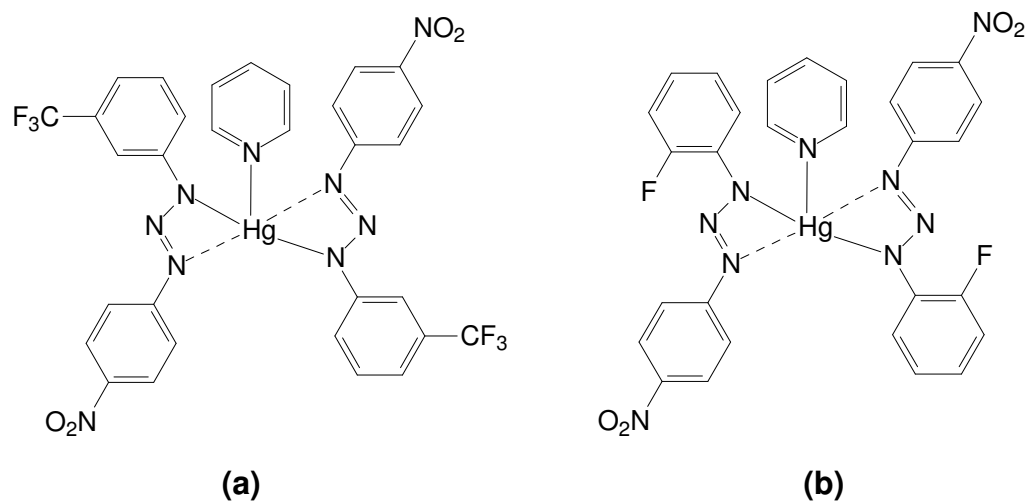
## 2.6 - Complexos de Hg(II) com triazenos monocatenados e ligante piridina

Em 2000, Ledesma<sup>68</sup> sintetizou e descreveu a estrutura cristalina e molecular do complexo  $\{\text{Hg}[1\text{-}3\text{-bis}(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido-}k^1\text{-}k^3\text{-(piridina)-}k^1]\}$ . O complexo tem dois ligantes triazenido estabelecendo a eletroneutralidade e ocupando a terceira posição de coordenação um ligante piridina coordenada neutra. A geometria de coordenação do centro metálico de Hg(II) é T, **Figura 25**.



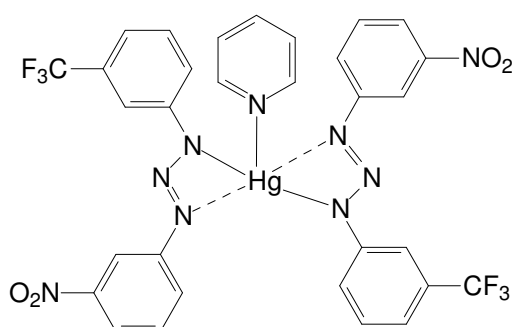
**Figura 25-** Representação esquemática da estrutura do complexo  $\{\text{Hg}[1\text{-}3\text{-bis}(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido-}k^1\text{-}k^3\text{-(piridina)-}k^1]\}$ .

Em 2001, Naue<sup>69,70</sup> trabalhando com derivados do 1,3-diazolotriazeno, sintetizou e descreveu as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos  $\{\text{Hg}[1\text{-}(4\text{-nitrofenil})\text{-}3\text{-(}3\text{-trifluorometilfenil})\text{triazenido-}N^1\text{-}N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$  e  $\{\text{Hg}[3\text{-(}2\text{-flúorofenil})\text{-}1\text{-(}4\text{-nitrofenil})\text{triazenido-}N^1\text{-}N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$ . Os complexos são análogos ao obtido por Ledesma, **Figura 26**.

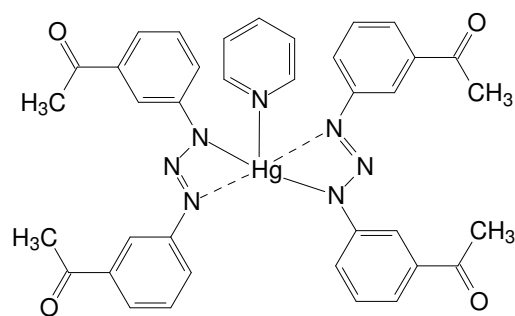


**Figura 26-** Representação esquemática da estrutura do complexo (a)  $\{Hg[1-(4\text{-nitrofenil})-3-(3\text{-trifluorometilfenil})\text{triazenido-}N^1-N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$  e (b)  $\{Hg[3-(2\text{-flúorofenil})-1-(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido-}N^1-N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$ .

Crespan<sup>71</sup> no ano de 2005, **Figura 27** e Koehler<sup>1</sup> no ano de 2006, **Figura 28**, durante seus trabalhos experimentais no desenvolvimento de suas dissertações de mestrado trabalharam com os pré-ligantes triazenos 1-(3-nitrofenil)-(3-trifluormetilfenil)triazeno e 1-3-bis(3-metilonafenil)triazeno, respectivamente. Também sintetizaram complexos análogos ao de Ledesma. Uma particularidade aconteceu na estrutura de Koehler, existem interações  $Hg-\eta^2\text{-areno-}\pi$ , formando dímeros.



**Figura 27-** Representação esquemática da estrutura do complexo  $\{Hg[1-(3\text{-nitrofenil})-(3\text{-trifluorometilfenil})\text{triazeno-}N^1-N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$ .



**Figura 28-** Representação esquemática da unidade mínima da estrutura do complexo  $\{\text{Hg}[1\text{-}3\text{-bis}(3\text{-metilona fenil})\text{triazenido-}N^1\text{-}N^3\text{-(piridina)-}N^1]\}$ .



## **CÁPITULO 3**

### **3 - Materiais e Métodos**

#### **3.1- Reagentes e Solventes**

THF, diclorometano, piridina, acetona, clorofórmio, metanol, cloreto de paládio, *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], *trans*-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], nitrito de sódio, carbonato de sódio, acetato de sódio, ácido clorídrico, ácido acético glacial, anilina, 4-aminoazobenzeno, 4-nitroanilina, 2-fluoranilina, 4-bromoanilina, 4-cloroanilina, 4-fluoranilina.

#### **3.2- Equipamentos**

Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier – Nicolet-Magna-IR760 (UFRJ), Espectrofotômetro UV/Visível - 1650 PC Shimadzu (UFSC), Ponto de Fusão MEL-TEMP II (UFSC) , Difratorômetro automático de quatro círculos CAD-4 Enraf-Nonius (UFSC), Difratorômetro Bruker APEX II CCD (UFSC) e Espectrômetro Bruker de RMN DPX 400 - 400MHz (UFSC).

#### **3.3 - Observações gerais sobre reações de acoplamento entre uma amina aromática livre e um sal de diazônio**

A diazotação<sup>72</sup> é uma das etapas intermediárias mais importantes em sínteses de compostos aromáticos, que são empregados como indicadores metalocromáticos e corantes. Os sais de diazônio obtidos participam em uma multiplicidade de reações de grande valor preparativo. De um modo geral, a reação é conduzida entre 0 e 5 °C tratando-se dois moles da amina primária aromática com cinco moles de ácido, que pode ser clorídrico, sulfúrico ou acético e um mol de nitrito de sódio.

O excesso de ácido é necessário, pois impede a formação de composto diazoaminado, pela reação de copulação do sal de diazônio com a amina primária ainda não diazotada. A forte acidez garante que a totalidade da amina permaneça em forma de sal durante a reação.

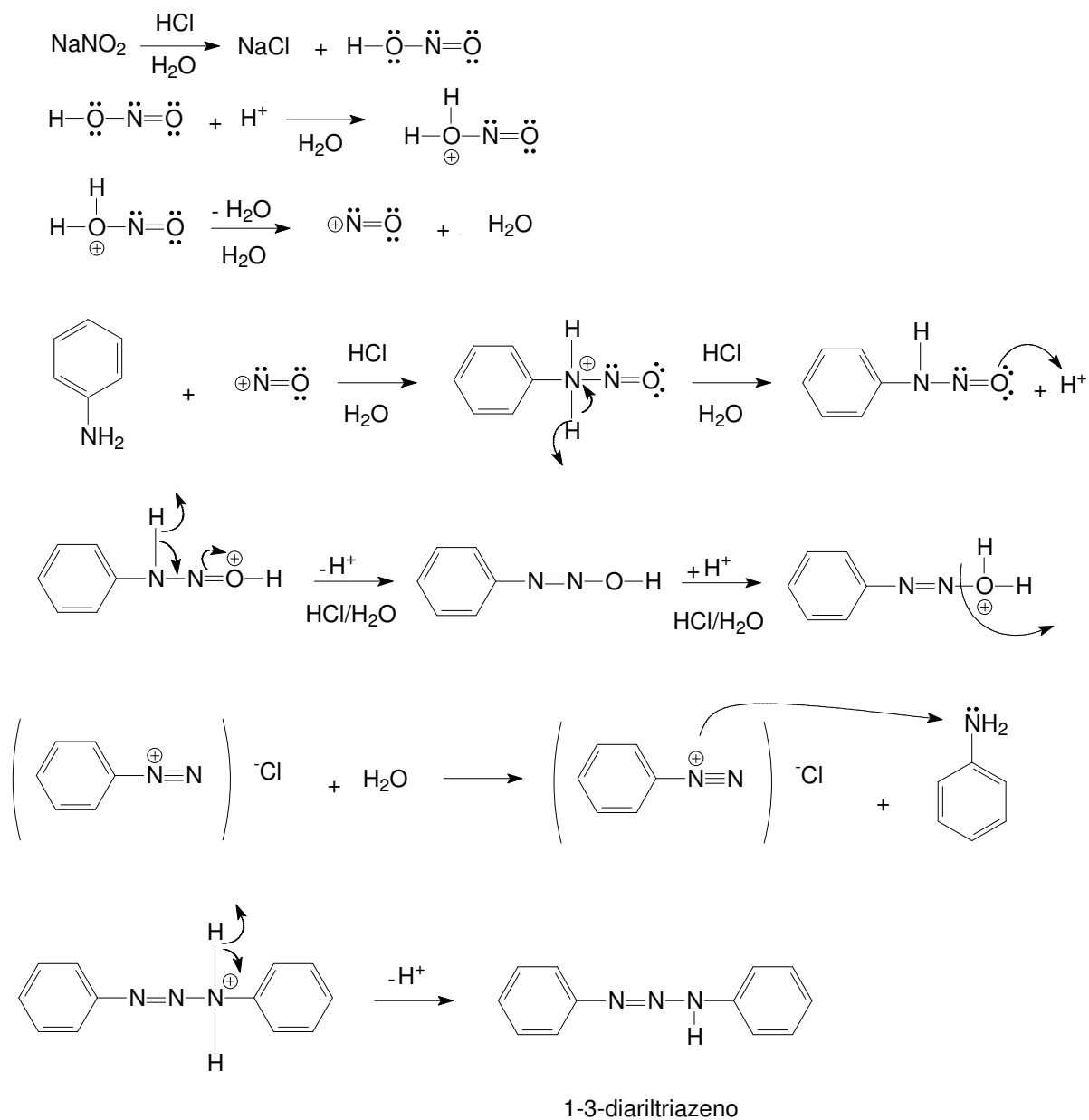
O resfriamento, durante a reação de diazotação, é essencial, para evitar a hidrólise do sal de diazônio, com formação de fenol. Esse resfriamento pode provocar a cristalização do sal da amina, o que não prejudica a reação. Os sais de diazônio, de um modo geral, são muito solúveis, não cristalizando no meio reação.

As soluções de sais de diazônio podem ser conservadas a baixa temperatura. Não podem, no entanto, envolver a eliminação do solvente, pois os produtos secos são perigosamente explosivos.

As condições em que se processa a copulação diferem, conforme o substrato seja um fenol ou uma amina. Enquanto a solubilização do fenol exige meio alcalino, as aminas só se dissolvem em meio ácido. Em ambos os casos, há necessidade de se evitar valores extremos de pH: meio fortemente ácido provoca total protonação da amina, o que impede a reação. O mesmo meio impede também a reação com os fenóis, por ser sob a forma de íon fenóxido que reagem com os sais de diazônio. Por outro lado, meio fortemente alcalino transforma os sais de diazônio em um hidróxido de diazônio, que não apresenta a reação de acoplamento.

Na reação de acoplamento, o grupo azo do íon diazônio liga-se com forte preferência à posição *para* do anel fenila em relação ao grupo fenólico ou aminado na síntese de azo compostos. Já na síntese de trizenos o acoplamento ocorre no grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) não diazotado. O ataque a posições *orto* no anéis fenila nestas reações só ocorre quando as posições *para* estão ocupadas com substituintes.

Um mecanismo genérico para reações de acoplamento de sais de diazônio com aminas primárias, exemplo, obtenção do 1-3-diariltriazeno, **Figura 29**.



**Figura 29 -** Mecanismo genérico para reações de acoplamento entre aminas aromáticas e sais de diazônio. Exemplo, a síntese da molécula 1-3-feniltriazeno.

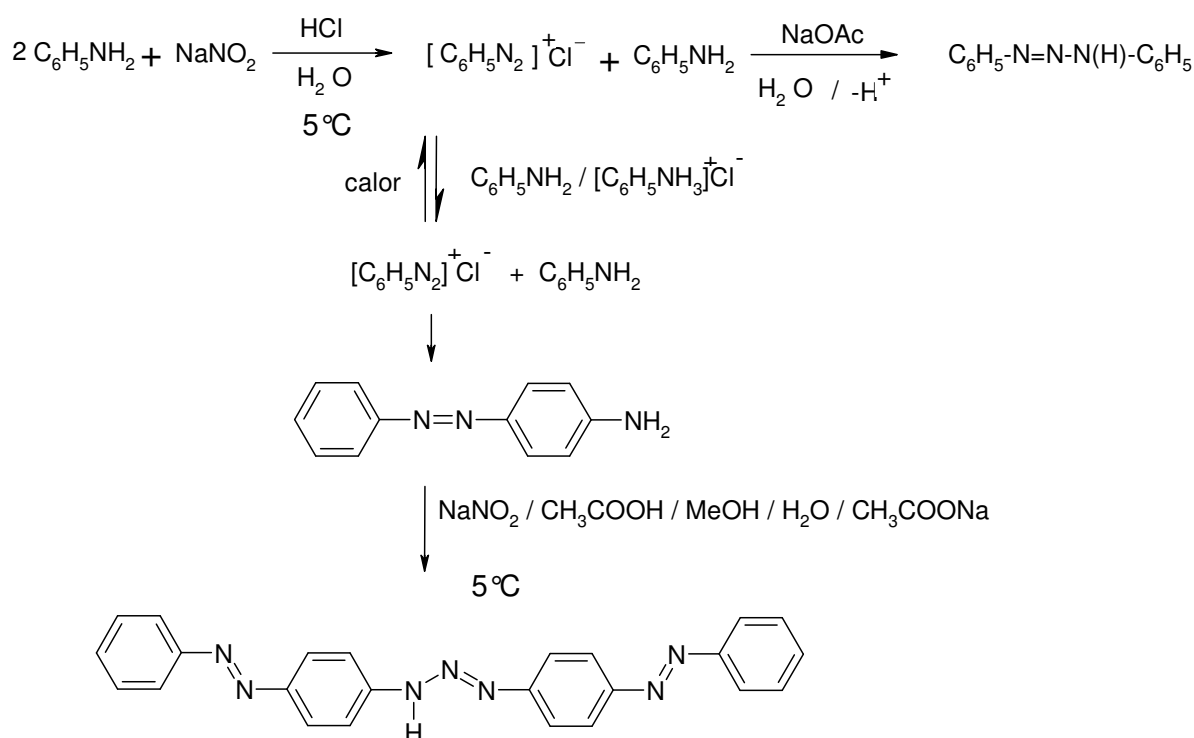
### 3.4. - Síntese das moléculas derivadas do 1-3-diariltriazeno

#### 3.4.1 - Considerações gerais para a síntese do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno (molécula 1f)<sup>73</sup>

A síntese se divide em três etapas. A primeira etapa é a obtenção do 1,3-bis(fenil)triazeno. A segunda etapa é a obtenção da amina de partida *p*-amino-azobenzeno e a terceira etapa é a obtenção do pró-ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno.

O acoplamento do íon benzeno-diazônio com anilina resulta em um composto amarelo cristalino. O acoplamento ocorre no átomo de nitrogênio da amina. Quando o 1,3-bis(fenil)triazeno é aquecido por algum tempo, com anilina como solvente e hidrocloreto de anilina, ocorre um rearranjo ao *p*-amino-azobenzeno. Na realidade, este rearranjo<sup>74</sup> envolve a dissociação do 1,3-bis(fenil)triazeno, através da quebra da ligação no nitrogênio menos estável (N-N), regenerando o cátion fenildiazônio  $[C_6H_5N_2]^+$ , anilina e o cloridrato. A recombinação lenta destas espécies envolve a formação do produto de equilíbrio, termodinamicamente mais estável. Envolvendo o acoplamento do cátion fenildiazônio no carbono da anilina em posição *para*.

Rota de síntese para obtenção do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, **Figura 30**.



**Figura 30-** Representação esquemática das três etapas para a síntese da molécula (1f).

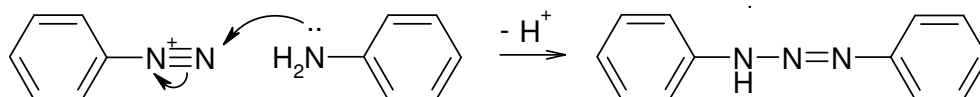
## Primeira etapa

### 3.4.1.1 - Síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno

A síntese<sup>75</sup> da molécula 1,3-bis(fenil)triazeno foi realizada em béquer de 500 mL, sob refrigeração a 5 °C, adiciona-se 75,0 mL de água, 20,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 14,0 g de anilina ( $1,5 \times 10^2$  mmol) sob agitação vigorosa (solução A). Separadamente, prepara-se uma solução contendo 12,0 mL de água e 5,2 g de nitrito de sódio ( $7,5 \times 10^1$  mmol) (solução B). Lentamente adiciona-se a solução B sobre a solução A. Durante 45 minutos deixa-se a reação sob agitação. Prepara-se, separadamente, em copo graduado uma solução saturada de carbonato de sódio, adicionando esta sobre a reação em andamento, ajustando o pH em torno de 5. Imediatamente começa a precipitação do produto. Filtra-se em funil de Büchner e lava-se com água gelada. O produto é um pó com coloração amarelo claro. Ponto

de fusão = 97 °C. Rendimento de 92% (13,593g). Principais bandas de absorção no IV:  $\nu$  (N-N) em 1199  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) em 1412  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-H) em 3198  $\text{cm}^{-1}$ .

### Mecanismo 1

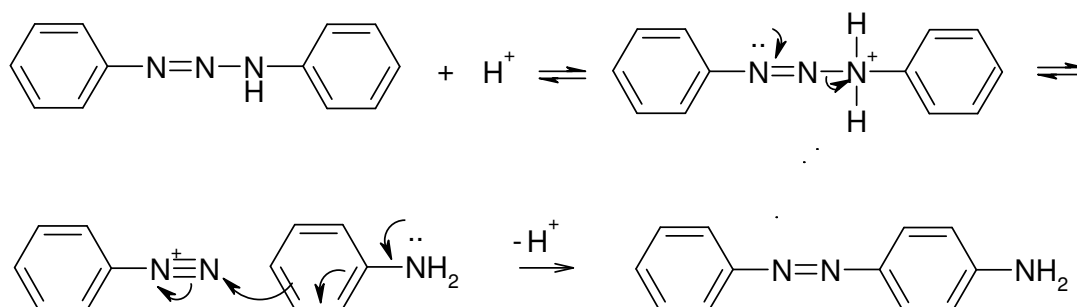


### Segunda etapa

#### 3.4.1.2 - Síntese do *p*-amino-azobenzeno: 1-(fenil)-2-(*p*-aminofenil)azo

A síntese<sup>75</sup> da molécula *p*-amino-azobenzeno foi realizada adicionando-se em um béquer de 250 mL, 5,0 g de 1,3-bis(fenil)triazenido ( $5,3 \times 10^{-1}$  mmol), 14,0 mL de anilina e 2,5 g de cloridrato de anilina. O béquer com o meio de reação, sob agitação, é colocado em um banho de óleo a 45 °C durante uma hora. Deixa-se a mistura em repouso durante 30 minutos e adiciona-se 20 mL de uma solução 1:1 de ácido acético glacial e água. Agita-se durante 10 minutos e deixa-se o béquer na geladeira durante 20 horas observando-se a formação de um pó com coloração vermelha. Filtra-se em funil de Büchner. O produto vermelho foi recristalizado em etanol, com adição lenta de hidróxido de amônia, obtendo-se um produto puro de coloração laranja. Ponto de fusão = 120 °C. Rendimento de 71% (2,727g). Principais bandas de absorção observados no IV:  $\nu$  (N=N) em 1413  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (H-N-H) em 1618/1598  $\text{cm}^{-1}$ .

### Mecanismo 2



Dois passos são importantes neste mecanismo para obtenção do produto termodinâmico, no rearranjo diazâmico  $\leftrightarrow$  aminoazo: a) clivagem heterolítica no nitrogênio  $sp^3$  que é protonado pelo  $H^+$  do meio; b) reacoplamento do íon diazônio na posição *para* da molécula da anilina.

### Terceira etapa

#### 3.4.1.3 – Síntese do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, TAA (molécula 1f), (Figura 31)<sup>73</sup>

Em béquer de 500 mL a 5°C adiciona-se, sob agitação 20,0 mL de água deionizada, 20,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de metanol. Adicionam-se, lentamente, 2 g de *p*-amino-azobenzeno ( $1,0 \times 10^{-1}$  mmol), em pequenas porções à mistura, sob agitação, até que o mesmo esteja totalmente dissolvido no meio (solução A). Separadamente, em um béquer de 50 mL contendo 10 mL de água adiciona-se 0,35 g de nitrito de sódio (5,0 mmol) (solução B). A sol. B é adicionada lentamente sobre a sol. A. A reação deve ficar sob agitação durante 45 minutos. Após este tempo o pH do meio é ajustado com uma solução de água deionizada saturada de acetato de sódio até pH = 4,5 - 5,5. Imediatamente começa a precipitar um produto marrom escuro, que é filtrado em funil de Büchner. O produto é recristalizado em uma mistura de THF/ $NH_4OH$ , 10:1, com posterior adição lenta de água desionizada, obtendo um produto com coloração amarela alaranjada. Ponto de fusão = 155°C. Rendimento 55% (1,1 g). Principais bandas de absorção no IV:  $\nu$  (N-H) em  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) em  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-N) em  $1196\text{ cm}^{-1}$ .

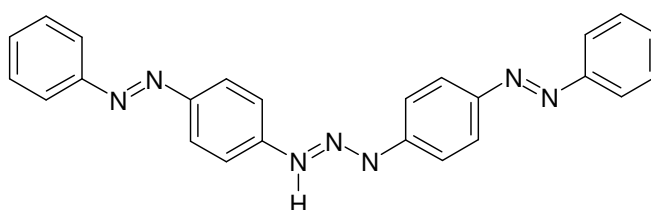
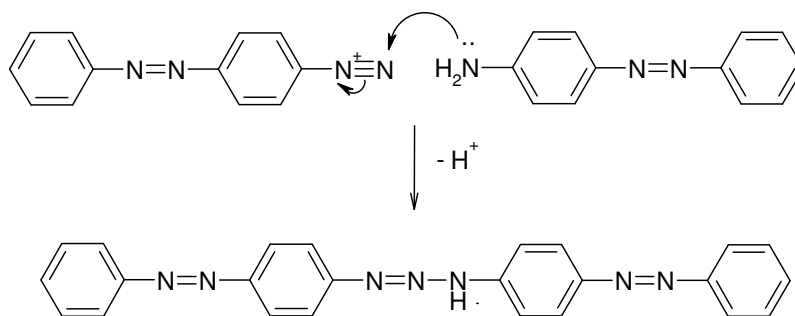


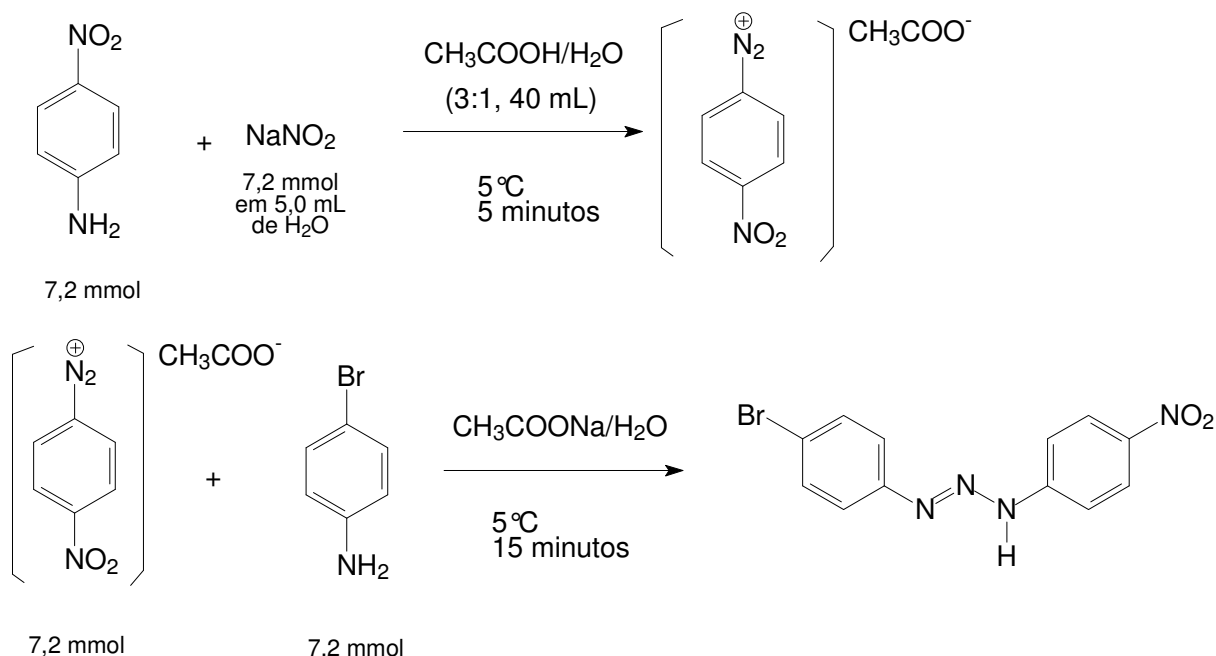
Figura 31- Representação esquemática da molécula (1f).

### Mecanismo 3





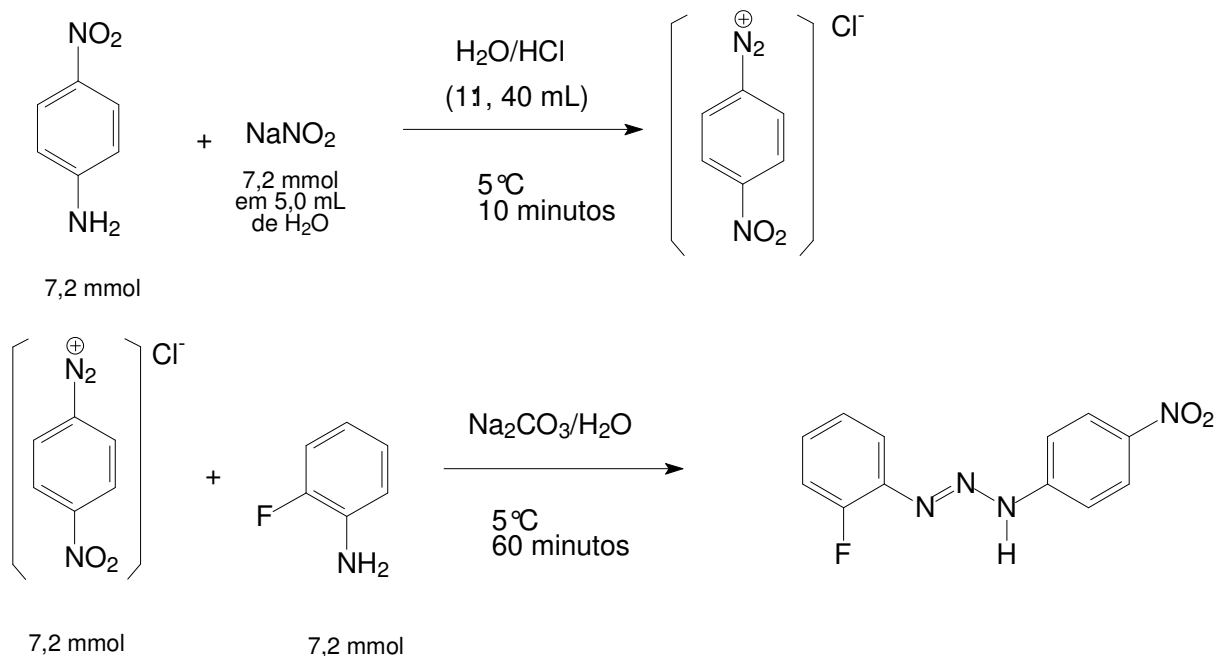
### 3.4.2 - Síntese do ligante 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TBN (molécula 1a), (Figura 32)



**Figura 32-** Rota de síntese do ligante 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

Em béquer de 500 mL sob refrigeração a temperatura de 5°C, dissolve-se 0,994 g de 4-nitroanilina (7,2 mmol) em uma solução 3:1 de ácido acético glacial/água deionizada, sob agitação constante. Adiciona-se rapidamente 0,5 g de nitrito de sódio (7,2 mmol) previamente dissolvido em 5,0 mL de água deionizada. Terminada a adição, deixa-se o sistema agitando por 5 minutos. Após adiciona-se, sólido em pequenas porções de 1,238 g de 4-bromoanilina (7,2 mmol). O sistema fica sob agitação por mais 15 minutos, quando então é vertida uma solução saturada de acetato de sódio até pH = 5,0. Imediatamente ocorre a precipitação do produto com coloração amarela. O produto é filtrado do meio de reação em funil de Büchner, lavado com 2 litros de água deionizada e seco em dessecador com CaCl<sub>2</sub>. Ponto de fusão = 185°C. Rendimento = 64% (1,5 g). Principais bandas de absorção no IV:  $\nu$  (N-H) em 3278 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N=N) em 1394 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-N) em 1168 cm<sup>-1</sup>.

### 3.4.3 - Síntese do ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, ToFN (molécula 1d), (Figura 33)

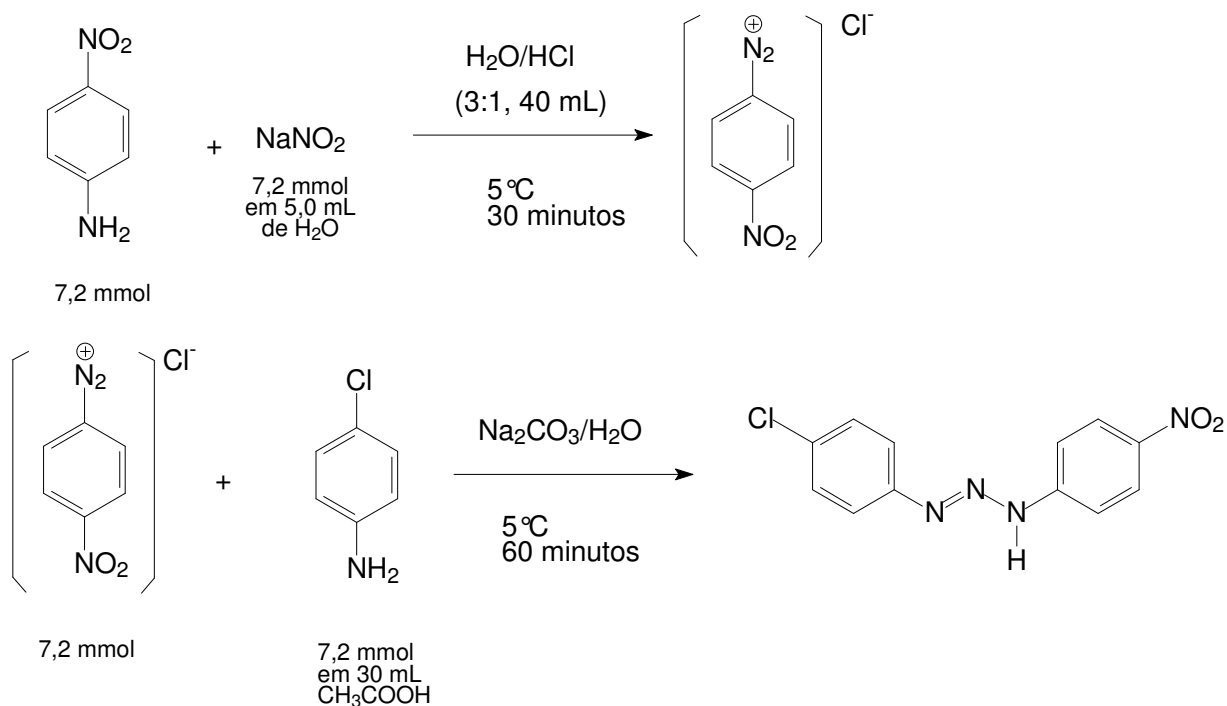


**Figura 33-** Rota de síntese do ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

Este composto foi sintetizado primeiramente por Dahmer, M.<sup>76</sup>

Em béquer de 500 mL sob refrigera o a temperatura de 5  C, dissolve-se 0,994 g de 4-nitroanilina (7,2 mmol) em uma soluço 1:1 de água deionizada/ácido clorídrico, sob agita o constante. Adiciona-se lentamente 0,5 g de nitrito de sódio (7,2 mmol) préviamente dissolvido em 5,0 mL de água deionizada . Terminada a adi o, deixa-se o sistema agitando por 10 minutos. Após adiciona-se, gota a gota, 0,7 mL de 2-fluoranilina (0,8 g; 7,2 mmol; d=1,151g/mL). O sistema fica sob agita o por mais 1 hora, quando então   vertida uma soluço saturada de carbonato de sódio até pH = 6,0. Imediatamente ocorre a precipita o do produto com colora o amarela. O produto   filtrado do meio de rea o em funil de Büchner, lavado com 2 litros de água deionizada e seco em dessecador com CaCl<sub>2</sub>. Ponto de fusão = 185  C. Rendimento = 63% (1,2 g). Principais bandas de absor o no IV:   (N-H) em 3295 cm<sup>-1</sup>,   (N=N) em 1415 cm<sup>-1</sup>,   (N-N) em 1160 cm<sup>-1</sup>.

### 3.4.4 - Síntese do ligante 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TCN (molécula 1b), (Figura 34)

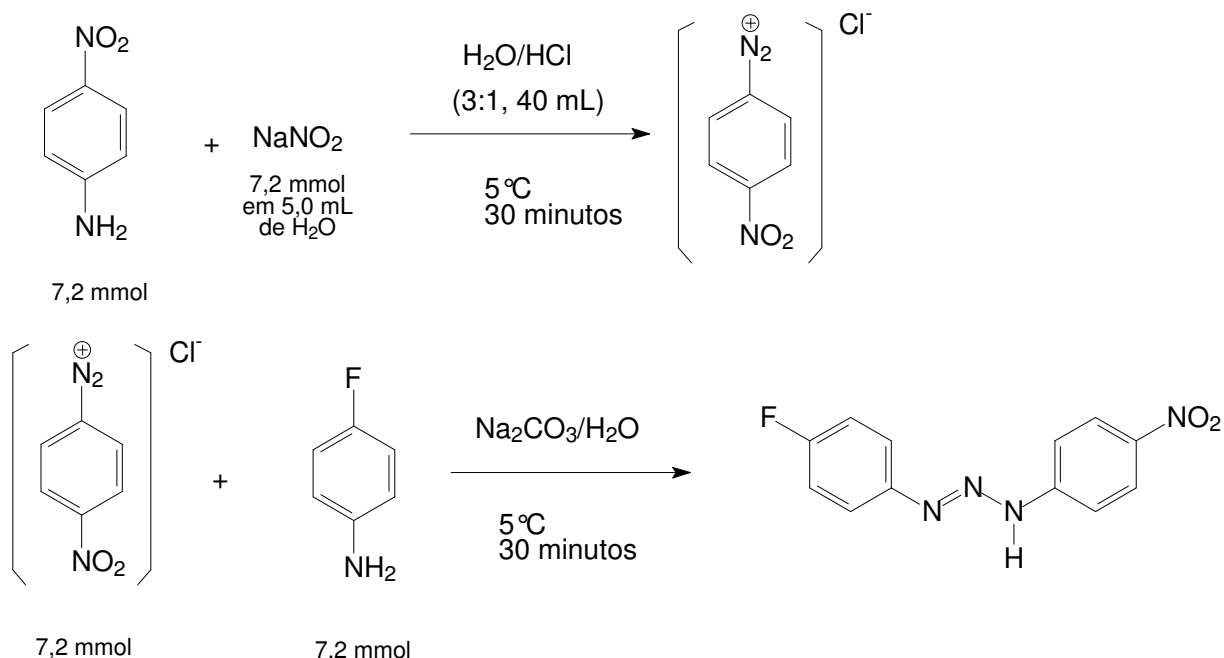


**Figura 34-** Rota de síntese do ligante 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

Este triazeno foi sintetizado primeiramente por Zhang, De-C e colaboradores.<sup>77</sup>

Em béquer de 500 mL sob refrigera o a temperatura de 5 C, dissolve-se 0,994 g de 4-nitroanilina (7,2 mmol) em uma soluço 3:1 de água deionizada/ácido clorídrico 40 mL, sob agita o constante. Adiciona-se lentamente 0,5 g de nitrito de sódio (7,2 mmol) previamente dissolvido em 5,0 mL de água deionizada. Terminada a adi o, deixa-se o sistema agitando por 30 minutos. Após em béquer de 50 mL dissolve-se 0,918 g de 4-cloroanilina (7,2 mmol) em 30 mL de ácido acético glacial e adiciona-se rapidamente ao béquer de rea o. O sistema fica sob agita o por mais 60 minutos, quando então   vertida uma soluço saturada de carbonato de sódio até pH = 6,0. Imediatamente ocorre a precipita o do produto com colora o amarela. O produto   filtrado do meio de rea o em funil de Büchner, lavado com 2 litros de água deionizada e seco em dessecador com CaCl<sub>2</sub>. Ponto de fusão = 174 C. Rendimento = 85% (1,7 g). Principais bandas de absor o no IV:  $\nu$  (N-H) em 3288 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N=N) em 1398 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-N) em 1164 cm<sup>-1</sup>.

### 3.4.5 - Síntese do ligante 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TFN (molécula 1c), (Figura 35)



**Figura 35-** Rota de síntese do ligante 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno.

Em béquer de 500 mL sob refrigeração a temperatura de 5 °C, dissolve-se 0,994 g de 4-nitroanilina (7,2 mmol) em uma solução 3:1 de água deionizada/ácido clorídrico, sob agitação constante. Adiciona-se lentamente 0,5 g de nitrito de sódio (7,2 mmol) previamente dissolvido em 5,0 mL de água deionizada. Terminada a adição, deixa-se o sistema agitando por 30 minutos. Após adiciona-se rapidamente 0,7 mL de 4-fluorilanilina (0,8 g; 7,2 mmol; d=1,171g/mL). O sistema fica sob agitação por mais 30 minutos, quando então é vertida uma solução saturada de carbonato de sódio até pH = 6,0. Imediatamente ocorre a precipitação do produto com coloração amarela. O produto é filtrado do meio de reação em funil de Büchner, lavado com 2 litros de água deionizada e seco em dessecador com CaCl<sub>2</sub>. Ponto de fusão = 160 °C. Rendimento = 74% (1,4 g). Principais bandas de absorção no IV:  $\nu$  (N-H) em 3278 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N=N) em 1411 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-N) em 1157 cm<sup>-1</sup>.

### Dados para 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TBN (1a)

- ▶ PF°= 183 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3278 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1394 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1168 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,32 – 7,35 (m, 8H, H,H',4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  9,09 (s, 1H, NH);
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 44,88(45,17), H 2,82(2,32), N 17,45(17,31).
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *ortorrômbico*, *Pbca*,  
 $R_1 = 0,0680$ ;  $wR_2 = 0,1439$ .

### Dados para 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TCN (1b)

- ▶ PF°= 174 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3288 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1398 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1164 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,32 – 7,47 (m, 8H, H,H',4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  12,04 (s, 1H, NH);
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 52,09(52,04), H 3,28(3,10), N 20,25(19,48).

### Dados para 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TFN (1c)

- ▶ PF°= 160 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3278 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1411 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1157 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,32 – 7,21 (m, 8H, H,H', 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  11,92 (s, 1H, NH);
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 55,39(55,64), H 3,49(3,61), N 21,53(21,42).

### Dados para 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, ToFN (1d)

- ▶ PF° = 185 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3295 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1415 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1160 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,36 – 7,17 (m, 4H, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e 4H, H,H'-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 9,95 (s, 1H, NH);
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 55,39(55,35), H 3,49(3,16), N 21,53(21,34).
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *triclínico*, *P1*,  
 $R_1 = 0,0481$ ,  $wR_2 = 0,1014$

### Dados para 3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno , TAN (1e)

- ▶ PF° = 195 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3286 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1394 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1164 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,33 – 7,57 (m, 9H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> e 4H, H,H', 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 62,42(62,43), H 4,07(4,04), N 24,26(24,12).

### Dados para 1,3-bis(4-azofenil)triazeno, TAA (1f)

- ▶ PF° = 155 °C
- ▶ IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$ , 3301 (s);  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , 1396 (m);  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , 1151 (m);
- ▶ <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ppm):  $\delta$  8,05 – 7,54 (m, 16H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). 11,90 (s, 1H, NH);
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 71,10(70,41), H 4,72(3,59), N 24,18(22,81).
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *ortorrômbico*, *Pna2<sub>1</sub>*,  
 $R_1 = 0,0377$ ;  $wR_2 = 0,0853$ .

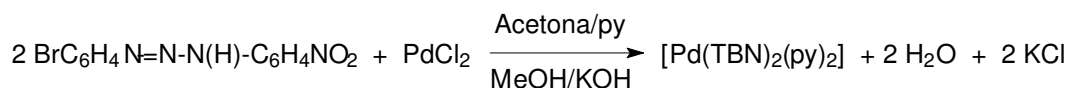
### 3.5 - Síntese dos triazenidos complexos de Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Hg(II)

Um resumo das variáveis experimentais nas sínteses dos triazenidos complexos está na **Tabela 1**. Após a tabela as sínteses estão descritas.

**Tabela 1** - Variáveis experimentais nas sínteses dos complexos.

Pré-ligante	Composto metálico	Solventes em mL proporção (V/V)	Tempo de reação em horas	Complexo
TBN	PdCl <sub>2</sub>	acetona/py (20/3)	24	(1)
TCN	PdCl <sub>2</sub>	acetona/CHCl <sub>3</sub> /py (10/5/5)	24	(2)
ToFN	<i>trans</i> -[Pd(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	acetona/CHCl <sub>3</sub> (20/10)	48	(3) recristalização em 20 mL de acetona
TAA	PdCl <sub>2</sub> (II)	acetona/py (20/3)	24	(4)
ToFN	<i>cis</i> -[Pt(Cl) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	THF/py (20/3)	72	(5)
TFN	<i>cis</i> -[Pt(Cl) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	THF/py (20/3)	72	(6)
TCN	<i>cis</i> -[Pt(Cl) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	THF/py (20/3)	72	(7)
TBN	<i>cis</i> -[Pt(Cl) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	THF/py (20/3)	72	(8)
TAN	Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	acetona (30)	24	(9) recristalização em (20/3) mL de THF/py
TAA	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	acetona/py (20/3)	24	(10)

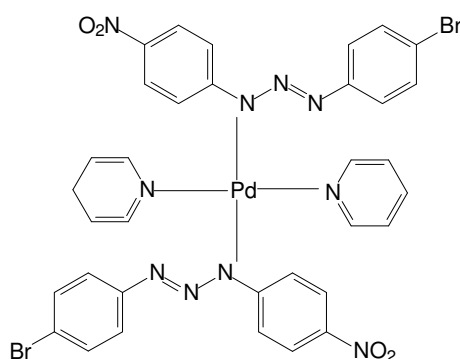
### 3.5.1 - Síntese do complexo *trans*-bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (1)



TBN= 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

py = Piridina.

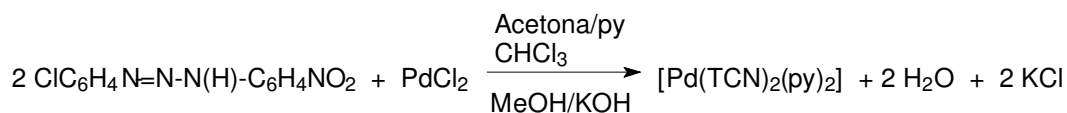
Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de acetona e 3mL de piridina dissolve-se 0,064 g de 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). A mistura contendo o triazeno são adicionados 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação fica com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente, adquirindo uma coloração vermelha intensa. Ao balão de reação é então adicionado sólido 0,017 g de cloreto de paládio(II) (0,1 mmol). Mantém-se a reação sob agitação durante 24 horas, gradativamente a reação adquire uma coloração vermelho clara e límpida. A mistura é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X. Na **Figura 36** está representado o complexo (1). O complexo apresenta ponto de fusão de 248°C. Rendimento 49% (0,045g) Principal banda de absorção no IV: v (N-N) em 1284 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 36** - Representação esquemática do complexo (1).



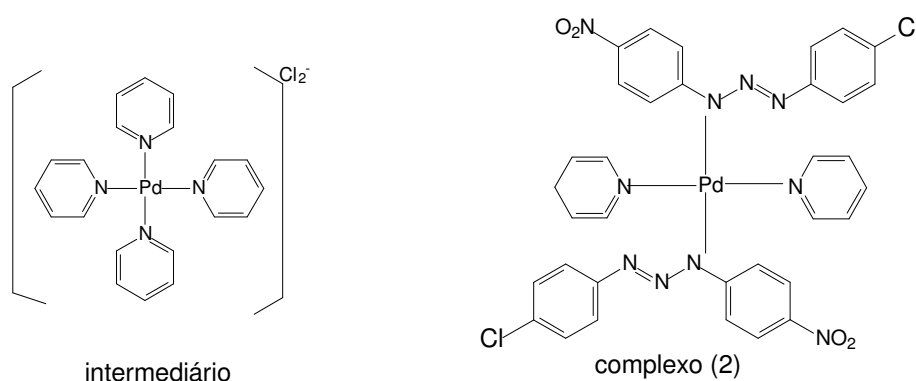
### 3.5.2 - Síntese do complexo *trans*-bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (2)



TCN= 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

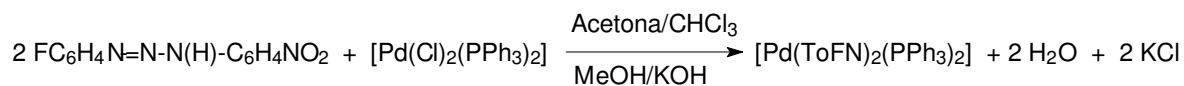
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 10,0 ml de acetona, 5ml de  $\text{CHCl}_3$  e 5mL de piridina dissolve-se 0,055 g de 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). A mistura contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação fica com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente, adquirindo uma coloração vermelha intensa. Ao balão de reação é então adicionado sólido 0,017 g de cloreto de paládio(II) (0,1 mmol). Mantém-se a reação sob agitação durante 24 horas, gradativamente a reação adquire uma coloração vermelha mais clara e límpida. A reação é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação de 50% do solvente são isolados por filtração monocristais na forma de blocos amarelos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X do complexo intermediário  $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ . O filtrado que não foi descartado fica em repouso em béquer até evaporação total do solvente cristalização, de onde são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X do complexo (2). Na **Figura 37** está representado o complexo (2). O complexo apresenta ponto de fusão de 198 °C. rendimento 22% (0,022g). Principal banda de absorção no IV: v (N-N) em  $1274 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 37** - Representação esquemática do complexo (2) e do intermediário.

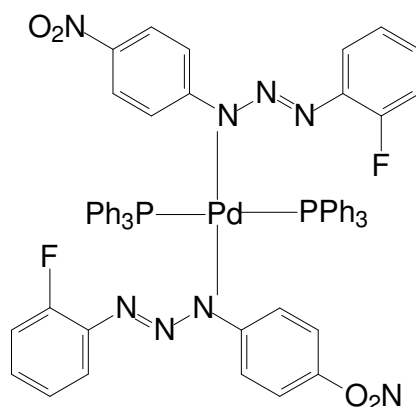
### 3.5.3 - Síntese do complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(trifenilfosfina)paládio(II), complexo (3)



ToFN= 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

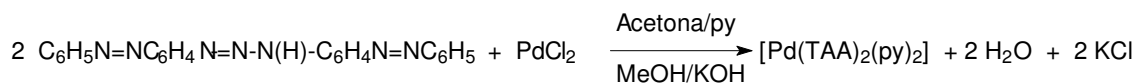
PPh<sub>3</sub> = Trifenilfosfina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de acetona e 10 mL de CHCl<sub>3</sub> dissolve-se 0,052 g de 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). A mistura contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação fica com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente, adquirindo uma coloração vermelha intensa. Ao balão de reação é então adicionado sólido 0,071 g de *trans*-[Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,1 mmol). A reação adquire uma coloração amarela são adicionados então mais 4 aliquotas de 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%). Mantém-se a reação sob agitação durante 48 horas, gradativamente a reação adquire uma coloração laranja intensa. A reação é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação total do solvente é isolado um pó microcristalino vermelho. Este pó é recristalizado em 20 mL de acetona pura, após evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos hexagonais vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 38** está representado o complexo (3). O complexo apresenta ponto de fusão de 238°C. Rendimento 20% (0,024g). Principal banda de absorção no IV:  $\nu$  (N-N-N) em 1286 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 38** - Representação esquemática do complexo (3).

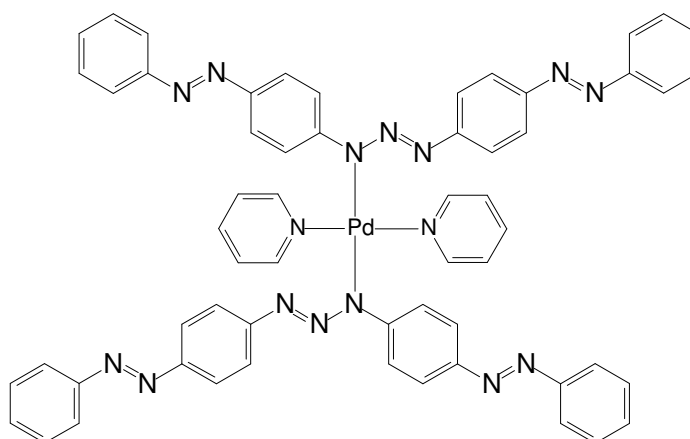
### 3.5.4 - Síntese do complexo *trans*-bis[1-3-bis(azofenil)triazenido]bis(piridina) paládio(II), complexo (4)



TAA= 1-3-bis(azofenil)triazenido ( desprotonado).

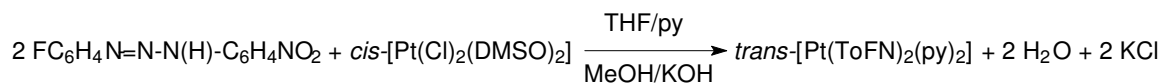
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de acetona e 3mL de piridina dissolve-se 0,081 g de 1-3-bis(azofenil)triazeno (0,2 mmol). A mistura contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação fica com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente, adquirindo uma coloração vermelha intensa. Ao balão de reação é então adicionado sólido 0,017 g de cloreto de paládio(II) (0,1 mmol). Mantém-se a reação sob agitação durante 24 horas, gradativamente a reação vai adquirindo uma coloração vermelha mais clara. A mistura é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 39** está representado o complexo **(4)**. O complexo apresenta ponto de fusão de 216°C. Rendimento 31% (0,034g) Principal banda de absorção no IV: v (N-N) em 1282 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 39** - Representação esquemática do complexo **(4)**.

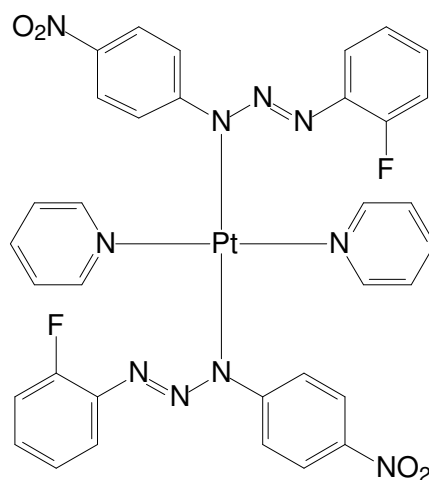
### 3.5.5 - Síntese do complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis (piridina)platina(II), complexo (5)



ToFN= 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

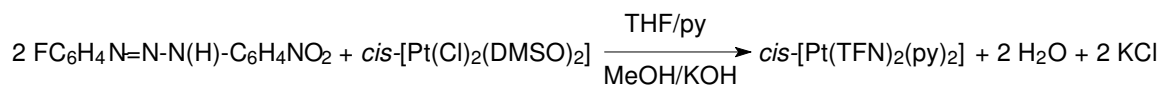
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de THF e 3mL de piridina dissolve-se 0,052 g de 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, imediatamente a reação adquire uma coloração vermelha intensa, ficando sob agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente. Finalizada esta etapa, é adicionado sólido na reação 0,042 g de *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (0,1 mmol). Mantém-se a reação sob agitação durante 72 horas, gradativamente a mistura adquire uma coloração vermelha mais clara e límpida. Após 72 horas a reação é filtrada para um béquer de cristalização. Ao final da evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 40** está representado o complexo **(5)**. O complexo apresenta ponto de fusão de 255°C. Rendimento 40% (0,048g). Principal banda de absorção no IV: ν (N-N) em 1286 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 40** - Representação esquemática do complexo **(5)**.

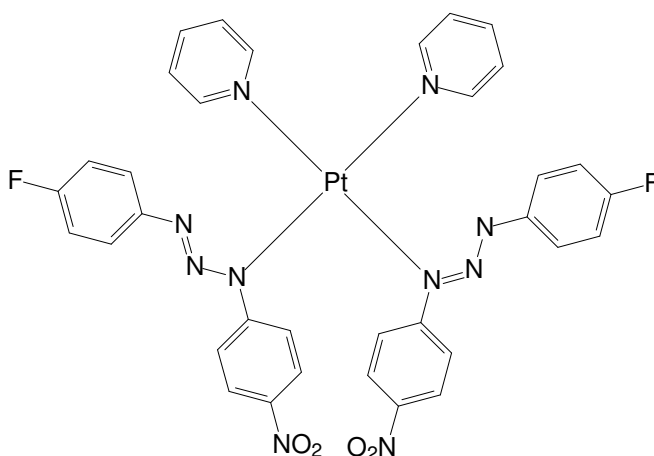
### 3.5.6 - Síntese do complexo *cis*-bis[3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (6)



TFN= 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

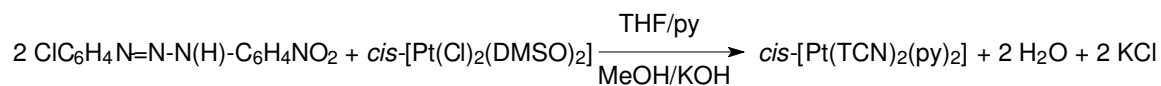
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de THF e 3mL de piridina dissolve-se 0,052 g de 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, imediatamente a reação adquire uma coloração vermelha intensa, ficando sob agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente. Terminada está etapa é adicionado sólido ao balão de reação 0,042 g de *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (0,1 mmol). A reação é mantida sob agitação durante 72 horas, adquirindo gradativamente uma coloração vermelha mais clara e límpida. Após 72 horas a reação é filtrada para um béquer de cristalização. Ao final da evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 41** está representado o complexo (6). O complexo apresenta ponto de fusão de 223°C. Rendimento de 44% (0,038g). Principal banda de absorção no IV: ν (N-N-N) em 1280 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 41** - Representação esquemática do complexo (6).

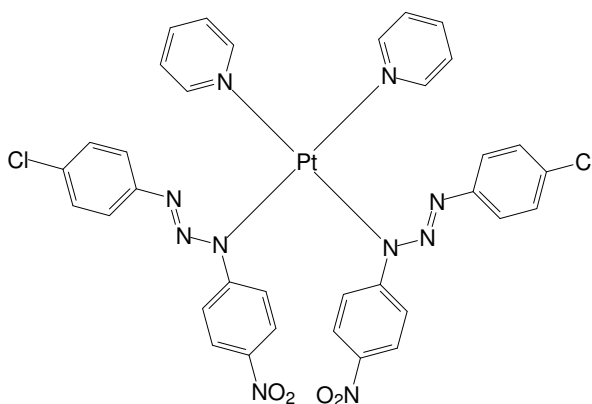
### 3.5.7 - Síntese do complexo *cis*-bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (7)



TCN= 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido (desprotonado).

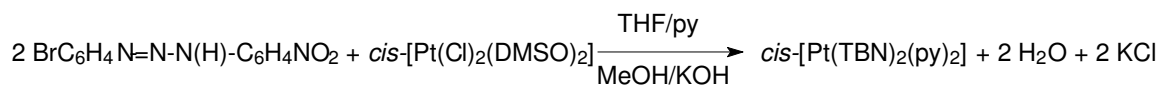
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de THF e 3mL de piridina destilada dissolve-se 0,055 g de 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, imediatamente a reação adquire uma coloração vermelha intensa, ficando com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente. Finalizada esta etapa é adicionado sólido a reação 0,042 g de *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (0,1 mmol). Mantém-se a reação sob agitação durante 72 horas, gradativamente a reação adquire uma coloração vermelha mais clara e límpida. Após 72 horas a reação é filtrada para um béquer de cristalização e ao final da evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 42** está representado o complexo (7). Rendimento 55% (0,049g). Principal banda de absorção no IV:  $\nu$  (N-N-N) em 1278  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 42** - Representação esquemática do complexo (7).

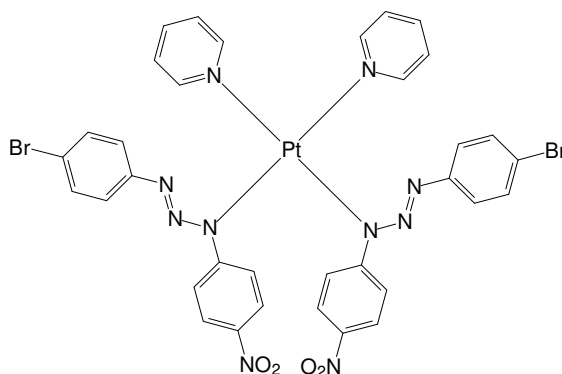
### 3.5.8 - Síntese do complexo *trans*-bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil) triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (8)



TBN= 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido ( desprotonado).

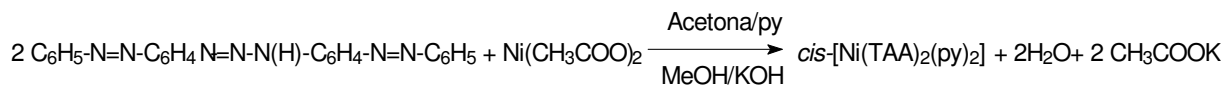
py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de THF e 3mL de piridina destilada dissolve-se 0,064 g de 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação com o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do ligante, imediatamente a reação adquire uma coloração vermelha intensa, ficando com agitação contínua e vigorosa por 15 minutos à temperatura ambiente. Paralelamente em béquer de 25 mL contendo 5ml de THF são solubilizados 0,042 g de *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (0,1 mmol). Esta mistura contendo Pt(II) é adicionada lentamente durante 10 minutos ao balão de reação contendo o ligante triazenido. A reação fica sob agitação durante 72 horas, gradativamente a mistura adquire uma coloração vermelha mais clara e límpida. Após 72 horas a reação é filtrada para um béquer de cristalização e ao final da evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 43** está representado o complexo (8). Rendimento 51% (0,051g). Principal banda de absorção no IV: v (N-N-N) em 1280 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 43** - Representação esquemática do complexo (8).

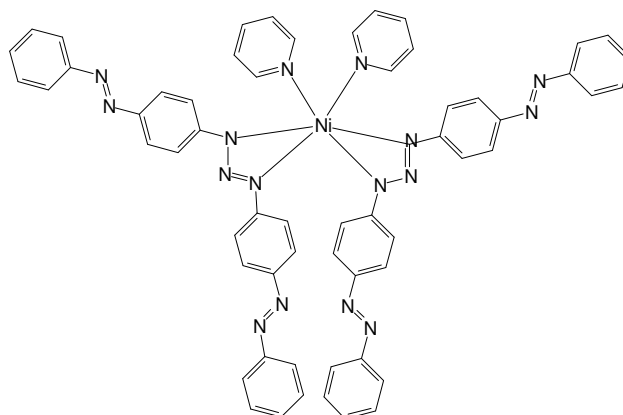
### 3.5.9 - Síntese do complexo *cis*-bis[1-3-bis(azofenil)triazenido]bis(piridina) níquel(II), complexo (9)



TAA= 1-3-bis(azofenil)triazenido ( desprotonado).

py = Piridina.

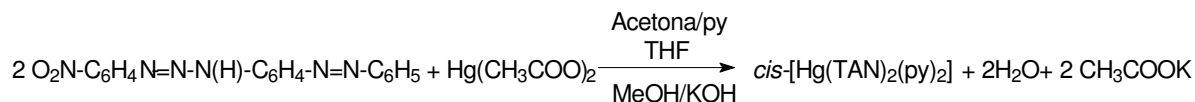
Em balão de 50,0 mL contendo 20,0 ml de acetona e 3mL de piridina dissolve-se 0,081 g de 1-3-bis(azofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação adquire uma coloração vermelha intensa, ficando com agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente. Paralelamente em béquer de 25 mL contendo 5 mL de metanol é dissolvido 0,0248 g de acetato de níquel(II)tetrahidratado (0,1 mmol). Esta solução contendo Ni(II) é adicionada lentamente a mistura contendo o ligante triazenido. Mantém-se a reação sob agitação durante 24 horas, gradativamente a reação vai adquirindo uma coloração castanha avermelhada. Após 24 horas a mistura é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de prismas vermelhos escuros aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. Na **Figura 44** está representado o complexo **(9)**. Rendimento 29% (0,030g). Principal banda de absorção no IV:  $\nu$  (N-N-N) em  $1253 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 44** - Representação esquemática do complexo **(9)**.



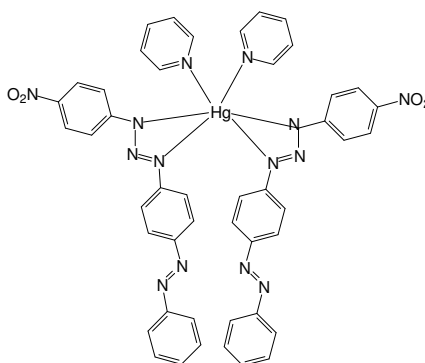
### 3.5.10 - Síntese do complexo *cis*-bis[3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido] bis(piridina)mercúrio(II), complexo (10)



TAN= 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil)triazenido (desprotonado).

py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 30,0 ml de acetona dissolve-se 0,069 g de 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil)triazeno (0,2 mmol). Ao balão de reação contendo o triazeno é adicionado 0,5 mL de uma mistura MeOH/KOH (3%) para desprotonação do pré-ligante, a reação sob agitação contínua por 15 minutos à temperatura ambiente, adquirindo uma coloração vermelha intensa. 0,0318 g de acetato de mercúrio(II) (0,1 mmol) são adicionados sólido a reação contendo o ligante triazenido. Imediatamente ocorre a formação de um pó laranja, a reação fica sob agitação durante 10 minutos, o pó laranja é isolado por filtração e lavado com acetona e seco em dessecador com cloreto de cálcio anidro por 24 horas. O produto final é obtido após recristalização do pó laranja em 20 mL de THF mais 3 mL de piridina. Após evaporação total do solvente são isolados monocristais na forma de blocos vermelhos translúcidos aptos para análise por difração de raios-X em monocristal. O complexo também pode ser obtido *in situ*, acetato de mercúrio(II) mais triazeno em THF/py. Obs. Esta rota é mais lenta e menos reprodutível. Na **Figura 45** está representado o complexo (9). O complexo apresenta ponto de fusão de 240°C. Rendimento 34% (0,037g). Principal banda de absorção no IV:  $\nu$  (N-N-N) em  $1294 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 45** - Representação esquemática do complexo (10).

## Principais dados experimentais para os complexos de (1) a (10)

### Dados para o complexo (1)

- ▶  $PF^\circ = 248\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1284 (MF)
- ▶ Análise Elementar (calc. %) (Exp. %): C 44,88(45,17), H 2,82(2,38), N 17,45(17,31).
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $P2_1/n$  (Nº14),  
 $R_1 = 0,0455$ ;  $wR_2 = 0,1071$ .

### Dados para o complexo (2)

- ▶  $PF^\circ = 198\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1274 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *triclínico*,  $P\bar{1}$  (Nº2),  
 $R_1 = 0,0667$ ;  $wR_2 = 0,1658$

### Dados para o complexo (3)

- ▶  $PF^\circ = 238\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1286 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $P2_1/c$  (Nº14),  
 $R_1 = 0,0277$ ;  $wR_2 = 0,0875$

### Dados para o complexo (4)

- ▶  $PF^\circ = 216\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1282 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $C2/c$  (Nº15),  
 $R_1 = 0,0426$ ;  $wR_2 = 0,01272$

**Dados para o complexo (5)**

- ▶  $PF^\circ = 255\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1286 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *triclínico*,  $P\bar{1}$  (Nº2),  
 $R_1 = 0,0275$ ;  $wR_2 = 0,0491$

**Dados para o complexo (6)**

- ▶  $PF^\circ = 223\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1280 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $C2/c$  (Nº15),  
 $R_1 = 0,0354$ ;  $wR_2 = 0,0720$

**Dados para o complexo (7)**

- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1278 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $C2/c$  (Nº15),  
 $R_1 = 0,0255$ ;  $wR_2 = 0,0644$

**Dados para o complexo (8)**

- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1280 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $C2/c$  (Nº15),  
 $R_1 = 0,0420$ ;  $wR_2 = 0,1096$

**Dados para o complexo (9)**

- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1253 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $C2/c$  (Nº15),  
 $R_1 = 0,0551$ ;  $wR_2 = 0,1737$

**Dados para o complexo (10)**

- ▶  $\text{PF}^\circ = 240^\circ\text{C}$
- ▶ IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ , 1294 (MF)
- ▶ Dados da coleta de raios-X: sistema *monoclínico*,  $P2_1/n$  (Nº14),  
 $R_1 = 0,0559$ ;  $wR_2 = 0,1426$

## CAPÍTULO 4

### 4 - Resultados e Discussão

#### 4.1 - Espectrometria no Infravermelho

Foi feita análise por espectrometria no Infravermelho<sup>78</sup> das moléculas **(1a)-(1f)** e dos complexos **(1)-(10)**, registrados no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em pastilha de KBr ou Csl com um Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer Spetrum One Acessório Universal ATR. Os compostos sintetizados apresentaram bandas de absorção características dos grupos funcionais que compõem as moléculas em questão. As principais frequências de absorção responsáveis pelas bandas de absorção que estas moléculas apresentam são consequência de estiramentos, simétricos e assimétricos, e deformações que grupos (N=N), (N-N), (NO<sub>2</sub>), (C=C), (C<sub>ar</sub>-F), (C<sub>ar</sub>-Cl), (C<sub>ar</sub>-Br) e (N-H) apresentam. Especial atenção dedica-se para as frequências de absorção das ligações N=N, N-N e N-H características do grupo triazeno.

Estas frequências de absorção forneceram informações importantes sobre a formação das moléculas ligantes e dos complexos, já que trabalhos descritos na literatura mostram que quando ocorre a abstração do próton temos uma mudança das bandas de absorção destas moléculas. Ocorre neste sentido o desaparecimento das bandas referentes às ligações N=N, N-N e N-H e o surgimento de uma banda intermediária referente a deslocalização eletrônica na cadeia diazoamínica, **Figura 46**.



**Figura 46-** Representação da deslocalização eletrônica na cadeia diazoamínica.

Como as medidas são feitas na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> as absorções referentes às ligações que envolvem o ambiente de coordenação do complexo não são verificadas, pois estas absorvem abaixo de 400 cm<sup>-1</sup>. Assim, a banda referente a

deslocalização eletrônica na cadeia é o indicativo de que houve a complexação nestes casos.

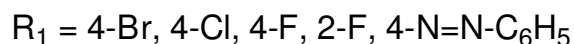
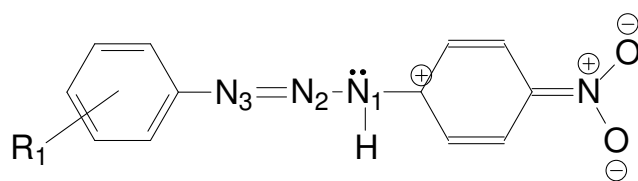
A literatura<sup>79</sup> descreve que o composto covalente, diazoaminobenzeno, contendo ligações duplas e simples entre nitrogênio-nitrogênio e simples nitrogênio-hidrogênio apresentam estiramento de valência simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_{as}$ ), bem como, deformação ( $\delta$ ) do grupo  $-\text{[N=N-N(H)]}-$ . Na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  ocorre o estiramento de valência da ligação N-H, na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  os estiramentos de valência das ligações N=N e N-N e a deformação da ligação N-H na região de  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Estes dados são referência em função do primeiro triazeno sintetizado<sup>79</sup>.

#### 4.1.1- Discussão dos espectros das moléculas (1a)-(1f)

As moléculas **(1a)-(1f)** apresentam bandas de absorção já esperadas e de acordo com os dados da literatura<sup>79,80</sup>. Os principais estiramentos que as moléculas apresentaram são referentes à cadeia do triazeno,  $\nu$  N=N,  $\nu$  N-N e  $\nu$  N-H.

Os espectros, ver **anexo 1**, demonstram o efeito do substituinte terminal  $\text{NO}_2$  sobre a estrutura eletrônica dos ligantes. Este efeito se reflete no deslocamento da banda de absorção  $\nu(\text{N-N})$ . Kübler<sup>79</sup> estudou as características espectroscópicas do ligante 1-3-bis(fenil)triazeno sintetizado por Griess<sup>4</sup> através da espectrometria no Infravermelho.

O 1-3-bis(fenil)triazeno apresentou estiramentos referentes à cadeia do triazeno  $\nu$  N=N em  $1416\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu$  N-N em  $1202\text{ cm}^{-1}$ . Nos pré-ligantes triazenos livres a estrutura de ressonância que mais contribui para uma deformação da nuvem eletrônica entre os átomos N1 e N2 é demonstrada na **Figura 47**.



**Figura 47-** Representação da estrutura de ressonância de maior contribuição para o hidrogênio estar localizado no N1.

Enquanto o par de elétrons do N1 estabiliza a densidade de carga  $\delta^+$  no carbono aromático vizinho, o átomo de N1 adquire uma deficiência de elétrons. Conseqüentemente a nuvem de elétrons entre a ligação N1-N2 fica deformada na direção de N1, enfraquecendo a ligação N1-N2. Este efeito diminui então a frequência de absorção no infravermelho da ligação N1-N2. As frequências referentes à cadeia diazoamínica e os outros grupos que absorvem nas moléculas dos triazenos livres estão na **Tabela 2**.

**Tabela 2** – Frequências de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) das moléculas **(1a)-(1f)**.

Atribuição	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência
	1a	1b	1c	1d	1e	1f
$\nu$ (N-H)	3278	3288	3278	3295	3272	3301
$\nu$ (C=C)	1596	1592	1594	1596	1596	1600
$\nu$ (N=N)	1394	1398	1411	1415	1400	1396
$\nu$ (N-N)	1168	1164	1157	1160	1170	1151
$\nu$ (C-N)	844	844	835	846	846	835
$\delta$ (N-H)	1486	1481	1481	1481	1481	1479
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1508	1508	1498	1506	1511	---
$\nu$ (C-Br)	1328	---	---	---	---	---
$\nu$ (C-Cl)	---	1326	---	---	---	---
$\nu$ (C-F)	---	---	1322	1322	---	---

#### 4.1.2- Discussão dos espectros dos complexos (1)-(10)

Os complexos apresentam bandas de absorção já esperadas e de acordo com os dados da literatura<sup>79,80</sup>. O principal estiramento que os complexos apresentam é referente à cadeia de nitrogênios do triazeno. Quando o triazeno é desprotonado ocorre à formação do íon triazenido e a deslocalização eletrônica na cadeia diazoamínica origina uma banda de absorção referente ao modo vibracional  $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$  em torno de  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . Com a formação dos complexos é comprovado em relação ao modo vibracional  $\nu$  N-H dos trizenos livres, o desaparecimento da banda de absorção referente ao  $\nu$  N-H, e o surgimento de uma banda referente a deslocalização eletrônica na cadeia diazoamínica, como mostram os espectros no **anexo 1**.



O modo vibracional  $\nu_{as}(N-N-N)$  indica que ocorreu a complexação do ligante triazenido ao centro metálico, não pela ligação direta ao centro metálico deficiente de elétrons, mas sim pela deslocalização de elétrons no grupo  $N \cdots N \cdots N^-$ .

A coordenação dos ligantes triazenidos aos centros metálicos afeta as bandas de absorção dos substituintes. Quando o ligante triazenido está coordenado ao metal incrementa a polarização das ligações no grupo nitro  $O=N \rightarrow O$  e a banda de absorção referente ocorre em comprimento de onda maior em relação ao mesmo modo vibracional no ligante livre.

As frequências referentes à cadeia diazoamínica e aos outros grupos que absorvem na região do infravermelho entre  $4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$ , nos complexos estão listadas na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Frequências de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos complexos (1)-(10).

Atribuição	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência
	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3	Complexo 4	Complexo 5
$\nu_{as}$ (N-N-N)	1284	1274	1286	1282	1286
$\nu$ (N-H)	---	---	---	---	---
$\nu$ (C=C)	1585	1545	1585	1589	
$\nu$ (N=N)	---	---	---	---	---
$\nu$ (N-N)	---	---	---	---	---
$\nu$ (C-N)	840	848	844	850	
$\delta$ (N-H)	---	---	---	---	---
$\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> )	1492	1481	1484	---	
$\nu$ (C-Br)	1328	---	---	---	
$\nu$ (C-Cl)	---	1328	---	---	
$\nu$ (C-F)	---	---	1330	---	

Continuação tabela 3

Atribuição	Freqüência	Freqüência	Freqüência	Freqüência	Freqüência
	Complexo 6	Complexo 7	Complexo 8	Complexo 9	Complexo 10
$\nu_{as}$ (N-N-N)	1280	1278	1280	1253	1294
$\nu$ (N-H)	---	---	---	---	---
$\nu$ (C=C)	1583	1581	1583	1589	1587
$\nu$ (N=N)	---	---	---	1407	1390
$\nu$ (N-N)	---	---	---	---	---
$\nu$ (C-N)	848	848	846	846	848
$\delta$ (N-H)	---	---	---	---	---
$\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> )	1494	1481	1498	---	1508
$\nu$ (C-Br)	---	---	1332	---	---
$\nu$ (C-Cl)	---	1328	---	---	---
$\nu$ (C-F)	1330	---	---	---	---

## 4.2 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio das moléculas trizenos de (1a)-(1f). Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo do complexo (3)

As amostras para a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio<sup>78</sup> foram solubilizadas em uma solução aproximadamente 0,02 mmol/mL de acetona deuterada (acetona-d<sub>6</sub>), foram utilizados tubos de 5 mm.

Como característica comum a todos os trizenos, verifica-se a presença de multipletes na região próxima a  $\delta$  8,00, indicando a presença dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos. Deslocamentos na região próxima a  $\delta$  10,00, referem-se ao próton ligado a cadeia diazoamínica de nitrogênios do trizeno, ver **anexo 1**.

A análise do espectro de RMN-<sup>1</sup>H da molécula **(1e)**, 3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, não foi possível localizar o próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica em torno de 10-12 ppm como mostram o espectro 6, **anexo 1**.

A análise do espectro de RMN-<sup>1</sup>H para as moléculas **(1a)**, **(1b)**, **(1c)**, **(1d)** e **(f)** apresentam um singlete típico de próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica em torno de 10-12 ppm como mostram os espectros de 1 a 4, **anexo 1**.

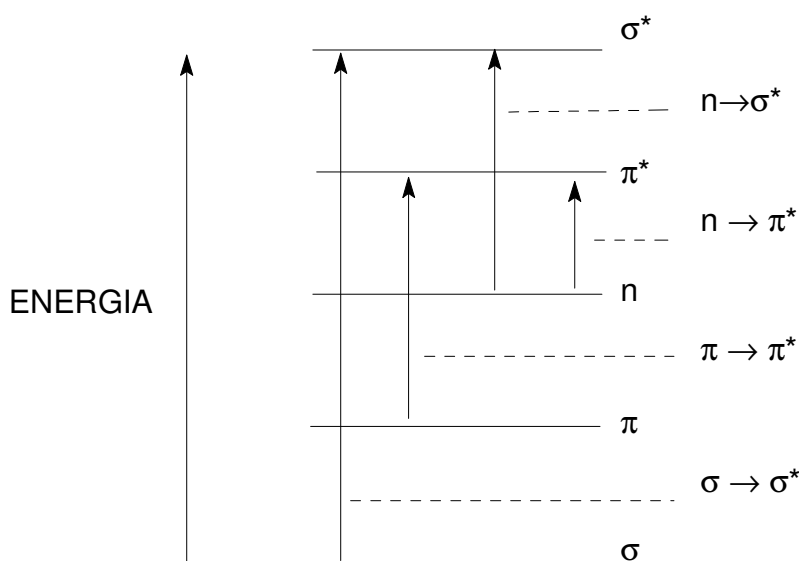
Foi realizado RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo **(3)**, parece haver somente um tipo de fósforo no complexo em virtude do singlete em 18,82 ppm. O sinal é largo devido a presença do <sup>105</sup>Pd(I=5/2). Todavia, um possível sinal em torno de 24 ppm, como pode ser visto no espectro, **anexo 1**. Na literatura<sup>81</sup>, para compostos correlatos, a presença de (PPh<sub>3</sub>)-Pd-(PPh<sub>3</sub>) em posição *trans* fornece um singlete em 23 ppm. Sendo assim, no espectro de RMN de <sup>31</sup>P do complexo **(3)**, o sinal em menor  $\delta$  (18,82 ppm) pode ser associado a fósforos em posição *trans*. Por outro lado, caso consideremos o possível sinal em maior  $\delta$  (24 ppm), isto poderia estar relacionado com um caráter fluxional e formação de um isômero *cis* em menor proporção em solução.

### 4.3 – Espectroscopia eletrônica no UV/Vis

A espectroscopia eletrônica no UV/Vis é uma técnica bem vantajosa para caracterização de trizenos livres. Os trizenos são compostos com diferentes grupos químicos que absorvem com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) na região entre 190 a 780 nm. O grupo trizeno (-N=N-N)- tem em relação ao grupo azo (-N=N-), formador da cadeia, o seu cromóforo mais forte, com absorção máxima entre 330-400 nm.

A absorção de radiação se deve ao fato das moléculas ter elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia. Cada transição eletrônica que ocorre, promoverá uma absorção específica e característica. Uma dada substância pode ter sua absorção afetada, em grande parte, pela presença de um cromóforo. Este é um grupo funcional que tem um espectro de absorção característico na região do visível e ultravioleta. Grupos com ligações duplas entre carbonos, sistemas conjugados, grupos nitro, azo, entre outros, incrementam as absorções de moléculas que são compostas por estes exemplos de cromóforos. Se os cromóforos forem conjugados com outros idênticos, ou de espécie diferente, a absorção será realçada e poderá surgir outra banda de absorção em comprimento de onda maior, pode haver bandas que vão sobrepor-se, causando então uma linha de absorção relativamente larga. Portanto, os trizenos que são moléculas que promovem facilmente a deslocalização eletrônica por toda estrutura e são compostos formados por cromóforos fortes que provocam bandas de absorção bem intensas e características, isto os torna pré-ligantes de interesse não só na química inorgânica, mas também podem ter grande importância na química analítica.

Os pré-ligantes dependendo de sua estrutura molecular poderão promover transições do tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , **Figura 48**.



**Figura 48-** Gráfico representativo das transições eletrônicas permitidas para as moléculas ligantes. Lei de Laporte.

Triazenos em solução de solventes polares como metanol, etanol, THF, etc, formam soluções fortemente coloridas.

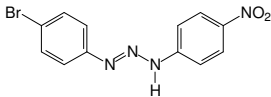
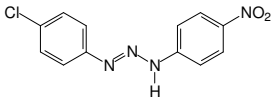
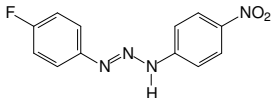
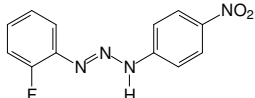
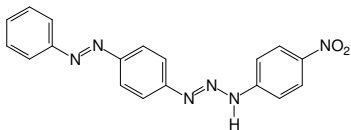
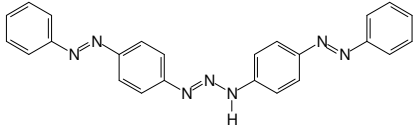
Os espectros de UV/Vis dos triazenos neste trabalho mostram absorções características dos seus grupos cromóforos e estão de acordo com a literatura.<sup>82,83</sup>

Masoud, M.S.,<sup>83</sup> relata o efeito dos substituintes e dos solventes em derivados do 1-3-diaritriazeno, através da espectroscopia eletrônica no UV/Vis.

O pesquisador observou mudanças na região onde os cromóforos absorvem, quando ocorre a troca do solvente e a mudança do ligante. Uma variação nas interações triazeno/solvente pode então modificar a região de absorção dos cromóforos.

Os experimentos envolvendo os pré-ligantes triazenos, utilizaram como solvente etanol em cubeta de quartzo de 1 cm<sup>2</sup>, os espectros de UV/Vis estão disponíveis no **anexo 1**. Na **Tabela 4** as absorções eletrônicas são atribuídas em relação aos seus cromóforos nas moléculas, N=N, C=C e NO<sub>2</sub> que absorvem na região de 190 a 500 nm.

**Tabela 4** - Transições eletrônicas e comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dos pré-ligantes triazenos.

Composto	Transição		$\lambda$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	388
	$n \rightarrow \pi^*$	NO <sub>2</sub>	287	---
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	199 E <sub>1</sub> 237 E <sub>2</sub>	---
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	389
	$n \rightarrow \pi^*$	NO <sub>2</sub>	287	---
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	199 E <sub>1</sub> 237 E <sub>2</sub>	---
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	385
	$n \rightarrow \pi^*$	NO <sub>2</sub>	286	---
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	200 E <sub>1</sub> 234 E <sub>2</sub>	---
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	386
	$n \rightarrow \pi^*$	NO <sub>2</sub>	294	---
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	200 E <sub>1</sub> 222 E <sub>2</sub>	---
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	410
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	240 E <sub>2</sub> 199 E <sub>1</sub>	---
	$n \rightarrow \pi^*$	N=N	---	417
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	246 E <sub>2</sub> 199 E <sub>1</sub>	---

E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> são bandas etilênicas referentes ao anel aromático.<sup>82</sup>

#### 4.4- Dados de difração de raios-X e análise estrutural da molécula (1a), (1d), (1f) e dos complexos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10)

##### 4.4.1 - Coleta de Dados

A coleta de dados para o estudo por difração de raios-X em monocristais de (1a) e (1) foi realizada em um difratômetro automático de quatro círculos Enraf-Nonius (*CAD4-EXPRESS*)<sup>84</sup> à temperatura de 22 °C com fonte de radiação de MoK $\alpha$ . Para as moléculas (1d), (1f) e os complexos (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10) a coleta dos dados de difração foi efetuada em um difratômetro Bruker APEX II CCD<sup>85</sup>, também à temperatura de 22 °C e com fonte de radiação monocromática-grafite de MoK $\alpha$ .

A molécula (1a) e o complexo (3) foram obtidos na forma de monocristais adequados para difração de raios-X, após recristalização em acetona/*n*-hexano (1:2) e acetona, respectivamente. Os demais complexos foram isolados diretamente após evaporação lenta dos solventes das reações. As amostras encaminhadas para a coleta de dados de difração, foram fixadas em um fio de vidro e adaptados em goniômetros específicos para os difratômetros *CAD4-EXPRESS* e APEX II CCD.

Os parâmetros de cela de (1a) e (1) foram obtidos a partir de reflexões coletadas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald. Correções de Lorentz e de polarização foram feitas após redução das intensidades de difração no programa *XCAD4*<sup>86</sup>. O refinamento para estes compostos foi realizado através do método dos mínimos quadrados, matriz completa, ao final da coleta de dados de difração.

Os parâmetros da cela elementar para os compostos (1d), (1f), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10) foram obtidos com base no refinamento das reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias, tendo estas sido refinadas pelo método dos mínimos quadrados. As intensidades coletadas foram submetidas à redução de dados envolvendo correções de polarização de Lorentz com programa *SAINTE*<sup>87</sup> e correções de absorção com o programa *SADABS*<sup>88</sup>. Destes procedimentos resultaram as reflexões independentes envolvidas para a determinação do grupo espacial, solução e o refinamento das estruturas cristalina e molecular.

#### 4.4.2 - Determinação dos grupos espaciais

Após redução dos dados, as reflexões simetricamente independentes resultantes são submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção no programa *WinGX*<sup>89</sup> para **(1a)** e **(1)** a fim de confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria que irão compor o grupo espacial. Para os compostos **(1d)**, **(1f)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)** e **(10)** o grupo espacial e os elementos de simetria foram determinados no programa *XPREP* (APEXII).

#### 4.4.3 - Determinação das estruturas moleculares

As soluções das estruturas moleculares tiveram a previsão do número de átomos não hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que as compõem com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE} / Z \cdot 18$ .

Após redução de dados do total de reflexões coletadas e determinação do grupo espacial, as estruturas em questão foram resolvidas *via* Métodos Diretos<sup>90</sup> e Patterson<sup>90</sup> com base nas reflexões únicas simetricamente independentes.

Os átomos não-hidrogenóides foram então localizados após sucessivas sínteses de Fourier diferenças permitindo assim determinar a densidade eletrônica “ $\rho$ ” em função das reflexões coletadas. Deste modo, chega-se a modelos coerentes e com lógica química para a determinação das estruturas moleculares.



#### 4.4.4.1 – Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TBN, molécula (1a)

Os parâmetros de cela elementar foram obtidos a partir de 25 reflexões, coletadas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,27^\circ - 25,48$ . O experimento de coleta de intensidades de difração envolveu a técnica de varredura  $\omega / 2\theta$ .

Um total de 2392 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *XCAD4*<sup>86</sup>, integrante do programa *WinGX*<sup>89</sup>, resultando em 2392 reflexões independentes com índice de discordância interno nulo, pois foram coletadas apenas as reflexões simetricamente independentes.

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial de (1a) levou a uma rede cristalina recíproca *ortorrômbica*. A molécula (1a) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *Pbca* (N°61, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) pertencente ao tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional primitiva. A simetria de Laue *mmm*, pertinente a este grupo espacial, define a simetria da rede tridimensional. O conteúdo de cela elementar é gerado pelos operadores  $2/m$ ,  $2_1$ , bem como, planos de espelhamento-translação *a*, *b* e *c* paralelos aos seus respectivos eixos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ , a fórmula molecular de (1a) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 18 átomos, onde:

$$N_{AM} = 2571,1 \text{ \AA}^3 / 8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 17,854 \sim 18 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{12}N_4O_2Br_1$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup> e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (1a) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, *via* Métodos Diretos, a fórmula molecular resultante foi confirmada como  $[BrC_6H_4N(H)NNC_6H_4NO_2]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular de (1a) inclui parâmetros isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-

hidrogenóides, reunindo 208 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0680$  e  $wR_2 = 0,1439$ , respectivamente.

A **Tabela 5** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula (**1a**).

**Tabela 5** - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula (**1a**). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{12}H_9BrN_4O_2$
Peso Molecular	321,14
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>Ortorrômbico</i>
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>
Parâmetros de Cella	$a = 10,833(2)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $b = 17,176(2)$ Å $c = 13,818(2)$ Å
Volume	2571,1(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidade (calculada)	1,659 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	3,201 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1280
Dimensões do Cristal	0,40 x 0,40 x 0,13 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,37 – 25,48°
Índice de Varredura	$-13 \leq h \leq 0, -20 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 16$
Reflexões Coletadas	2392
Reflexões Independentes	2392 [ $R_{(int)} = 0,0000$ ]
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,48^\circ$	100,0 %
Correção de Absorção	<i>psi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,6810 e 0,3608
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	2392 / 0 / 208
Correlação de Confiança Estatística Relativa a $F^2$	0,962
Índice de Discordância [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0680, wR_2 = 0,1439$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,2254, wR_2 = 0,1864$
Densidade Eletrônica Residual	0,638 e -0,767 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X de **(1a)** resultou nas coordenadas atômicas refinadas descritas na **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula **(1a)**,  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

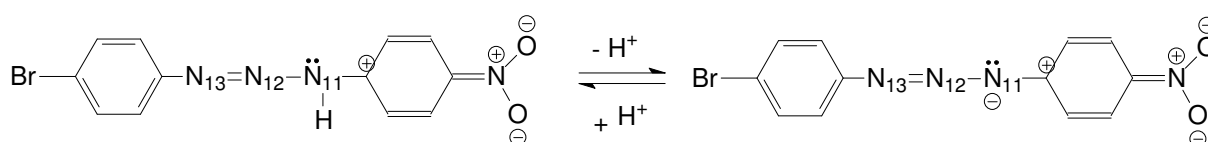
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Br(1)	1998(1)	2271(1)	356(1)	77(1)
N(2)	5341(5)	3895(3)	3916(5)	56(2)
C(10)	3106(7)	2791(4)	1206(5)	51(2)
C(4)	5048(7)	3993(4)	6901(6)	60(2)
N(1)	6181(6)	4277(3)	4439(4)	54(2)
C(2)	6103(6)	4295(4)	5428(6)	50(2)
N(4)	5879(6)	4434(4)	8489(5)	57(2)
C(11)	2960(7)	2704(4)	2198(6)	66(2)
C(5)	5983(7)	4371(4)	7421(6)	52(2)
O(2)	6742(6)	4690(3)	8916(4)	80(2)
C(7)	4697(7)	3541(4)	2434(5)	52(2)
N(3)	5573(5)	3951(3)	3026(5)	55(2)
C(1)	7018(7)	4671(4)	5956(6)	59(2)
C(6)	6961(7)	4712(4)	6948(6)	62(2)
O(1)	4941(6)	4216(4)	8849(4)	81(2)
C(8)	4819(7)	3612(5)	1439(5)	59(2)
C(12)	3748(7)	3087(4)	2807(5)	56(2)
C(9)	4032(7)	3245(4)	829(5)	58(2)
C(3)	5126(7)	3950(4)	5914(5)	58(2)

#### 4.4.4.1.1 - Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1a)

A estrutura cristalina de (1a) consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional N13=N12-N11 caracterizando um triazeno. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. A molécula (1a) é formada por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais. Estes anéis estão com a posição *para* ocupada com grupos distintos. O anel ligado ao nitrogênio terminal N13 apresenta um átomo de bromo e o anel ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um grupo NO<sub>2</sub>. O caráter das hibridações para a cadeia dos nitrogênios N=N-N pode ser analisado através dos comprimentos e ângulos de ligação observados em (1a).

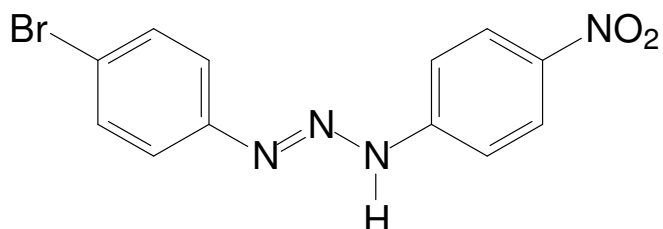
Devido à presença de um grupo NO<sub>2</sub> (efeito de ressonância -M e -I) ligado ao anel fenila, estruturas de ressonância se formam por conjugação com o anel. Este fragmento aromático contribui para a estabilidade da molécula, através de efeitos eletrônicos indutivos e mesoméricos mais intensos que o fragmento com o substituinte bromo. Cinco estruturas de ressonância são formadas e a estrutura que contribui mais para a estabilização da estrutura eletrônica na cadeia diazoamínica desprotonada, é a forma representada na **Figura 49** em um equilíbrio ácido/base.



**Figura 49-** Representação esquemática do equilíbrio ácido/base da estrutura que contribui mais para a estabilização da estrutura eletrônica na cadeia (N=N-N)<sup>-</sup> molécula (1a).

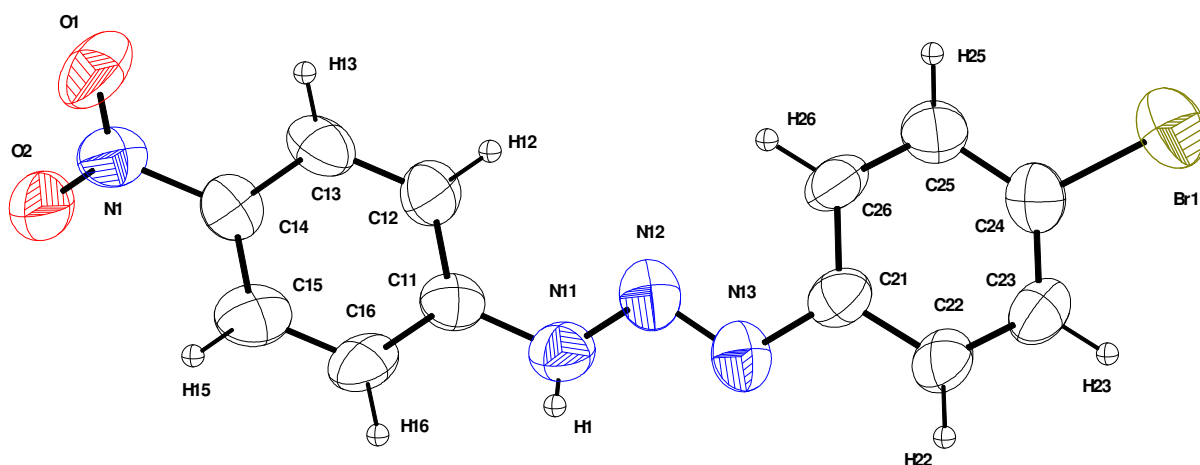
A carga formal  $\delta^+$  localizada no carbono aromático ligado ao nitrogênio N11 é estabilizada pelo par de elétrons livres do átomo de nitrogênio. A consequência é uma maior acidez do hidrogênio ligado ao nitrogênio N11, com hibridação  $sp^3$ . Existe uma tendência maior para localização da carga  $\delta^-$  sobre este nitrogênio N11, com maior caráter  $sp^3$  é favorecido quando o triazeno é desprotonado, em função das estruturas de ressonância. A desprotonação do triazeno torna o íon triazenido um

nucleófilo mais forte. Na **Figura 50** representamos a projeção esquemática da molécula (**1a**).



**Figura 50** - Representação esquemática da molécula (**1a**).

Na **Figura 51** está representada a projeção estrutural da molécula (**1a**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. A molécula (**1a**) tem simetria molecular  $C_1$  e simetria cristalográfica 1.



**Figura 51**- Projeção da estrutura molecular de (**1a**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.

Foram observadas interações intermoleculares em **(1a)**, formando um arranjo supramolecular unidimensional infinito ao longo de [001]. A estrutura cristalina contém moléculas relacionadas por translação/reflexão axial **c** ao longo de [001].

Estas interações ocorrem *via* ligações de hidrogênio clássicas não clássicas, respectivamente, N-H...O e C-H...O. Possivelmente estas interações modelam o arranjo supramolecular formado e que cristaliza no estado sólido, orientando assim as disposições das moléculas que ocupam na cela elementar.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos de hidrogênio e suas interações são discutidos a seguir. Estas interações foram classificadas de acordo com a literatura.<sup>92</sup>

O grupo nitro, ligado ao anel fenila C11-C16 através do O2<sup>ii</sup>, faz uma ligação de hidrogênio clássica com o H1 ligado ao N11, do grupo imino da cadeia diazoamínica de uma molécula de triazeno vizinha. Também existe uma interação deste grupo nitro *via* ligação de hidrogênio não-clássica, através do O2<sup>ii</sup> com o H16 do anel C11-C16 da mesma molécula vizinha. O átomo O1<sup>i</sup> interage mais fracamente com o H23 do anel C21-C26 de outra molécula de triazeno vizinha (códigos de simetria: ii = 1/2-x, 1-y, 1/2+z; i = x, y, 1+z).

A distância entre o átomo doador(D) C16 e o átomo acceptor(A) O2<sup>ii</sup> é 3,310(10) Å e a distância entre o H16 e o O2<sup>ii</sup> é 2,55 Å. Para o átomo doador(D) C23 e o átomo acceptor(A) O1<sup>i</sup> a distância é 3,352(9) Å e a distância entre o H23 e o O1<sup>i</sup> é 2,56 Å. Uma interação mais forte ocorre entre o átomo doador(D) N1 e o átomo acceptor(A) O2<sup>ii</sup>, refletindo em uma distância menor entre estes átomos. A distância entre o átomo doador(D) N11 e o átomo acceptor(A) O2<sup>ii</sup> é 2,956(8) Å e a distância entre o H1 e o O2 é 2,133 Å (códigos de simetria: ii = 1/2-x,1-y,1/2+z; i = x, y, 1+z). Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram fixados geometricamente. As distâncias dos hidrogênios aromáticos são de 0,93 Å; os anéis e seus respectivos átomos de carbono foram tratados com  $U_{iso}(H)$  com valores de  $1.2U_{eq}$  Csp<sup>2</sup>. O hidrogênio do grupo imino na cadeia triazenídica foi localizado experimentalmente e tem comprimento de ligação de 0,65(6) Å para N11-H1.

Os ângulos para as três interações observadas satisfazem a regra para a caracterização de uma ligação de hidrogênio clássica e não clássica. O ângulo na interação C16-H16...O2<sup>ii</sup> (não clássica) é 139° em N11-H1...O2<sup>ii</sup> (clássica) de 160° e para C23-H23...O1<sup>i</sup> (não clássica) de 143°, todos acima de 110°. Os parâmetros

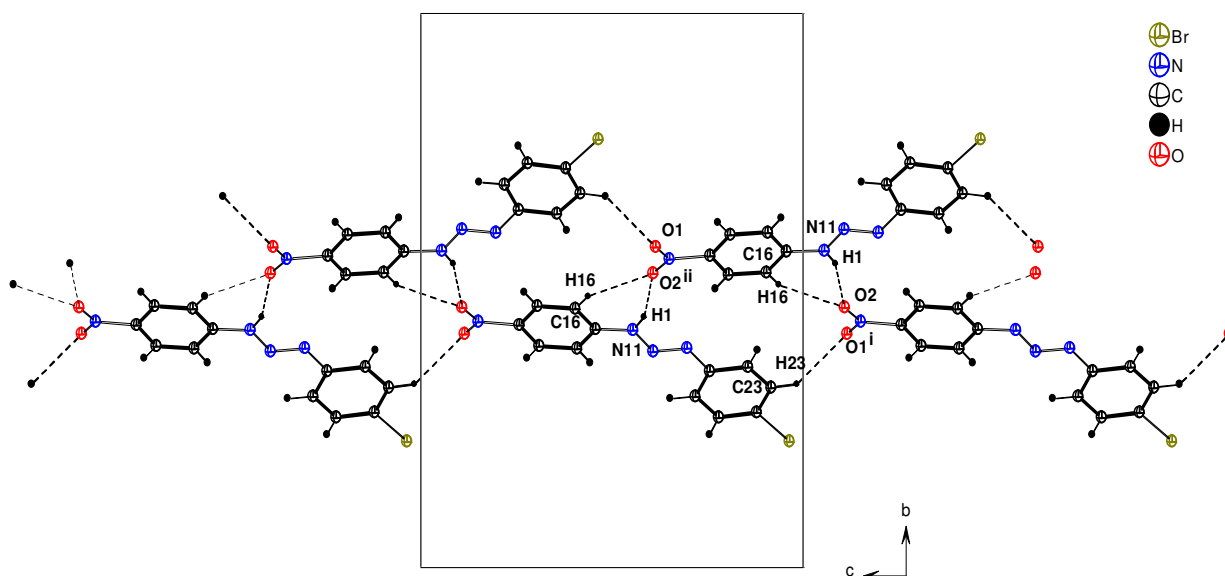
geométricos para as interações estão listados na **Tabela 7** (códigos de simetria:  $ii = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ;  $i = x, y, 1+z$ ).

**Tabela 7** - Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$C16-H16\cdots O2^{ii}$	0,93	2,55	3,309(10)	139
$N11-H1\cdots O2^{ii}$	0,65(7)	2,32(8)	2,965(13)	174(9)
$C23-H23\cdots O1^i$	0,93	2,57	3,356(10)	143

(Códigos de simetria:  $ii = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ;  $i = x, y, 1+z$ )

Na **Figura 52** estão representadas a estrutura tridimensional da molécula (**1a**) com as interações intermoleculares que envolvem o conteúdo de cela.

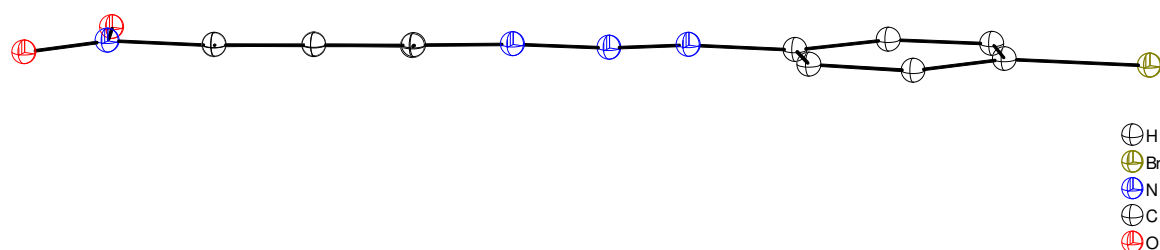


**Figura 52** - Projeção da molécula (**1a**) com as interações intermoleculares ao longo de [001]. Em pontilhado destacam-se as interações *via* ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas. (Códigos de simetria:  $ii = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ;  $i = x, y, 1+z$ )



Na estrutura de **(1a)** observa-se que a molécula  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$  não sofreu um desvio da planaridade acentuado. Fragmentos aromáticos que fazem parte da estrutura molecular através de efeito de ressonância devem contribuir para uma coplanaridade total entre os anéis fenila terminais. Este desvio não significativo da planaridade pode ser atribuído à rede de interações intermoleculares que foram observadas em **(1a)**.

Na **Figura 53** está representada a molécula **(1a)** em uma vista lateral, onde podemos verificar o desvio da planaridade observado.



**Figura 53** - Projeção da molécula **(1a)** em destaque o pequeno desvio da planaridade.

O ângulo Interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C21-C26 sofreu um desvio significativo chegando a  $7,97(4)^\circ$ .

O plano que envolve o anel C11-C16 apresenta um ângulo interplanar de  $3,31(8)^\circ$  com o plano definido por N11-N12-N13. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  via grupamento nitro O1-N1-O2, passando pelos C11-C16 do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N11-N12=N13 é favorecida pelos efeitos eletrônicos. Mesmo assim o ângulo entre os planos que estão envolvidos os átomos O1, N1, O2 e os átomos do anel C11-C16 apresentou um desvio interplanar de  $8,38(4)^\circ$ . O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos na molécula **(1a)** estão representados na **Tabela 8**.

**Tabela 8** - Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulo interplanar para nos anéis fenila da molécula (**1a**).

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0049
C21-C26	0,0044
Planos	Ângulo interplanar (°)
C11-C16/ C21-C26	7,97(4)
C11-C16/ N11-N12-N13	3,31(8)
C21-C26/ N11-N12-N13	7,88(9)

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações são discutidos a seguir.

Analisando as distâncias de ligações na molécula (**1a**) observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>46-52</sup>. Karadayi<sup>52</sup> e colaboradores atribuem para ligação simples entre os nitrogênios da cadeia diazoamínica nos compostos *para*-[CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>] a distância N1-N2 de 1,332(2) Å e N2=N3 de 1,278(2) e *para*-[F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl], a distância N1-N2 de 1,321(7) Å e N2=N3 1,317(8). Hörner<sup>46</sup> e colaboradores observaram no composto 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno um comprimento de ligação para N=N de 1,267(7) Å e para N-N de 1,332(7) Å.

Para (**1a**) os comprimentos de ligação da cadeia diazoamínica para ligação dupla N12=N13 é 1,259(7)Å e para ligação simples N11-N12 o comprimento observado é 1,334(7)Å. As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas do que era esperado para ligações simples C<sub>ar</sub>-N<sup>93</sup>, onde os comprimentos de ligações na molécula (**1a**) para N11-C11 é 1,369(8)Å e para N13-C21 é 1,435(8)Å. Os comprimentos de ligação indicam um caráter sp<sup>3</sup> maior para o N11 que para o N13.

A cadeia diazoamínica N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 110,9(6)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>46-52</sup> para compostos triazenos. Quando analisamos o ângulo entre N12-N11-C11 de 120,7(6)°, este ângulo é característico de uma hibridação sp<sup>2</sup>. Mas o N11 apresenta característica de hibridação sp<sup>3</sup> em função dos comprimentos de ligação observados. Duas propriedades então podem estar relacionadas com o ângulo e comprimento de

ligação; primeiro, a deslocalização de elétrons  $\pi$  e, segundo, ligantes triazenos podem ser tautômeros com relação ao hidrogênio imino. As principais distâncias e os ângulos de ligações para a molécula (**1a**) estão na **Tabela 9**.

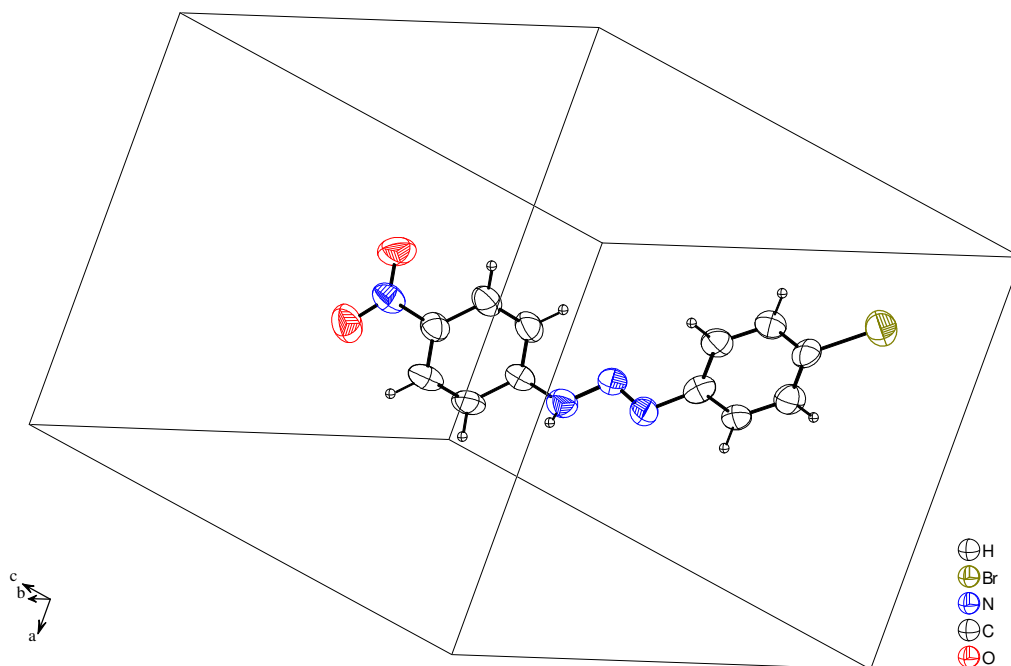
**Tabela 9** - Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) para a molécula (**1a**) com desvio padrão entre parênteses.

Br1-C24	1,901(7)	C11-C12	1,384(9)
N12-N13	1,259(7)	N1-O2	1,189(7)
N12-N11	1,334(7)	N1-O1	1,192(7)
N11-C11	1,369(8)	N1-C14	1,483(9)
N11-H1	0,65(6)	C21-N13	1,435(8)
N13-N12-N11	110,9(6)	N12-N13-C21	121,4(8)
O2-N1-O1	125,3(7)	N12-N11-C11	112,8(6)

O conteúdo de cela para (**1a**) é formado por 16 fragmentos de moléculas que são operadas por simetria pertinente ao grupo espacial *Pbca* e classe Laue *mmm*.

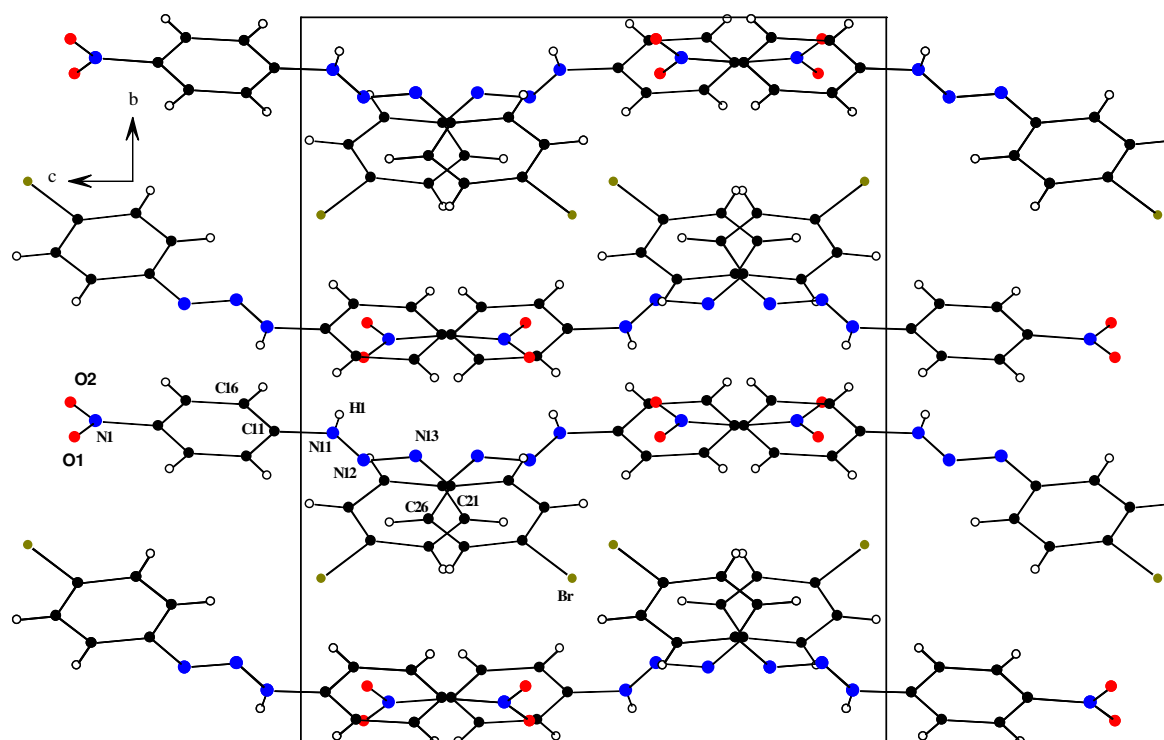
Cada uma destas fórmulas é operada por simetria a fim de gerar o conteúdo total de cela. O conteúdo total é gerado através de  $1/2 - x, -y, 1/2 + z$ ;  $1/2 + x, 1/2 - y, -z$ ;  $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$ .

A seguir, na **Figura 54** é demonstrada a fórmula elementar de origem, código de simetria  $x, y, z$ , esta molécula se encontra com todos seus átomos no interior da cela elementar.



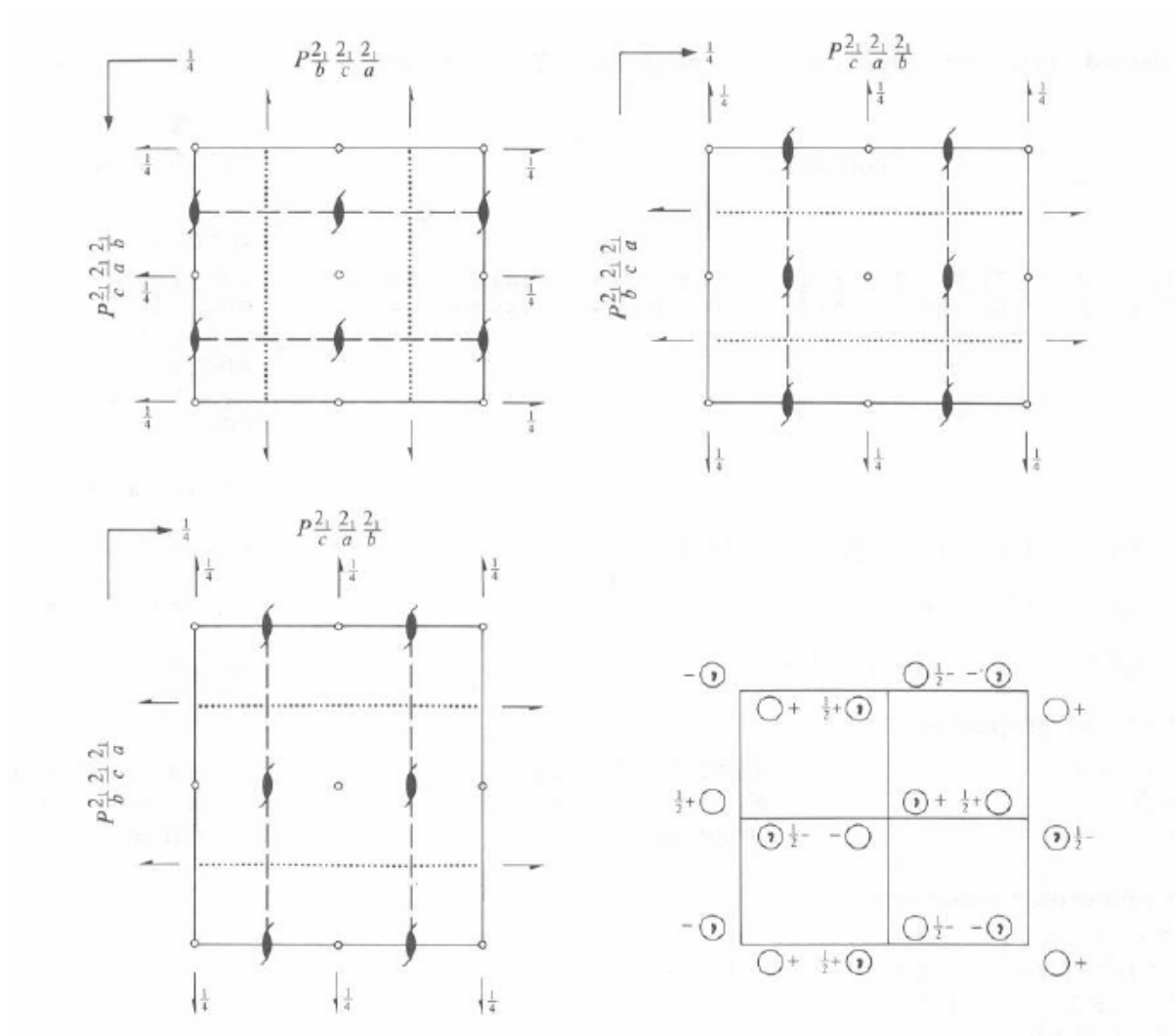
**Figura 54-** Projeção da cela elementar de **(1a)** com a fórmula elementar de origem.

A fração assimétrica da cela é formada por 1/16 fragmentos moleculares, assim, o conteúdo total de cela é formado por 8 fórmulas elementares. Na **Figura 55** o conteúdo total de cela é representado graficamente.



**Figura 55** - Projção da cela elementar na direção [100], com as 8 fórmulas elementares que compõem o conteúdo total de cela da molécula (**1a**).

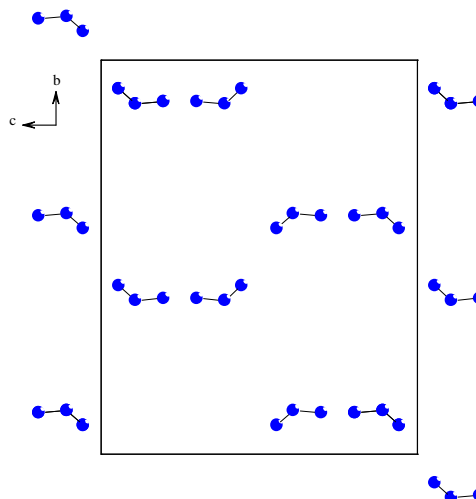
Na **Figura 56** são demonstrados os operadores de simetria que geram o conteúdo cela de (**1a**), nas direções dos eixos cristalográficos **a**, **b**, **c**, descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>. Os operadores são:  $2/m$ ,  $2_1$ , *translação/reflexão* **b**, **c**, **a** paralelos aos seus respectivos eixos cristalográficos.



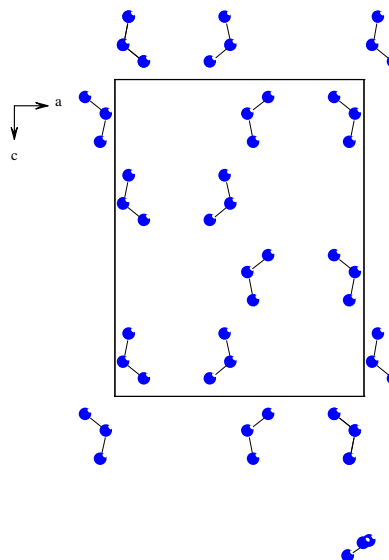
**Figura 56-** Projção dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial  $Pbc_a$ , descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

Através destes operadores é possível construir o conteúdo de cela, a **Figura 57** demonstra segundo os eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , as operações de simetria.

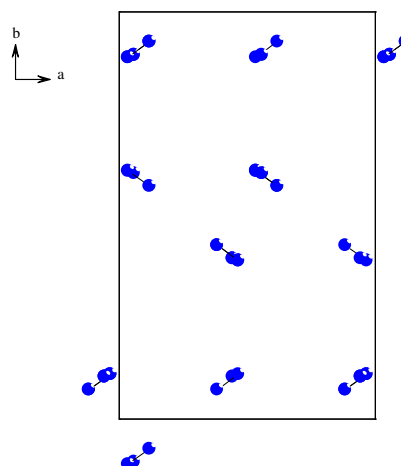
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $a$ .



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $b$ .



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $c$ .



**Figura 57-** Efeito da operação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ .

#### 4.4.4.2 – Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, ToFN, molécula (1d)

Os parâmetros da cela elementar para a molécula (1d) foram obtidos com base no refinamento com o programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 606 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,98$  a  $25,50^\circ$ . Um total de 5524 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 1859 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0555$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial da molécula (1d) levou uma rede cristalina recíproca *triclínica*. A molécula (1d) cristaliza no grupo espacial não centrossimétrico *P1* ( $N^\circ 1$ , “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) em uma rede primitiva, tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional. A simetria de Laue 1 determina a simetria da rede tridimensional. O conteúdo total de cela é gerado através do elemento de simetria 1.

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular da molécula (1d) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 16 átomos, onde:

$$N_{AM} = 291,77 \text{ \AA}^3 / 1.18$$

$$N_{AM} = 16,209 \sim 16 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{12}H_9FN_4O_2$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, via Métodos Diretos e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular da molécula (1d) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $(C_6H_4NNNHC_6H_4NO_2)$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular da molécula (1d), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, reunindo 172 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado **R** e ponderado **wR** de  $R_1 = 0,0481$ ,  $wR_2 = 0,1014$ .

A **Tabela 10** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento.



**Tabela 10** - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula (**1d**). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{12}H_9FN_4O_2$
Peso Molecular	260,23
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>triclínico</i>
Grupo Espacial	<i>P1</i>
Parâmetros de Cella	$a = 3,8239(4)$ Å $\alpha = 81,708(7)^\circ$ $b = 6,9015(8)$ Å $\beta = 81,112(7)$ $c = 11,3146(14)$ Å $\gamma = 86,861(7)$
Volume	291,77(6) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidade (calculada)	1,481 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	0,116 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	134
Dimensões do Cristal	0,218 x 0,800 x 0,050 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,98 – 25,50°
Índice de Varredura	$-4 \leq h \leq 4, -8 \leq k \leq 8, -13 \leq l \leq 13$
Reflexões Coletadas	5524
Reflexões Independentes	1859 [ $R_{int} = 0,0555$ ]
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,48^\circ$	98,7 %
Correção de Absorção	<i>psi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,9942 e 0,9129
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	1859 / 3 / 172
Correlação de Confiança Estatística relativa a $F^2$	0,821
Índice de Discordância [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0481, wR_2 = 0,1014$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,1036, wR_2 = 0,1120$
Densidade Eletrônica Residual	0,151 e -0,179 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X de **(1d)** resultou nas coordenadas atômicas refinadas descritas na **Tabela 11**.

**Tabela 11** - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula **(1d)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

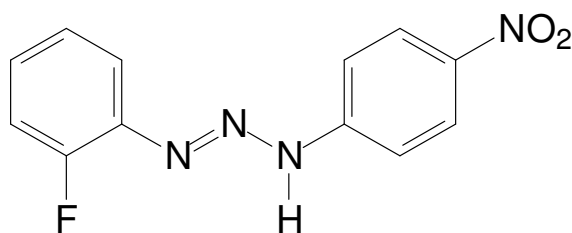
$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
C(11)	2821(9)	5007(5)	5483(4)	52(1)
C(12)	1541(11)	3226(6)	6162(3)	63(1)
C(13)	422(10)	1837(5)	5546(3)	56(1)
C(14)	625(10)	2212(6)	4334(4)	49(1)
C(15)	1923(10)	3962(6)	3677(4)	60(1)
C(16)	2992(10)	5330(5)	4268(3)	57(1)
C(21)	5975(10)	7448(6)	8742(3)	54(1)
C(22)	6130(12)	9109(7)	9279(4)	72(1)
C(23)	6862(12)	9032(8)	10427(4)	83(2)
C(24)	7478(11)	7280(9)	11089(4)	78(1)
C(25)	7344(11)	5611(7)	10574(4)	75(1)
C(26)	6646(11)	5693(6)	9425(4)	68(1)
N(1)	-543(9)	799(5)	3661(4)	66(1)
N(11)	3934(8)	6465(4)	6070(3)	67(1)
N(12)	4228(8)	6161(5)	7228(3)	60(1)
N(13)	5438(9)	7731(5)	7530(3)	66(1)
O(1)	-1759(9)	-712(4)	4216(3)	87(1)
O(2)	-328(10)	1176(5)	2577(3)	105(1)
F(1)	5570(9)	10868(4)	8629(3)	115(1)

#### 4.4.4.2.1 - Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1d)

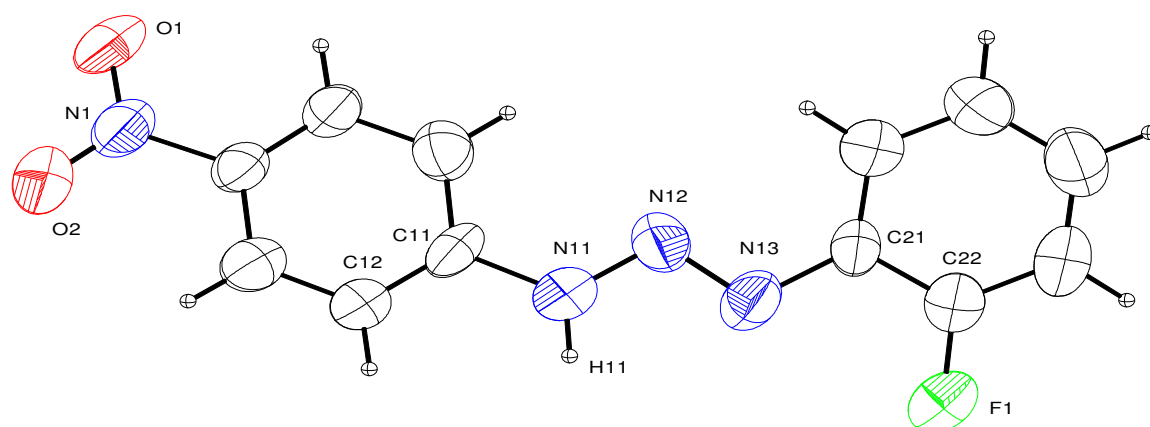
No estado sólido a molécula (**1d**) em configuração *trans* (-N=N-), cristaliza no sistema cristalino *triclínico* e o grupo espacial *P1*. A molécula apresenta simetria cristalográfica local 1 (simetria molecular  $C_1$ ).

A estrutura cristalina de (**1d**) consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional N=N-N caracterizando um triazeno. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. A molécula (**1d**) é formada por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais. O anel ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um átomo de flúor em *orto* e o anel ligado ao nitrogênio terminal N13 apresenta um grupo NO<sub>2</sub> em *para*, **Figura 58**.



**Figura 58** - Representação esquemática da molécula (**1d**).

Na **Figura 59** é representada a projeção estrutural da molécula (**1d**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. A molécula tem simetria molecular  $C_1$  e simetria cristalográfica 1.



**Figura 59-** Projeção da estrutura molecular de **(1d)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.

No estado sólido a estrutura cristalina de **(1d)** contém moléculas que formaram interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio clássicas formando um arranjo supramolecular unidimensional infinito ao longo de [010]. As moléculas estão relacionadas por translação ao longo da direção [010].

Ligações do tipo N-H...O foram observadas e possivelmente estas interações modelam o arranjo supramolecular formado orientando assim as disposições das moléculas que ocupam na cela elementar. Quando comparado ao arranjo supramolecular formado em **(1a)**, em que duas cadeias unidimensionais de moléculas formam interações entre si, o mesmo arranjo não ocorre em **(1d)**, apenas uma cadeia é formada. O que diferencia a estrutura molecular destes compostos é a posição ocupada pelo átomo de halogênio no anel fenila terminal. Na molécula **(1a)** o halogênio está ocupando uma posição **para** em relação ao grupo triazeno e na molécula **(1d)** o halogênio ocupa a posição **orto**. O que pode causar um afastamento entre as unidades mínimas por um efeito estérico do átomo de halogênio, não possibilitando a formação das mesmas ligações de hidrogênio formadas em **(1a)**.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos de hidrogênio e suas interações são discutidos a seguir. As interações foram classificadas de acordo com a literatura.<sup>92</sup>

O grupo nitro, ligado ao anel fenila C11-C16 através do O1<sup>i</sup>, faz uma ligação de hidrogênio clássica com o H11 ligado ao N11, do grupo imino da cadeia diazoamínica de uma molécula de triazeno vizinha. (códigos de simetria:  $i = 1+x, 1+y, z$ ).

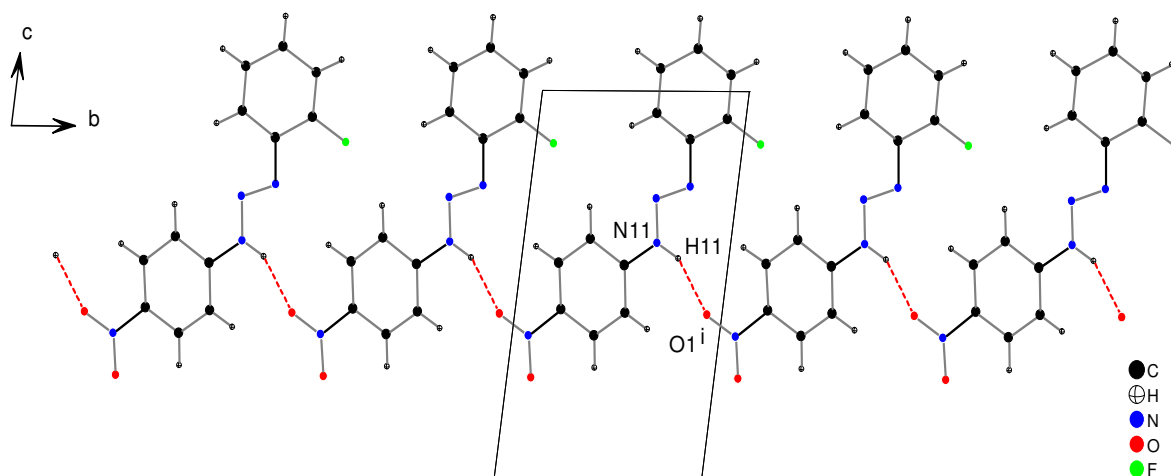
A distância entre o átomo doador(*D*) N11 e o átomo aceptor(*A*) O1<sup>i</sup> é 2,996(5) Å e a distância entre o H11 e o O1<sup>i</sup> é 2,06(7) Å. (códigos de simetria:  $i = 1+x, 1+y, z$ ). O ângulo na interação N11-H11...O1<sup>i</sup> (clássica) é de 154(6)°. Os parâmetros geométricos para as interações estão listados na **Tabela 12** (códigos de simetria:  $i = 1+x, 1+y, z$ ). Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram fixados geometricamente. As distâncias dos hidrogênios aromáticos são de 0,93 Å; os anéis e seus respectivos átomos de carbono foram tratados com  $U_{iso}(H)$  com valores de  $1.2U_{eq}Csp^2$ .

**Tabela 12** - Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °), molécula (**1d**).

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	∠ <i>D</i> -H... <i>A</i>
N11-H11...O1 <sup>i</sup>	1,00(8)	2,06(7)	2,996	154(6)

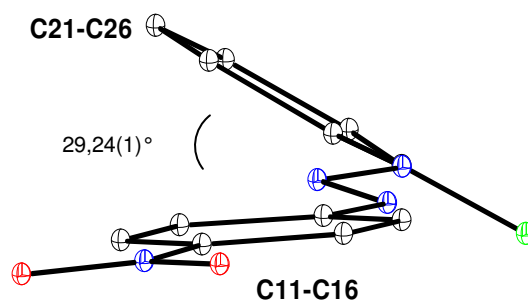
(Códigos de simetria:  $i = 1+x, 1+y, z$ )

Na **Figura 60** está representado o arranjo supramolecular 1D formado através das interações intermoleculares que envolvem o conteúdo de cela.



**Figura 60-** Vista [100] das ligações de hidrogênio clássicas formadas,  $N11-H11 \cdots O1^i$ , ao longo de [010]. (Códigos de simetria:  $i = 1+x, 1+y, z$ )

Na estrutura de **(1d)** observa-se que a molécula  $[FC_6H_4N=N-N(H)C_6H_4NO_2]$  sofreu um desvio da planaridade acentuado. Fragmentos aromáticos que fazem parte da estrutura molecular através de efeito de ressonância poderiam contribuir para uma coplanaridade total entre os anéis fenila terminais o que não ocorreu. Na **Figura 61** está representada a molécula **(1d)** em uma vista lateral, onde podemos verificar o desvio da planaridade observado.



**Figura 61 -** Projção da molécula **(1a)** em destaque o pequeno desvio da planaridade.

O ângulo Interplanar entre os anéis fenilas terminais C11-C16 e C21-C26 sofreu um desvio significativo chegando a 29,24(1)°.

O plano que envolve o anel C11-C16 apresenta um ângulo interplanar de 7,06(3)° com o plano definido por N11-N12-N13. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  via grupamento nitro O1-N1-O2, passando pelos C11-C16 do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N11-N12=N13 é favorecida pelos efeitos eletrônicos.

Já o plano que envolve o anel C21-C26 apresenta um ângulo interplanar de 24,44(2)° com o plano definido por N11-N12-N13.

O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos na molécula (**1d**) estão representados na **Tabela 13**.

**Tabela 13** - Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulo interplanar nos anéis fenila da molécula (**1d**).

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0030
C21-C26	0,0041
Plano1/Plano2	Ângulo interplanar (°)
C11-C16/C21-C26	29,24(1)
C11-C16/N11-N12-N13	7,06(3)

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações são discutidos a seguir.

Analisando as distâncias de ligações na molécula (**1d**) observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>46-52</sup>. Karadayi<sup>52</sup> e colaboradores atribuem para ligação simples entre os nitrogênios da cadeia diazoamínica nos compostos *para*-[CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>] a distância N1-N2 de 1,332(2) Å e N2=N3 de 1,278(2) e *para*-[F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl], a distância N1-N2 de 1,321(7) Å e N2=N3 1,317(8). Hörner<sup>46</sup> e colaboradores

observaram no composto 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno um comprimento de ligação para N=N de 1,267(7) Å e para N-N de 1,332(7) Å.

Na molécula (**1d**) os comprimentos de ligação da cadeia diazoamínica para uma ligação simples N12-N13 é 1,326(2)Å e para uma ligação dupla N11=N12 o comprimento observado é 1,307(4)Å. Estas ligações apresentam comprimentos muito próximos entre si, o que comprova a deslocalização de elétrons  $\pi$ .

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas do que era esperado para ligações simples  $C_{ar}-N^{93}$ , onde os comprimentos de ligações na molécula (**1d**) para N11-C11 é 1,379(2)Å e para N13-C21 é 1,401(5)Å. A cadeia N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 109,6(2)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>46-52</sup> para compostos triazenos.

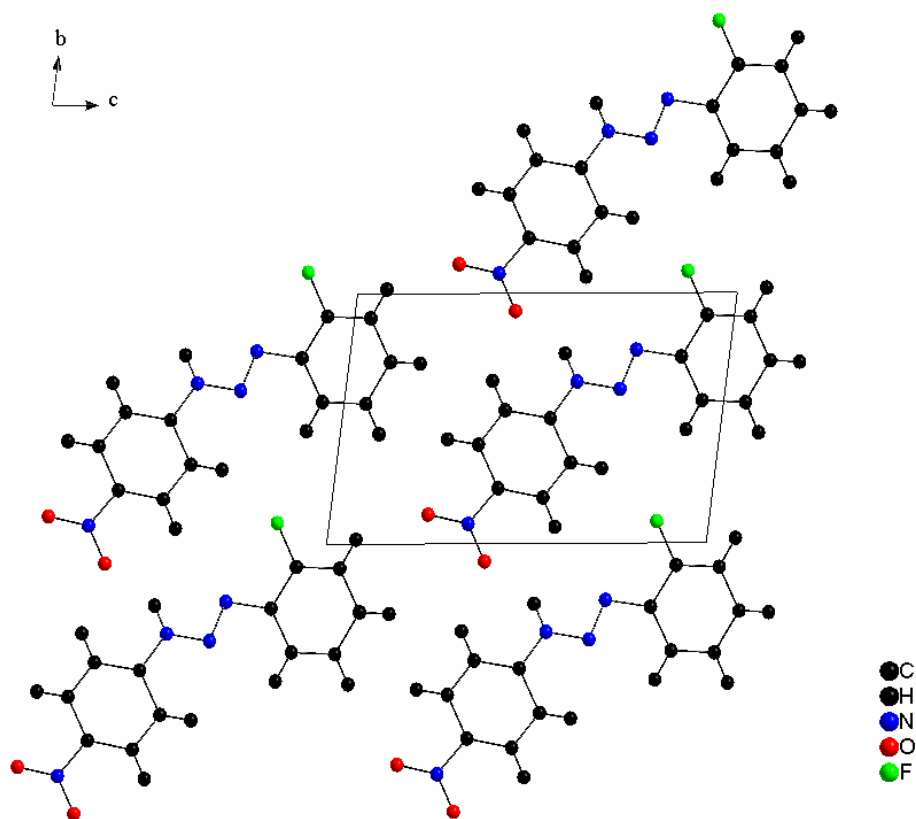
As principais distâncias e o ângulo de ligação da cadeia diazoamínica para a molécula (**1d**) estão na **Tabela 14**.

**Tabela 14** - Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula (**1d**) com desvio padrão entre parênteses.

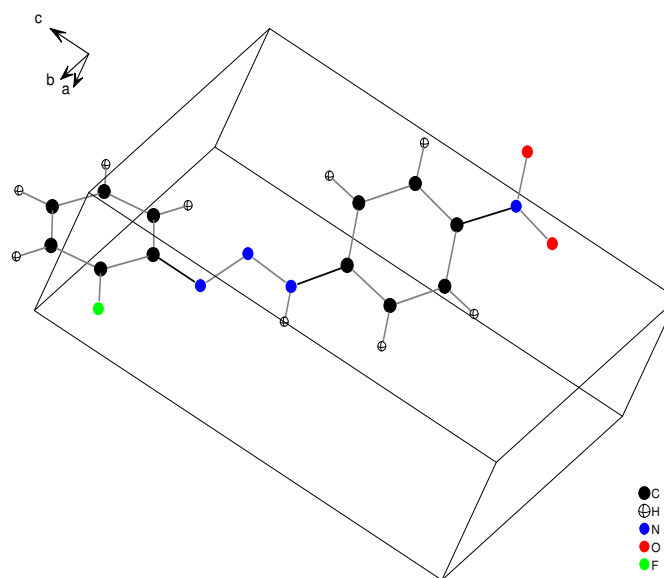
F1-C12	1,350(6)	C21-N13	1,401(5)
N12-N13	1,326(2)	C11-C12	1,218(6)
N12-N11	1,307(4)	N1-O1	1,207(2)
N11-C11	1,379(2)	N1-C14	1,483(9)
N13-N12-N11	109,6(3)	N12-N11-C11	121,9(3)
		N12-N13-C21	111,5(3)

O conteúdo total de cela em (**1d**) é formado por 5 fragmentos de moléculas que são operadas por simetria pertinente ao grupo espacial  $P1$ , **Figura 62**. A cela tem  $Z=1$ , assim estes fragmentos no interior formam uma única unidade mínima, **Figura 63**.





**Figura 62 -** Projeção da cela elementar na direção [100], com os 5 fragmentos que compõem o conteúdo total de cela da molécula (**1d**) com  $Z=1$ .



**Figura 63 -** Projeção da molécula origem (**1d**) na cela elementar.

#### 4.4.4.3 – Dados de difração de raios-X e análise estrutural do triazeno bis(1-3-azofenil)triazeno, TAA, molécula (1f)

Os parâmetros da cela elementar para a molécula (1f) foram obtidos com base no refinamento com o programa *SAINTE*<sup>87</sup> de um total de 1705 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,46$  a  $25,49^\circ$ . Um total de 12874 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINTE*<sup>87</sup>, resultando em 3428 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0358$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial da molécula (1f) levou uma rede cristalina recíproca *ortorrômbica*. A molécula (1f) cristaliza no grupo espacial não-centrossimétrico  $Pna2_1$  (N°33, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional. A simetria de Laue  $mmm$  determina a simetria da rede tridimensional. O conteúdo total de cela é gerado através dos elementos de simetria  $2_1$ ,  $n$ ,  $a$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular da molécula (1f) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 29 átomos, onde:

$$N_{AM} = 2063,25 \text{ \AA}^3 / 4.18$$

$$N_{AM} = 28,656 \sim 29 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{24}H_{19}N_7$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, via Métodos Diretos e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular da molécula (1f) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $(C_6H_5NNC_6H_4NNNHC_6H_4NNC_6H_5)$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular da molécula (1f), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, reunindo 280 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0377$ ,  $wR_2 = 0,0853$ .

A **Tabela 15** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento.

**Tabela 15** - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula (**1f**). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{24}H_{19}N_7$
Peso Molecular	405,46
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>ortorrômbico</i>
Grupo Espacial	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
Parâmetros de Cella	$a = 30,8280(14)\text{Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $b = 14,0292(6)\text{Å}$ $c = 4,7706(2)\text{Å}$
Volume	2063,25(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	1,305 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	0,082 mm <sup>-1</sup>
F(000)	848
Dimensões do Cristal	0,080 x 0,090 x 0,373 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,46 – 25,49°
Índice de Varredura	$-35 \leq h \leq 37, -16 \leq k \leq 15, -5 \leq l \leq 4$
Reflexões Coletadas	12874
Reflexões Independentes	3428 [ $R_{(int)} = 0,0358$ ]
Integralidade de varredura $2\theta = 25,48^\circ$	99,7 %
Correção de Absorção	<i>psi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,9934 e 0,9699
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3428 / 1 / 280
Correlação de Confiança Estatística relativa a $F^2$	0,915
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0377, wR_2 = 0,0853$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0727, wR_2 = 0,0929$
Densidade Eletrônica Residual	0,134 e -0,180 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X de **(1f)** resultou nas coordenadas atômicas refinadas descritas na **Tabela 16**.

**Tabela 16** - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides da molécula **(1f)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
C(11)	5858(1)	10590(1)	1861(4)	40(1)
C(12)	6294(1)	10358(2)	1935(5)	55(1)
C(13)	6581(1)	10831(2)	216(5)	63(1)
C(14)	6435(1)	11543(2)	-1554(5)	54(1)
C(15)	6006(1)	11770(2)	-1618(5)	55(1)
C(16)	5717(1)	11295(1)	61(5)	47(1)
C(21)	5523(1)	8426(1)	8731(4)	38(1)
C(22)	5203(1)	7936(1)	10202(4)	45(1)
C(23)	5319(1)	7248(1)	12136(4)	49(1)
C(24)	5749(1)	7055(2)	12624(4)	47(1)
C(25)	6061(1)	7535(2)	11147(5)	51(1)
C(26)	5952(1)	8213(2)	9215(4)	46(1)
C(31)	7349(1)	12328(3)	-5462(6)	80(1)
C(32)	7693(1)	11878(3)	-6648(7)	103(1)
C(33)	7975(1)	12347(3)	-8369(9)	123(1)
C(34)	7914(1)	13271(4)	-8866(9)	125(2)
C(35)	7577(1)	13789(3)	-7636(10)	130(2)
C(36)	7288(1)	13276(3)	-5876(7)	102(1)
C(41)	5800(1)	5227(2)	17821(5)	50(1)
C(42)	5499(1)	4748(2)	19340(5)	57(1)
C(43)	5631(1)	4080(2)	21269(5)	67(1)
C(44)	6060(1)	3891(2)	21649(6)	74(1)
C(45)	6362(1)	4369(2)	20113(6)	82(1)
C(46)	6237(1)	5047(2)	18162(6)	70(1)
N(1)	5555(1)	10138(1)	3552(4)	42(1)
N(2)	5683(1)	9480(1)	5362(4)	40(1)

Continuação da tabela 16

---

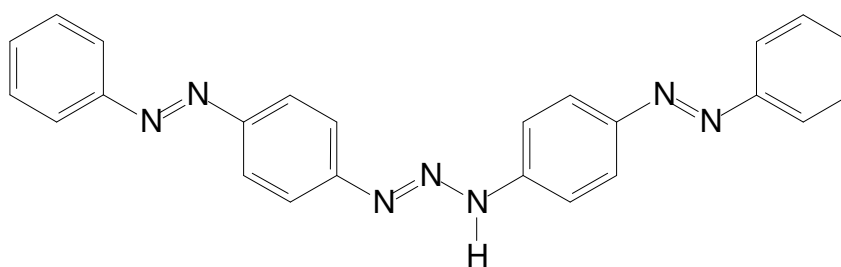
N(3)	5376(1)	9133(1)	6814(4)	41(1)
N(4)	5916(1)	6358(1)	14605(4)	56(1)
N(5)	5626(1)	5922(1)	15859(4)	57(1)
N(6)	6711(1)	12096(2)	-3371(5)	70(1)
N(7)	7072(1)	11745(2)	-3692(5)	76(1)

---

#### 4.4.4.3.1 - Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1f)

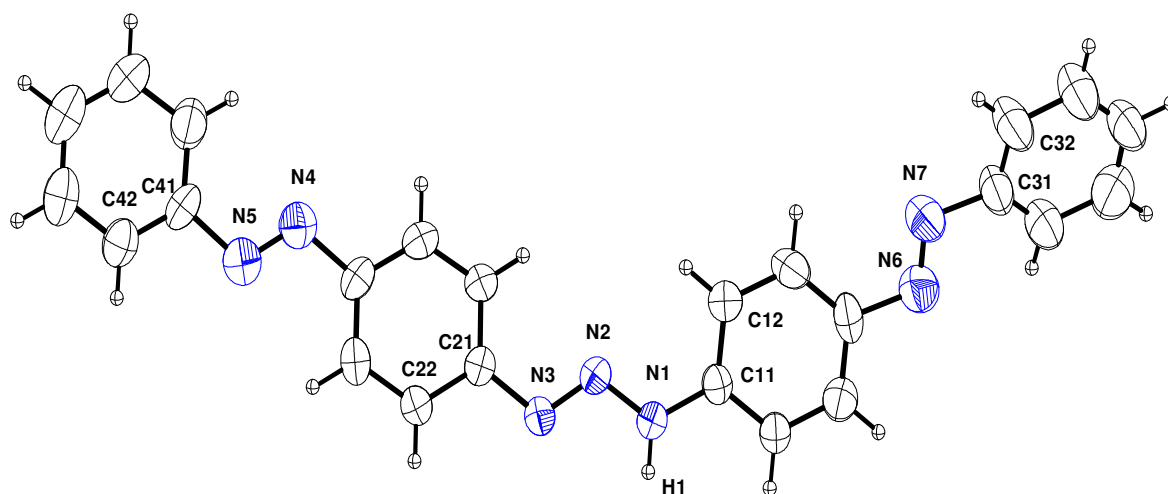
No estado sólido a molécula (**1f**) em configuração *trans* (-N=N-), cristaliza no sistema cristalino *ortorrômbico* e o grupo espacial  $Pna2_1$ . A molécula apresenta simetria cristalográfica local 1 (simetria molecular  $C_1$ ).

A estrutura cristalina de (**1f**) consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional N=N-N caracterizando um triazeno. A molécula é formada por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais. Estes anéis ligados aos nitrogênios apresentam grupos azofenil, -N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ligados em *para* com relação ao grupo triazeno, **Figura 64**. A geometria em torno da dupla ligação N=N, tanto para o grupo triazeno como para o grupo azo foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural.



**Figura 64** - Representação esquemática da molécula (**1f**).

Na **Figura 65** é representada a projeção estrutural da molécula (**1f**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. A molécula tem simetria molecular  $C_1$  e simetria cristalográfica pontual 1.



**Figura 65-** Projeção da estrutura molecular de **(1f)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade.

A estrutura cristalina de **(1f)** contém moléculas que formaram interações intermoleculares *via* ligações de hidrogênio clássicas formando uma rede supramolecular unidimensional infinita ao longo de [001], **Figura 66**.

Ligações do tipo N-H...N foram observadas e possivelmente estas interações modelam o arranjo supramolecular formado orientando assim as disposições das moléculas que ocupam na cela elementar.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos de hidrogênio e suas interações são discutidos a seguir. As interações foram classificadas de acordo com a literatura.<sup>92</sup>

O grupo triazeno, através do N3<sup>i</sup>, faz uma ligação de hidrogênio clássica com o H1 ligado ao N1, do grupo imino da cadeia diazoamínica de uma molécula de triazeno vizinha, **Figura 66**. (código de simetria:  $i = -x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ ).

A distância entre o átomo doador(D) N1 e o átomo aceptor(A) N3<sup>i</sup> é 3,157(2) Å e a distância entre o H1 e o N3<sup>i</sup> é 2,29(2) Å, (código de simetria:  $i = -x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ ). O ângulo na interação N1-H1...N3<sup>i</sup> (clássica) é de 159(2)°, (código de simetria:  $i = -x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ ). Os parâmetros geométricos para as interações estão listados na **Tabela 17**. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram fixados geometricamente. As distâncias dos hidrogênios aromáticos são de 0,93 Å; os anéis

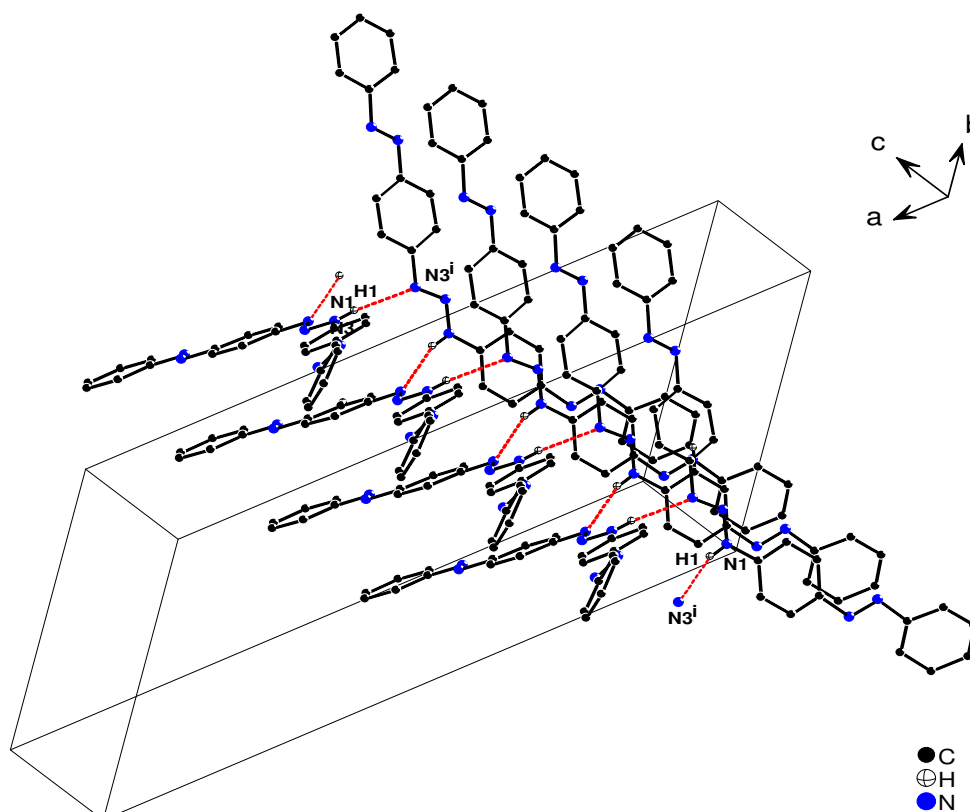
e seus respectivos átomos de carbono foram tratados com  $U_{iso}(H)$  com valores de  $1.2U_{eq}Csp^2$ .

**Tabela 17** - Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °). Desvio padrão entre parênteses, molécula (**1f**).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots N3^i$	0,91(2)	2,29(2)	3,157(2)	159(2)

(Código de simetria:  $i = -x, 1 -y, -\frac{1}{2} +z$ )

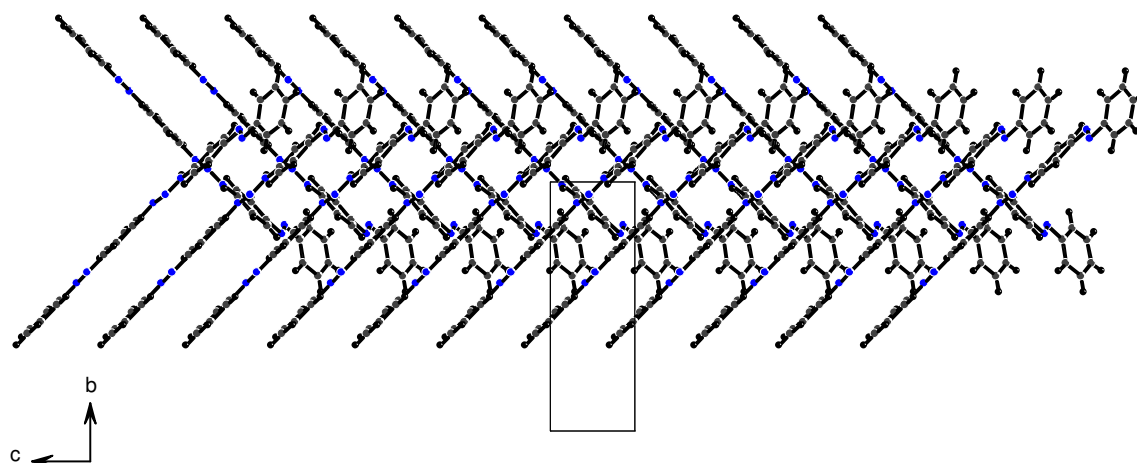
Na **Figura 66** está representado o arranjo supramolecular 1D formado através das interações intermoleculares que envolvem o conteúdo de cela. Destaque para as interações em vermelho.



**Figura 66-** Vista das ligações de hidrogênio clássicas formadas,  $N1-H1\cdots N3^i$ , ao longo de [001]. Código de simetria:  $i = -x, 1 -y, -\frac{1}{2} +z$ .

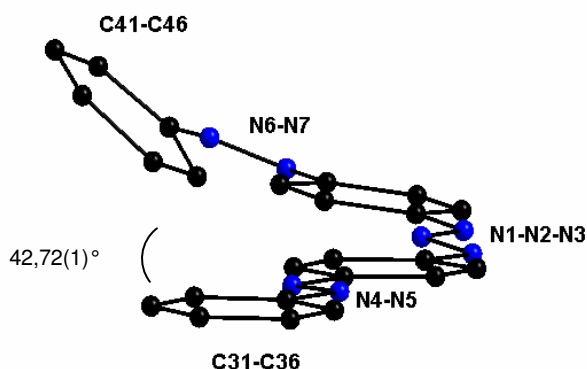


Na **Figura 67**, vista [100], observamos o arranjo supramolecular formado ao longo da direção [001], as cadeias de moléculas estão em posição ortogonal entre si.



**Figura 67-** Vista [100] do arranjo supramolecular ao longo de [001].

O triazeno (**1f**) sofreu um desvio significativo da planaridade. Embora a molécula seja constituída de 4 anéis aromáticos, 2 grupos azo e um grupo triazeno, estes grupos são ricos em elétrons  $\pi$  e assim através de efeito de ressonância deveriam contribuir para o planaridade total da molécula, mas foi observado um desvio de  $42,72(1)^\circ$  entre os planos dos anéis C31-C36/C41/C46, **Figura 68**. Pode estar ocorrendo um efeito de empacotamento, conseqüência, repulsão entre anéis de moléculas vizinhas.



**Figura 68-** Representação do desvio da planaridade em (1f).

Os anéis fenila são planos, os desvios médios quadrático para os átomos no plano (r.m.s) e ângulos interplanares estão listados na **Tabela 18**.

**Tabela 18** - Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) e ângulos interplanares nos anéis fenila da molécula (**1f**).

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0038
C21-C26	0,0046
C31-C36	0,0104
C41-C46	0,0016
Plano1/ Plano2	Ângulos interplanares (°)
C31-C36/C41/C46	42,72(1)
C11-C16/N1-N2-N3	2,20(2)
C21-C26/N1-N2-N3	6,84(2)
C11-C16/ C21-C26	6,99(1)

Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

A distância das ligações N1-N2 e N2=N3 na molécula (**1f**) são 1,322(2) e 1,269(2) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>46-52</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å, respectivamente. Karadayi<sup>52</sup> e colaboradores atribuem para ligação simples entre os nitrogênios da cadeia diazoamínica nos compostos *para*-[CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>] a distância N1-N2 de 1,332(2) Å e N2=N3 de 1,278(2) e *para*-[F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-N(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl], a distância N1-N2 de 1,321(7) Å e N2=N3 1,317(8). Hörner<sup>46</sup> e colaboradores observaram no composto 1,3-bis(2,4-dibromofenil)triazeno um comprimento de ligação para N=N de 1,267(7) Å e para N-N de 1,332(7) Å.

Os nitrogênios dos grupos azo têm comprimentos de ligação N=N para N4=N5 de 1,238(2) e N6=N7 de 1,226(3)

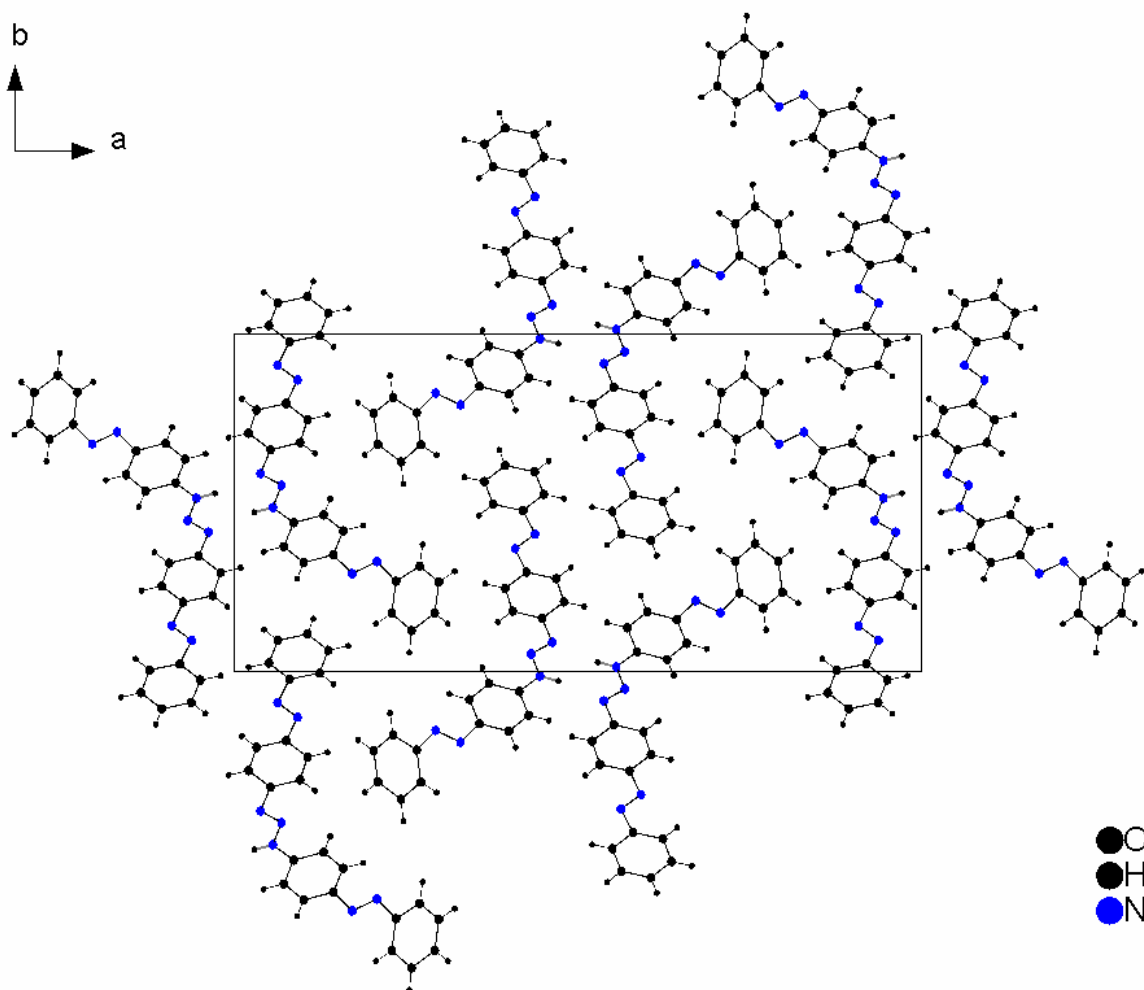
A cadeia N1-N2=N3 apresenta um ângulo de 113,71(16)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>46-52</sup> para ligantes trizenos livres.

Os principais parâmetros geométricos estão listados na **Tabela 19**.

**Tabela 19**- Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula (**1f**) com desvio padrão entre parênteses.

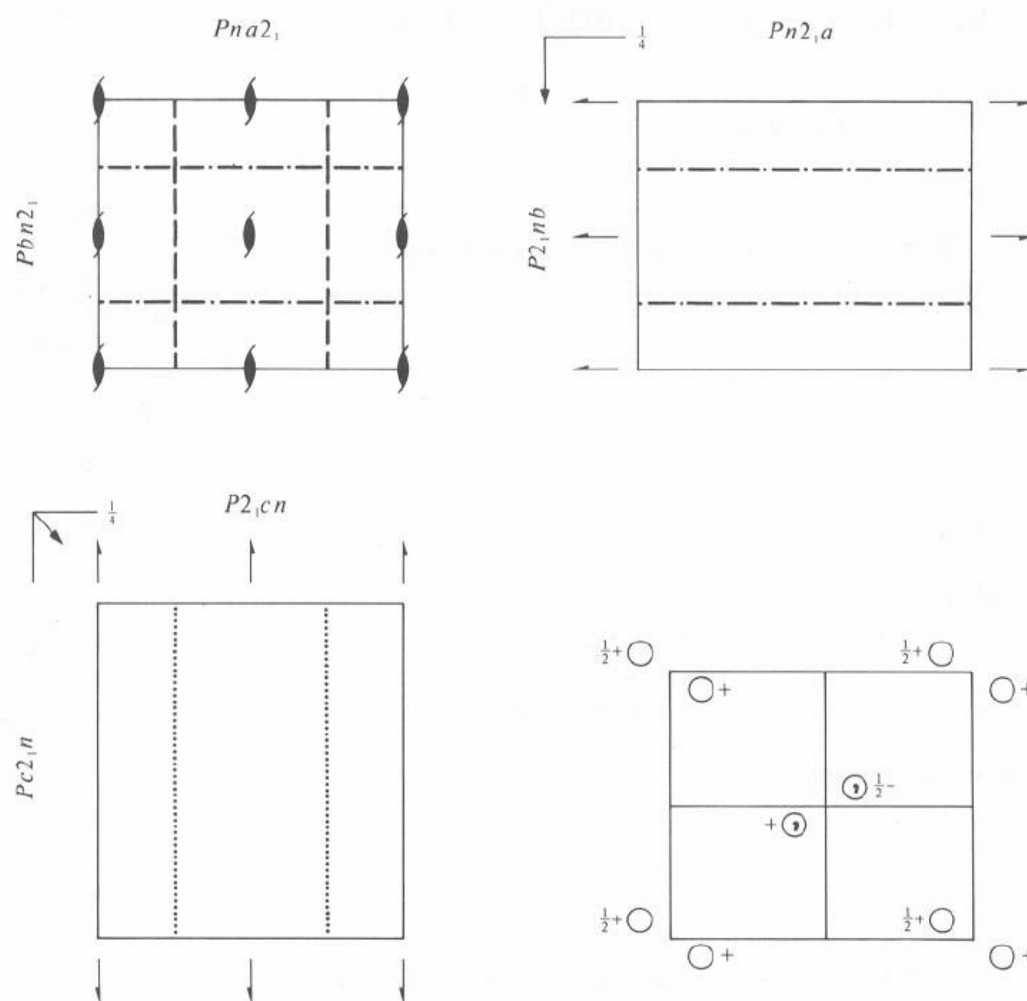
N1-N2	1,325(2)	C11-N1	1,389(3)
N2-N3	1,269(2)	C21-N3	1,423(2)
N4-N5	1,238(2)	C24-N4	1,453(3)
N6-N7	1,226(3)	C41-N5	1,456(3)
N1-H1	0,91(2)	C14-N6	1,441(3)
		C31-N7	1,453(3)
N3-N2-N1	113,62(16)	N4-N5-C41	112,0(2)
N2-N3-C21	112,33(16)	N7-N6-C14	113,2(2)
N2-N1-C11	119,76(19)	N6-N7-C31	112,3(2)
N5-N4-C24	113,1(2)		

A cela elementar de (**1f**) é formada por fragmentos de moléculas que aperiadas por simetria pertinente ao grupo espacial  $Pna2_1$  compõem o conteúdo total de cela. A **Figura 69** vista [001], demonstra o conteúdo total de cela,  $Z=4$ .



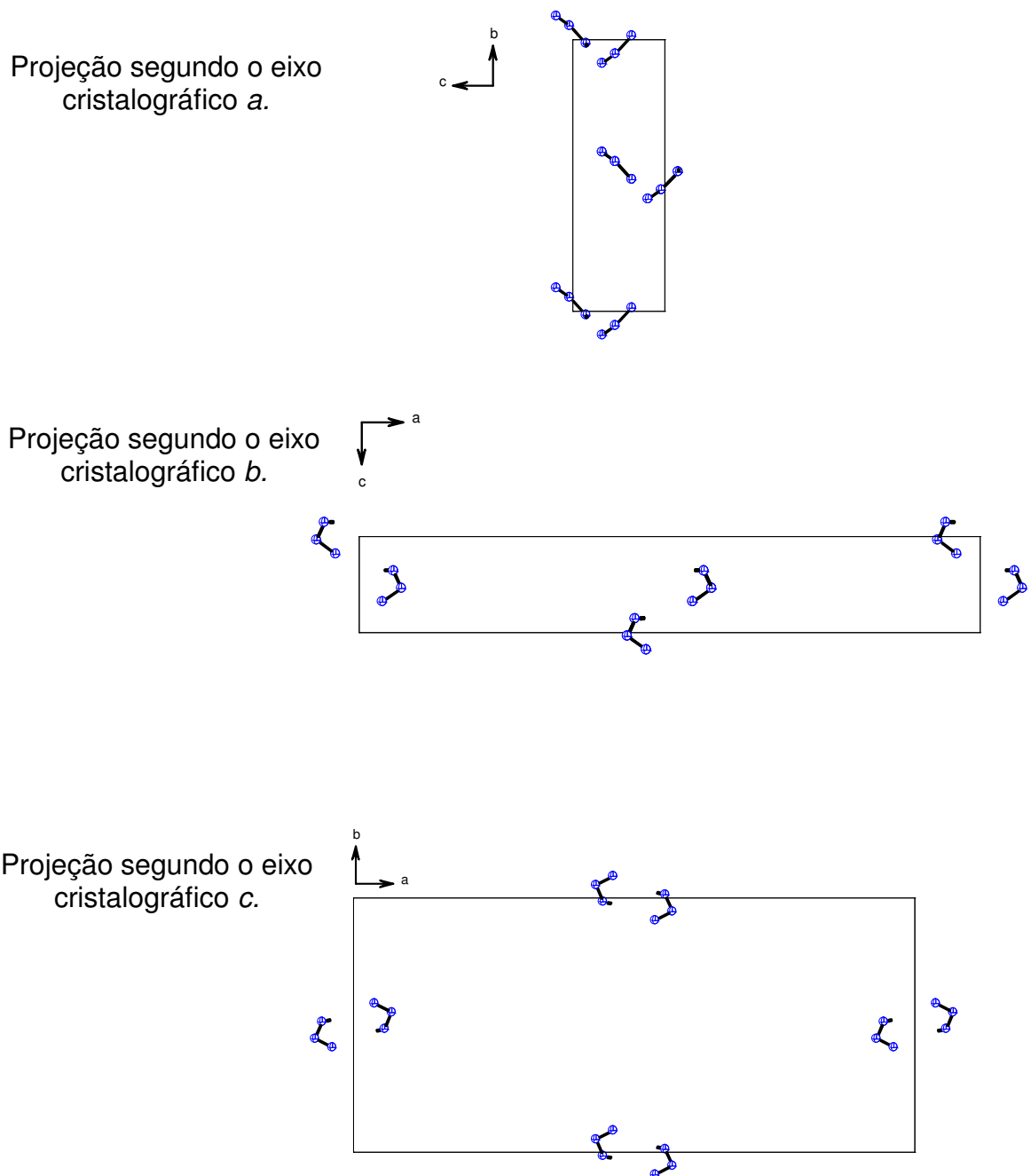
**Figura 69-** Representação do conteúdo total de cela da molécula **(1f)**.

O efeito dos elementos de simetria ( $2_1$ ,  $n$ ,  $a$ ) pertinentes ao grupo espacial  $Pna2_1$ , descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>, sobre o conteúdo total da cela pode ser visto na **Figura 70**.



**Figura 70-** Representação dos elementos de simetria pertinente ao grupo espacial  $Pna2_1$ , descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.<sup>7</sup>

Estas operações para a molécula **(1f)** podem ser vistas na **Figura 71**. Somente a cadeia diazoamínica está representada, a fim de facilitar a identificação do operador de simetria.



**Figura 71-** Efeito da aplicação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ .

#### 4.4.4.4 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (1)

Os parâmetros de cela elementar foram obtidos a partir de 25 reflexões, coletados em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,19^\circ - 25,08^\circ$ . O experimento de coleta de intensidades de difração envolveu a técnica de varredura  $\omega / 2\theta$ .

Um total de 3223 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa XCAD4<sup>86</sup>, incluído no programa WinGX<sup>89</sup>, resultando em 3121 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0356$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (1) levou a uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (1) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/n$  (Nº14, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) em uma rede tridimensional primitiva. tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional. A simetria da rede tridimensional é caracterizada pela simetria de Laue  $2/m$ , centrossimétrica.

O grupo espacial  $P2_1/n$  é uma variante do grupo espacial  $P2_1/c$ , quando o eixo cristalográfico  $a$  é trocado por  $c$ . A unidade assimétrica apresenta coordenadas pontuais entre  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1/4$ ;  $0 \leq z \leq 1$ . Este grupo apresenta as condições de reflexão gerais:

$$h0l: h + l = 2n$$

$$0k0: k = 2n$$

$$h00: h = 2n$$

$$00l: l = 2n$$

A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria  $2_1$  e  $n$ . As classes integrais das reflexões  $h$ ,  $k$ ,  $l$  coletadas não apresentam uma sistemática na condição de reflexão, confirmando o tipo de Bravais  $P$  encontrado. O conteúdo de cela é gerado pelos operadores  $\bar{1}, 2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação  $n$  paralelo ao plano  $\vec{a}, \vec{b}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo **(1)** foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 50 átomos, onde:

$$N_{AM} = 1769,7 \text{ \AA}^3 / 2.18$$

$$N_{AM} = 49,158 \sim 50 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}Br_2N_{10}O_4Pd$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa SHELXS-86<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo **(1)** com o programa SHELXL-97<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(BrC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2Pd]$ . Foi detectado um efeito de desordem posicional na estrutura do complexo **(1)**, que é compreendido pela identificação de duas posições distintas para os átomos de bromo e os átomos do grupo nitro. O refinamento estrutural revelou para os átomos de bromo desordenados, com fator ocupacional local para Br1 [s.o.f. = 0.18333 (8)] e Br1' [s.o.f. = 0.81667 (8)], respectivamente. Os átomos de bromo são refinados livres dos grupos nitro.

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo **(1)**, incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, reunindo 282 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0455$ ,  $wR_2 = 0,1071$ , respectivamente.

A **Tabela 20** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(1)**.



**Tabela 20-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}Br_2N_{10}O_4Pd$
Peso Molecular	904,87
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Parâmetros de Cella	$a = 9,2193(7)$ Å $\beta = 101,47(10)^\circ$ $b = 10,941(4)$ Å $c = 17,903(3)$ Å
Volume	1769,7(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1,698 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	2,863 mm <sup>-1</sup>
F(000)	896
Dimensões do Cristal	0,36 x 0,28 x 0,13 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,19 a 25,08°
Índice de Varredura	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 0, -21 \leq l \leq 0$
Reflexões Coletadas	3223
Reflexões Independentes	3121 [ $R_{(int)} = 0,0356$ ]
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,48^\circ$	99,9 %
Correção de Absorção	<i>psi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,7094 e 0,4284
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3121 / 0 / 282
Correlação de Confiança Estatística Relativa a $F^2$	1,013
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0455; wR_2 = 0,1071$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,1143; wR_2 = 0,1258$
Densidade Eletrônica Residual	0,569 e -1,204 e.Å <sup>-3</sup>

As coordenadas cristalográficas dos átomos, refinadas com base nos dados de coleta por difração de raios-X, se encontra na **Tabela 21**.

**Tabela 21** - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(1)**,  $U(eq)$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
N(1')	2650(50)	-6720(50)	-2020(40)	60(20)
N(1)	3556(7)	-740(20)	3583(7)	88(6)
O(1)	3783(10)	344(12)	3894(5)	97(3)
O(1')	2670(40)	-6940(30)	-2670(20)	107(17)
O(2')	2260(50)	-7450(40)	-1760(20)	120(30)
O(2)	3329(10)	-1593(12)	3983(4)	112(3)
C(11)	4151(5)	-1265(6)	1369(3)	45(1)
C(12)	3602(6)	-2224(6)	1756(4)	54(2)
C(13)	3415(6)	-2029(7)	2491(4)	63(2)
C(14)	3737(6)	-897(7)	2834(4)	62(2)
C(15)	4233(6)	42(7)	2447(3)	59(2)
C(16)	4432(6)	-128(6)	1720(4)	55(2)
C(21)	3966(6)	-3678(5)	-723(3)	49(2)
C(22)	4524(8)	-3953(6)	-1362(4)	62(2)
C(23)	4106(8)	-4973(7)	-1783(4)	70(2)
C(24)	3091(7)	-5760(6)	-1577(4)	56(2)
C(25)	2550(8)	-5528(7)	-941(4)	68(2)
C(26)	2934(8)	-4509(6)	-514(4)	65(2)
C(32)	8003(7)	428(7)	887(4)	59(2)
C(33)	9472(8)	260(8)	1163(4)	79(2)
C(34)	10126(8)	-769(9)	920(5)	86(3)
C(35)	9308(8)	-1560(8)	427(5)	79(2)
C(36)	7810(7)	-1328(6)	184(4)	57(2)
Br(1')	3514(10)	-608(18)	3871(6)	100(5)
Br(1)	2454(2)	-7176(2)	-2180(2)	74(1)
N(11)	4392(5)	-1400(4)	627(3)	44(1)
N(12)	4087(5)	-2498(4)	318(3)	46(1)

Continuação da tabela 21.

---

N(13)	4384(5)	-2566(5)	-344(3)	51(1)
N(31)	7168(5)	-350(4)	404(3)	43(1)
Pd	5000	0	0	40(1)

---

#### 4.4.4.4.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (1)

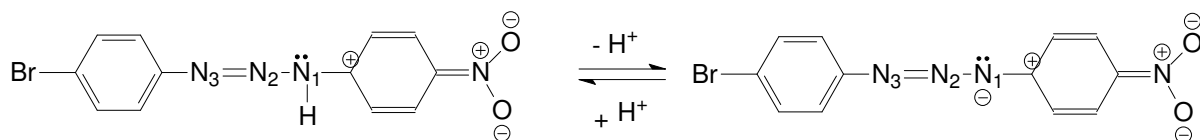
A estrutura molecular do complexo (1) é composta por dois íons triazenidos assimétricos  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pd(II) caracterizando um complexo triazenido.

A geometria de coordenação do íon Pd(II) é quadrado-plana. Os ligantes estão em configuração *trans* relativamente entre si. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $2/m$  (simetria molecular  $C_i$ ) com o íon Pd(II) encontrado-se em um centro de inversão.

O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia diazoamínica  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}]^-$  contrabalança a carga positiva oriunda do paládio(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. A carga formal negativa se localiza no N1 (maior caráter  $sp^3$ ) em função da contribuição das estruturas de ressonância. Os responsáveis pelos efeitos eletrônicos que atuam na estrutura do ligante são os substituintes terminais Br e  $\text{NO}_2$ . Assim, o ligante quando coordenado ao metal pode influenciar na polarização da ligação Ligante-Metal e determinar a geometria de coordenação mais favorável.

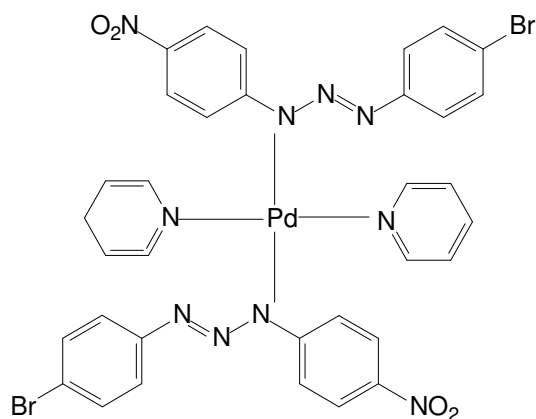
O ligante tem um anel fenila ligado ao nitrogênio terminal N3 com um átomo de bromo e outro anel fenila ligado ao nitrogênio terminal N1 que apresenta um grupo  $\text{NO}_2$ . O caráter das hibridações para a cadeia dos nitrogênios  $\text{N}=\text{N}-\text{N}$  pode ser analisado através dos comprimentos e ângulos de ligação observados em (1).

Devido à presença de um grupo  $\text{NO}_2$  (efeito de ressonância -M e -I) ligado ao anel fenila, estruturas de ressonância se formam por conjugação com o anel. O grupo  $\text{NO}_2$  tem efeito -I e -M mais forte que o átomo de bromo. Este fragmento aromático com grupo  $\text{NO}_2$  contribui para a estabilidade da molécula, através de efeitos eletrônicos indutivos e mesoméricos mais intensos que o fragmento com o substituinte bromo. Cinco estruturas de ressonância são formadas, a estrutura que contribui mais para a estabilização da estrutura eletrônica na cadeia  $\text{N}=\text{N}-\text{N}$  é a forma a seguir descrita na **Figura 72**, em um equilíbrio ácido/base.



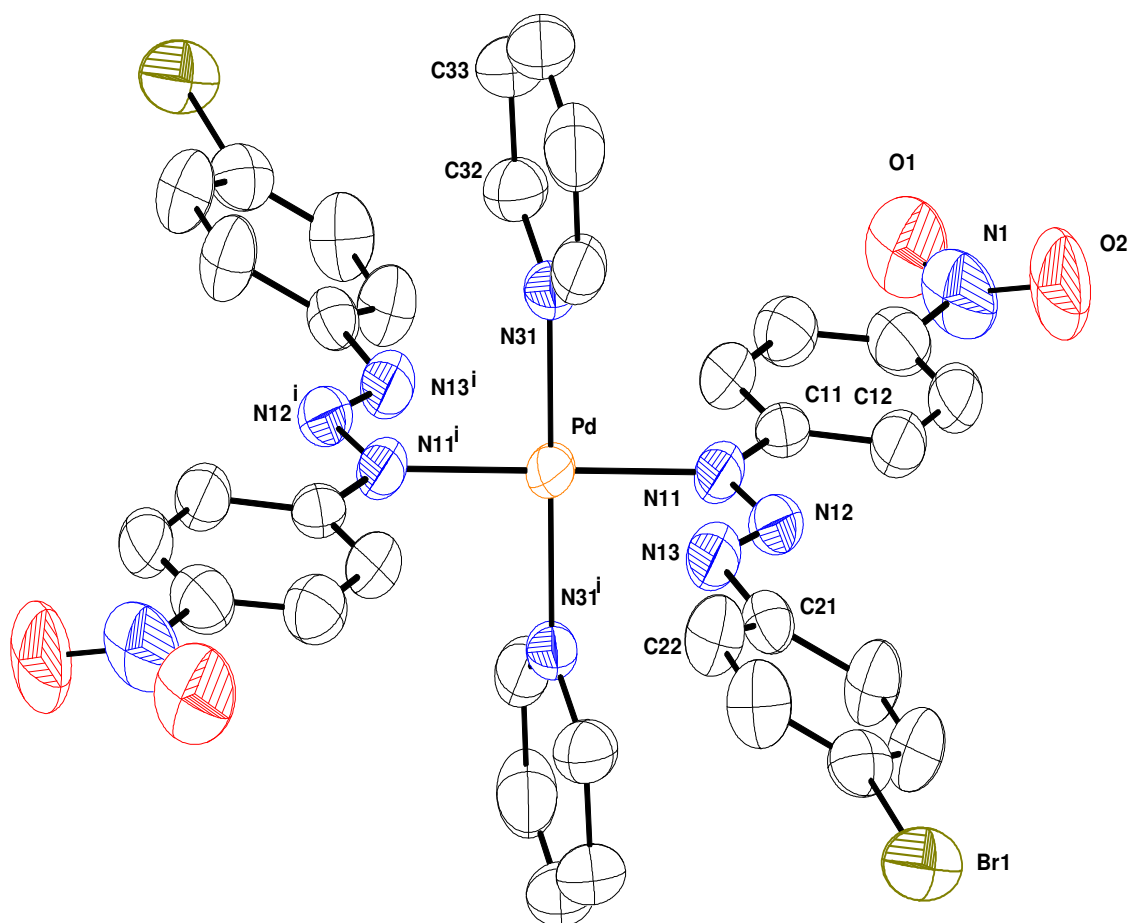
**Figura 72** - Projeção da estrutura de ressonância que mais contribui para localização da carga  $\delta^-$  no nitrogênio N1.

A carga formal  $\delta^+$  localizada no carbono aromático ligado ao nitrogênio N1 é estabilizada pelo par de elétrons livres do átomo de nitrogênio N1. A consequência é uma maior acidez do hidrogênio ligado ao nitrogênio N1 que tem maior caráter  $sp^3$ . Quando o triazeno é desprotonado, a localização da carga  $\delta^-$  sobre este nitrogênio N1 com maior caráter  $sp^3$  é favorecida. A desprotonação do triazeno torna o íon triazenido um nucleófilo mais forte. Desta forma, a coordenação do ligante triazenido  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  é através do N1. Na **Figura 73** representamos a projeção esquemática do complexo **(1)**.



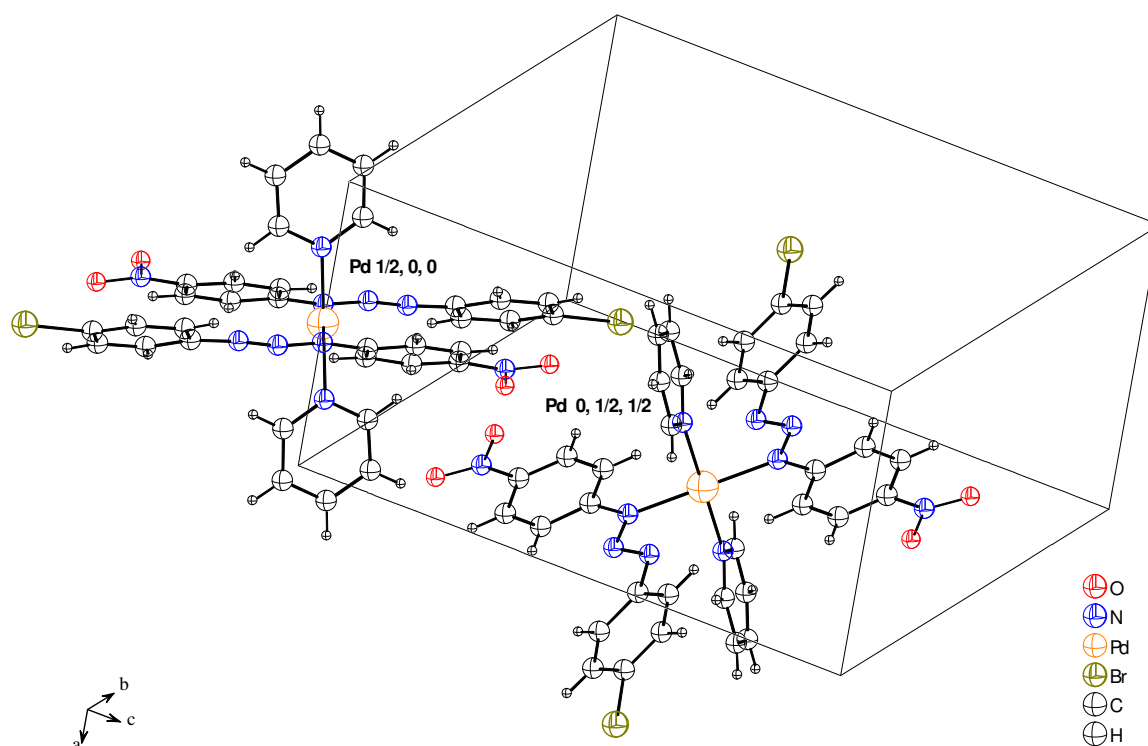
**Figura 73** - Representação esquemática do complexo **(1)**.

Na **Figura 74** está representada a projeção estrutural do complexo **(1)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos constituintes. Os átomos equivalentes são gerados pelo operador de simetria  $2/m$ , código de simetria 1-x, -y, -z, incluindo uma translação de Bravais igual a 1 na direção [100].



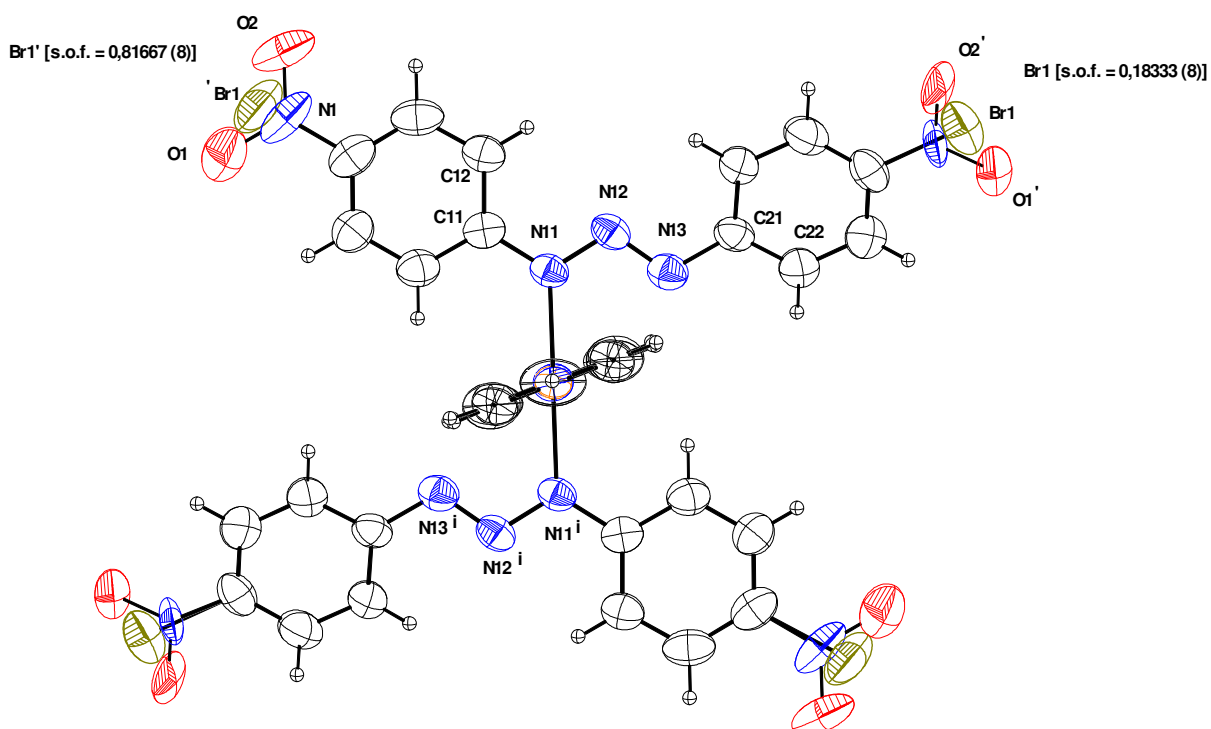
**Figura 74 -** Projeção do complexo (1) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria, cujo operador é  $2/m$  e código de simetria  $i = 1-x, -y, -z$ , incluindo uma translação de Bravais igual a 1 na direção  $[100]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

A **Figura 75** representa cela unitária do complexo (1) com duas fórmulas elementares que compõem o complexo em suas coordenadas pontuais de origem.



**Figura 75 -** Projeção de duas fórmulas elementares que compõem o complexo **(1)** em suas coordenadas pontuais de origem na cela elementar. **Pd**  $\frac{1}{2}$ , 0, 0 e **Pd** 0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ .

Os átomos de bromo e os átomos de nitrogênio e oxigênio do grupo nitro sofrem efeito de desordem na estrutura do complexo **(1)**, que chamamos de desordem posicional<sup>94</sup>. Este efeito é confirmado pela observação de duas posições distintas para os átomos de bromo, Br1 e Br1' e os átomos do grupo nitro, O1-N1-O2 e O1'-N1'-N2', permitindo inferir que existem isômeros estruturais formados. Estes isômeros se distinguem através do nitrogênio que está coordenado ao centro metálico de paládio. No complexo **(1)** os ligantes  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  estão coordenados ao paládio, Pd *via* N1 ( 82,1%) e por um eixo de rotação de ordem 2 ( $C_2$ ) no N2 e passando pelo átomo de Pd, a coordenação passa ser Pd *via* N3 (17,9%). A **Figura 76** demonstra a desordem posicional observada em **(1)**.



**Figura 76 -** Projeção da estrutura molecular do complexo **(1)** demonstrando o efeito da desordem posicional dos substituintes Br e NO<sub>2</sub>. Os átomos equivalentes são gerados por simetria 2/m. código de simetria  $i = 1-x, -y, -z$ , incluindo uma translação de Bravais igual a 1 na direção [100].

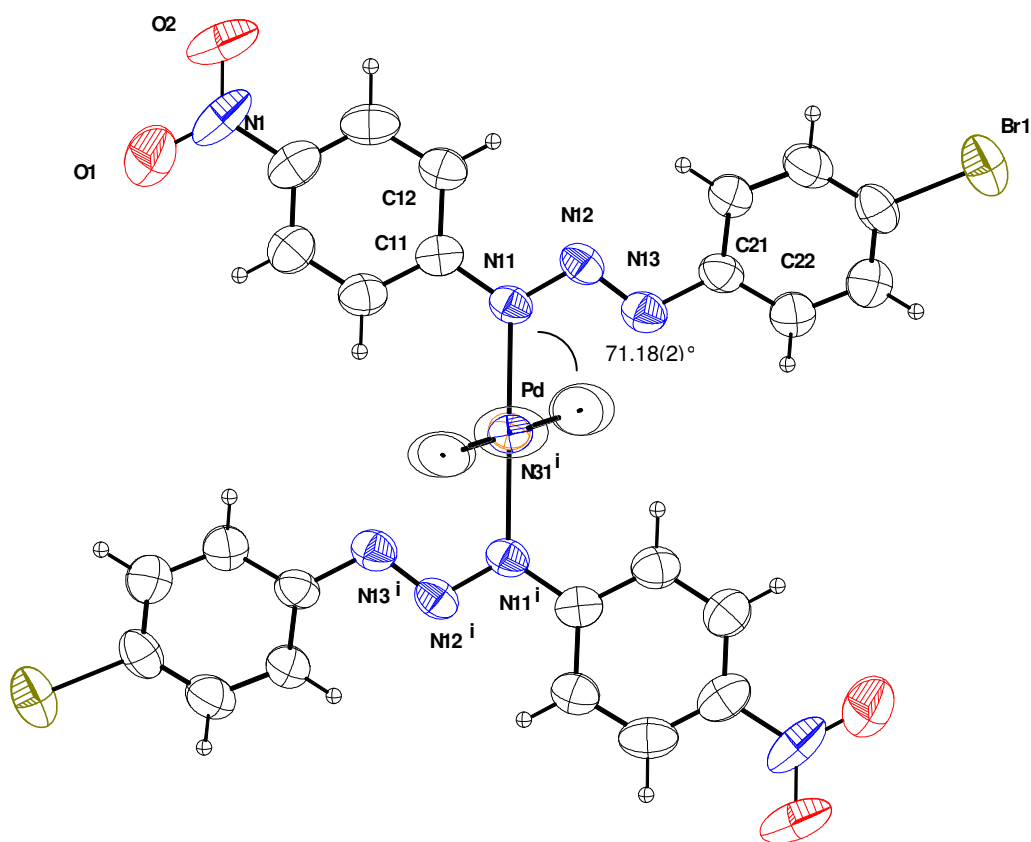
No estado sólido o complexo **(1)** apresenta interações intramoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas, não apresentando interações intermoleculares. Estas interações ocorrem entre átomos de nitrogênio e hidrogênio que estão ligados a átomos de carbono.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos de hidrogênio e suas interações são discutidos a seguir. As interações foram classificadas de acordo com a literatura.<sup>92</sup>

Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e do anel piridina foram fixados geometricamente com distâncias para os hidrogênios aromáticos de 0,93 Å. Os anéis e seus respectivos átomos de carbono foram tratados com  $U_{iso}(H)$  com valores de  $1,2U_{eq}Csp^2$ .



A interação intramolecular que envolve os átomos de N13<sup>i</sup> e os átomos de hidrogênio H39 no complexo (1) (código de simetria  $i = -x, 1-y, 1-z$ ), determina que o anel piridina N31-C36 apresente um ângulo interplanar de 71,8° com o plano N11-Pd-N31<sup>i</sup> (código de simetria para gerar o átomo equivalente  $i = 1-x, -y, -z$ ) que envolve o anel piridina, que é gerado por simetria. A **Figura 77** demonstra este ângulo interplanar.



**Figura 77 -** Projeção do complexo (1) demonstrando o ângulo diedro de 71,18(2)° entre o plano do anel piridina N31-C36 e o plano N11-Pd-N31<sup>i</sup> (código de simetria para gerar o átomo equivalente,  $i = 1-x, -y, -z$ ).

A distância entre o átomo doador (D) C32 e o átomo aceptor (A) N13<sup>i</sup> é 3,226(9) Å e a distância entre o H32 e o N13<sup>i</sup> é 2,53 Å (código de simetria  $i = -x, 1-y, 1-z$ ).

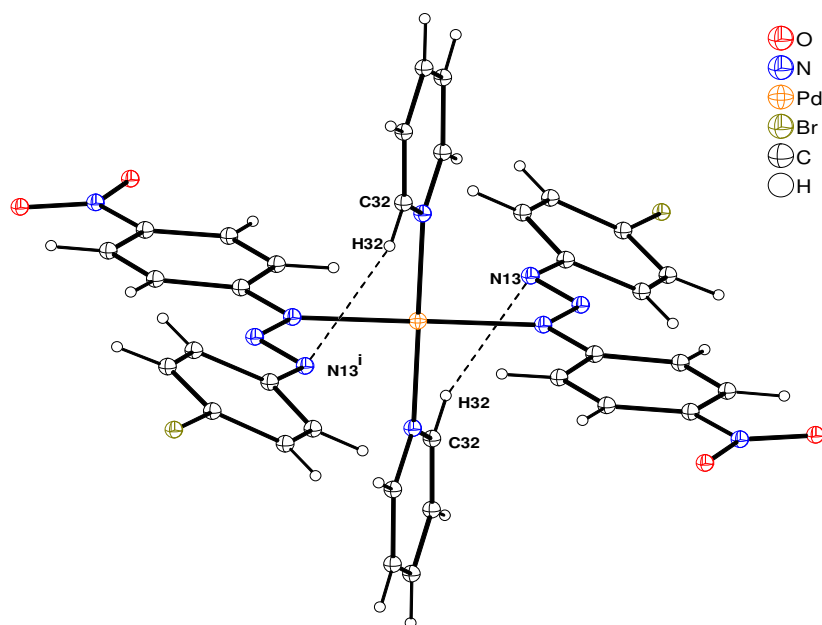
O ângulo para a interação observada satisfaz a regra de caracterização de uma ligação de hidrogênio não-clássica acima de  $110^\circ$ . Este ângulo na interação  $C32-H32\cdots N13^i$  é  $133^\circ$ . Os parâmetros geométricos para as interações estão listados na **Tabela 22**.

**Tabela 22-** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) de (**1**).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$C32-H32\cdots N13^i$	0,93	2,53	3,226	133

(código de simetria  $i = -x, 1-y, 1-z$ )

A estrutura do complexo (**1**), com as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os co-ligantes piridina, está representada na **Figura 78**.



**Figura 78 -** Projeção do complexo (**1**) demonstrando a interação intramolecular que envolve os ligantes triazenidos e os co-ligantes piridina. Em pontilhado destacam-se as interações (código de simetria  $i = -x, 1-y, 1-z$ ).

Na estrutura do complexo **(1)** observa-se que ligante triazenido [BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>] sofreu um significativo desvio da planaridade, mesmo sendo formado por fragmentos aromáticos – fragmentos estes que através de efeito de ressonância –M deveriam contribuir para uma coplanaridade no fragmento formado pelo ligante triazenido ligado ao centro metálico de Pd(II). Não existe desvio da planaridade para o anel da molécula de piridina, dentro do erro experimental. Dois fatores podem estar contribuindo para que existam estes desvios da planaridade: efeitos eletrônicos e a interação intramolecular *via* ligação de hidrogênio não-clássica.

Os anéis fenila e o anel piridina são planos, **Tabela 23**. O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) para os planos dos anéis C11-C16, C21-C26 e N31-C36 comprova a planaridade dos mesmos. O plano que envolve o anel C11-C16 apresenta um ângulo interplanar com o plano definido pelo anel C21-C26 de 22,03(2)°. Na molécula livre do ligante triazeno o desvio foi de 7,97(4)°, **Figura 79**.

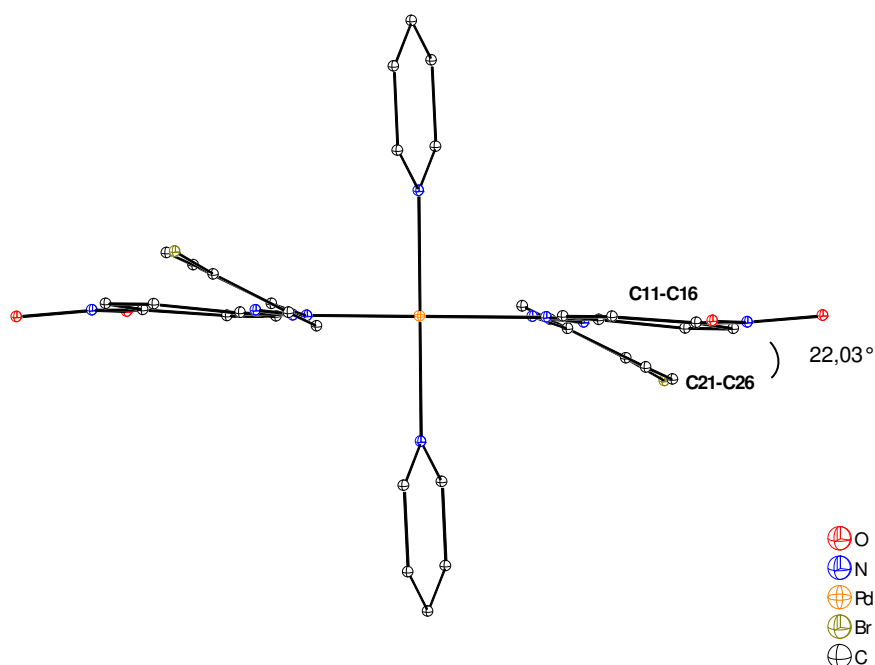
A deslocalização dos elétrons  $\pi$  via grupamento nitro O1-N1-O2 passando pelo anel fenílico C11-C16 e pela cadeia diazoamínica N11-N12-N13, é favorecida. Mesmo assim, nestes fragmentos os ângulos entre os planos que estão envolvidos os átomos O1, N1, O2 e os átomos do anel C11-C16 apresentou um ângulo interplanar de 10,07(3)° e para o plano do anel C21-C26 e o plano envolvendo os átomos N11-N12-N13 o ângulo interplanar é 19,46(6)°. Os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no complexo **(1)** estão representados na **Tabela 24**.

**Tabela 23**- Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do complexo **(1)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0089
C21-C26	0,0075
N31-C36	0,0050
N11-N12-N13	0,0000
O1-N1-O2	0,0000

**Tabela 24-** Principais ângulos interplanares em °, observados no complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	22,03
N11-N12-N13/C11-C16	2,93
N11-N12-N13/C21-C26	19,46
C11-C16/O1-N1-O2	10,07



**Figura 79 -** Projeção do complexo (1) em uma vista lateral, destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis fenila terminais.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações são discutidos a seguir.

A distância de ligação na cadeia diazoamínica para a ligação N12=N13 é 1,272(6) Å e para a ligação N11-N12 é 1,328(6) Å. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias: 1,44 e 1,24 Å, respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1- N2=N3R')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (R= *o*-F e R'= *p*-NO<sub>2</sub>), caracterizado por Hörner<sup>67</sup>, apresenta para ligações N-N e

N=N as seguintes distâncias de ligação na cadeia diazoamínica, ligação dupla N=N de 1,283(5) Å e na ligação simples N-N o comprimento verificado foi de 1,325(5) Å. Estes valores intermediários entre os valores típicos<sup>7</sup> para ligações duplas e simples entre átomos de nitrogênio são mais um fator que demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia diazoamínica na direção dos substituintes terminais.

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenílicas são mais curtas do que era esperado para ligações simples C<sub>ar</sub>-N<sup>93</sup>, onde os comprimentos de ligações no complexo **(1)** para N11-C11 é 1,397(7)Å e para N13-C21 é 1,409(7)Å.

Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação, no centro metálico do complexo **(1)**, observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>60,95</sup>.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd-N11 de 2,043(3)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Orpen<sup>96</sup> e Bombieri<sup>56</sup> descrevem esta distância com 2,033 Å, em uma ligação terminal  $\sigma$ -RNNNR. No complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) sintetizado por Hörner<sup>60</sup> o comprimento de ligação para Pd-N<sub>triaz.</sub> é 2,021(3) Å.

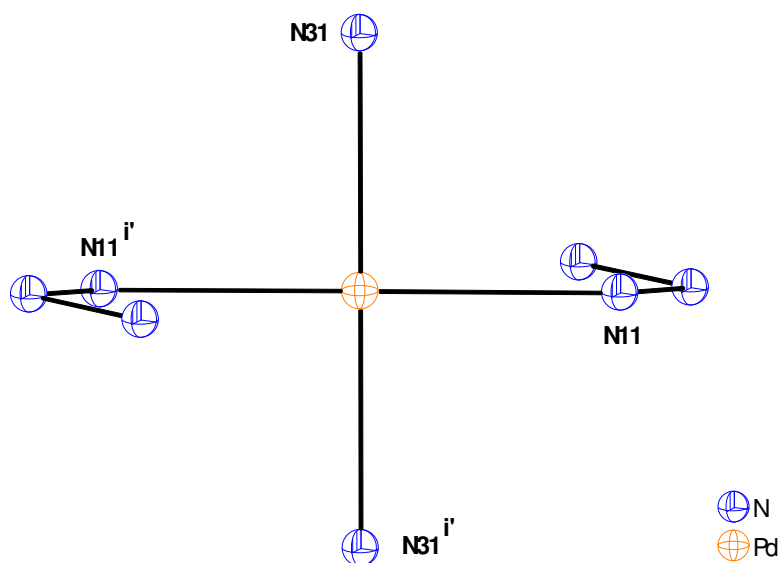
A ligação Pd-N31 do anel piridina apresenta um comprimento de 2,039(3) Å, um valor menor que soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos, que é 2,08 Å (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). Comparando com o complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) sintetizado por Hörner e Visentin<sup>60</sup>, onde o comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> é 2,039(3) Å, o valor encontrado para ligação Pd-N<sub>piridina</sub> no complexo **(1)** está de acordo com o valor encontrado na literatura<sup>60</sup>.

A cadeia diazoamínica N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 112.0(5)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>60</sup> para complexos com ligantes triazenidos. Bombieri<sup>56</sup> observou um ângulo para cadeia diazoamínica, no complexo *trans*-Pd(RNNNR)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> onde R= *p*-toluol, de 113.0°. No complexo de Hörner e Visentin<sup>60</sup>, Pd(RNNNR')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub> onde R= *p*-nitrofenil e R'= *o*-flúorofenil, o ângulo para a mesma cadeia é 111,0°.

O ambiente de coordenação do complexo não sofre nenhuma distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0006 Å. Todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre

$\text{N31-Pd-N31}^i$  é  $180,0(4)^\circ$  e o ângulo entre  $\text{N11-Pd-N11}^i$  é  $180,0(3)$  (código de simetria para gerar o átomo equivalente,  $i = 1-x, -y, -z$ ). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana,  $\text{dsp}^2$ , característica em complexos com Pd(II).

A **Figura 80** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(1)**.



**Figura 80-** Ambiente de coordenação do Pd(II) no complexo **(1)**. Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = 1-x, -y, -z$ .

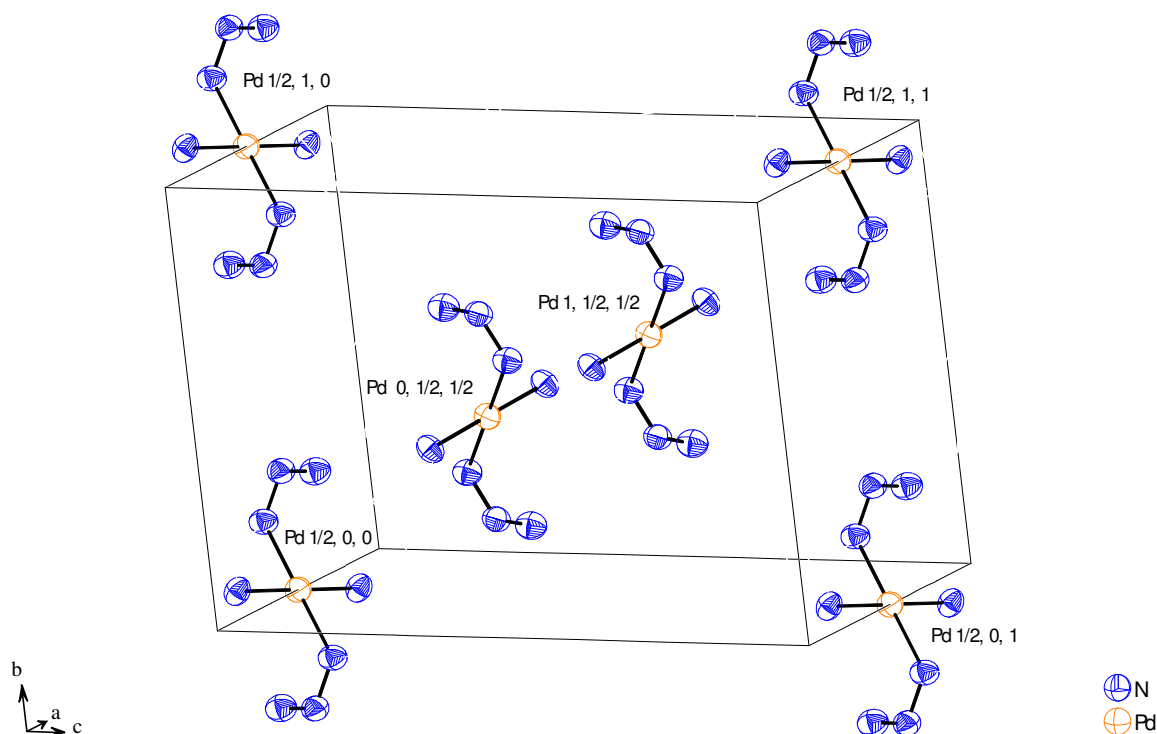
Os principais parâmetros geométricos do complexo **(1)** estão apresentados na **Tabela 25**.

**Tabela 25-** Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) para o complexo **(1)** com desvio padrão entre parênteses.

N12-N11	1,329(6)	O1-N1	1,31(3)
N13-N12	1,271(6)	O2-N1	1,22(3)
N11-C11	1,398(7)	Br1-C24	1,912(7)
N13-C21	1,408(7)	Pd-N31	2,023(4)
C11-C12	1,407(8)	Pd-N11	2,042(5)
C11-C16	1,394(8)		
N1-C14	1,395(14)		
N13-N12-N11	112,0(5)	N31-Pd-N11 <sup>i</sup>	88,79(18)
N31-Pd-N31 <sup>i</sup>	180,0(4)	N31 <sup>i</sup> -Pd-N11 <sup>i</sup>	91,21(18)
N11 <sup>i</sup> -Pd-N11	180,0(3)		

Operador de simetria usado para gerar os átomos equivalentes  $i = +1-x,-y,-z$

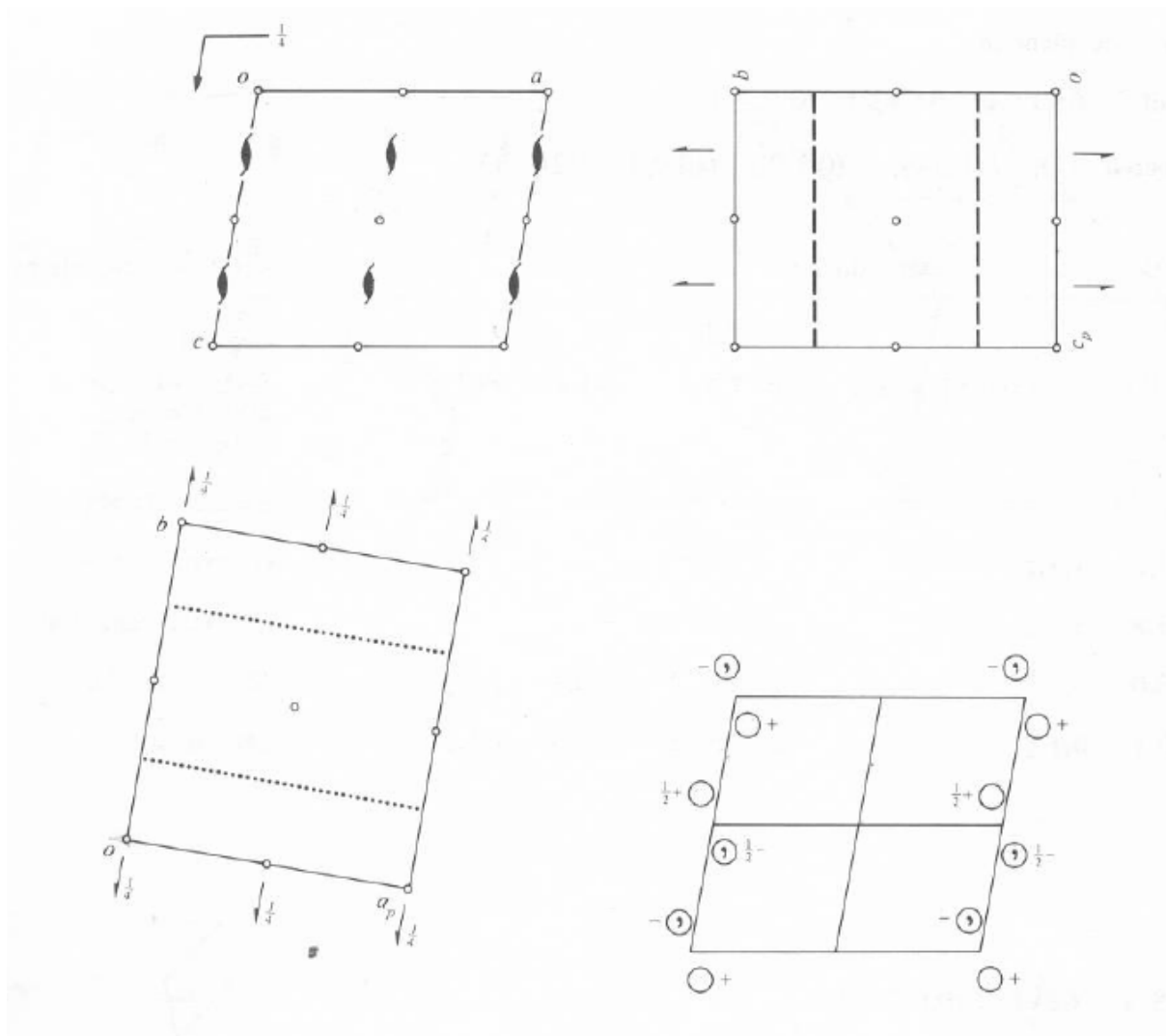
A fração assimétrica da cela elementar é operada pelos elementos de simetria  $\bar{1}$ ,  $2_1$ ,  $n$ , pertinente ao grupo espacial  $P2_1/n$  gerando-se o conteúdo total de cela, representado na **Figura 81**. Somente o ambiente de coordenação do complexo **(1)** é representado, a fim de uma melhor visualização das 6 frações que compõem a cela primitiva do complexo **(1)**, duas fórmulas com coordenadas  $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  e  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , que contribuem com  $\frac{1}{2}$  do total de seus átomos para compor uma das duas fórmulas elementares e quatro frações com coordenadas  $\frac{1}{2}, 0, 0$ ,  $\frac{1}{2}, 1, 0$ ,  $\frac{1}{2}, 0, 1$  e  $\frac{1}{2}, 1, 1$ , que contribuem com  $\frac{1}{4}$  do total de seus átomos para compor a estrutura da outra fórmula elementar que compõem o conteúdo total de cela,  $Z=2$ .



**Figura 81-** Projeção da cela elementar de **(1)** com as 6 frações geradas pelos elementos de simetria  $\bar{1}$ ,  $2_1$ ,  $n$ , as frações nos centros de arestas contribui em média com  $\frac{1}{4}$  do total de seus átomos e nas frações sobre as faces com  $\frac{1}{2}$  do total de seus átomos para composição do conteúdo total de cela. Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização.

O efeito dos elementos de simetria  $\bar{1}$ ,  $2_1$ ,  $n$  pertinentes ao grupo espacial  $P2_1/n$ , “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>, sobre o conteúdo total da cela pode ser visto na **Figura 82**, segundo as direções cristalográficas  $[1,0,0]$ ,  $[0,1,0]$ ,  $[0,0,1]$ .

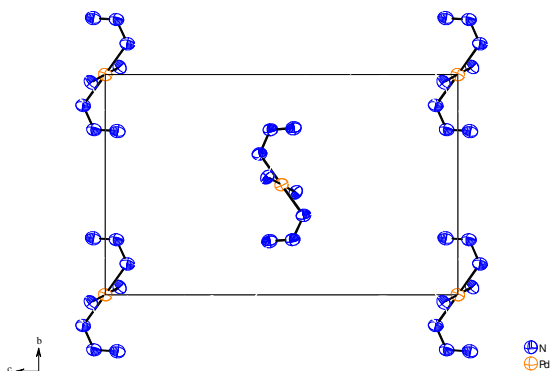




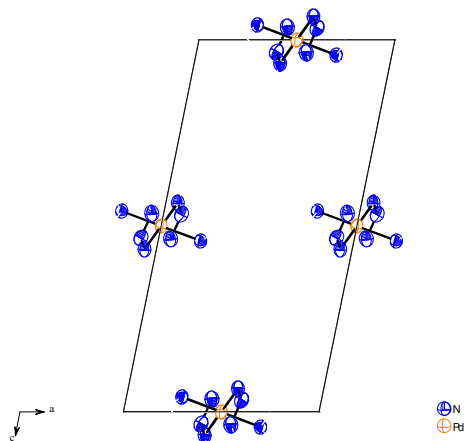
**Figura 82-** Operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial  $P2_1/n$  (N°14), descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.<sup>7</sup>

Estas operações para o complexo **(1)** podem ser vistas na **Figura 83**. Somente o ambiente de coordenação do centro metálico está representado, a fim de facilitar a identificação do operador de simetria.

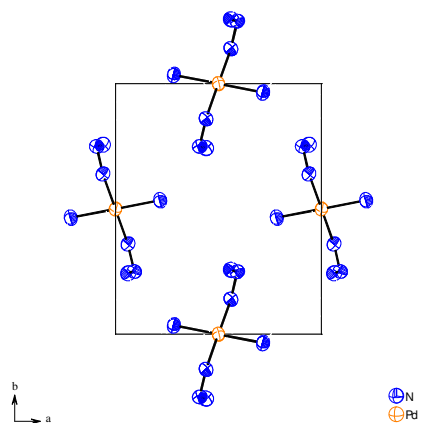
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 83-** Efeito da aplicação dos operadores de simetria sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].

#### 4.4.4.5 – Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (2)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (2) foram obtidos com base no refinamento com o programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 1186 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 1,25$  a  $25,50^\circ$ . Um total de 21592 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 6483 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0897$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (2) levou uma rede cristalina recíproca *triclínica*. O complexo (2) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico  $P \bar{1}$  (Nº2, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional. A simetria de Laue  $\bar{1}$  determina a simetria da rede tridimensional. O conteúdo total de cela é gerado através do operador  $\bar{1}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (2) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 49 átomos, onde:

$$N_{AM} = 1744,70 \text{ \AA}^3/2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 48,464 \sim 49 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}Cl_2N_{10}O_4Pd$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (2) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(ClC_6H_4N NNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2Pd]$ . Duas fórmulas elementares independentes cristalograficamente e geometricamente ocupam a cela primitiva. Ocorre a co-cristalização de dois isômeros estruturais.

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo (2), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os

átomos não-hidrogenóides, reunindo 457 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0667$ ,  $wR_2 = 0,1658$ .

A **Tabela 26** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(2)**.

**Tabela 26-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}Cl_2N_{10}O_4Pd$
Peso Molecular	815,97
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>triclínico</i>
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Parâmetros de Cella	$a = 8,9147(3)\text{Å}$ $\alpha = 108,526(2)^\circ$ $b = 12,3301(4)\text{Å}$ $\beta = 90,362(2)^\circ$ $c = 17,2591(6)\text{Å}$ $\gamma = 103,221(2)^\circ$
Volume	1744,70(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1,553 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	0,739 mm <sup>-1</sup>
F(000)	824
Dimensões do Cristal	0,018 x 0,054 x 0,141 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	1,25 a 25,50°
Índice de Varredura	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$
Reflexões Coletadas	21592
Reflexões Independentes	6481 [ $R_{(int)} = 0,0897$ ]
Integralidade de varredura $2\theta = 25,50^\circ$	99,8 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,9854 e 0,9036
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	6481 / 0 / 457
Correlação de Confiança	
Estatística relativa a $F^2$	0,951
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0667; wR_2 = 0,1658$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,1455; wR_2 = 0,1917$
Densidade Eletrônica Residual	1,476 e -0,651 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo **(2)** permitiu o refinamento das coordenadas cristalográficas inseridas na **Tabela 27**.

**Tabela 27-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(2)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pd(1)	0	0	0	46(1)
O(1)	2857(16)	-5225(11)	-2696(7)	138(5)
N(1)	1982(13)	-5120(9)	-2459(7)	69(3)
Cl(1)	8236(5)	5598(3)	452(3)	174(2)
N(11)	1882(7)	-365(6)	-595(4)	53(2)
N(12)	3151(7)	464(6)	-516(4)	52(2)
N(13)	2997(7)	1456(6)	-35(4)	57(2)
N(31)	852(7)	-352(6)	966(4)	50(2)
C(31)	278(10)	-1384(7)	1082(5)	61(2)
C(15)	636(12)	-3576(8)	-1586(6)	77(3)
C(33)	2046(11)	-868(8)	2256(5)	68(2)
C(35)	1999(10)	425(7)	1494(5)	63(2)
C(34)	2610(11)	191(9)	2140(5)	75(3)
C(13)	3204(12)	-2952(9)	-1918(5)	76(3)
C(11)	1956(9)	-1513(7)	-1079(4)	53(2)
C(21)	4307(9)	2396(7)	57(5)	55(2)
C(12)	3254(10)	-1781(8)	-1464(5)	68(2)
C(32)	857(11)	-1670(8)	1708(5)	72(2)
C(16)	655(10)	-2418(7)	-1154(5)	59(2)
C(23)	5374(11)	4465(8)	759(5)	74
C(25)	6821(10)	3371(9)	-199(6)	78(3)
C(26)	5635(10)	2369(8)	-341(6)	76(3)
C(14)	1929(12)	-3829(8)	-1967(5)	67(2)
O(2)	823(18)	-5779(10)	-2386(7)	175(5)
C(22)	4200(10)	3478(8)	618(5)	69(2)
C(24)	6665(11)	4391(9)	334(7)	83(3)

Continuação da tabela 27.

Pd(2)	0	0	5000	55(1)
Cl(1A)	6511(4)	4036(3)	4198(2)	147(1)
N(13A)	2075(7)	-145(6)	4540(4)	55(2)
C(21A)	3192(9)	800(8)	4463(4)	57(2)
N(31A)	1036(8)	442(7)	6152(4)	64(2)
N(11A)	1356(8)	-1999(6)	4372(4)	65(2)
N(12A)	2411(8)	-1163(6)	4268(4)	57(2)
C(14A)	2022(13)	-5371(8)	3401(6)	77(3)
N(1A)	2221(14)	-6683(11)	2964(7)	86(3)
C(15A)	813(12)	-5177(9)	3817(6)	84(3)
C(11A)	1687(10)	-3113(8)	4044(5)	65(2)
C(35A)	1888(13)	1501(9)	6538(6)	90(3)
C(32A)	1785(15)	-142(11)	7244(6)	95(4)
C(16A)	596(11)	-4046(9)	4147(5)	75(2)
O(2A)	1216(15)	-7297(8)	3099(6)	143(4)
C(13A)	3126(12)	-4494(9)	3290(6)	90(3)
O(1A)	3071(14)	-6730(9)	2600(8)	146(5)
C(22A)	2820(10)	1897(8)	4668(5)	65(2)
C(23A)	3869(11)	2848(9)	4559(6)	77(3)
C(33A)	2681(14)	988(14)	7623(6)	107(4)
C(31A)	992(11)	-360(8)	6516(5)	73(3)
C(26A)	4631(10)	725(8)	4211(5)	70(2)
C(24A)	5266(12)	2770(10)	4307(6)	81(3)
C(25A)	5660(11)	1673(11)	4118(6)	89(3)
C(12A)	2969(12)	-3331(8)	3629(6)	85(3)
C(34A)	2710(15)	1785(12)	7270(7)	113(4)

#### 4.4.4.5.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

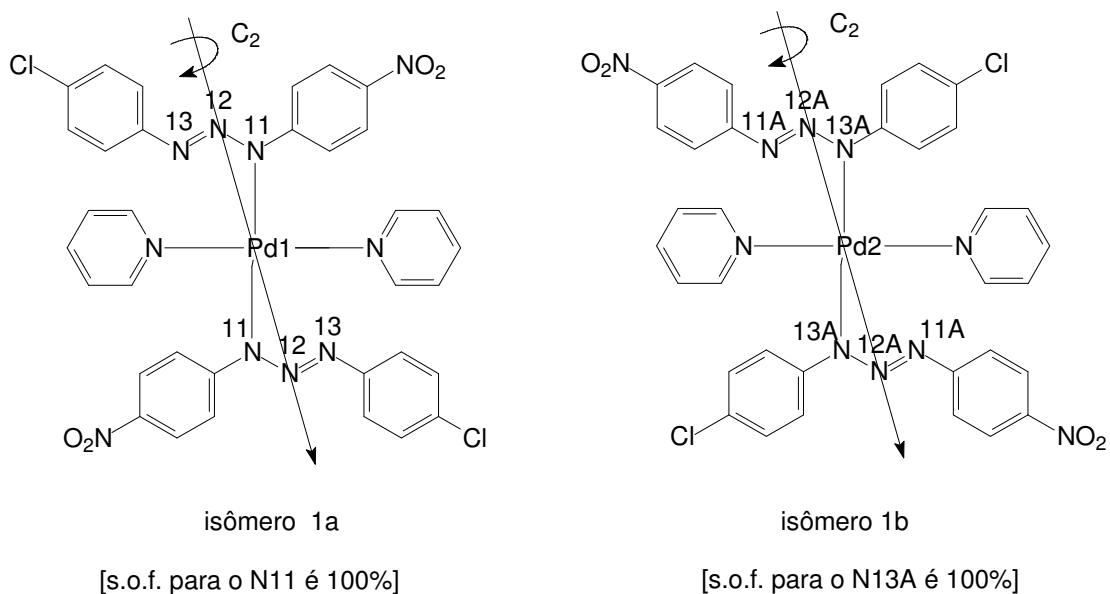
A estrutura cristalina do complexo (2) é composta por dois íons triazenidos assimétricos  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pd(II) caracterizando um complexo triazenido.

A geometria de coordenação do íon Pd(II) é quadrado-plana, onde os ligantes estão em configuração **trans** ligados ao metal. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $\bar{1}$  (simetria molecular  $C_i$ ) com o íon Pd(II) encontrado-se em um centro de inversão. O conteúdo de cela é gerado por simetria pertinente ao grupo espacial  $P\bar{1}$ , para o isômero **1a** a simetria  $-x, -y, -z$  gera as fórmulas elementares equivalentes a partir das coordenadas pontuais: 0, 0, 0 e para o isômero **1b** a simetria  $-x, -y, -z+1$  gera as suas fórmulas equivalentes a partir de 0, 0,  $\frac{1}{2}$ . No interior da cela primitiva o isômero **1a** é composto por 8 frações que contribuem em média com  $\frac{1}{8}$  de seus átomos para formar uma das fórmulas elementares e o isômero **1b** é composto por 4 frações que em média contribuem com  $\frac{1}{4}$  de seus átomos para formar a outra fórmula elementar. Na **Figura 84** está representada a projeção esquemática dos isômeros do complexo (2).

O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]^-$  contrabalança a carga positiva oriunda do paládio(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico.

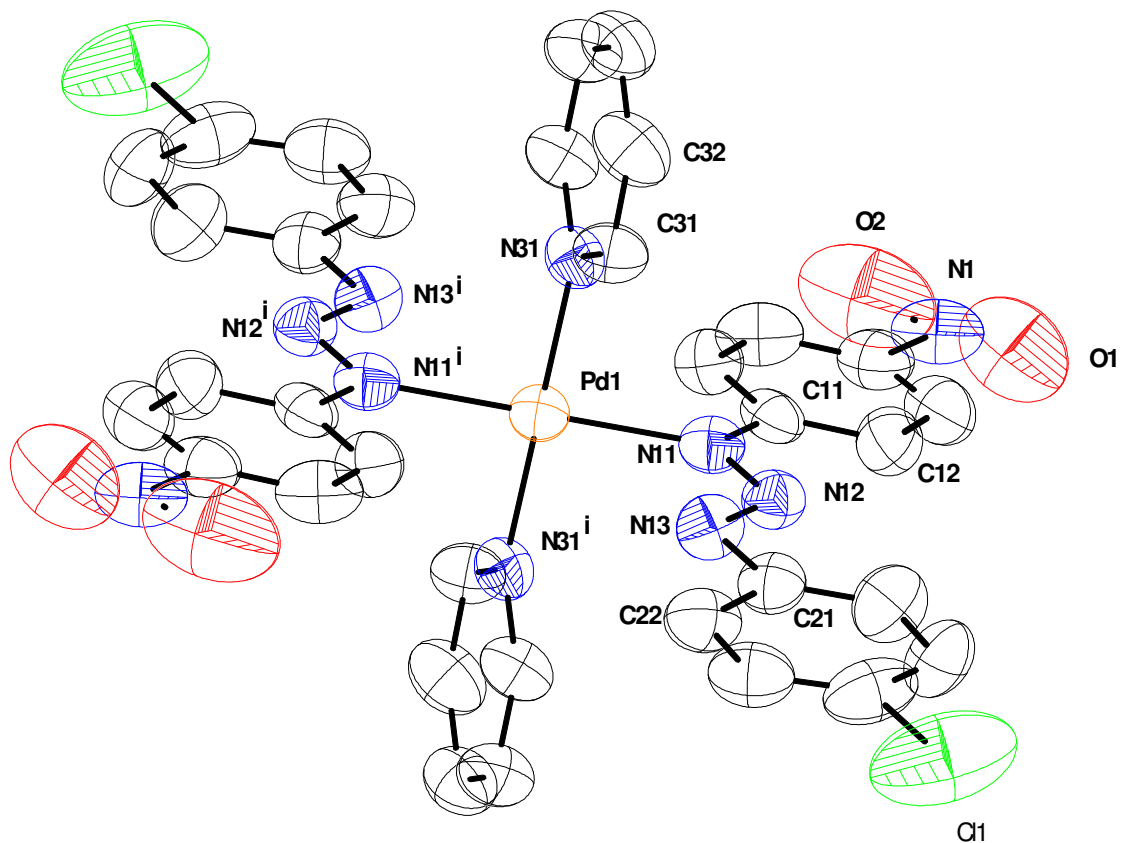
Ocorreu uma co-cristalização na cela elementar do complexo (2). A cela primitiva contém dois isômeros estruturais que se diferenciam através do nitrogênio que está coordenado ao centro metálico de paládio(II). No complexo (2) os ligantes  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  estão coordenados ao paládio, Pd1 *via* N11 (100 %). Por um eixo de rotação hipotético de ordem 2 ( $C_2$ ) no N12 e passando pelo átomo de Pd1, desta forma a coordenação passa ser Pd2 *via* N13A (100%). Neste caso os fatores ocupacionais localizados para os átomos de Cl1 e Cl1A são s.o.f. = 1,0000. Em solução está acontecendo um deslocamento sigmatrópico  $\sigma-\sigma$  do átomo de N11 a N13 relativamente ao átomo de Pd(II), resultando os isômeros **1a** e **1b**.



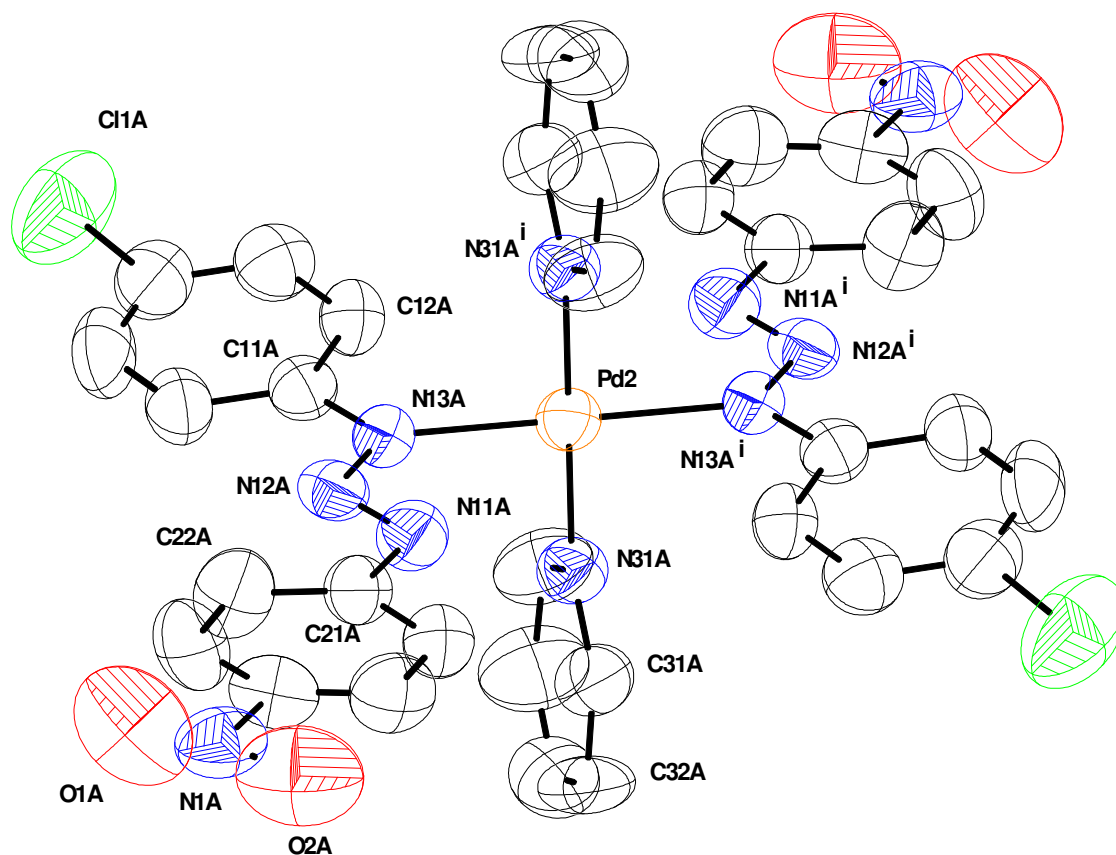


**Figura 84-** Representação esquemática do complexo **(2)** e dos isômeros **1a** e **1b**.

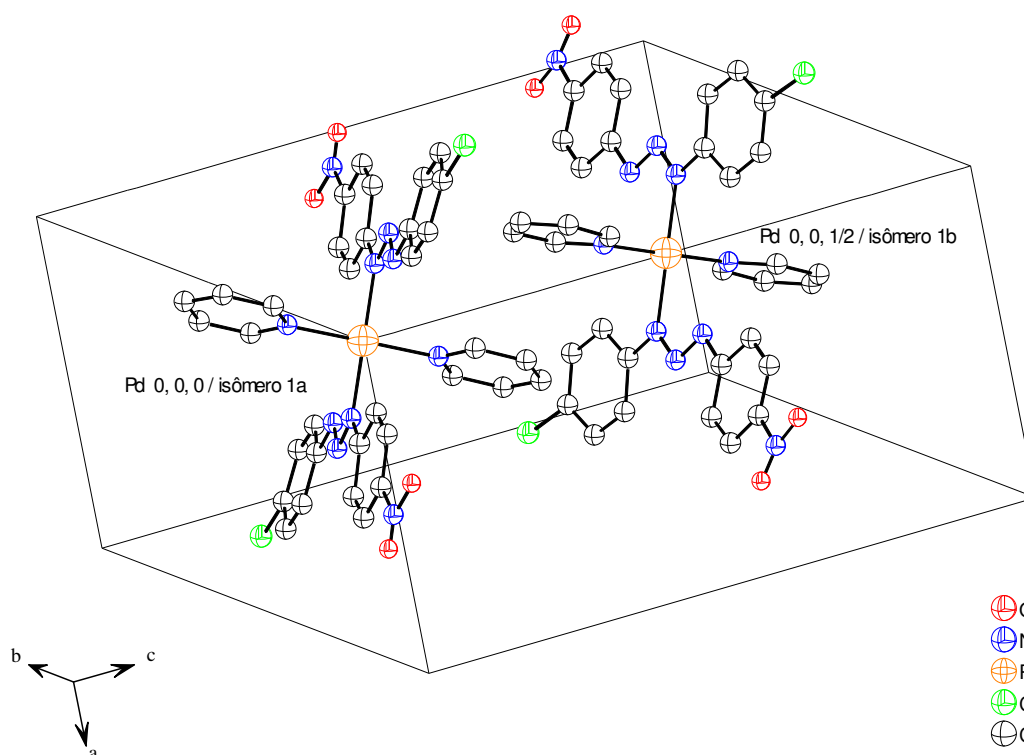
Ambos os isômeros tem a mesma fórmula molecular mínima, **Figuras 85 e 86**. A cela elementar envolve duas moléculas independentes cristalograficamente e geometricamente. Cada um dos íons Pd(II) apresentam coordenadas e parâmetros geométricos distintos. A **Figura 87** representa cela unitária do complexo **(2)** com as duas fórmulas elementares em suas coordenadas pontuais de origem. A projeção estrutural do complexo **(2)** inclui parâmetros térmicos anisotrópicos, para os átomos constituintes. Os átomos equivalentes são gerados pelo operador de simetria  $\bar{1}$ , código de simetria  $-x, -y, -z$ .



**Figura 85-** Coordenação *via* N11 que está ligado ao anel fenila com a posição *para* ocupada por um grupo NO<sub>2</sub>. Os átomos equivalentes são gerados por simetria  $\bar{1}$ , com o operador -x, -y, -z. Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhorar a visualização da figura.



**Figura 86-** Coordenação *via* N13A que está ligado ao anel fenila com a posição *para* ocupada por um átomo de Cl. Os átomos equivalentes são gerados por simetria  $\bar{1}$ , com o operador  $-x, -y, -z$ . Elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhorar a visualização da figura.



**Figura 87-** Projeção do complexo **(2)** com os dois isômeros em suas coordenadas pontuais de origem, isômero **1a**, 0, 0, 0 e **1b**, 0, 0, ½, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. O conteúdo de célula relativo aos isômeros **1a** e **1b** é gerado pelo operador  $\bar{1}$ , pertinente ao grupo espacial  $P\bar{1}$ .

Na estrutura do complexo **(2)**, isômero **1a** e **1b**, observa-se que o ligante triazenido  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  não sofreu um significativo desvio da planaridade. Efeitos eletrônicos, como de ressonância, devem contribuir para uma coplanaridade dos ligantes triazenidos ligados ao centro metálico de Pd(II). Não existe desvio da planaridade para o anel da molécula de piridina, dentro do erro experimental em ambos os isômeros.

Analisando os parâmetros para o isômero **1a** observa-se que os anéis fenílicos e o anel piridina são planos. O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) para os planos dos anéis C11-C16, C21-C26 e N31-C35 comprova a planaridade dos mesmos, **Tabela 28**.

O anel C11-C16 apresenta um ângulo interplanar com o plano definido pelo anel C21-C26 de  $8,1(4)^\circ$ , **Figura 88**. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  *via* grupamento

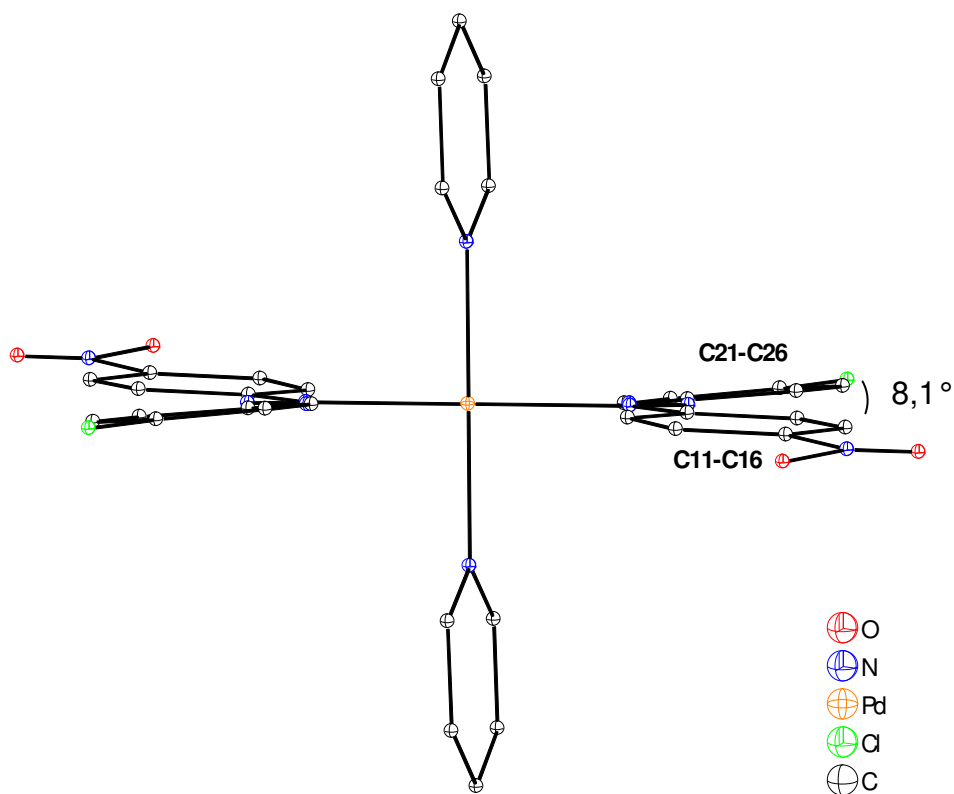
nitro O1-N1-O2 passando pelos C11-C16 do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N11-N12-N13 é favorecida. Mesmo assim, neste fragmento o ângulo entre os planos que estão envolvidos os átomos O1, N1 e O2 e os átomos do anel C11-C16 apresentou um ângulo interplanar de 8,0(23)°. Para o plano do anel C11-C16 e o plano envolvendo os átomos N11-N12-N13 o ângulo interplanar é 4,6(8)° e entre o anel C21-C26 e o plano envolvendo os átomos N11-N12-N13 o ângulo interplanar é 5,0(9)°. Os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no isômero **1a** estão representados nas **Tabela 29**.

**Tabela 28**- Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do isômero **1a**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0086
C21-C26	0,0056
N31-C35	0,0051
N11-N12-N13	0,0000
O1-N1-O2	0,0000

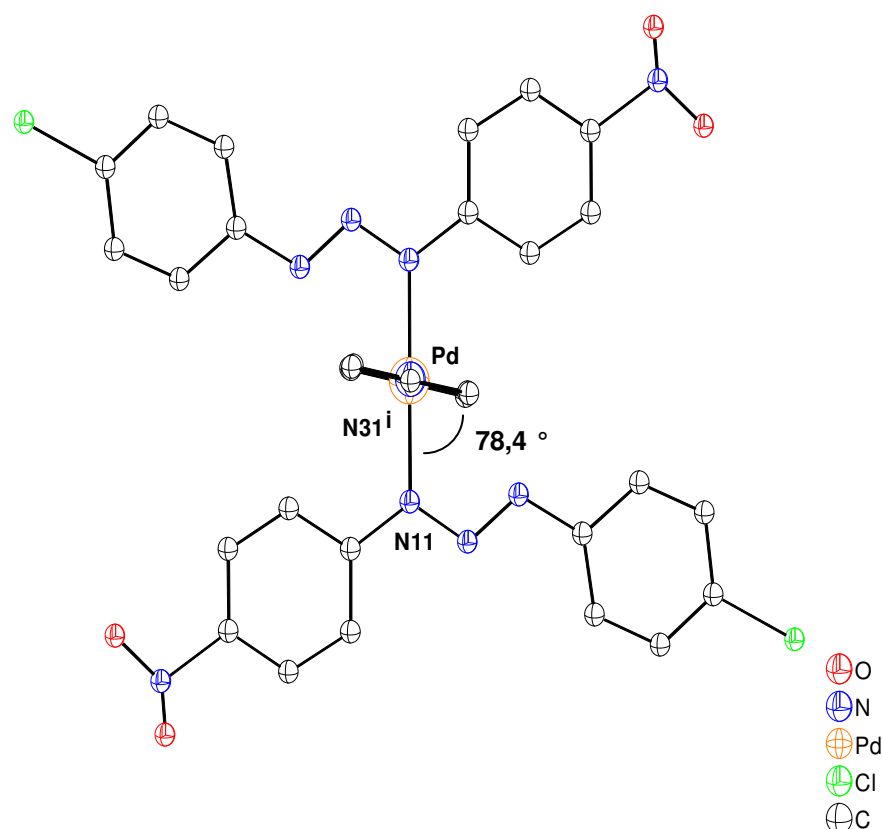
**Tabela 29**- Principais ângulos interplanares em ° observados no isômero **1a**. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	8,1(4)
N11-N12-N13/C11-C16	4,7 (8)
N11-N12-N13/C21-C26	5,0 (9)
C11-C16/O1-N1-O2	8,0(23)



**Figura 88-** Projeção do isômero **1a** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-C16 e C21-C26.

O anel piridina N31<sup>i</sup>-C35<sup>i</sup> apresenta um ângulo interplanar de 78,4(2)° com o segmento da ligação N11-Pd1-N31<sup>i</sup> que envolve o anel piridina que é gerado por simetria (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ). A **Figura 89** demonstra o ângulo interplanar.



**Figura 89 -** Projeção do isômero **1a** demonstrando o ângulo interplanar de 78,4(2)° entre o plano do anel piridina N31<sup>i</sup>-C35<sup>i</sup> e o plano N11-Pd-N31<sup>i</sup> (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ).

Na estrutura do isômero **1b** observa-se que os anéis fenílicos e o anel piridina do ligante triazenido [ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=N-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>] são planos. O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) para os planos dos anéis C11A-C16A, C21A-C26A e N31A-C35A comprova a planaridade dos mesmos, **Tabela 30**.

O plano que envolve o anel C11A-C16A apresenta um ângulo interplanar com o plano definido pelo anel C21A-C26A de 13,1(4)°, **Figura 90**. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  via grupamento nitro O1A-N1A-O2A passando pelos C21A-C26A do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N13A-N12A-N11A é favorecida. Mesmo assim, neste fragmento o ângulo entre os planos que estão envolvidos os átomos O1A, N1A e O2A e os átomos do anel C21A-C26A apresentou um ângulo interplanar de 13,0(20)°. Para o plano do anel C11A-C16A e o plano envolvendo os átomos N13A-N12A-N11A o ângulo interplanar é 7,7(8)° e entre o anel C21A-C26A e o plano

envolvendo os átomos N11A-N12A-N13A o ângulo interplanar é 5,5(9)°. Os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no isômero **1b** estão representados nas **Tabela 31**.

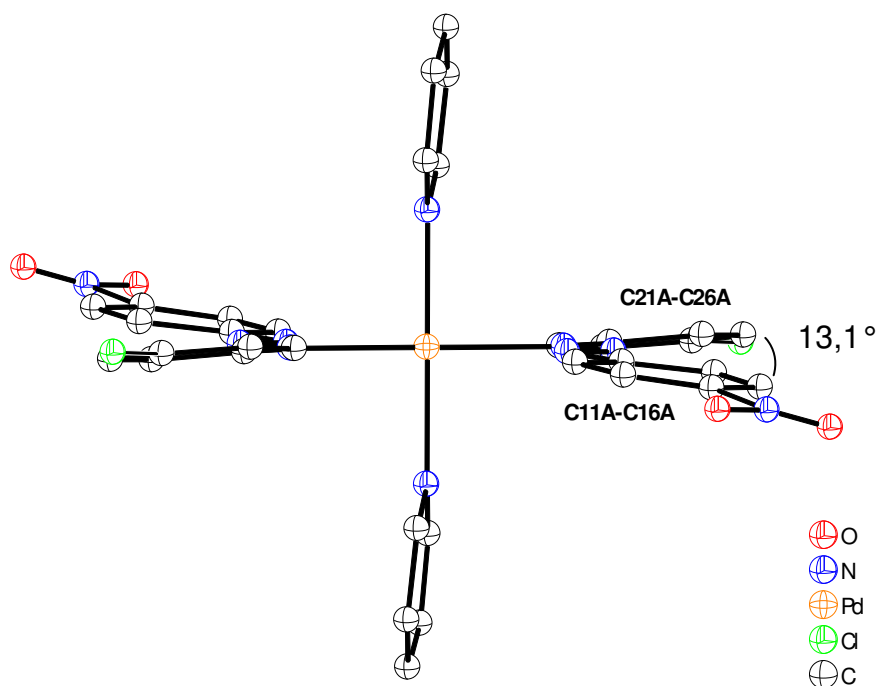
**Tabela 30**- Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do isômero **1b**.

Plano	r.m.s (Å)
C11A-C16A	0,0116
C21A-C26A	0,0080
N31A-C35A	0,0060
N13A-N12A-N11A	0,0000
O1A-N1A-O2A	0,0000

**Tabela 31**- Principais ângulos interplanares em °, observados no isômero **1b**. Desvio padrão entre parênteses.

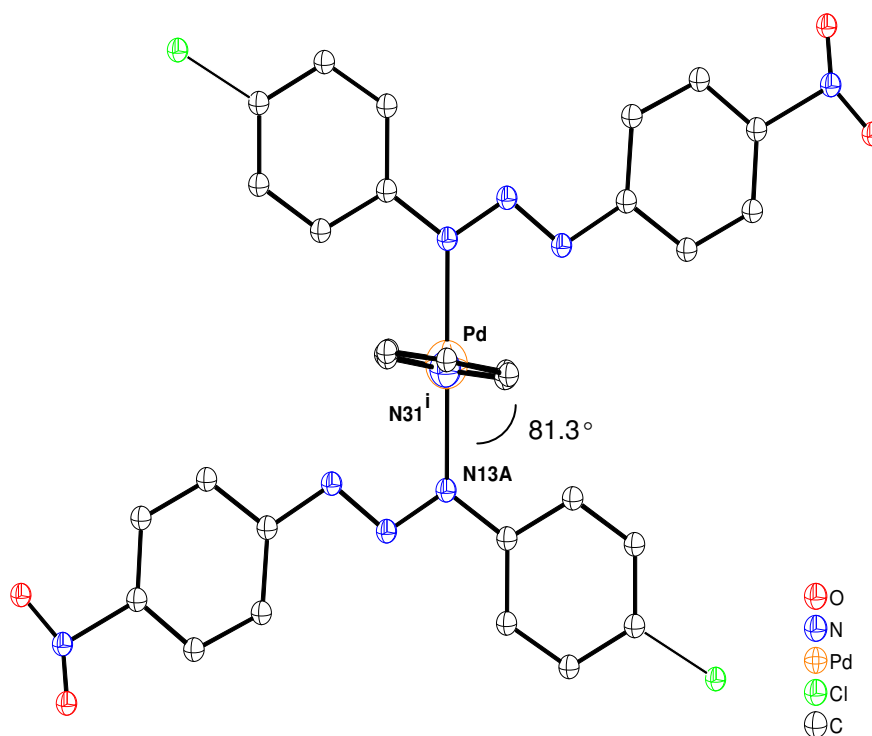
Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11A-C16A/C21A-C26A	13,1 (4)
N13A-N12A-N11A/C11A-C16A	7,7 (8)
N13A-N12A-N11A/C21A-C26A	5,5 (9)
C21A-C26A/O1A-N1A-O2A	13,2 (20)





**Figura 90-** Projeção do isômero **1b** em uma vista lateral, destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11A-C16A e C21A-C26A.

O anel piridina N31A<sup>i</sup>-C35A<sup>i</sup> apresenta-se um ângulo interplanar de 81,3(3)° com o plano N13A-Pd2-N35A<sup>i</sup> que envolve o anel piridina que é gerado por simetria (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ). A **Figura 91** demonstra este ângulo interplanar.



**Figura 91** - Projeção do isômero **1b** demonstrando o ângulo interplanar de 81,3(3)° entre o plano do anel piridina N31A<sup>i</sup>-C35A<sup>i</sup> e o plano N13A-Pd-N31<sup>i</sup> (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ).

Em ambos os isômeros o desvio da planaridade foi pequeno, **1a**, desvio de 8,1° e **1b**, desvio 13,1°, quando comparados ao complexo (**1**), desvio de 22,03°. No complexo (**2**) não foram observadas interações intramoleculares C-H...N como foram observadas no complexo **1**, o que pode explicar os baixos ângulos dos parâmetros observados nestes desvios. Também não foram observadas interações intermoleculares em (**2**).

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações no isômero **1a** são discutidos a seguir.

A distância de ligação na cadeia diazoamínica para ligação N11-N12 é 1,310 (8) Å e para a ligação N12-N13 é 1,277 (8)Å. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias: 1,44 e 1,24Å respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1- N2=N3R')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (R= *o*-F e R'= *p*-NO<sub>2</sub>) apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias de ligação na cadeia diazoamínica, ligação dupla N=N de 1,283(5) Å e na ligação simples N-N

o comprimento verificado foi de 1,325(5) Å, este composto foi caracterizado por Hörner<sup>60</sup> e Visentin.

Estes valores intermediários entre os valores típicos<sup>7</sup> para ligações duplas e simples entre átomos de nitrogênio é um fator que demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia diazoamínica na direção dos substituintes terminal.

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas do que era esperado para ligações simples C<sub>ar</sub>-N, onde os comprimentos de ligações no isômero **1a** para N11-C11 é 1,411 (9) Å e para N13-C21 é 1,409 (9) Å.

Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação no centro metálico do isômero **1a** observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>56,60</sup>.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd1-N11 de 2,036 (6)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Orpen<sup>96</sup> e Bombieri<sup>56</sup> descrevem esta distância com 2,033Å, em uma ligação terminal σ-RNNNR. No complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) sintetizado por Visentin<sup>60</sup> o comprimento de ligação para Pd-N<sub>triaz.</sub> é 2,021(3) Å.

A ligação Pd1-N31 do anel piridina apresenta um comprimento de 2,033(3) Å, um valor menor que soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos, que é 2,08 Å (Sheldrick,1997<sup>91</sup>).

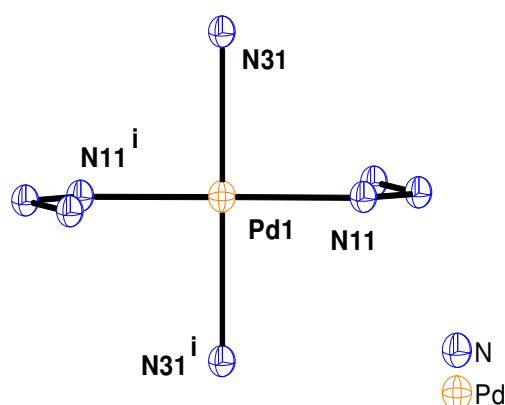
Comparando com o composto sintetizado por Tebbe<sup>97</sup>, onde o comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> é 2,014 Å, os valores encontrados para o isômero **1a** estão de acordo e são coerentes. E comparando também com o complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) sintetizado por Visentin<sup>60</sup>, onde o comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> é 2,039(3) Å, o valor encontrado para ligação Pd-N<sub>piridina</sub> no complexo (**2**) está de acordo com o valor encontrado na literatura<sup>60</sup>.

A cadeia diazoamínica N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 110,6 (6)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>56,60</sup> para complexos com ligantes triazenidos.

O ambiente de coordenação do isômero **1a** não sofreu distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é nulo, ou seja, todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre

N31-Pd(1)-N31<sup>i</sup> é 180,00 (3)° e o ângulo entre N11Pd(1)-N11<sup>i</sup> é 180,00 (3)°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana,  $dsp^2$ , característica em complexos com Pd(II).

A **Figura 92** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do isômero **1a**.



**Figura 92-** Ambiente de coordenação do Pd(II) isômero **1a**. Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ .

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações no isômero **1b** são discutidos a seguir.

A distância de ligação na cadeia diazoamínica, para ligação N13A-N12A é 1,312(8)Å e para a ligação N12A-N11A é 1,285(8)Å. A “*International Tables for X-ray Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias: 1,44 e 1,24Å respectivamente. O Composto caracterizado por Horner<sup>60</sup>, **trans**-[Pd(RN1- N2=N3R')<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (R= *o*-F e R'= *p*-NO<sub>2</sub>) apresenta para ligações N-N e N=N comprimentos de ligação na cadeia diazoamínica para ligação dupla N12=N13 de 1,283(5) Å e para ligação simples N11-N12 o comprimento é 1,325(5) Å. Estes valores intermediários entre os valores típicos<sup>7</sup> para ligações duplas e simples entre átomos de nitrogênio é um fator que demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia diazoamínica na direção dos substituintes terminais

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenílicas são mais curtas do que era esperado para ligações simples  $C_{ar}-N^{93}$ , onde os comprimentos de ligações no isômero **1b** para N13A-C11A é 1,393(9)Å e para N11A-C21A é 1,397(8)Å.

Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação no centro metálico do isômero **1b** observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>60,95</sup>.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd2-N13A de 2,0337 (6) Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Orpen<sup>96</sup> descreve esta distância com 2,033 Å, em uma ligação terminal  $\sigma$ -RNNNR.

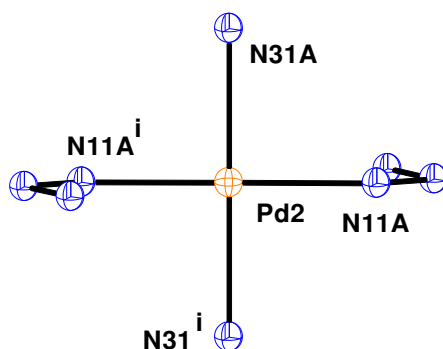
A ligação Pd2-N51A do anel piridina apresenta um comprimento de 2,037 (5) Å, um valor menor que soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos, que é 2,08 Å (Sheldrick, 1997<sup>91</sup>).

Comparando com o composto sintetizado por Tebbe<sup>97</sup>, onde o comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> é 2,014 Å, os valores encontrados para o isômero **1b** estão de acordo e são coerentes.

A cadeia diazoamínica N13A-N12A=N11A apresenta um ângulo de 112,8 (6)°. Este ângulo está condizente com os dados encontrados na literatura<sup>60,95</sup> para complexos com ligantes triazenidos.

O ambiente de coordenação do isômero **1b** não sofreu distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é nulo, assim, todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N51A-Pd2-N51A<sup>i</sup> é 180,0° e o ângulo entre N11-Pd1-N11<sup>i</sup> é 180,0°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ ). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana,  $dsp^2$ , característica em complexos com Pd(II).

A **Figura 93** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do isômero **1b**. Os principais parâmetros geométricos do complexo (**2**) estão apresentados na **Tabela 32**.



**Figura 93-** Ambiente de coordenação do Pd(II) no isômero **1b**. Foi feito um corte na estrutura onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ .

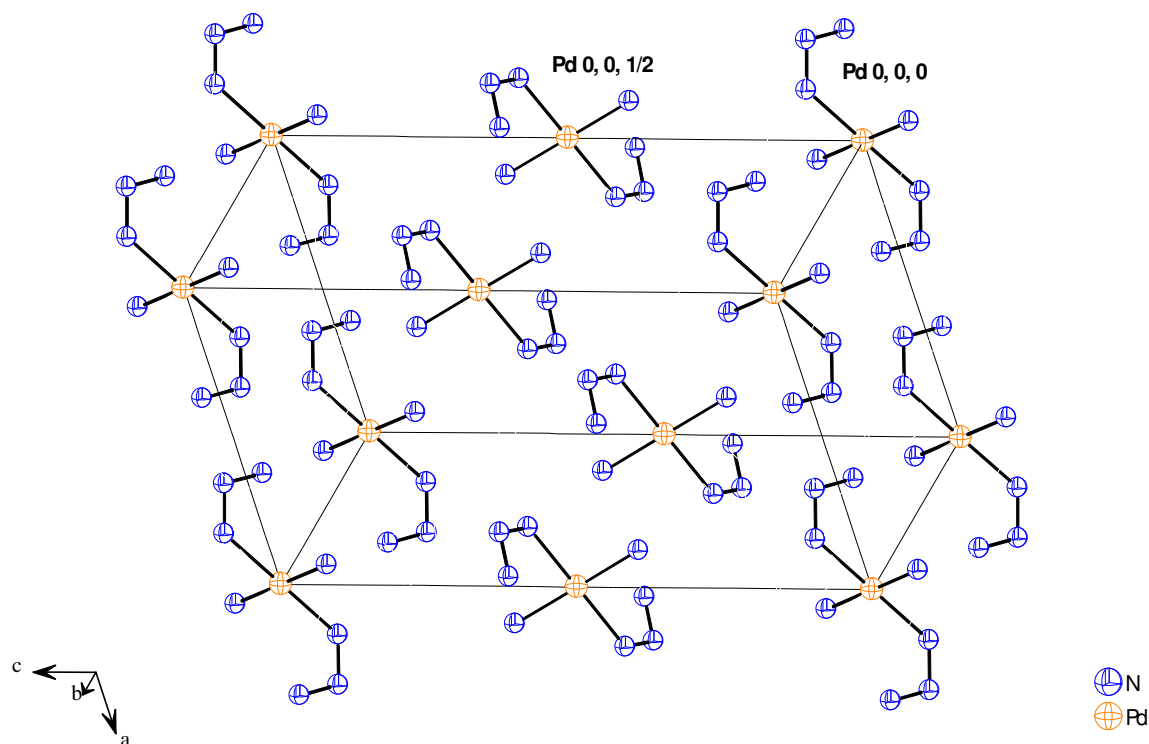
**Tabela 32-** Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) para o complexo (**2**) com desvio padrão entre parênteses.

Pd1-N51	2,028(5)	Pd2-N51A	2,035(6)
Pd1-N11	2,038(6)	Pd2-N13A	2,031(6)
N11-N12	1,307(7)	N11A-N12A	1,277(8)
N12-N13	1,281(7)	N13A-N12A	1,312(7)
N11-C11	1,409(9)	N13A-C11A	1,391(9)
N13-C21	1,404(9)	N11A-C21A	1,404(9)
N31-Pd1-N31 <sup>i</sup>	180,0(3)	N31A <sup>i</sup> -Pd2-N31A	180,0(1)
N11 <sup>i</sup> -Pd1-N11	180,0(3)	N13A-Pd2-N13A <sup>i</sup>	180,0(1)
N13-N12-N11	110,7(6)	N11A-N12A-N13A	112,8(6)

Elemento de simetria  $\bar{1}$  usado para gerar os átomos equivalentes dos isômeros **1a** (código de simetria,  $i = -x, -y, -z$ ) e isômero **1b** (código de simetria,  $i = -x, -y, -z$ )

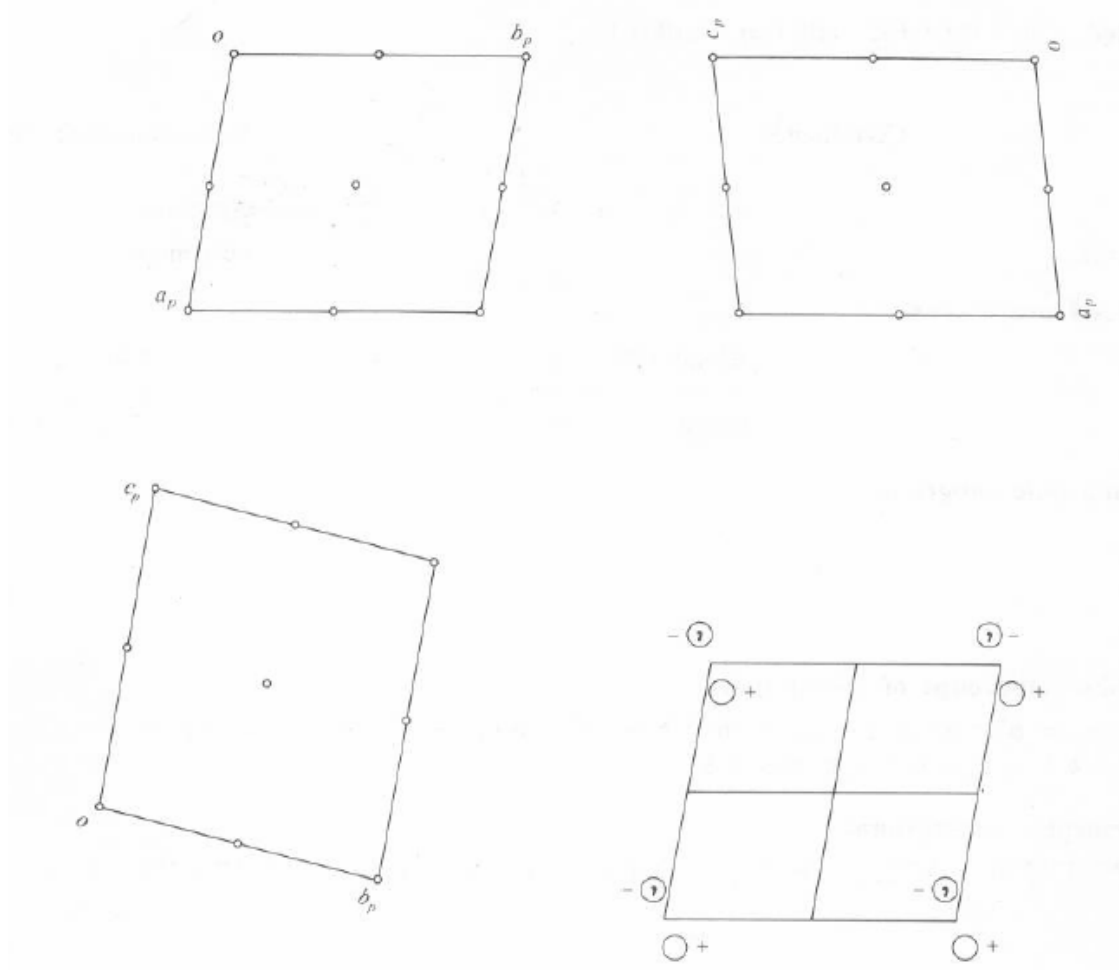
Pelo operador de simetria  $\bar{1}$  pertinente ao grupo espacial  $P\bar{1}$  gera-se o conteúdo de cela, representado na **Figura 94**. Somente o ambiente de coordenação do complexo (**2**) é representado a fim de uma melhor visualização das 12 frações que compõem a cela primitiva do complexo (**2**), 8 frações com coordenadas 0, 0, 0 ;

0, 1, 0; 0, 1, 1, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 1, 1, 0, 1, 1, 1; 1, 0, 1; que contribuem com 1/8 do total de seus átomos para compor um das duas fórmulas elementares e quatro frações com coordenadas 0, 0, 1/2; 0, 1, 1/2; 1, 1, 1/2; 1, 0, 1/2; que contribuem com 1/4 do total de seus átomos para compor a estrutura da outra fórmula elementar que compõem o conteúdo total de cela,  $Z=2$ .



**Figura 94-** Projeção da cela elementar de (2) com as 12 frações geradas pelo operador de simetria  $\bar{1}$ . Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização.

A projeção gráfica que demonstra o elemento de simetria  $\bar{1}$ , pertinente ao grupo espacial  $P\bar{1}$  ( $N^{\circ}2$ ) na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> está na **Figura 95**.

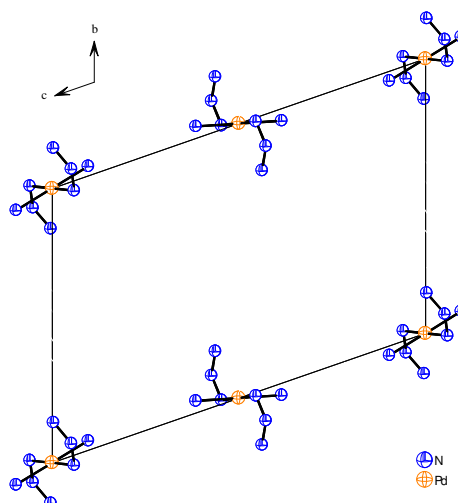


**Figura 95 -** Representação gráfica do operador de simetria  $\bar{I}$  descrito na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

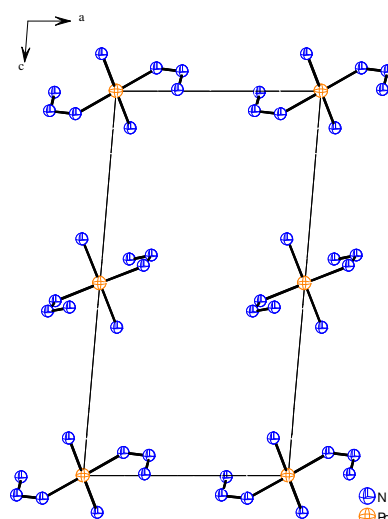
O efeito da aplicação do elemento de simetria  $\bar{I}$  pertinente ao grupo espacial  $P\bar{I}$  sobre o conteúdo total da cela pode ser visto na **Figura 96**, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Somente o ambiente de coordenação do centro metálico está representado a fim de facilitar a identificação do operador de simetria. O operador de simetria atua nos vértices, centro de face, centro de aresta e centro de cela.



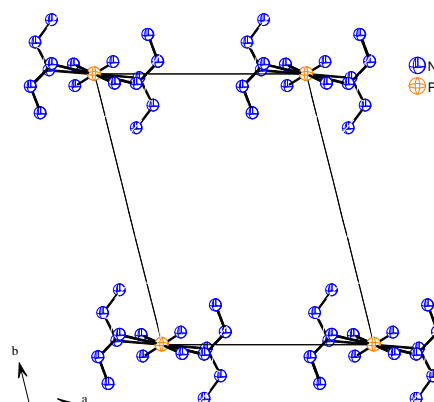
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 96-** Efeito da operação do elemento de simetria  $\bar{1}$  sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas [100], [010] e [001].

#### 4.4.4.6 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(trifenilfosfina)paládio(II), complexo (3)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (3) foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINTE*<sup>87</sup> de um total de 9005 reflexões correspondentes aos planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 1,66 - 25,49^\circ$ . Um total de 32572 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINTE*<sup>87</sup>, resultando em 5647 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0285$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (3) levou uma rede cristalina recíproca *monoclinica*. O complexo (3) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/c$  em uma rede primitiva, tipo de Bravais  $P$  na rede cristalina tridimensional. O conteúdo total de cela é gerado através dos operadores de simetria  $\bar{1}$ ,  $2_1$  e  $c$ . A simetria da rede tridimensional é determinada pela simetria de *Laue*  $2/m$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (3) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 85 átomos, onde:

$$N_{AM} = 3040,46 \text{ \AA}^3/2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 84,45 \sim 85 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{66}H_{58}F_2N_8O_6P_2Pd$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (3) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(FC_6H_4N_3NC_6H_4NO_2)_2(C_{18}H_{15}P)_2Pd]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo (3), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, reunindo 385 parâmetros totais, levaram aos índices de

discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0277$ ,  $wR_2 = 0,0875$ , respectivamente.

A **Tabela 33** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(3)**.

**Tabela 33-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{66}H_{58}F_2N_8O_6P_2Pd$
Peso Molecular	1265,6
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclinico</i>
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Parâmetros de Cella	$a = 12,2658(2)$ Å $b = 12,9953(2)$ Å $\beta = 91,5110(10)^\circ$ $c = 19,0813(3)$ Å
Volume	3040,46(8) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculada)	1,382 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	0,423 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1304
Dimensões do Cristal	0,24 x 0,16 x 0,13 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	1,66 – 25,49°
Índice de Varredura	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 22$
Reflexões Coletadas	32576
Reflexões Independentes	5647 [R(int) = 0.0285]
Interigadade de varredura	
Integralidade de varredura $2\theta = 25,49^\circ$	99,9 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,9475 e 0,9053
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	5647 / 0 / 385
Correlação de Confiança Estatística relativa $F^2$	1,153
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0277, wR_2 = 0,0875$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0381, wR_2 = 0,0990$
Densidade Eletrônica Residual	0,661 e -0,599 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo **(3)** conduziu às coordenadas cristalográficas integrantes da **Tabela 34**.

**Tabela 34-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(3)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pd	0	0	0	27(1)
C(31)	6441(7)	5324(7)	306(6)	183(4)
C(33)	6567(10)	6158(9)	-2(6)	324(8)
C(32)	5920(9)	5487(13)	927(5)	312(10)
O(3)	6635(8)	4444(8)	220(8)	423(9)
P(1)	767(1)	-1671(1)	-36(1)	32(1)
N(1)	542(1)	188(1)	1019(1)	31(1)
C(1)	1584(2)	523(2)	1227(1)	34(1)
F	-3034(1)	-1047(2)	1123(1)	89(1)
C(25)	89(2)	-2652(2)	479(1)	40(1)
C(13)	2157(2)	-1676(2)	307(1)	44(1)
N(2)	-152(2)	127(1)	1539(1)	34(1)
N(3)	-1119(2)	-89(1)	1328(1)	36(1)
C(6)	2281(2)	883(2)	718(1)	43(1)
C(2)	1946(2)	545(2)	1927(1)	52(1)
C(4)	3603(2)	1333(2)	1603(1)	54(1)
C(12)	-1695(2)	318(2)	2546(1)	50(1)
C(26)	459(2)	-3662(2)	459(1)	58(1)
C(24)	-217(2)	-2604(2)	-1181(1)	51(1)
C(20)	1712(2)	-2461(2)	-1276(1)	58(1)
C(7)	-1861(2)	-123(2)	1885(1)	40(1)
N(4)	4645(2)	1807(2)	1799(2)	82(1)
C(5)	3285(2)	1294(2)	903(1)	54(1)

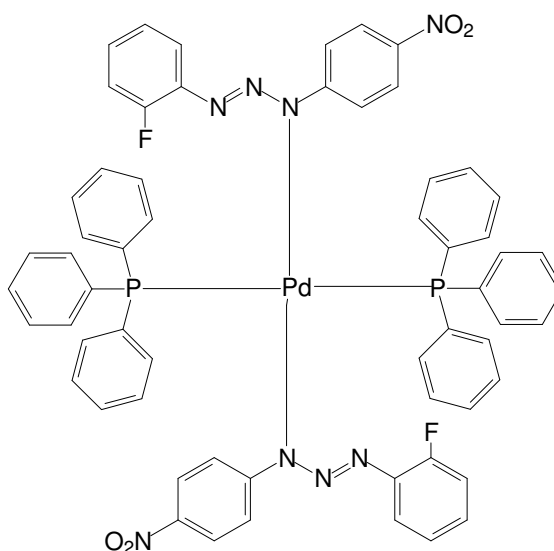
Continuação da tabela 34.

C(8)	-2845(2)	-610(2)	1763(1)	57(1)
C(3)	2948(2)	956(2)	2107(1)	60(1)
C(30)	-792(2)	-2419(2)	882(1)	55(1)
C(14)	2433(2)	-2128(2)	948(2)	65(1)
C(28)	-898(3)	-4174(2)	1246(2)	80(1)
C(19)	789(2)	-2299(2)	-897(1)	40(1)
C(18)	2957(2)	-1171(2)	-63(2)	63(1)
O(2)	4881(2)	1882(2)	2422(2)	108(1)
C(22)	637(4)	-3164(2)	-2227(2)	84(1)
C(17)	4020(3)	-1169(3)	183(3)	95(1)
C(27)	-40(3)	-4414(2)	843(2)	72(1)
C(9)	-3637(3)	-688(3)	2258(2)	85(1)
C(23)	-288(3)	-3021(2)	-1850(2)	73(1)
C(29)	-1283(3)	-3187(3)	1269(2)	79(1)
C(15)	3496(3)	-2117(4)	1196(2)	104(1)
C(21)	1630(4)	-2901(2)	-1942(2)	81(1)
C(11)	-2489(3)	246(3)	3039(2)	71(1)
O(1)	5219(2)	2124(3)	1345(2)	148(2)
C(16)	4283(3)	-1658(4)	815(3)	116(2)
C(10)	-3446(3)	-250(3)	2901(2)	85(1)

#### 4.4.4.6.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (3)

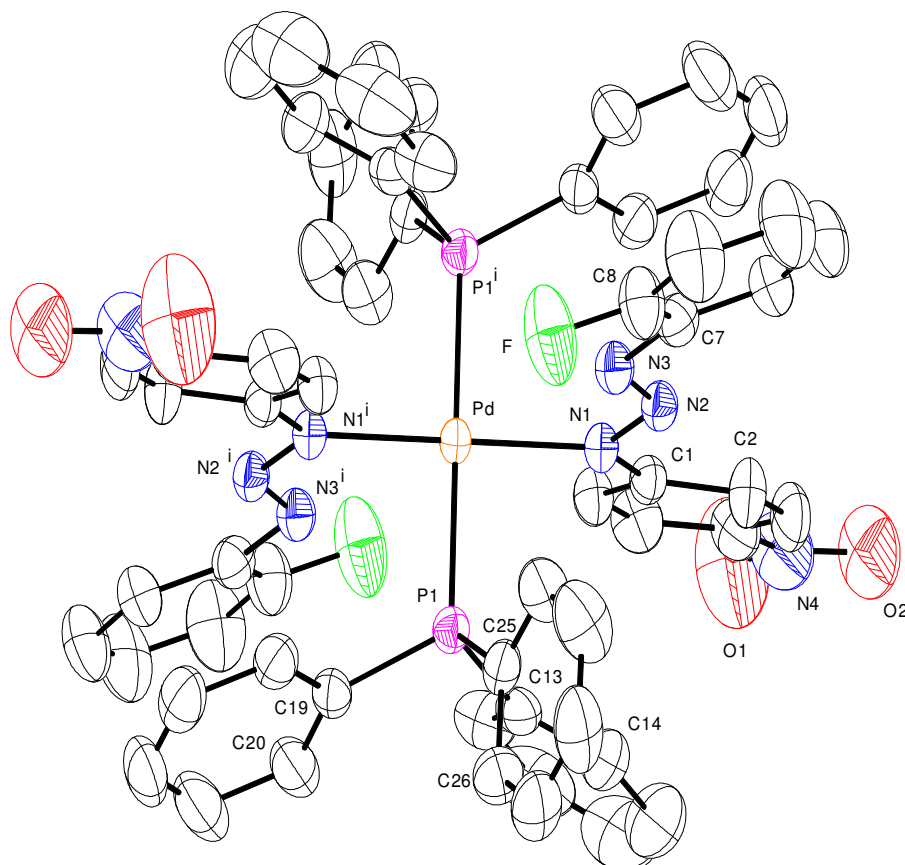
A estrutura cristalina do complexo (3) é composta por dois íons triazenidos assimétricos  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de trifenilfosfina coordenados ao centro metálico de Pd(II) caracterizando um complexo triazenido. O ligante triazenido apresenta em um dos anéis fenila um átomo de F em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro em posição *para* a cadeia diazoamínica.

O modo de coordenação do ligante  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  é monodentado terminal, o íon triazenido forma uma ligação  $\eta^1$  com o centro de Pd(II). A cadeia de nitrogênios encontra-se desprotonada, ou seja, confere uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A eletroneutralidade de Pauling é satisfeita quando carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}]^-$  contrabalança a carga positiva oriunda do paládio(II). A geometria de coordenação do íon Pd(II) é quadrado-plana e os ligantes estão em configuração **trans** ligados ao metal. Na **Figura 97** está representada a projeção esquemática do complexo (3).



**Figura 97-** Representação esquemática do complexo (3).

O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $-1$  (simetria molecular  $C_i$ ) com o íon Pd(II) encontrado-se sobre um centro de inversão. A projeção estrutural do complexo **(3)** está representada na **Figura 98**.

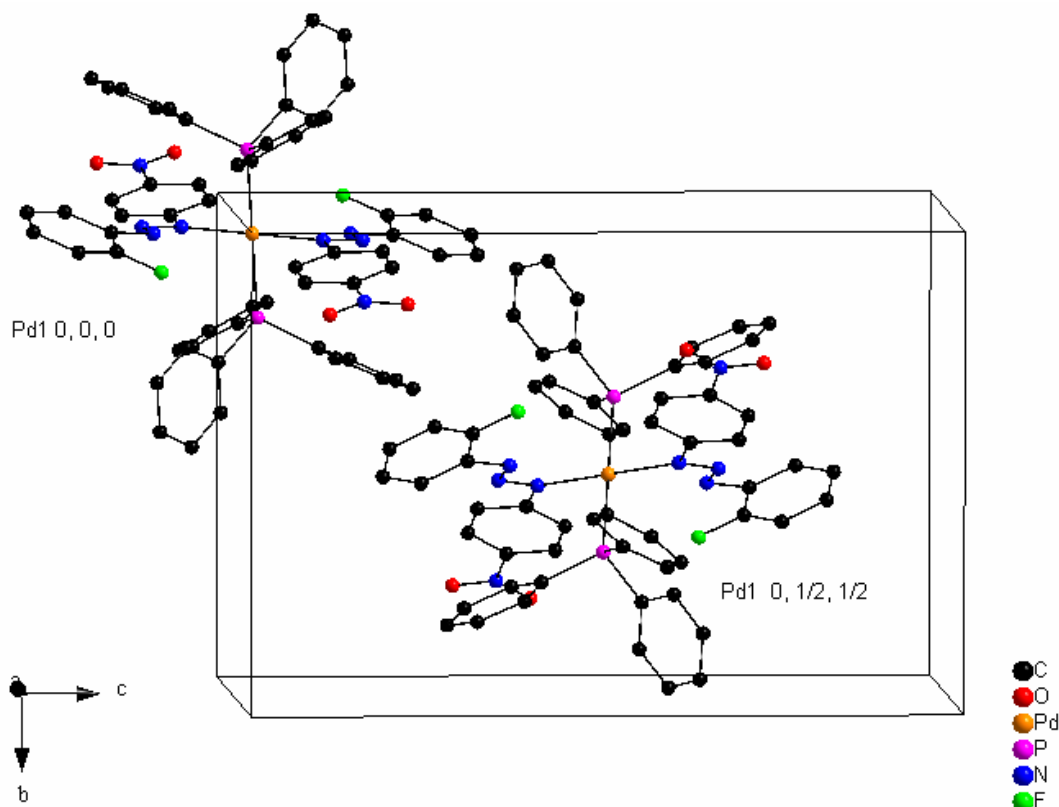


**Figura 98-** Projeção estrutural do complexo **(3)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o operador  $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da figura.

O conteúdo de cela é gerado através dos elementos de simetria  $2/m, 2_1$  e  $c$ , pertinentes ao grupo espacial  $P2_1/c$ . Através da operação de simetria  $-x, 1/2+y, 1/2-z$  a partir das coordenadas pontuais de origem  $0, 0, 0$  são geradas as fórmulas elementares equivalentes.



A **Figura 99** representa cela unitária do complexo **(3)** com 2 fórmulas elementares nas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0 e 0, 1/2, 1/2.



**Figura 99-** Projeção de duas fórmulas elementares do complexo **(3)** nas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0 e 0, 1/2, 1/2.

No estado sólido o complexo **(3)** apresenta interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas.

São interações intramoleculares C-H...N, envolvendo átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica e átomos de hidrogênio dos anéis fenila dos ligantes trifenilfosfina. O nitrogênio que interage é o átomo que não está ligado ao metal, a interação é através do par de elétrons livres.

As interações intermoleculares C-H...F, ocorrem entre átomos de flúor (ligante triazenido) e átomos de hidrogênio dos anéis fenila terminais (ligante triazenido) de uma molécula vizinha. A estrutura cristalina contém moléculas relacionadas por translação/reflexão axial *c* ao longo de [100] gerando uma rede supramolecular infinita.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos de hidrogênio e suas interações são discutidos a seguir. As interações foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>.

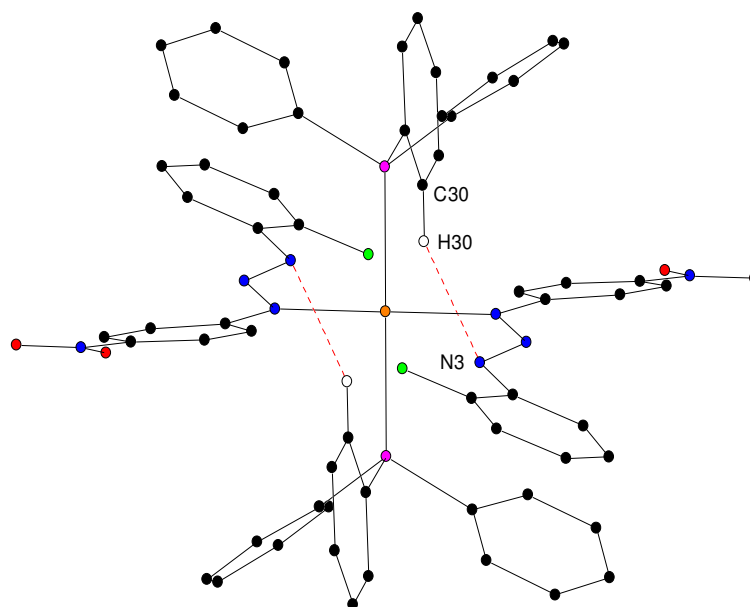
Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila (ligante triazenido) e dos anéis fenila da PPh<sub>3</sub> foram fixados geometricamente com distâncias para os hidrogênios aromáticos de 0,93 Å. Os anéis e seus respectivos átomos de carbono foram tratados com  $U_{iso}(H)$  com valores de  $1,2U_{eq} Csp^2$ .

Analisando os parâmetros geométricos para C-H...N, foi observado uma distância entre o átomo doador (*D*) C30<sup>i</sup> e o átomo aceptor (*A*) N3 de 3,175(3) Å e a distância entre o H30 e o N3 é 2,31 Å.

O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C30-H30...N3 é 154°, acima de 110°. Os parâmetros geométricos para a interação estão listados na **Tabela 35**. A **Figura 100** demonstra esta interação.

**Tabela 35-** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo (**3**).

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	∠ <i>D</i> -H... <i>A</i>
C30-H30...N3	0,93	2,31	3,175	154



**Figura 100-** Estrutura do complexo (**3**), com as interações intramoleculares que envolvem os ligantes triazenidos e os co-ligantes PPh<sub>3</sub>.

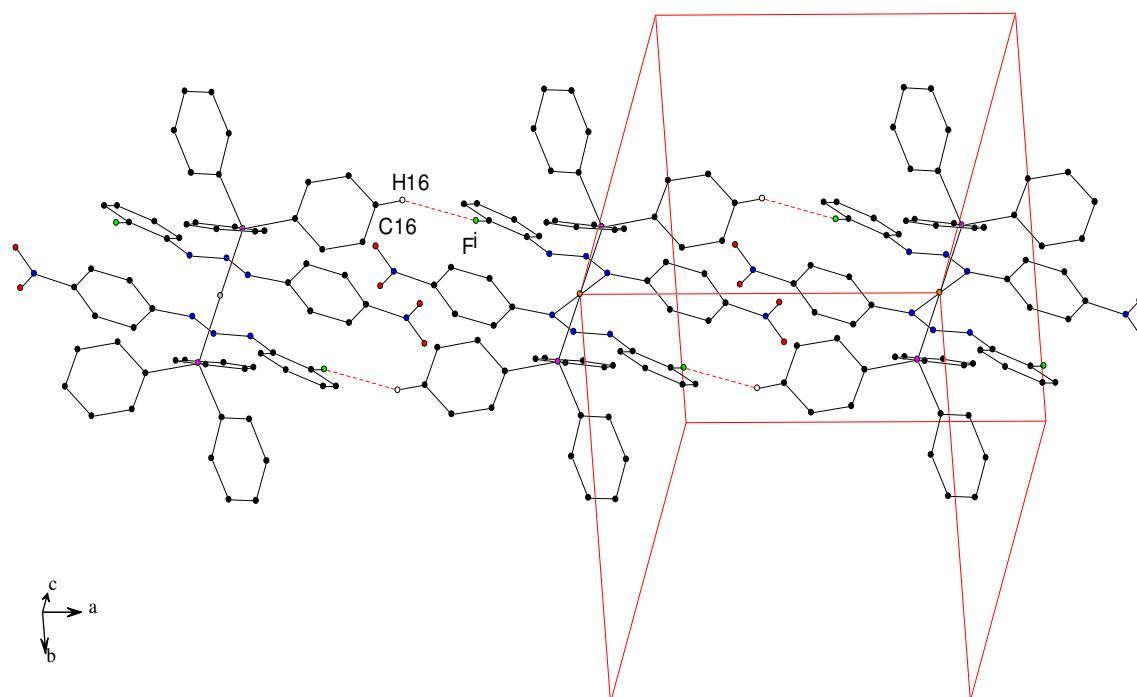
A interação intermolecular que existe envolve os átomos de F<sup>i</sup> e H16 do anel C13-C18, (código de simetria  $i = 1+x, y, z$ ). A distância entre o átomo doador (*D*) C16 e o átomo aceptor (*A*) F<sup>i</sup> é 3,417(4) Å e a distância entre o H16 e o F<sup>i</sup> é 2,54 Å (código de simetria  $i = 1+x, y, z$ ).

O ângulo para a interação observada satisfaz a regra que caracteriza uma ligação de hidrogênio não-clássica. Este ângulo na interação C16-H16...F<sup>i</sup> é 157°, acima de 110°. Os parâmetros geométricos para a interação estão listados na **Tabela 36**. A **Figura 101** demonstra estas interações intermoleculares C-H...F na forma de ligações de hidrogênio não-clássicas.

**Tabela 36-** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °) do complexo (**3**).

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	∠ <i>D</i> -H... <i>A</i>
C16-H16...F <sup>i</sup>	0,93	2,54	3,417	157

(código de simetria  $i = 1+x, y, z$ )



**Figura 101-** Estrutura do complexo **(3)**, com as interações intermoleculares que envolvem os ligantes triazenidos formando uma rede supramolecular na direção do eixo cristalográfico **a**. (código de simetria  $i = 1+x, y, z$ )

Na estrutura do complexo **(3)** observa-se que o ligante triazenido [ $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ], sofreu um significativo desvio da planaridade quando comparado ao desvio observado no complexo **(2)**. Efeitos eletrônicos, como de ressonância, deveriam contribuir para uma coplanaridade na estrutura do ligante triazenido ligado ao centro metálico de Pd(II). Dois fatores podem estar causando esta distorção – interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligação de hidrogênio não-clássica, provocando a torsão do anel C7-C12, consequência direta da formação da ligação C-H...F.

Os anéis fenílicos que compõem o ligante triazenido são planos. O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) para os planos dos anéis C1-C6 e C7-C12 comprova a planaridade dos mesmos, **Tabela 37**.

Analisando os desvios da planaridade para os planos que envolvem os anéis C1-C6 e C7-C12, apresenta um ângulo interplanar de  $24,4(1)^\circ$ . A deslocalização dos elétrons  $\pi$  via grupamento nítro O1-N4-O2 passando pelos C1-C6 do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N1-N2-N3 é favorecida. Mesmo assim neste fragmento o

ângulo entre os planos que estão envolvidos os átomos O1, N4 e O2 e os átomos do anel C1-C6 apresentou um ângulo interplanar de 4,6(1)°. Para o plano do anel C1-C6 e o plano envolvendo os átomos N1-N2-N3 o ângulo interplanar é 16,9(1)° e entre o anel C7-C12 e o plano envolvendo os átomos N1-N2-N3 o ângulo interplanar é 18,9(1)°. Os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no complexo **(3)** estão representados na **Tabela 38**.

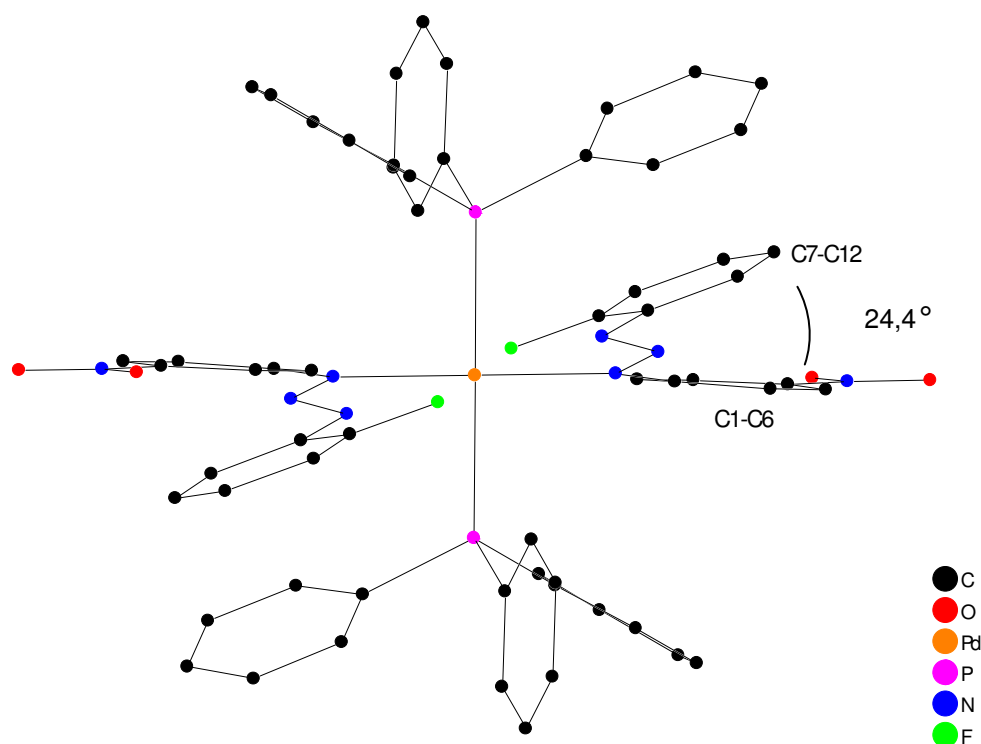
**Tabela 37-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila, cadeia diazoamínica e grupo nitro.

Plano	r.m.s (Å)
C1-C6	0,0107
C7-C12	0,0029
N1-N2-N3	0,0000
O1-N4-O2	0,0000

**Tabela 38-** Principais ângulos interplanares em °, observados no complexo **(3)**. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C1-C6/C7-C12	24,4(1)
N1-N2-N3/C1-C6	16,9(1)
N1-N2-N3/C7-C12	18,9(1)
C1-C6/O1-N4-O2	4,6(1)

Na **Figura 102** está representado o desvio interplanar que existe entre os anéis fenila terminais.



**Figura 102-** Projeção do complexo **(3)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C1-C6 e C7-C12.

Os aspectos geométricos que relacionam os átomos não hidrogenóides e suas ligações no complexo **(3)** são discutidos a seguir.

A distância de ligação na cadeia diazoamínica, para ligação N1-N2 é 1,326(3)Å e para a ligação N2-N3 é 1,274(3)Å. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (R= *p*-nitrofenil e R'= *o*-flúorofenil) apresenta para ligações N-N e N=N na cadeia diazoamínica as seguintes distâncias 1,325(5)Å e 1,283(5)Å respectivamente, este composto foi caracterizado por Hörner<sup>60</sup>.

Estes valores intermediários entre os valores típicos<sup>7</sup> para ligações duplas e simples entre átomos de nitrogênio é um fator que demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia diazoamínica na direção dos substituintes terminais, evidência da desprotonação do ligante.

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica e os carbonos dos anéis fenílicas são mais curtas do que era esperado para ligações simples  $C_{ar}-N^{93}$ , os comprimentos de ligações para N1-C1 e N3-C7 são de 1,397(3) Å e 1,418 (3) Å respectivamente.

Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação no centro metálico, observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura<sup>56</sup>.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd1-N1 de 2,052 (17) Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Orpen<sup>96</sup> e Bombieri<sup>56</sup> descrevem esta distância com 2,033 Å, em uma ligação terminal  $\sigma$ -RNNNR.

A ligação Pd-P1 do ligante trifenilfosfina apresenta um comprimento de 2,368 (5) Å, valor menor que soma dos raios covalentes entre os átomos envolvidos, que é 2,49 Å (Sheldrick, 1997<sup>91</sup>).

Comparando com o composto *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R')<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= *p*-toluol) sintetizado por Bombieri<sup>56</sup>, que tem comprimento de ligação para Pd-P1 de 2,329(3) Å e para Pd-P2 de 2,320(3) Å, os valores encontrados para o complexo **(3)** estão de acordo e são coerentes.

A cadeia N1-N2=N3 apresenta um ângulo de 112,83 (18) °. Este ângulo é condizente com dados encontrados na literatura<sup>56</sup> para complexos com ligantes triazenidos.

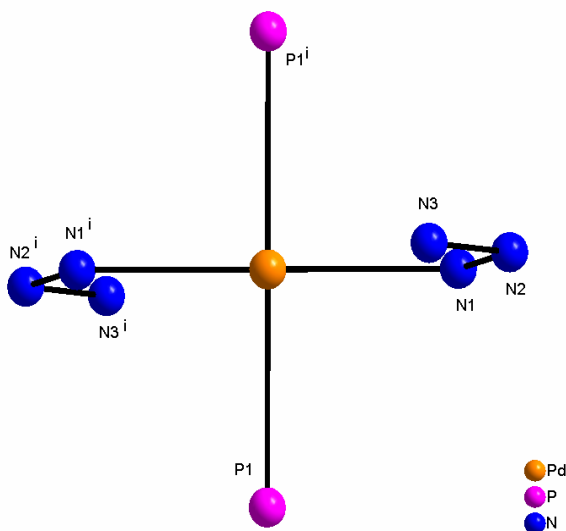
O ambiente de coordenação do complexo **(3)** não sofreu distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é nulo. Todos os átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N1-Pd-N1<sup>i</sup> é 180,00(3)° e o ângulo entre P1-Pd-P1<sup>i</sup> é 180,00(3)°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, *i* = -*x*, -*y*, -*z*). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana,  $dsp^2$ , característica em complexos com Pd(II).

A **Figura 103** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(3)**. Os principais parâmetros geométricos de **(3)** estão na **Tabela 39**.

**Tabela 39-** Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo **(3)** com desvio padrão entre parênteses.

Pd-N1	2,0522(15)	P1-C13	1,811(2)
Pd-P1	2,3679(5)	C1-C6	1,392(3)
N2-N3	1,275(2)	C1-C2	1,397(3)
N1-N2	1,326(2)	C4-N4	1,460(3)
N1-C1	1,398(2)	N4-O1	1,204(3)
N3-C7	1,419(3)	N4-O2	1,217(3)
F-C8	1,361(3)		
<hr/>			
N1 <sup>i</sup> -Pd-N1	180,00(3)	P1 <sup>i</sup> -Pd-P1	180,00(3)
N1-Pd1-P1 <sup>i</sup>	89,03(4)	N3-N2-N1	112,80(15)
N1-Pd-P1	90,97(4)		

Código de simetria aplicado para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, -y, -z$



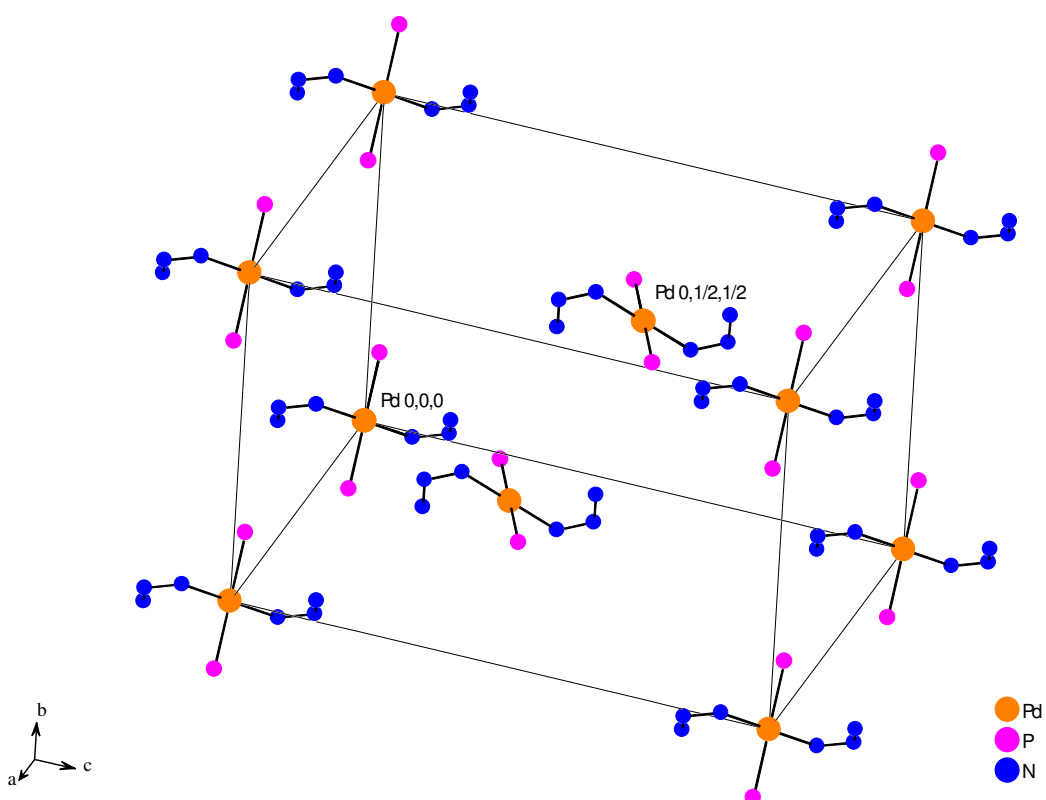
**Figura 103-** Ambiente de coordenação do íon Pd(II). Foi feito um corte na projeção da estrutura, onde somente são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os átomos de P. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ .



O conteúdo da cela primitiva do complexo **(3)** pode ser visualizado através de 10 frações. Oito frações estão localizadas sobre os vértices e 2 frações sobre dois centros de face. Aquelas localizadas nos 8 vértices da cela contribuem em média com  $1/8$  de seus átomos para formar uma fórmula elementar e aquelas localizadas nos dois centros de face contribuem em média com  $1/2$  de seus átomos para compor a outra fórmula elementar,  $Z=2$ .

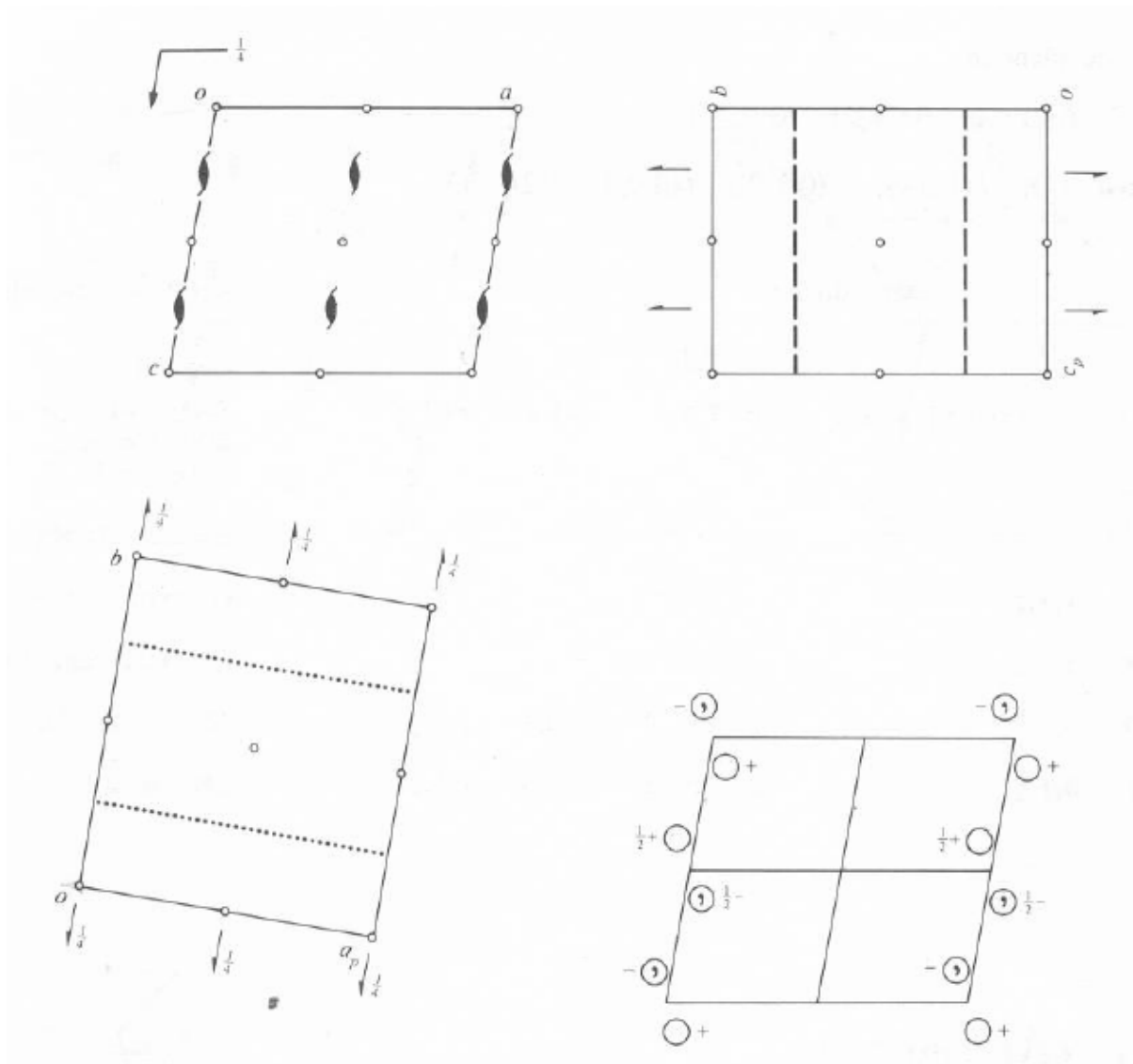
O conteúdo de cela é gerado pelos elementos de simetria  $2/m$ ,  $2_1//b$  e o plano de espelhamento-translação  $c$  paralelo ao plano  $a, c$  e perpendicular à direção  $[010]$ .

A **Figura 104** representa somente o ambiente de coordenação do complexo **(3)** a fim de uma melhor visualização das 10 frações que compõem a cela primitiva do complexo **(3)**, com coordenadas pontuais  $0, 0, 0; 0, 1, 0; 0, 1, 1; 0, 0, 1; 1, 0, 0; 1, 1, 0; 1, 1, 1; 1, 0, 1; 0, 1/2, 1/2$  e  $1, 1/2, 1/2$ .



**Figura 104-** Projeção da cela elementar de **(3)** com as 10 frações geradas pelos elementos de simetria  $2/m$ ,  $2_1$  e  $c$ . Apenas o ambiente de coordenação é representado a fim de uma melhor visualização.

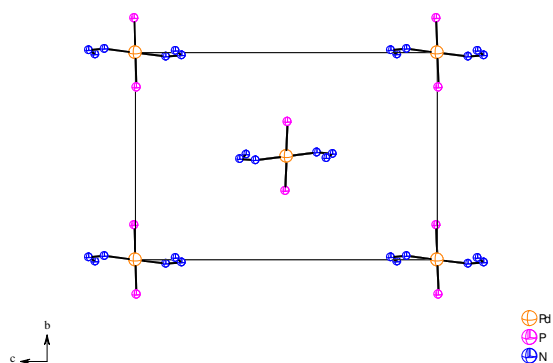
A projeção gráfica abaixo demonstra os elementos de simetria do grupo espacial  $P2_1/c$ , descritos na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”, **Figura 105**.



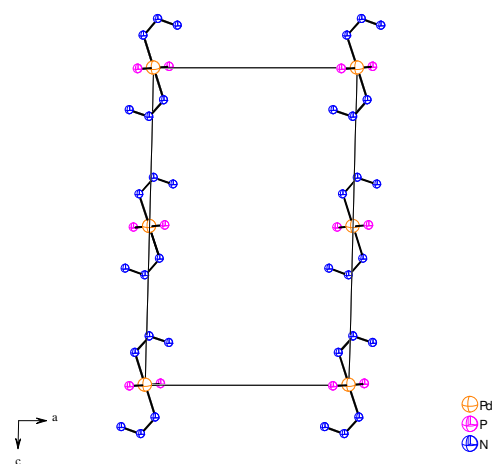
**Figura 105-** Elementos de simetria  $2/m$ ,  $2_1$  e  $c$  que geram o conteúdo de cela no grupo espacial  $P2_1/c$ , descritos na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”

O efeito da operação do operador de simetria  $2/m$ ,  $2_1$  e  $c$  pertinente ao grupo espacial  $P2_1/c$  sobre o conteúdo total da cela pode ser visto na **Figura 106**, segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ . Somente o ambiente de coordenação do centro metálico é representado a fim de facilitar a identificação do operador de simetria.

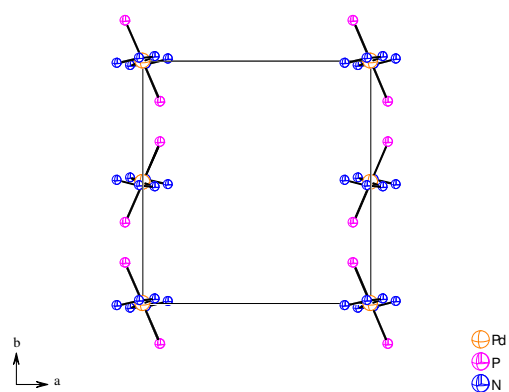
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 106-** Efeito da operação dos elementos de simetria  $2/m$ ,  $2_1$  e  $c$  sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ .

#### 4.4.4.7 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (4):

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (4) foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 6951 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 1,80 - 25,50^\circ$ . Um total de 41030 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 5368 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0247$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (4) levou uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (4) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *C2/c* em uma rede de face centrada na direção do eixo cristalográfico *c* [001], tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional e simetria de Laue *2/m*. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ , 2 e  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação *c* paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{c}$ . Adicionalmente ocorre um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z.18$  a fórmula molecular do complexo (4) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 80 átomos, onde:

$$N_{AM} = 5773,9 \text{ \AA}^3/4.18$$

$$N_{AM} = 80,19 \sim 80 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{58}H_{46}N_{16}Pd$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (4) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(C_6H_5NNC_6H_4NNNC_6H_4NNC_6H_5)_2(C_5H_5N)_2Pd]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo **(4)**, incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, reunindo 340 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado ***R*** e ponderado ***wR*** de ***R*<sub>1</sub>** = 0,0426; ***wR*<sub>2</sub>** = 0,1272, respectivamente.

A **Tabela 40** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(4)**.

**Tabela 40-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{58}H_{46}N_{16}Pd$
Peso Molecular	1073,51
Temperatura	273(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo Espacial	<i>C2/c</i> (N°15)
Parâmetros de Cella	$a = 29,5846(8)$ Å $b = 8,8430(2)$ Å $\beta = 116,5620(10)^\circ$ $c = 24,6746(7)$ Å
Volume	$5773,9(3)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	$1,235$ mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	$0,372$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	2208
Dimensões do Cristal	$0,35 \times 0,15 \times 0,06$ mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	$1,80$ to $25,50^\circ$
Índice de Varredura	$-35 \leq h \leq 35, -10 \leq k \leq 10, -29 \leq l \leq 29$
Reflexões Coletadas	41030
Reflexões Independentes	5368 [ $R_{(int)} = 0,0247$ ]
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,50^\circ$	99,9 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,9780 e 0,8808
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	5368 / 0 / 340
Correlação de Confiança	
Estatística Relativa a $F^2$	1,081
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0426, wR_2 = 0,1272$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0524, wR_2 = 0,1334$
Densidade Eletrônica Residual	$0,704$ e $-0,318$ e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo **(4)** permitiu o refinamento das seguintes coordenadas cristalográficas descritas na **Tabela 41**.

**Tabela 41-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(4)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pd	0	0	0	43(1)
C(7)	852(1)	1440(4)	1838(1)	59(1)
C(8)	582(2)	917(6)	2150(2)	84(1)
C(10)	1164(2)	2000(6)	3055(2)	94(2)
C(11)	1443(2)	2563(6)	2767(2)	98(2)
C(12)	1283(1)	2259(5)	2146(2)	77(1)
C(9)	742(2)	1211(7)	2744(2)	105(2)
C(1)	965(1)	1330(3)	61(1)	49(1)
C(6)	720(1)	1186(4)	-572(1)	60(1)
C(5)	975(2)	1525(4)	-913(2)	71(1)
C(4)	1474(1)	1987(4)	-634(2)	66(1)
C(3)	1716(1)	2107(5)	-14(2)	68(1)
C(2)	1470(1)	1801(4)	328(2)	60(1)
C(19)	1771(1)	3054(4)	4608(1)	66(1)
C(20)	1623(2)	2110(5)	4933(2)	83(1)
C(21)	1820(2)	2260(6)	5548(2)	93(1)
C(22)	2160(2)	3383(6)	5832(2)	93(1)
C(23)	2307(2)	4338(6)	5509(2)	93(1)
C(24)	2111(2)	4164(5)	4891(2)	80(1)
C(13)	1842(1)	2625(5)	-1790(2)	71(1)
C(18)	1680(2)	2062(7)	-2362(2)	109(2)
C(17)	1921(2)	2481(8)	-2708(2)	129(2)
C(16)	2321(2)	3465(8)	-2478(2)	116(2)

Continuação da tabela 41.

---

C(15)	2475(2)	4017(9)	-1921(2)	128(2)
C(14)	2238(2)	3601(6)	-1576(2)	99(2)
C(25)	355(2)	-2925(4)	-241(2)	88(1)
C(26)	595(2)	-4352(6)	-104(3)	114(2)
C(27)	796(2)	-4836(5)	469(4)	118(2)
C(28)	776(2)	-3982(6)	915(3)	116(2)
C(29)	542(2)	-2586(4)	753(2)	87(1)
N(1)	694(1)	991(3)	381(1)	45(1)
N(2)	912(1)	1360(3)	959(1)	47(1)
N(3)	638(1)	996(3)	1224(1)	52(1)
N(6)	1307(2)	2178(5)	3733(2)	105(1)
N(4)	1768(1)	2380(4)	-947(1)	71(1)
N(5)	1543(1)	2157(4)	-1488(2)	79(1)
N(8)	335(1)	-2072(3)	189(1)	57(1)
N(7)	1630(1)	3006(4)	3923(2)	95(1)

---



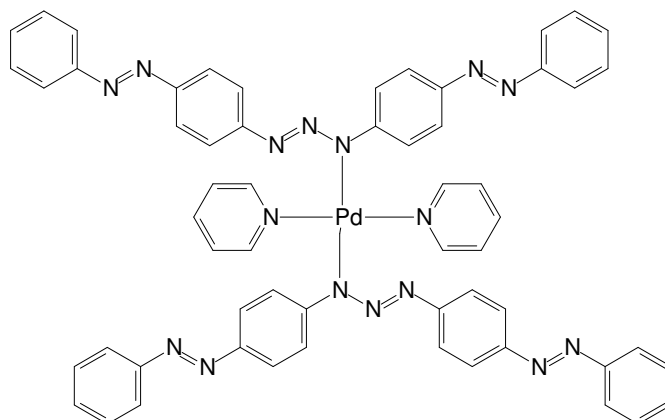
#### 4.4.4.7.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (4)

A estrutura cristalina do complexo (4) é composta por dois íons triazenidos assimétricos  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pd(II) caracterizando um complexo triazenido. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$ , onde os nitrogênios terminais estão ligados ao fragmento azobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ).

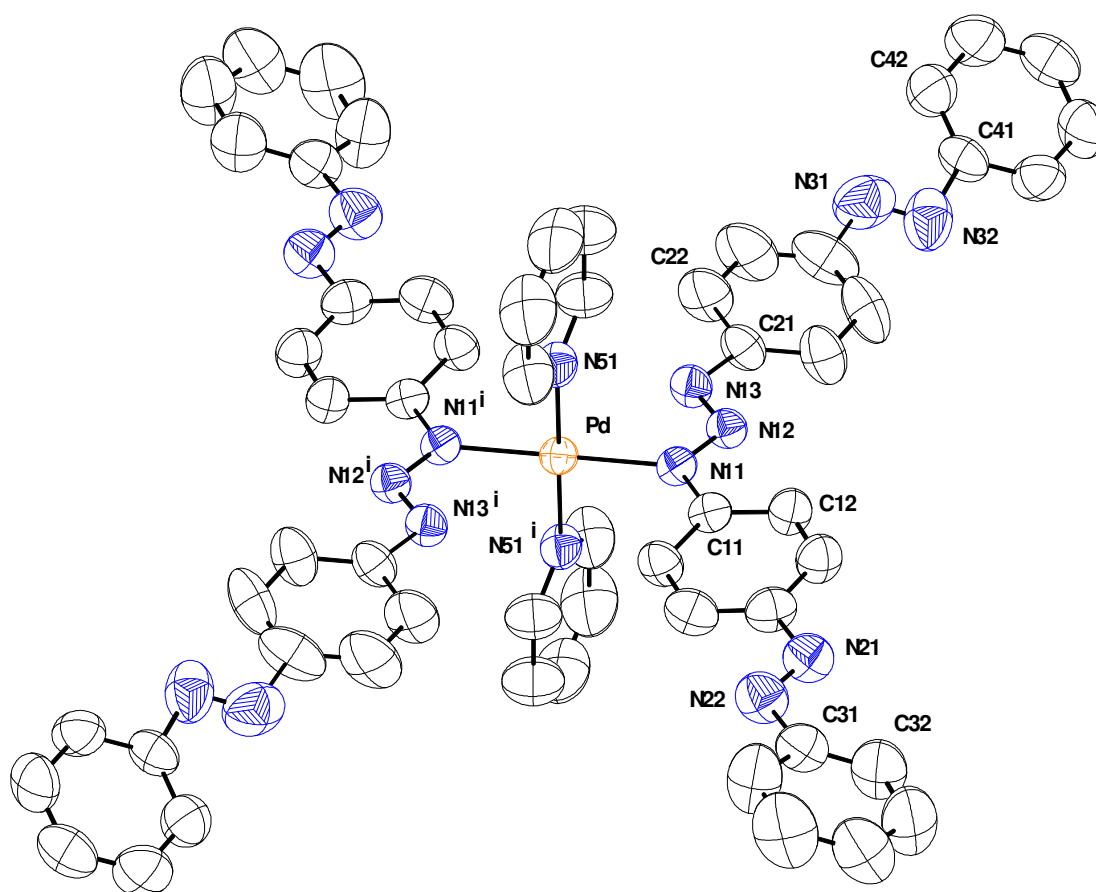
A geometria de coordenação entorna íon Pd(II) é quadrado-plana. Os ligantes estão em configuração **trans** relativamente entre si no metal. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $2/m$  (simetria molecular  $i$ ). O íon Pd(II) encontra-se em um centro de inversão.

O conteúdo de cela é gerado por simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . Através das operações de simetria  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$  são geradas quatro fórmulas elementares equivalentes e o conteúdo total de cela.

O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada ânion ligante. A carga formal negativa da cadeia diazoamínica  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]^-$  contrabalança a carga positiva oriunda do paládio(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Na **Figura 107** está representada a projeção esquemática do complexo (4) e na **Figura 108** a projeção estrutural de (4), incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

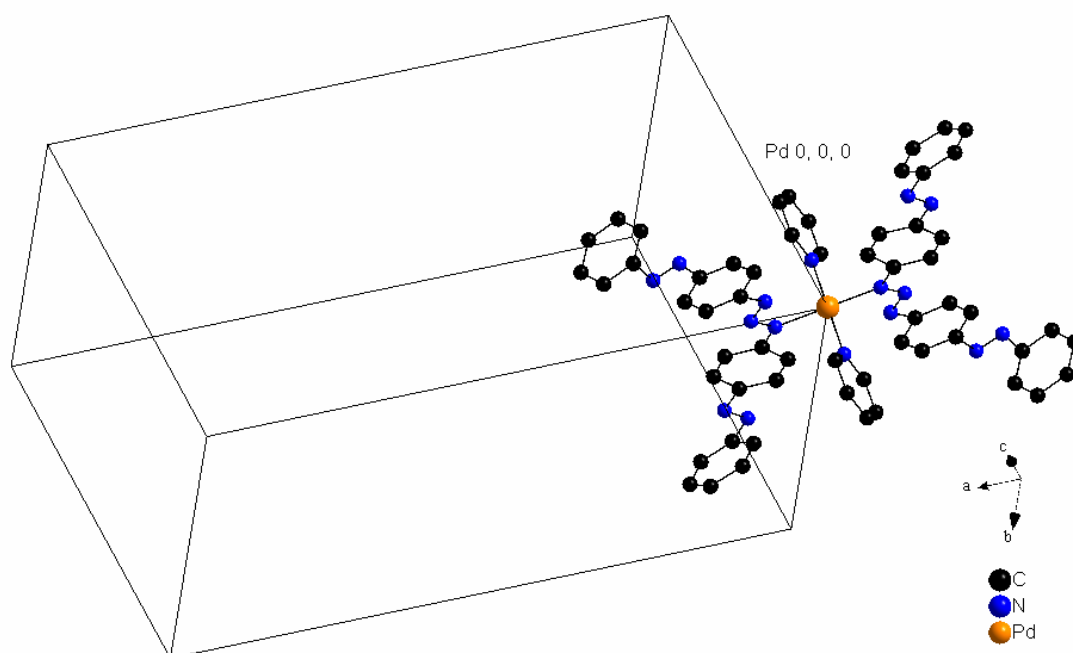


**Figura 107-** Representação esquemática do complexo (4).



**Figura 108-** Projeção estrutural do complexo (4) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta 1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código  $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.

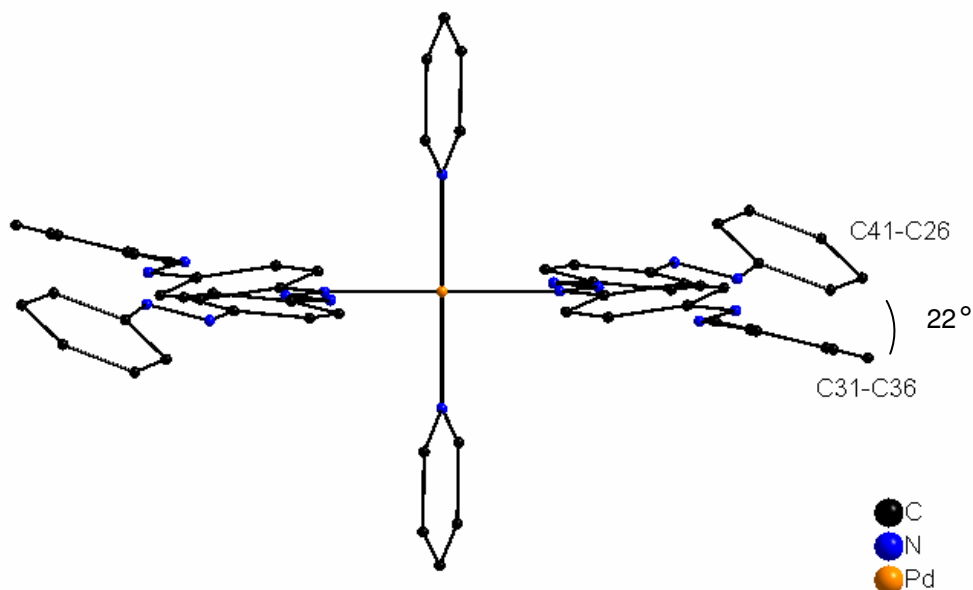
A **Figura 109** representa a cela unitária do complexo **(4)** com a fórmula elementar de origem em suas coordenadas pontuais.



**Figura 109-** Projeção do complexo **(4)** em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0.

Foi constatado em **(4)** que o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]^-$ , sofreu um desvio da planaridade, mesmo não sendo observado interações inter e intramoleculares. O desvio da planaridade é significativo no ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido e pode ser consequência dos substituintes azofenil ( $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) que estão ligados aos anéis C11-C16 e C21-C26. Estes substituintes não estão gerando efeitos eletrônicos, como efeito -I (efeito de indução) e -M (efeito de ressonância), fortes a fim de favorecer a coplanaridade do ligante triazenido.

O ângulo interplanar entre os anéis fenilas terminais C31-C36 e C41-C46 é  $22,0(3)^\circ$ , **Tabela 42** e **Figura 110**.



**Figura 110 -** Projeção do complexo **(4)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de 0,0039Å (r.m.s.).

Casagrande<sup>49</sup> trabalhando com a molécula 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno obteve um complexo com Pd(II) no qual o ligante triazenido não sofreu um desvio do plano em um valor significativo. Quando se substitui o grupo nitro por azofenil, conseqüentemente obteve-se um desvio da planaridade muito maior, observado no comportamento do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido quando complexado ao Pd(II). A deficiente deslocalização eletrônica dos elétrons  $\pi$  no sistema aromático global para o complexo **(4)** incorre no significativo desvio da planaridade global dos ligantes triazenidos coordenados.

**Tabela 42-** Principais ângulos interplanares observados para o complexo **(4)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C31-C36/C41-C46	22,0 (3)
C11-C16/N11-N12=N13	10,5 (8)
N11-N12=N13/C21-C26	6,5 (4)
C11-C16/C21-C26	15,6 (2)
C11-C16/C31-C36	23,8 (1)
C21-C26/C41-C46	23,94 (1)
N11-Pd-N51/N51-C55	75,0 (1)
Pd-N11-N12=N13/N51-C55	89,2 (1)

A **Tabela 43** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas que podem ser considerados planos dentro do erro experimental. A **Tabela 44** mostra os principais ângulos torção para a configuração estrutural do complexo **(4)**.

**Tabela 43-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas do complexo **(4)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0048
C21-C26	0,0047
C31-C36	0,0014
C41-C46	0,0038
N51-C55	0,0039

**Tabela 44-** Principais ângulos de torção para a configuração estrutural do complexo **(4)** em °.

Fragmento	Ângulo
C24-N31-N32-C41	-176,9(3)
C14-N21-N22-C31	177,5(3)
N11-N12-N13-C21	-177,3(2)
N12-N13-C21-C26	4,3(5)
C16-C11-N11-N12	-170,0(3)
C11-N11-N12-N13	-179,4(2)

Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

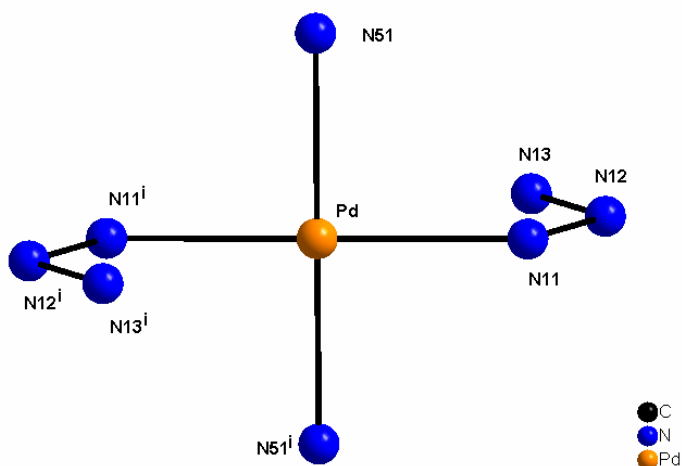
A distância das ligações N11-N12 e N12=N13 no complexo **(4)** são 1,318(3) e 1,288(3) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,56</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å, respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= *p*-toluil) apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias: 1,336(8) e 1,286(7) Å, respectivamente. Este composto foi caracterizado por Bombieri<sup>56</sup> e citado por Moore e Robinson<sup>4</sup>. No composto sintetizado por Visentin<sup>60</sup> *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (R= 4-nitrofenil e R'= 2-flúorofenil) os comprimentos de ligação na cadeia diazoamínica para ligação dupla N=N é 1,283(5) Å e para ligação simples N-N o comprimento verificado foi de 1,325(5)Å. Para o ambiente de coordenação do complexo **(4)** foi observado um comprimento de ligação para Pd-N11 de 2,034(2)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Orpen<sup>96</sup> cita o trabalho de Bombieri<sup>56</sup> que descreve a distância Pd-N<sub>triazeno</sub> com 2,033 Å, em uma ligação terminal  $\sigma$ -RNNNR, para o composto *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Para o composto *trans*-[Pd(RN1-N2=N3R')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (R= 4-nitrofenil e R'= 2-flúorofenil) Hörner e Visentin<sup>60</sup> descrevem a distância Pd-N<sub>triazeno</sub> com 2,021(3) Å, também em uma ligação terminal  $\sigma$ -RNNNR.

A ligação entre Pd-N51 no complexo **(4)** para o anel piridina tem comprimento de 2,036 (2) Å. Esta apresentou um valor menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação, que é 2,08 Å, (Sheldrick, 1997<sup>891</sup>). Comparando com o composto sintetizado por Tebbe<sup>97</sup>, onde o complexo catiônico [Pd(piridina)<sub>4</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tem comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> de 2,014 Å e também com o composto sintetizado por Visentin<sup>60</sup>, onde o complexo [Pd(ToFN)<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub>] (ToFN = 1-(4-nitrofenil)-3-(2-flúorofenil)triazenido) tem comprimento de ligação para Pd-N<sub>piridina</sub> de 2,039(3) Å, assim os valores das distâncias no complexo **(4)** são coerentes e dentro do esperado para estas ligações.

A cadeia N11-N12=N13 apresenta um ângulo de 111,9 (2)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados na literatura<sup>56,60</sup> para complexos com ligantes triazenidos. Bombieri<sup>56</sup> observou um ângulo para cadeia diazoamínica no complexo *trans*-Pd(RNNNR)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> onde R= *p*-toluol de 113,0°. No complexo *trans*-Pd(RNNNR')<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub> onde R= *p*-nitro e R'= *o*-F o ângulo para a mesma cadeia é 111,0°, este caracterizado por Hörner<sup>60</sup>.

O ambiente de coordenação do complexo **(4)** não sofre distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0006 Å. Todos os átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N51-Pd-N51<sup>i</sup> é 180,0 (16)° e o ângulo entre N11-Pd-N11<sup>i</sup> é 180,0(2)°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, i = -x, -y, -z). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana, dsp<sup>2</sup>, característica em complexos com Pd(II).

A **Figura 111** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(4)**.



**Figura 111** - Ambiente de coordenação do Pd(II) no complexo **(4)**. Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Operador de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ .

Os principais parâmetros geométricos do complexo **(4)** estão apresentados na **Tabela 345**.

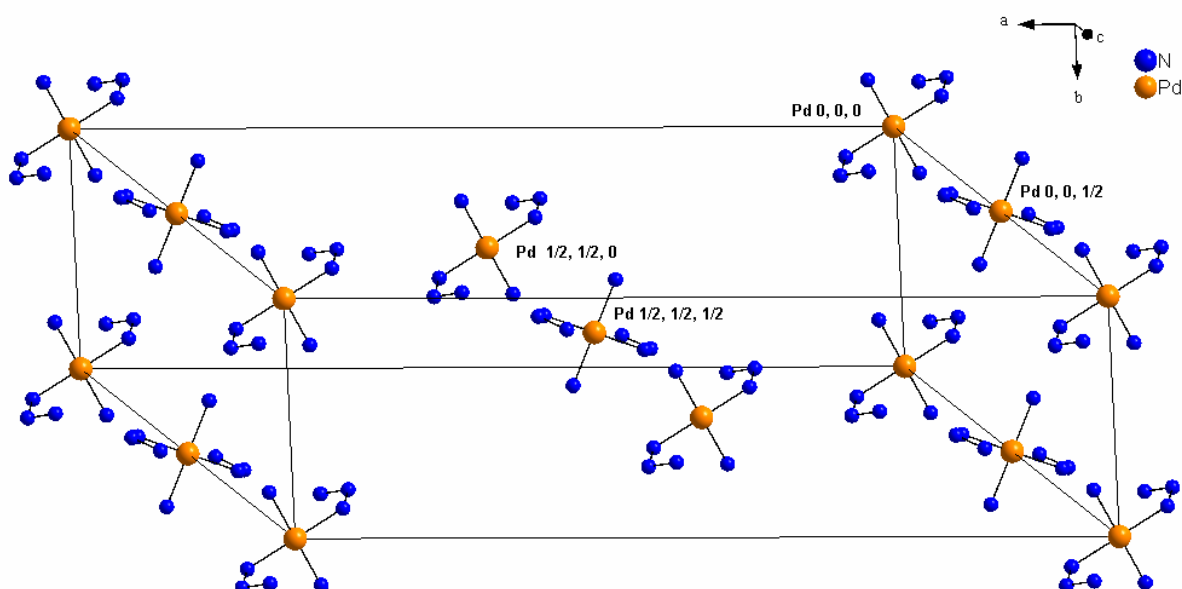
**Tabela 45** - Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) para o complexo **(4)** com desvio padrão entre parênteses.

N11-N12	1,318(3)	C21-N13	1,413(4)
N12-N13	1,288(3)	C24-N31	1,539(6)
N31-N32	1,127(5)	C11-N11	1,388(3)
N21-N22	1,212(4)	C14-N21	1,441(4)
C41-N32	1,548(5)	N51-Pd	2,036(2)
		N11-Pd	2,034(2)
N13-N12-N11	111,9(2)	N51 <sup>i</sup> -Pd-N51	180,0(2)
N11 <sup>i</sup> -Pd-N11	180,0(2)	N11-Pd-N51 <sup>i</sup>	90,32(9)

Operador de simetria usado para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, -y, -z$ .

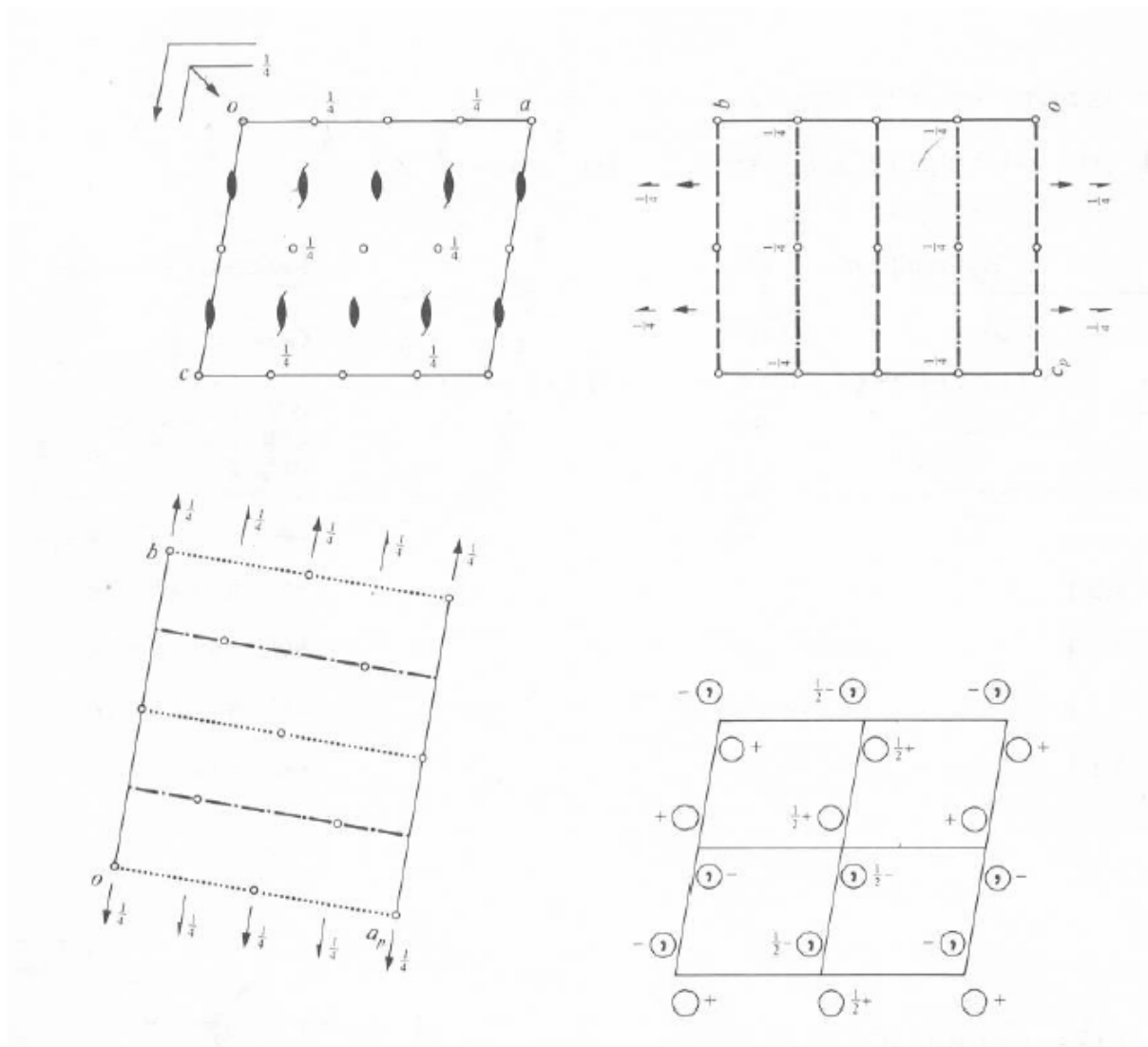


A cela primitiva do complexo **(4)** pode ser visto através de 14 frações mais uma fórmula inteira no centro de cela. Oito frações estão localizadas sobre os vértices, 2 frações sobre dois centros de face e 4 frações sobre 4 centros de arestas. Aquelas localizadas nos 8 vértices da cela contribuem em média com  $1/8$  de seus átomos para formar 1 fórmula elementar, aquelas localizadas em dois centros de face contribuem em média com  $1/2$  de seus átomos para compor outra fórmula elementar, nos centro de arestas as frações contribuem com  $1/4$  de seus átomos para compor a terceira fórmula elementar e no centro de cela existe a quarta fórmula elementar,  $Z=4$ . A **Figura 112** representa a cela elementar de **(4)** incluindo as 14 frações mais uma fórmula elementar inteira no interior de cela.



**Figura 112-** Representação da cela elementar de **(4)**, as frações são geradas por simetria, através dos elementos de simetria  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ . Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela.

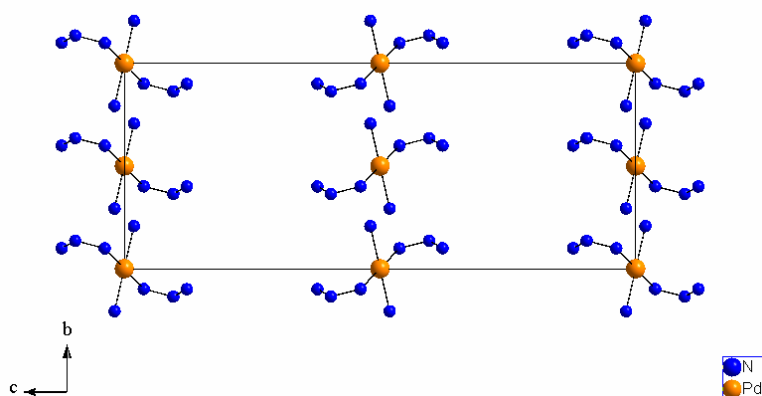
A representação dos operadores de simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$  descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> pode se visualizado na **Figura 113**.



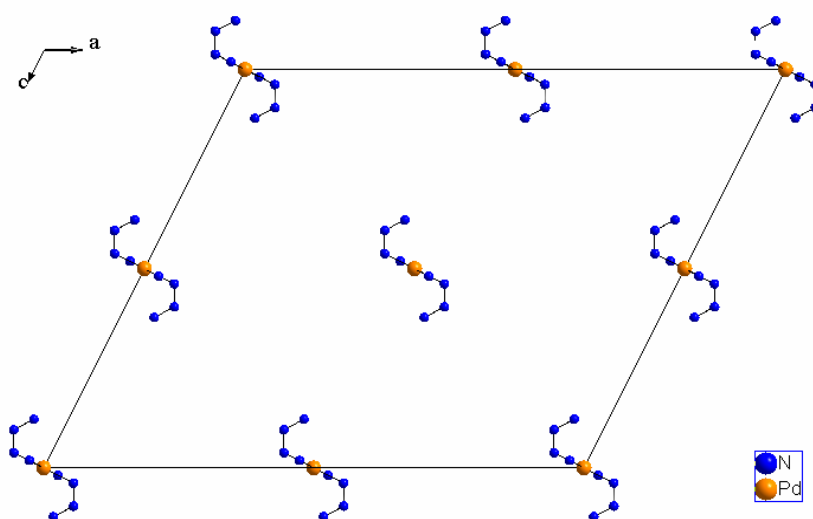
**Figura 113 -** Projção dos operadores de simetria do grupo espacial  $C2/c$ , descritos graficamente na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo projeções nas direções dos eixos cristalográficos  $a, b, c$ . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ , **Figura 114**, enfatizando os operadores de simetria  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$  do grupo espacial  $C2/c$ .

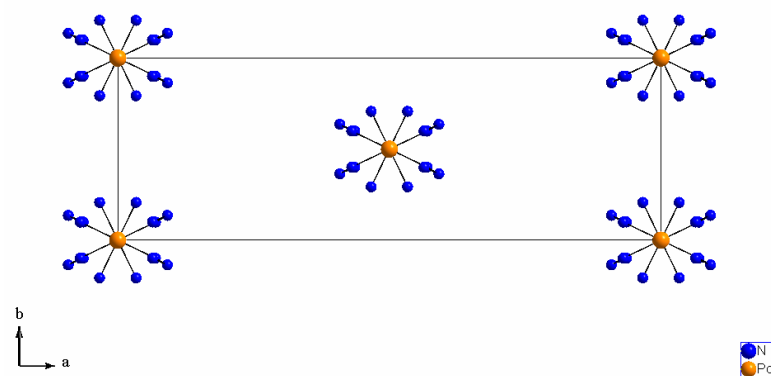
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



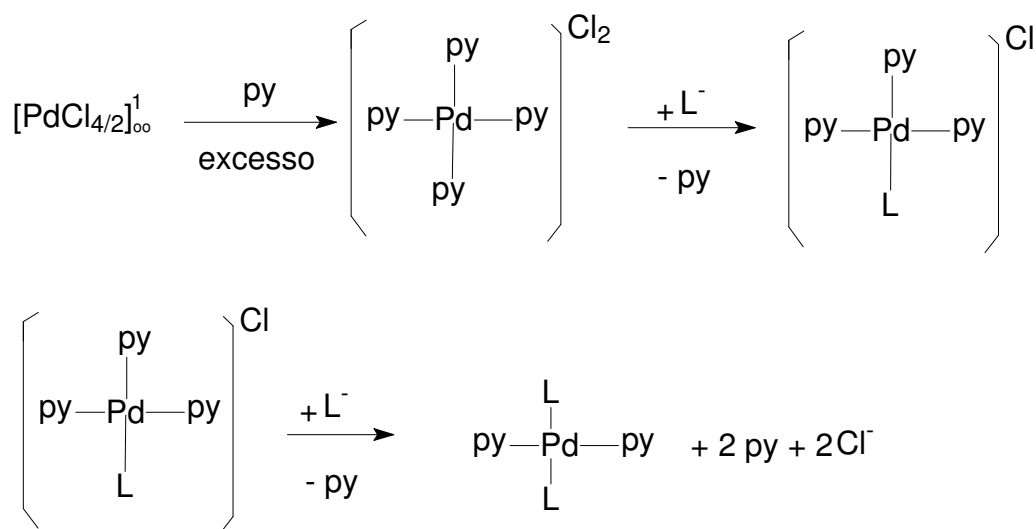
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 114-** Projeção da célula elementar de **(4)** nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Operadores de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$  (entre os eixos *a* e *c*).

#### 4.4.4.8 - Complexos de paládio(II) com ligantes triazenidos – um breve comentário dos resultados.

Os complexos de paládio(II) com ligantes triazenidos resultaram em estruturas quadrado-planas  $dsp^2$ , com uma geometria estrutural em configuração **trans** ao metal. Para os complexos **(1)**, **(2)** e **(4)**, em que os co-ligantes que completam a esfera de coordenação são moléculas de piridina, estes co-ligantes são estratégicos para as cristalizações dos complexos em configuração **trans**. Quando utilizamos piridina em excesso nas reações em que o precursor sintético é  $PdCl_2$ , existe a formação em solução de um cátion complexo,  $[Pd(py)_4]Cl_2$ . Este intermediário está com quatro ligantes piridina coordenados ao Pd(II). Pelo efeito **trans** este intermediário, quando é atacado pelo ligante triazenido, vai gerar o isômero **trans** e não o isômero **cis**. Todas as estruturas confirmaram esta geometria. Um possível mecanismo para estas reações é sugerido a seguir:

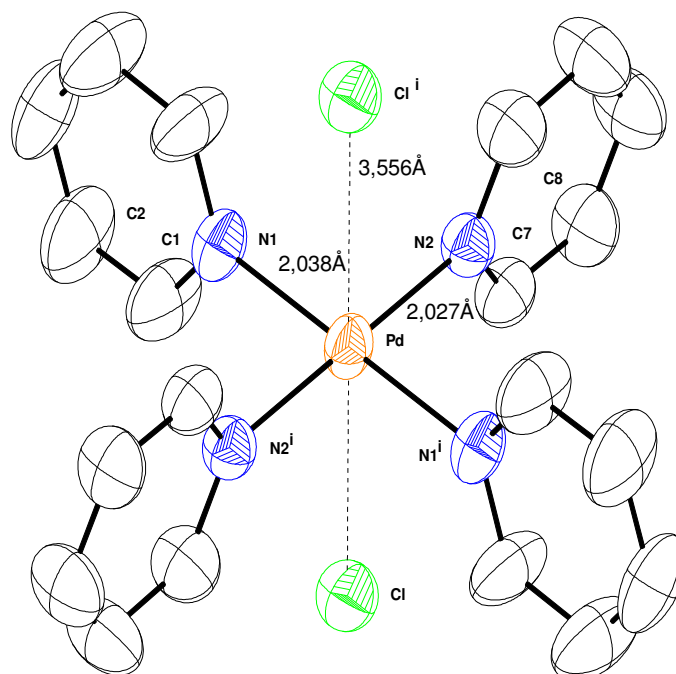


"Efeito Trans"

L = Ligante triazenido  
py = piridina

O intermediário  $[Pd(py)_4](Cl)_2$  foi isolado na síntese do complexo **(2)** e caracterizado por difração de raios-X em monocristal. O complexo é inédito, já que o contra íon são dois cloretos, como pode ser visto na **Figura 115**. Existe descrito na

literatura o complexo sintetizado por Tebbe<sup>97</sup>, em que o contra íon são dois triiodetos,  $[\text{Pd}(\text{py})_4](\text{I}_3)_2$ .



**Figura 115-** Intermediário  $[\text{Pd}(\text{py})_4](\text{Cl})_2$ . Elipsóides térmicas em nível de probabilidade de 50%. (py = piridina)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo intermediário  $[\text{Pd}(\text{py})_4](\text{Cl})_2$  foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 809 reflexões correspondentes aos planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 3,05 - 25,50^\circ$ . Um total de 8792 reflexões foram coletadas e submetidas à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 1889 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0664$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo intermediário levou uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo intermediário cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *C2/m* em uma rede de face centrada, tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional.

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo  $[Pd(py)_4](Cl)_2$  foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 30 átomos, onde:

$$N_{AM} = 1943,6 \text{ \AA}^3/4.18$$

$$N_{AM} = 26,99 \sim 27 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{20}H_{20}Cl_2N_4Pd$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa SHELXS-86<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo com o programa SHELXL-97<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[Pd(C_6H_5N)_4](Cl)_2$ .

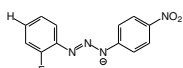
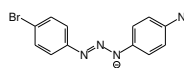
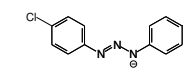
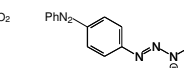
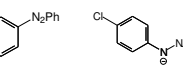
O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo  $[Pd(py)_4](Cl)_2$  incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, reunindo 111 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0643$ ;  $wR_2 = 0,1678$ , respectivamente.

No complexo **(3)** a geometria *trans* ocorre possivelmente em função do precursor sintético de paládio(II). O reagente de partida é *trans*- $[Pd(Cl)_2(PPh_3)_2]$ . As moléculas de trifetilfosfina e os ligantes triazenidos ficam em *trans* possivelmente em função de um efeito estéreo.

Analisando as distâncias de ligação  $N_{\text{triazeno}}-Pd$  no ambiente de coordenação do metal nos quatro complexos, podemos observar que existe uma diferença entre elas. Esta diferença existe em função de uma variação na força básica e na nucleofilicidade do nitrogênio que está formando a ligação com o metal. São as propriedades químicas destas moléculas trizenos em particular que causam estas variações. Estas propriedades químicas são alteradas modificando a estrutura molecular dos trizenos sem modificar o grupo triazenido. A estratégia é mudar os substituintes ligados aos anéis fenila terminais que estão ligados a cadeia diazoamínica. Estas mudanças afetam diretamente as propriedades químicas destas moléculas quando desprotonadas, refletindo diretamente na força básica do nitrogênio, que vai atacar o metal e formar uma ligação  $\eta^1$ , **Figura 116**.

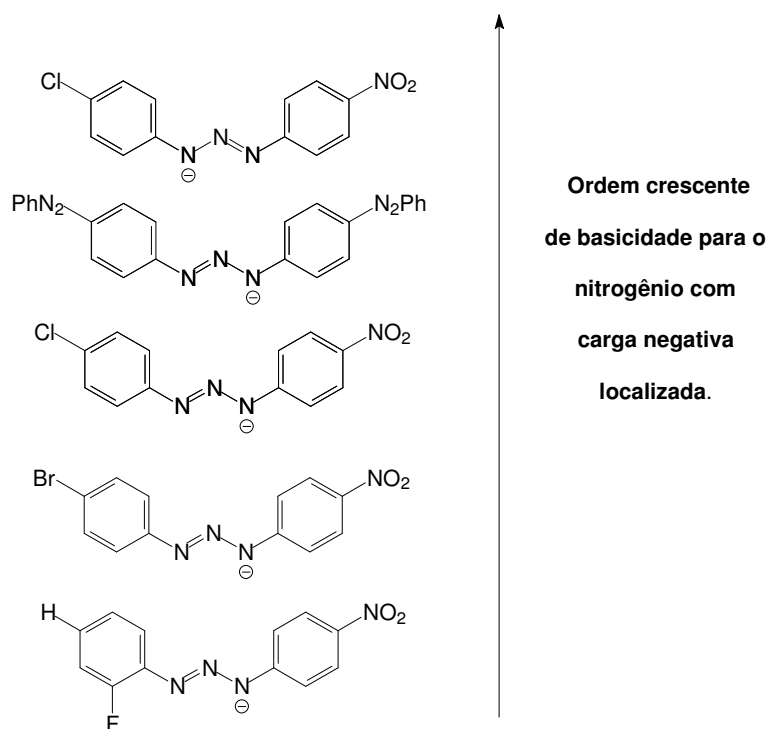
Na **Tabela 46** comparamos as distâncias de ligação entre  $Pd-N_{\text{triazeno}}$  nos complexos de paládio(II).

**Tabela 46** - Comparativo dos parâmetros geométricos dos complexos de Pd(II).

Distância de ligação em Å	Complexo 3	Complexo 1	Complexo 2 isômero a	Complexo 4	Complexo 2 isômero b
Pd-N <sub>triaz.</sub>	2,052(2)	2,042(5)	2,038(6)	2,034(2)	2,031(6)
Ligante					

As variações entre os valores das distâncias é conseqüência das diferentes forças básicas dos nitrogênios da cadeia do triazeno ligados ao metal. Quanto maior for a distância metal-nitrogênio menor é a força básica do nitrogênio triazeno ligado ao metal.

Um estudo mais detalhado sobre a força básica dos pré-ligantes pode ser realizado através da determinação do  $pK_a$  dos mesmos e, com isso, a força básica destas moléculas será definida com mais precisão e exatidão.



**Figura 116-** Representação para identificar a ordem crescente de força básica no nitrogênio que vai atacar o centro metálico e formar uma ligação.

#### 4.4.4.9 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (5)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (5) foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINTE*<sup>87</sup> de um total de 7425 reflexões correspondentes aos planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 3,11$  a  $25,50^\circ$ . Um total de 21685 reflexões foram coletadas e submetidas à redução de dados com o programa *SAINTE*<sup>87</sup>, resultando em 3089 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0622$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (5) levou uma rede cristalina recíproca *triclínica*. O complexo (5) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico  $P\bar{1}$  em uma rede primitiva, tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional. O conteúdo total de cela é gerado através do operador  $\bar{1}$ . A simetria de Laue  $\bar{1}$  determina uma rede tridimensional centrossimétrica.

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (5) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 46 átomos, onde:

$$N_{AM} = 832,89 \text{ \AA}^3/1.18$$

$$N_{AM} = 46,27 \sim 46 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}F_2N_{10}O_4Pt$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (5) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo (5), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, reunindo 232 parâmetros totais, levou aos índices de



discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0275$ ;  $wR_2 = 0,0491$ , respectivamente.

A **Tabela 47** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(5)**.

**Tabela 47** - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}F_2N_{10}O_4Pt$	
Peso Molecular	871,72	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	<i>triclínico</i>	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Parâmetros de Cella	$a = 9,0090(4)$ Å	$\alpha = 109,804(3)^\circ$
	$b = 9,6942(5)$ Å	$\beta = 93,806(2)^\circ$
	$c = 10,9471(5)$ Å	$\gamma = 109,107(2)^\circ$
Volume	832,89(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidade (calculada)	1,738 mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de Absorção	4,279 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	428	
Dimensões do Cristal	0,07 x 0,05 x 0,04 mm <sup>3</sup>	
Região de Varredura	3,11 a 25,50°	
Índice de Varredura	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$	
Reflexões Coletadas	21680	
Reflexões Independentes	3088 [ $R_{(int)} = 0,0621$ ]	
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,50^\circ$	99,7 %	
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>	
Transmissão Mínima e Máxima	0,8475 e 0,7538	
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$	
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3088 / 0 / 232	
Correlação de Confiança		
Estatística Relativa a $F^2$	1,008	
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0275, wR_2 = 0,0491$	
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0278, wR_2 = 0,0491$	
Densidade Eletrônica Residual	0,554 e -0,548 e.Å <sup>-3</sup>	

A análise por difração de raios-X do complexo **(5)** levou às coordenadas cristalográficas descritas na **Tabela 48**.

**Tabela 48** - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(5)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pt	0	0	0	31(1)
C(33)	2189(6)	-1030(8)	3536(7)	89(2)
N(31)	866(3)	-467(4)	1505(3)	39(1)
N(12)	2785(3)	-259(4)	-1231(3)	39(1)
N(11)	2264(3)	705(3)	-344(3)	36(1)
C(11)	3393(4)	2225(4)	359(3)	34(1)
N(13)	1716(3)	-1654(4)	-1796(3)	40(1)
F(1)	-21(3)	-4735(3)	-2720(3)	73(1)
C(12)	2891(4)	3314(4)	1246(4)	39(1)
C(16)	5005(4)	2703(5)	220(4)	44(1)
C(21)	2201(4)	-2678(5)	-2802(4)	39(1)
C(15)	6038(4)	4217(5)	922(4)	50(1)
C(13)	3930(5)	4842(5)	1955(4)	46(1)
N(1)	6596(5)	6912(5)	2507(4)	67(1)
C(14)	5506(4)	5278(5)	1776(4)	47(1)
C(26)	1264(5)	-4271(5)	-3272(4)	48(1)
C(35)	944(5)	388(5)	2770(4)	55(1)
C(22)	3502(5)	-2239(5)	-3386(4)	54(1)
O(1)	7995(4)	7277(4)	2368(4)	90(1)
O(2)	6067(5)	7852(4)	3229(4)	90(1)
C(25)	1569(6)	-5389(5)	-4268(4)	58(1)
C(23)	3823(6)	-3362(6)	-4382(5)	68(1)
C(34)	1605(5)	139(6)	3794(5)	72(1)

Continuação da tabela 48.

---

C(31)	1419(6)	-1622(6)	1245(5)	69(1)
C(24)	2860(6)	-4927(6)	-4812(4)	67(1)
C(32)	2094(7)	-1921(8)	2251(7)	99(2)

---

#### 4.4.4.9.1 - Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (5)

A estrutura cristalina do complexo (5) é composta por dois íons triazenidos assimétricos 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pt(II) caracterizando um complexo triazenido. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$ , onde os nitrogênios terminais apresentam grupos fenilas ligados, o grupo nitro ocupa a posição *para* do anel fenila C11-C16 e o átomo de flúor ocupa a posição *orto* do anel fenila C21-C26.

A geometria de coordenação do íon Pt(II) é quadrado-plana, os ligantes estão em configuração *trans* ao metal. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $\bar{1}$  (simetria molecular  $C_i$ ) com o íon Pt(II) encontrado-se em um centro de inversão.

O conteúdo de cela é gerado por simetria pertinente ao grupo espacial  $P\bar{1}$ , (simetria  $\bar{1}$ ). O interior da cela primitiva o complexo (5) é composto por 8 frações localizadas sobre os vértices. Aquelas localizadas nos 8 vértices da cela contribuem em média com 1/8 de seus átomos para formar 1 fórmula elementar. O ligante triazenido coordena-se de modo monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$  contrabalança a carga positiva oriunda da platina (II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Na **Figura 117** está representada a projeção esquemática do complexo (5) e na **Figura 118** a projeção estrutural de (5), incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

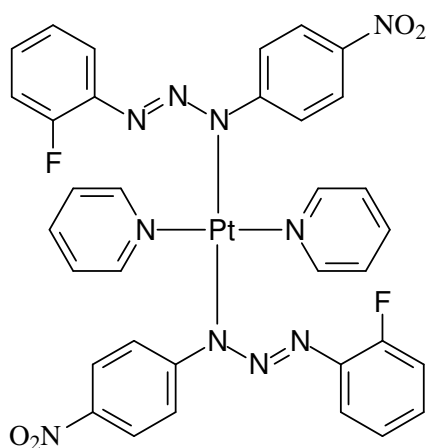


Figura 117- Representação esquemática do complexo (5).

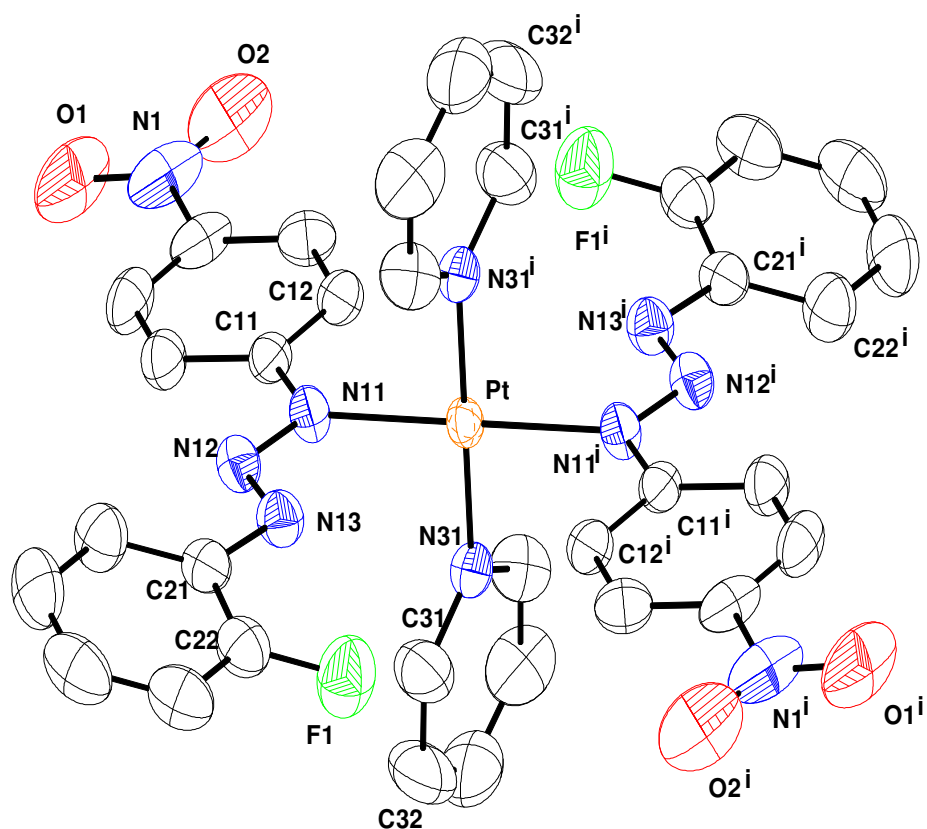
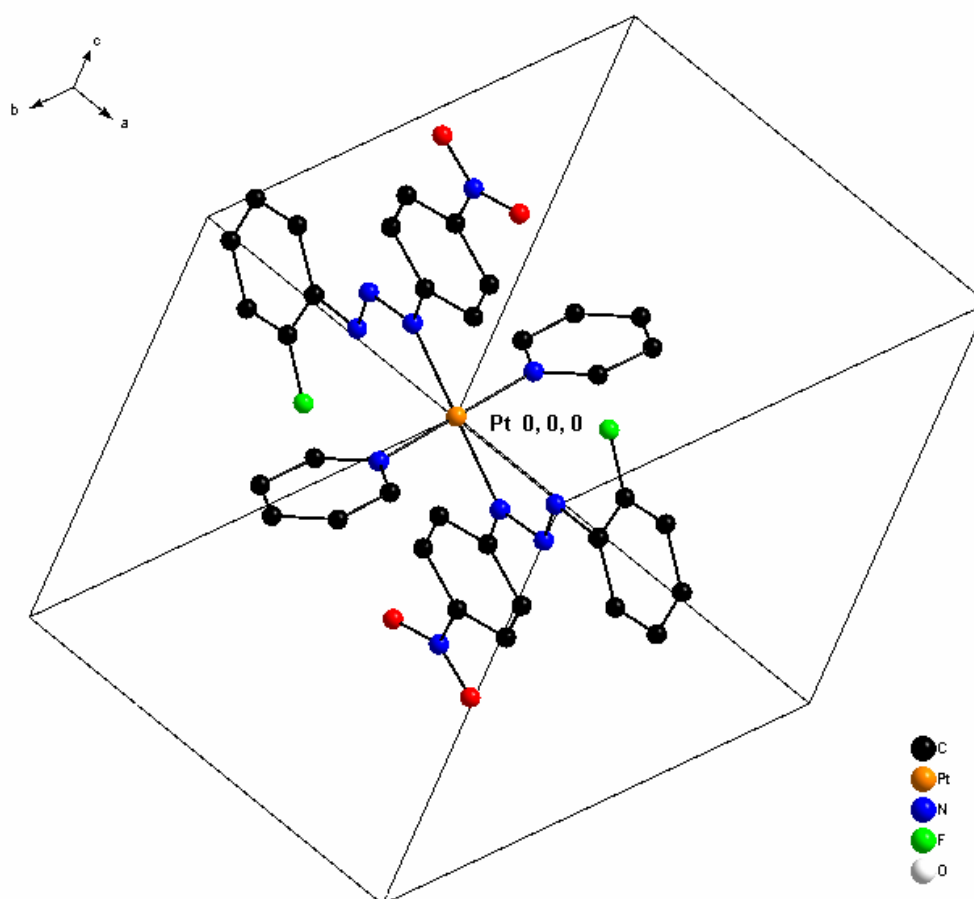


Figura 118- Projeção estrutural do complexo (5) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código de simetria  $i = -x, -y, -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.

A **Figura 119** representa a cela unitária do complexo **(5)** com a fórmula elementar de origem em suas coordenadas pontuais. O conteúdo total de cela é gerado através do elemento de simetria  $\bar{1}$ .



**Figura 119-** Projção do complexo **(5)** em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0, 0. O conteúdo total de cela é gerado através do elemento de simetria  $\bar{1}$ .

Existem interações intramoleculares através de ligações de hidrogênio não clássicas C-H...N na estrutura de **(5)** e uma interação fraca C-H...F. Estas interações podem ser responsáveis pela isomeria **trans** em que o complexo **(5)** cristalizou. As interações foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>.

A interação entre o átomo de N13<sup>i</sup> da cadeia diazoamínica e o hidrogênio H35 do anel piridina N31-C35 gerado por simetria (código de simetria  $i = -x, -y, -z$ ) tem

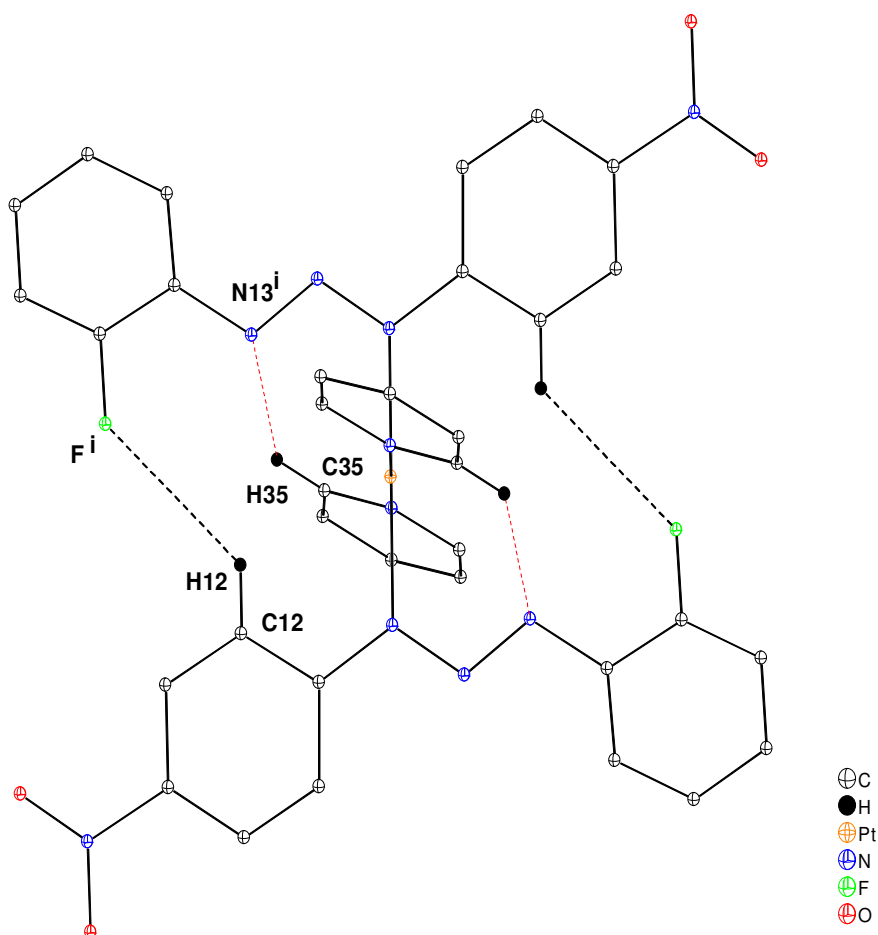
distância entre N13<sup>i</sup> e H35 é 2,567(2) e a distância entre N13<sup>i</sup> e C35 é 3,296(3) Å e o ângulo C35-H35...N13<sup>i</sup> é 135°. Esta interação fraca entre o átomo de F1<sup>i</sup> do anel C21-C26 e hidrogênio H12 do anel C11-C16 do ligante triazenido gerado por simetria (código de simetria  $i = -x, -y, -z$ ) tem distância entre F1<sup>i</sup> e H12 é 2,851(4) Å e a distância entre F1<sup>i</sup> e C12 é 3,546(4) Å e o ângulo C12-H12...F1<sup>i</sup> é 132°. Os parâmetros geométricos para as interações intramoleculares estão listados na **Tabela 49**. Na **Figura 120** está representada a estrutura de **(5)** com as interações intramoleculares.

**Tabela 49** - Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo **(5)**.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$\angle D-H \cdots A$
C35-H35...N13 <sup>i</sup>	0,93	2,567	3,296	135
C12-H12...F1 <sup>i</sup>	0,93	2,851	3,546	132

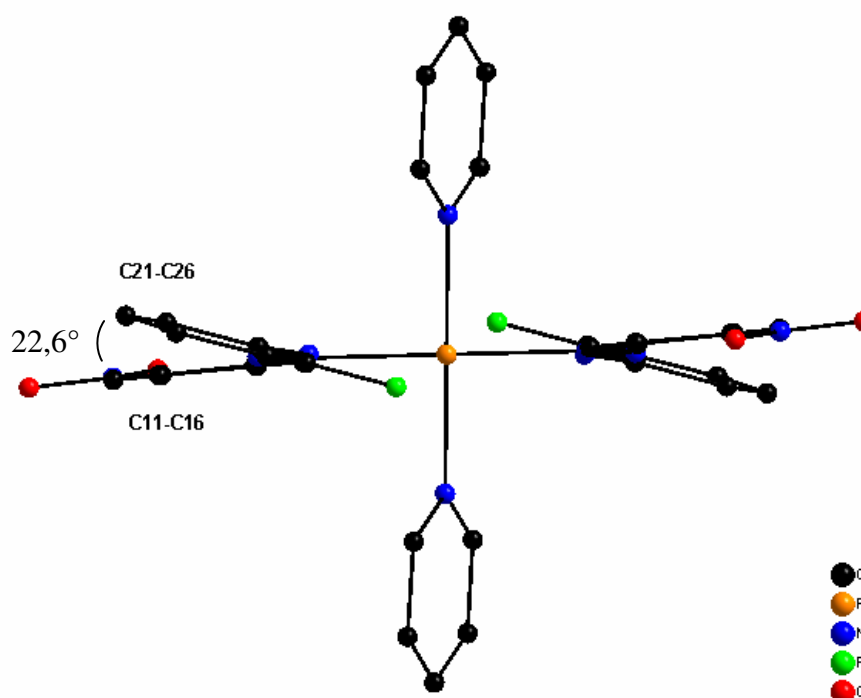
(Código de simetria  $i = -x, -y, -z$ )





**Figura 120-** Projeção estrutural do complexo **(5)** demonstrando a interação fraca em pontilhado preto, C-H...F e a ligação de hidrogênio não-clássica em pontilhado vermelho, C-H...N. Código de simetria  $i = -x, -y, -z$ .

Foi observado em **(5)** que o ligante 3-(2-flúorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  sofreu um desvio da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos. O desvio da planaridade observado no fragmento composto pelo ligante triazenido pode ser consequência de efeitos eletrônicos que atuam sobre ele e das interações intramoleculares observadas. O ângulo interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C21-C26 é  $22,6(3)^\circ$ ; **Tabela 50** e **Figura 121**.



**Figura 121-** Projeção do complexo (**5**) em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-C16 e C21-C26.

Os anéis piridina não sofreram desvio significativo do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de 0,0047 Å (r.m.s.).

A deficiente deslocalização eletrônica dos elétrons  $\pi$  no sistema aromático global para o complexo (**5**) em função do substituinte flúor incorre no significativo desvio da planaridade global dos ligantes triazenidos coordenados.

**Tabela 50-** Principais ângulos interplanares observados para o complexo (**5**) em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	20,6(3)
C11-C16/N11-N12=N13	5,5 (3)
N11-N12=N13/C21-C26	15,7 (4)
N11-Pt-N31/N31-C35	67,8 (1)
Pt-N11-N12=N13/N31-C35	83,6 (2)

A **Tabela 51** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas que podem ser considerados planos dentro do erro experimental. A **Tabela 52** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(5)**.

**Tabela 51-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo **(5)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0053
C21-C26	0,0009
N31-C35	0,0047

**Tabela 52-** Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(5)** em °.

Fragmento	Ângulo
N11-N12-N13-C21	176,2(3)
C11-N11-N12-N13	176,9(3)
N12-N13-C21-C26	-14,4(5)
C16-C11-N11-N12	-3,9(5)

Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

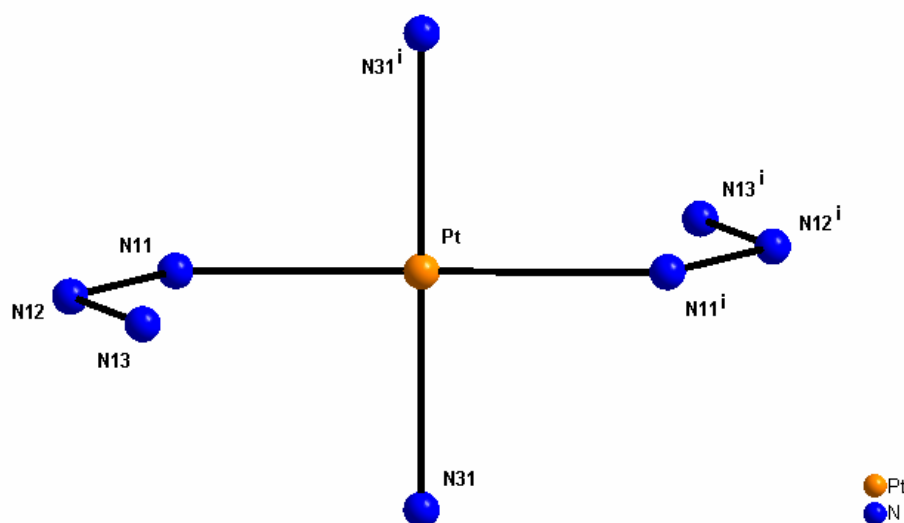
As distâncias das ligações N11-N12 e N12=N13 no complexo **(5)** são 1,330(2) e 1,281(3) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,53</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. Em 1976 o complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) foi descrito por Brown e Ibers<sup>53</sup>, este foi o primeiro exemplo de um complexo triazenido em que foi confirmada a ligação monodentada  $\eta^1$  N-M. O complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta para ligações N-N e N=N as

seguintes distâncias N1-N2 de 1,333(6) Å e N2=N3 de 1,282(6) Å para o íon triazenido 1 e para o íon triazenido 2 as distâncias são N4-N5 de 1,339(6) Å e N5=N6 de 1,274(6) Å. O ambiente de coordenação de *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta os seguintes parâmetros geométricos, a distância de ligação N1-Pt para o íon triazenido 1 é 2,089(6) Å e para o íon triazenido 2 a distância de ligação N4-Pt é 2,088(5).

Para o ambiente de coordenação do complexo **(5)** foi observado um comprimento de ligação para Pt-N11 de 2,033(2)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. A ligação entre Pt-N31 no complexo **(5)** para o anel piridina tem comprimento de 2,023(2)Å, esta apresentou um valor menor que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). Comparando com o composto sintetizado por Brown e Ibers<sup>53</sup>, os valores das distâncias no complexo **(5)** são coerentes e dentro do esperado para ligações N<sub>triazeno</sub>-Pt.

A cadeia N11-N12=N13 de **(5)** apresenta um ângulo de 112,2(3)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados no complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil).<sup>53</sup> O ambiente de coordenação do complexo **(5)** não sofre distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é nulo. Todos os átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N31-Pt-N31<sup>i</sup> é 180,00(17)° e o ângulo entre N11-Pt-N11<sup>i</sup> é 180,00(16)°, (código de simetria i= -x, -y, -z). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana, dsp<sup>2</sup>, característica em complexos com Pt(II).

A **Figura 122** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(5)**.



**Figura 122-** Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo **(5)**. Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria que gera os átomos equivalentes,  $i = -x, -y, -z$ .

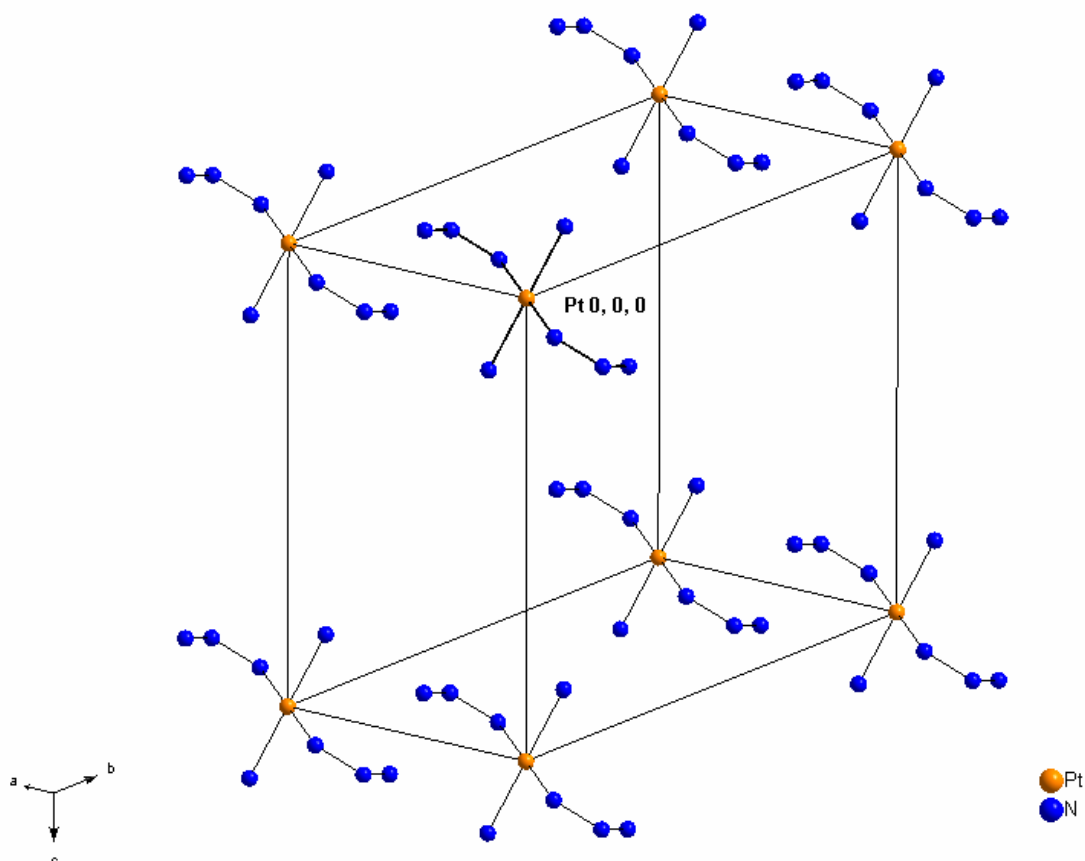
Os principais parâmetros geométricos do complexo **(5)** estão apresentados na **Tabela 53**.

**Tabela 53-** Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{Å}$ ,  $^\circ$ ) para o complexo **(5)** com desvio padrão entre parênteses.

Pt-N11	2,033(2)	F1-C22	1,358(4)
Pt-N31	2,023(3)	C11-C12	1,392(5)
N12-N13	1,282(4)	C11-C16	1,407(4)
N12-N11	1,330(4)	N1-O1	1,228(5)
N11-C11	1,394(4)	N1-O2	1,235(5)
N13-C21	1,413(4)	N1-C14	1,461(5)
N31-C31	1,324(5)		
N31 <sup>i</sup> -Pt-N31	180,00(17)	N13-N12-N11	112,2(3)
N11 <sup>i</sup> -Pt-N11	180,00(16)		

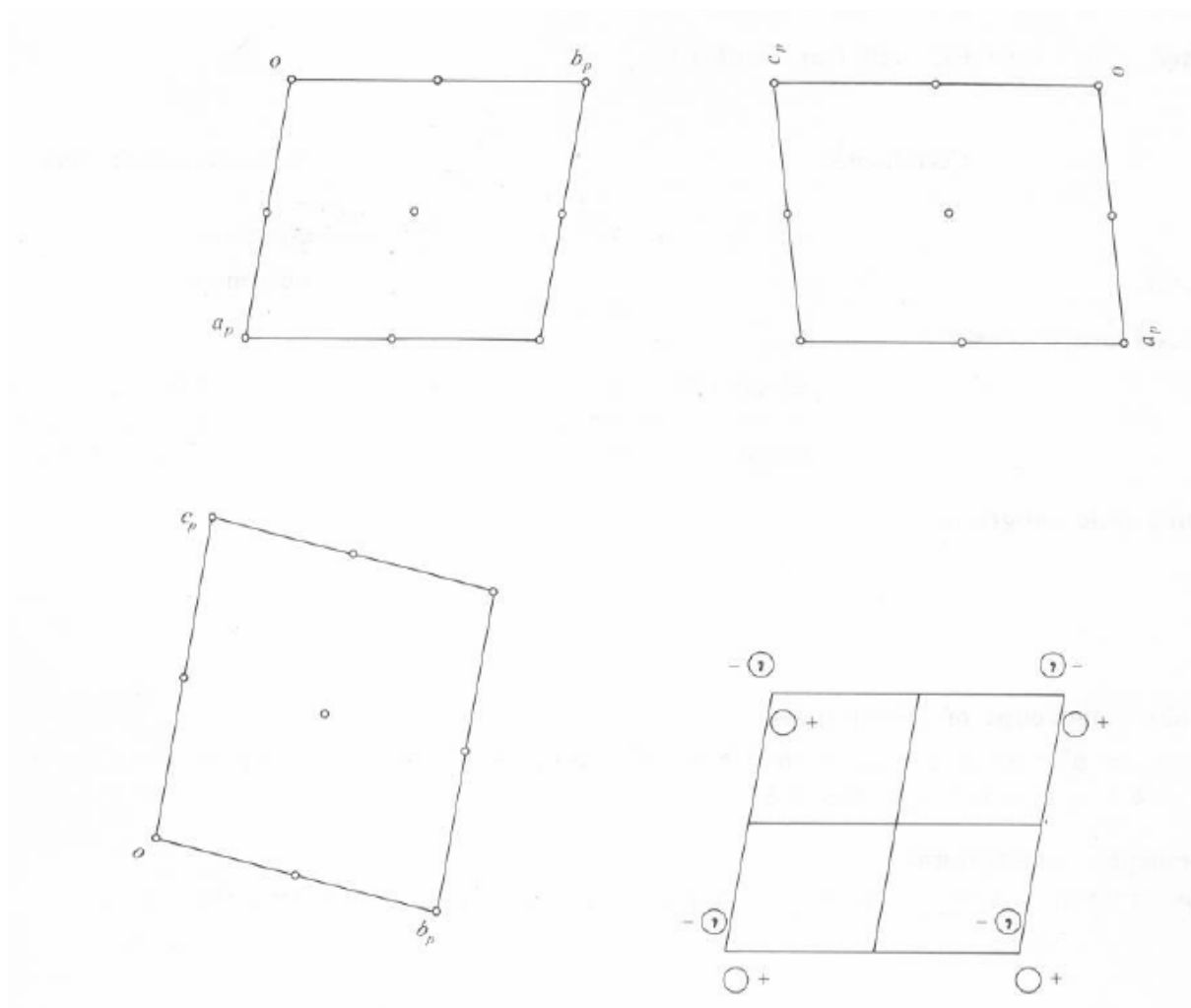
Código de simetria para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, -y, -z$

A **Figura 123** representa a cela elementar de **(5)** incluindo as 8 frações que compõem a cela de **(5)**.



**Figura 123-** Representação da cela elementar de **(5)**, as frações são geradas por simetria  $\bar{1}$ . Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela.

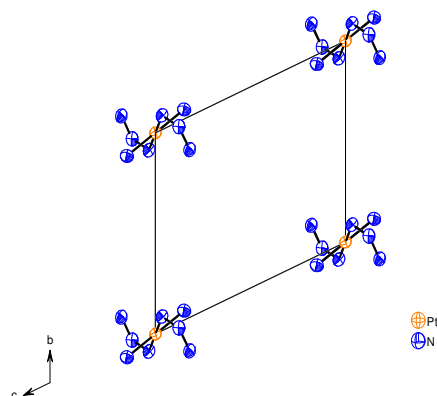
Na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> o código de simetria -x, -y, -z gera o conteúdo de cela para o grupo espacial  $P \bar{1}$  através do elemento de simetria  $\bar{1}$ . A visualização do operador é representada graficamente na **Figura 124**.



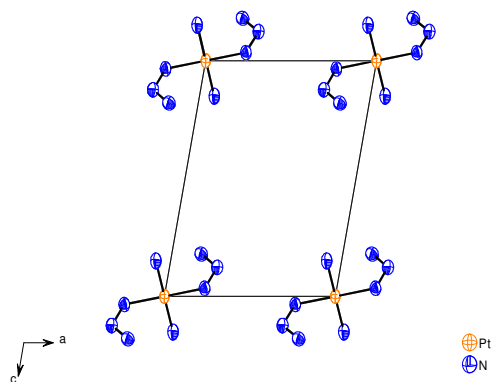
**Figura 124-** Representação do elemento de simetria  $\bar{1}$  do grupo espacial  $P \bar{1}$ , descrito “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo projeções na direção dos eixos cristalográficos  $a, b, c$ . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  da projeção do complexo (5), **Figura 125**, enfatizando o elemento de simetria  $\bar{1}$  do grupo espacial  $P \bar{1}$

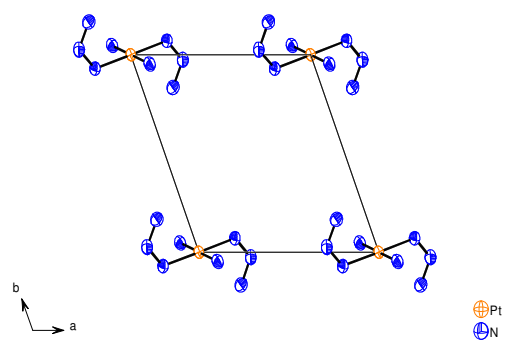
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 125-** Projeção da cela elementar de **(5)** nas direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  operadas por simetria. Operador de simetria  $\bar{1}$ .



#### 4.4.4.10 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *cis*-bis[3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (6)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (6) foram obtidos com base no refinamento de um total de 1697 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,53$  a  $25,50^\circ$ . Um total de 4906 reflexões foram coletadas e submetidas à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 3090 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0774$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (6) levou a uma rede cristalina tridimensional centrossimétrica e simetria de Laue  $2/m$ . O complexo (6) cristaliza em uma rede de face centrada na direção do eixo cristalográfico  $c$ , tipo de Bravais  $C$  para a rede cristalina tridimensional. Assim revelou-se o grupo espacial centrossimétrico  $C2/c$ . O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ ,  $2$  e  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação  $c$  paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{b}$ . Adicionalmente ocorre um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (6) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 48 átomos, onde:

$$N_{AM} = 3431,47 \text{ \AA}^3/4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 47,66 \sim 48 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}F_2N_{10}O_4Pt$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (6) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(p-F-C_6H_4NNNC_6H_4-p-NO_2)(C_5H_5N)_2Pt]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo (6), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os

átomos não-hidrogenóides, reunindo 231 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0354$ ;  $wR_2 = 0,0720$ , respectivamente.

A **Tabela 54** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(6)**.

**Tabela 54-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}F_2N_{10}O_4Pt$
Peso Molecular	871,74
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo Espacial	<i>C2/c</i>
Parâmetros de Cella	$a = 17,1201(13)$ Å $b = 12,7385(10)$ Å $\beta = 109,789(2)^\circ$ $c = 16,7221(10)$ Å
Volume	3431,5(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	1,687 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	4,154 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1712
Dimensões do Cristal	0,061 x 0,083 x 0,336 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,53 a 25,50°
Índice de Varredura	$-14 \leq h \leq 20, -15 \leq k \leq 7, -19 \leq l \leq 13$
Reflexões Coletadas	4906
Reflexões Independentes	3090 [ $R_{(int)} = 0.0774$ ]
Integralidade de varredura	
$2\theta = 25,50^\circ$	96,6 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,7857 e 0,3358
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3090 / 0 / 231
Correlação de Confiança	
Estatística Relativa a $F^2$	0,851
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0354, wR_2 = 0,0720$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0445, wR_2 = 0,0732$
Densidade Eletrônica Residual	1,399 e -1,037 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo **(6)** conduziu às coordenadas cristalográficas descritas na **Tabela 55**.

**Tabela 55-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(6)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pt	0	845(1)	2500	37(1)
N(11)	245(3)	1972(4)	1752(3)	39(1)
N(12)	959(3)	2054(4)	1625(3)	45(1)
N(13)	1524(3)	1417(4)	2080(3)	46(1)
N(31)	281(3)	-302(4)	1795(3)	40(1)
C(14)	-1563(4)	4091(6)	389(4)	62(2)
C(22)	2899(4)	780(5)	2328(4)	65(2)
C(13)	-757(4)	4255(5)	450(4)	68(2)
C(23)	3647(4)	766(6)	2191(5)	74(2)
C(12)	-140(4)	3602(5)	931(4)	61(2)
C(11)	-343(3)	2714(5)	1312(3)	44(1)
C(26)	2415(4)	2166(5)	1306(4)	58(2)
C(21)	2276(3)	1478(5)	1892(4)	47(2)
C(15)	-1782(4)	3263(6)	794(4)	60(2)
C(25)	3165(4)	2149(6)	1176(4)	69(2)
C(16)	-1177(3)	2579(6)	1246(3)	54(2)
C(24)	3753(4)	1458(6)	1607(5)	71(2)
C(35)	979(4)	-866(5)	2142(4)	58(2)
C(31)	-210(4)	-529(5)	1007(4)	54(2)
C(33)	721(6)	-1839(6)	883(5)	84(2)
C(34)	1215(5)	-1626(6)	1694(5)	76(2)

Continuação da tabela 55.

---

C(32)	1(5)	-1304(6)	536(4)	74(2)
N(1)	-2212(5)	4770(6)	-129(5)	91(2)
O(2)	-2031(4)	5441(5)	-556(5)	126(2)
O(1)	-2910(4)	4686(6)	-104(5)	135(3)
F(1)	4502(3)	1451(4)	1474(3)	111(2)

---

#### 4.4.4.10.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (6)

A estrutura cristalina do complexo (6) é composta por dois íons triazenidos assimétricos 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pt(II) caracterizando um complexo triazenido. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}-]$ , onde os nitrogênios terminais apresentam grupos fenilas ligados. O grupo nitro ocupa a posição *para* do anel fenila C11-C16 e o átomo de flúor ocupa a posição *para* do anel fenila C21-C26.

A geometria de coordenação do íon Pt(II) é quadrado-plana, os ligantes estão em configuração *cis* ao metal. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $C_2$  (simetria molecular 2) com o íon Pt(II) encontrado-se em um eixo de rotação de ordem 2.

O conteúdo de cela é gerado pelos operadores de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$ , pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . A rede tridimensional é centrossimétrica e com simetria de Laue  $2/m$ .

O interior da cela primitiva é composto por 16 frações do complexo (6) localizadas em posições gerais formando 4 fórmulas elementares. O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}-]$  contrabalança a carga positiva oriunda da platina(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Na **Figura 126** está representada a projeção esquemática do complexo (6) e na **Figura 127** a projeção estrutural de (6), incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

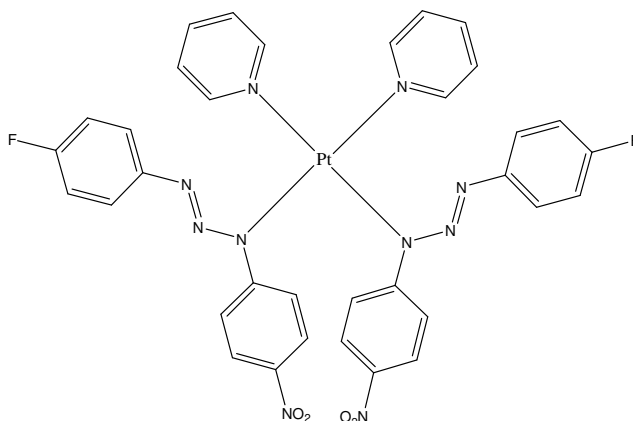


Figura 126- Representação esquemática do complexo (6).

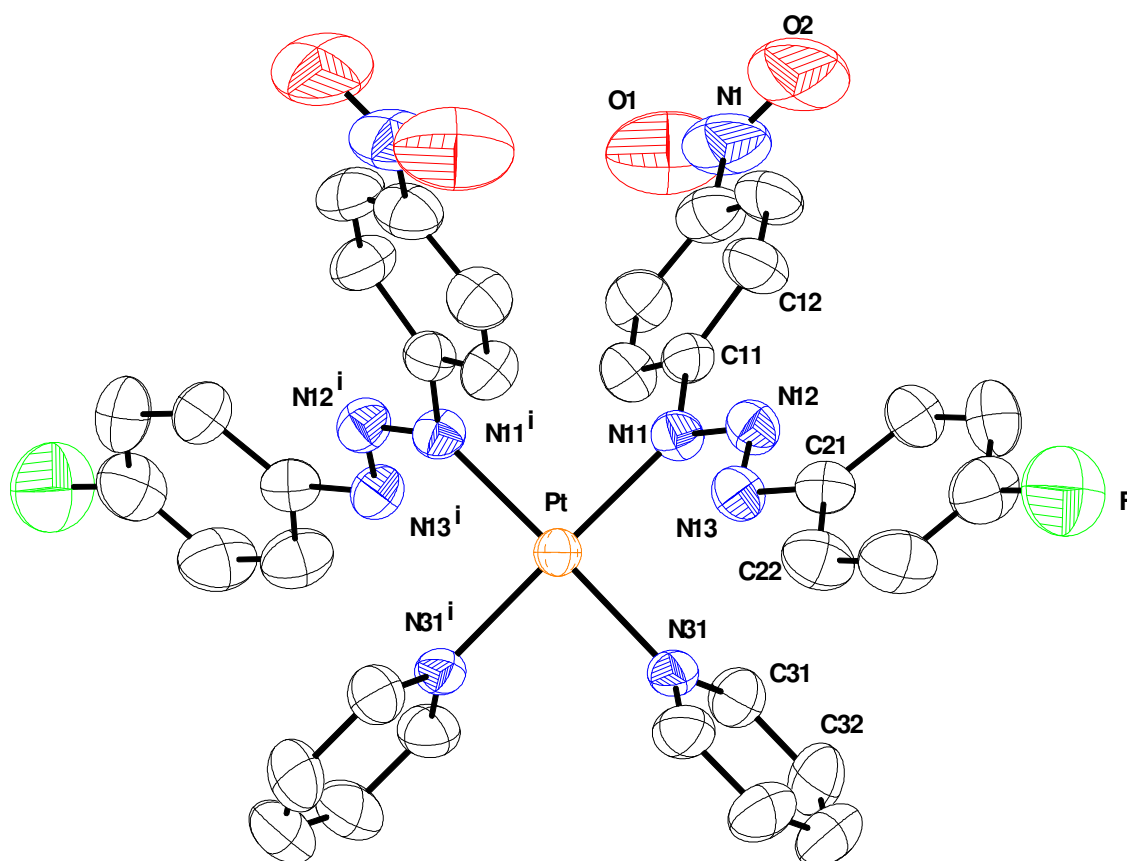
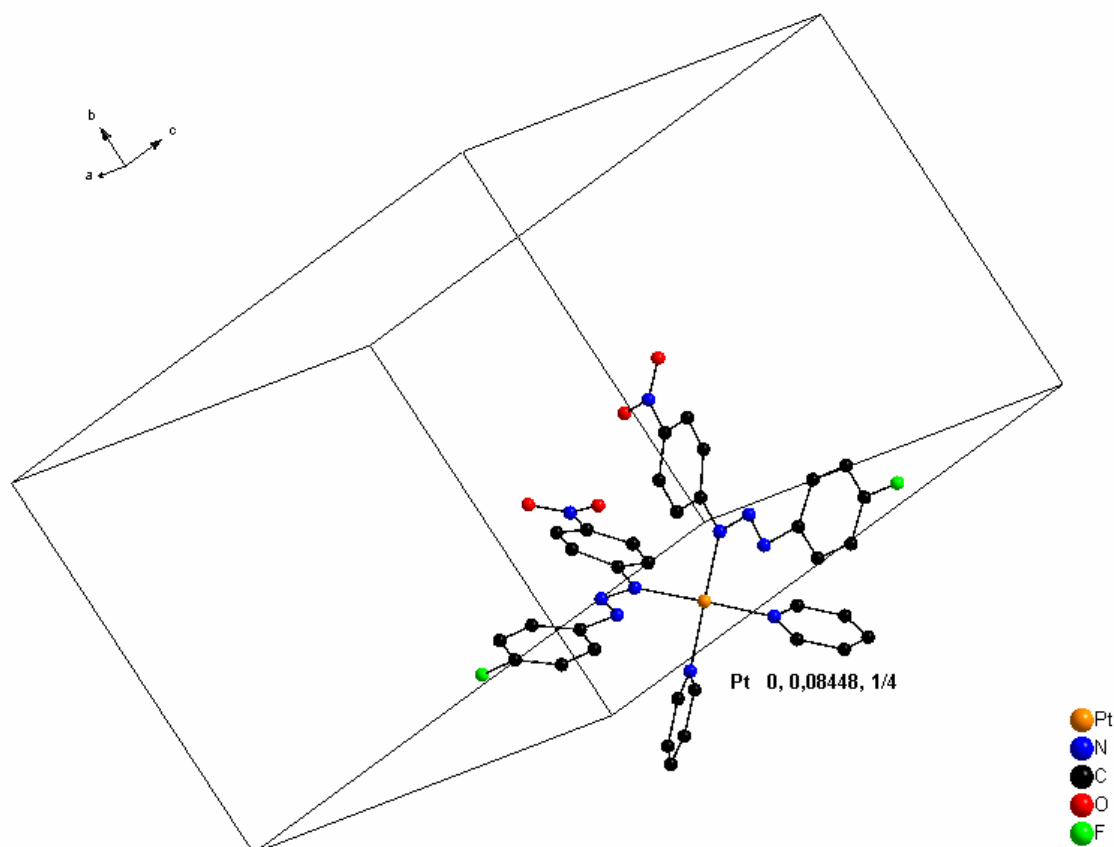


Figura 127- Projeção estrutural do complexo (6) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta 1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, código de simetria  $i = -x, y, 1/2 - z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

A **Figura 128** representa a cela unitária do complexo **(6)** com a fórmula elementar de origem em suas coordenadas pontuais, através dos elementos de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$  o conteúdo de cela total é gerado.



**Figura 128-** Projção do complexo **(6)** em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0,08448, 1/4.

Existem interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas que envolvem o complexo **(6)** que devem ser responsáveis pelo empacotamento em que o complexo cristaliza, estas foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>. As interações e a força do campo ligante do íon triazenido sobre a densidade eletrônica do íon Pt(II) podem ser responsáveis pela isomeria *cis* observada em **(6)**. Estas interações são responsáveis pela disposição em que as fórmulas elementares se encontram no interior da cela primitiva.

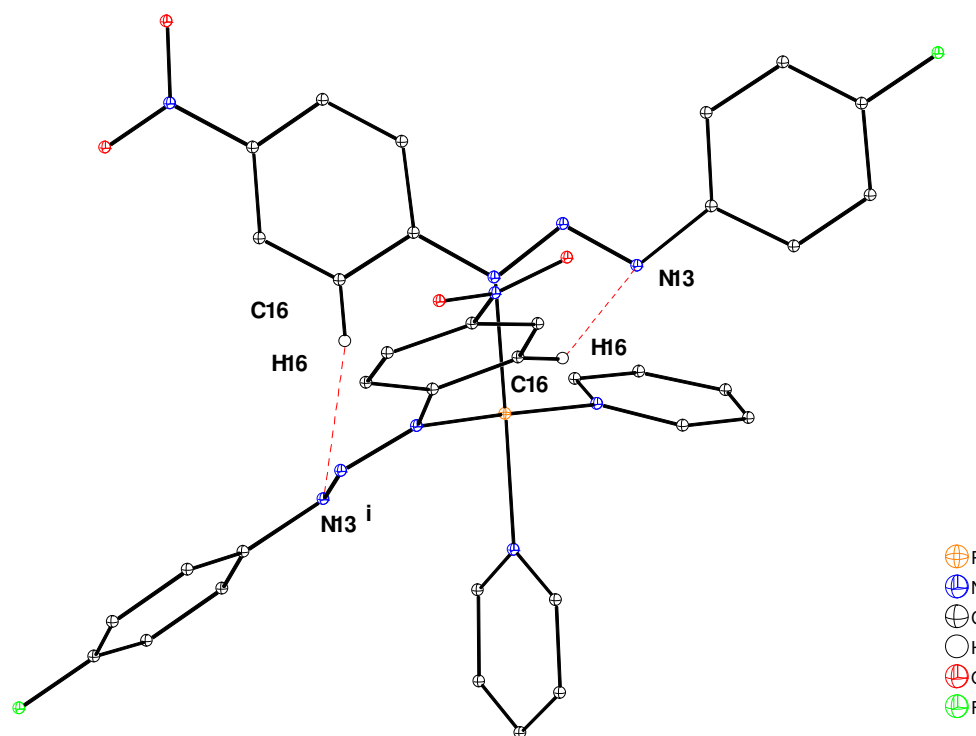


A interação intramolecular C-H...N entre o átomo de N13<sup>i</sup> (código de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ ) da cadeia diazoamínica e o hidrogênio H16 do anel piridina C11-C16 tem distância entre N13<sup>i</sup> e H16 de 2,600 Å e a distância entre N13<sup>i</sup> e C16 é 3,392(7) Å e o ângulo C16-H16...N13<sup>i</sup> é 144°. Os parâmetros geométricos para as interações intramoleculares observadas em (6) estão listados na **Tabela 56**. Na **Figura 129** está representada a estrutura de (6) destacando as interações intramoleculares

**Tabela 56-** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo (6).

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	$\angle D-H...A$
C16-H16...N13 <sup>i</sup>	0,93	2,600	3,392	143

(código de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ )



**Figura 129-** Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo (6) através C16-H16...N13<sup>i</sup>. (operador de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ )

A interação intermolecular C31-H31...O1<sup>i</sup> entre o átomo de O1<sup>i</sup> (código de simetria i = - 1/2 -x, 1/2 -y, -z) do grupo nitro ligado ao anel C11-C16 e o hidrogênio H31 do anel piridina N31-C35 tem distância entre O1<sup>i</sup> e H31 de 2,340 Å e a distância entre O1<sup>i</sup> e C31 é 3,241(10) Å e o ângulo C31-H31...O1<sup>i</sup> é 165°. E a interação intermolecular C26-H26...O2<sup>ii</sup> entre o átomo de O2<sup>ii</sup> (código de simetria ii = -x, 1 -y, -z) do grupo nitro ligado ao anel C11-C16 e o hidrogênio H26 do anel fenila C21-C26 tem distância entre O2<sup>ii</sup> e H26 de 2,570 Å e a distância entre O2<sup>ii</sup> e C26 é 3,277(9) Å e o ângulo C26-H26...O2<sup>ii</sup> é 133°. Os parâmetros geométricos para as interações intermoleculares observadas em **(6)** estão listados na **Tabela 57**.

**Tabela 57-** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °) do complexo **(6)**.

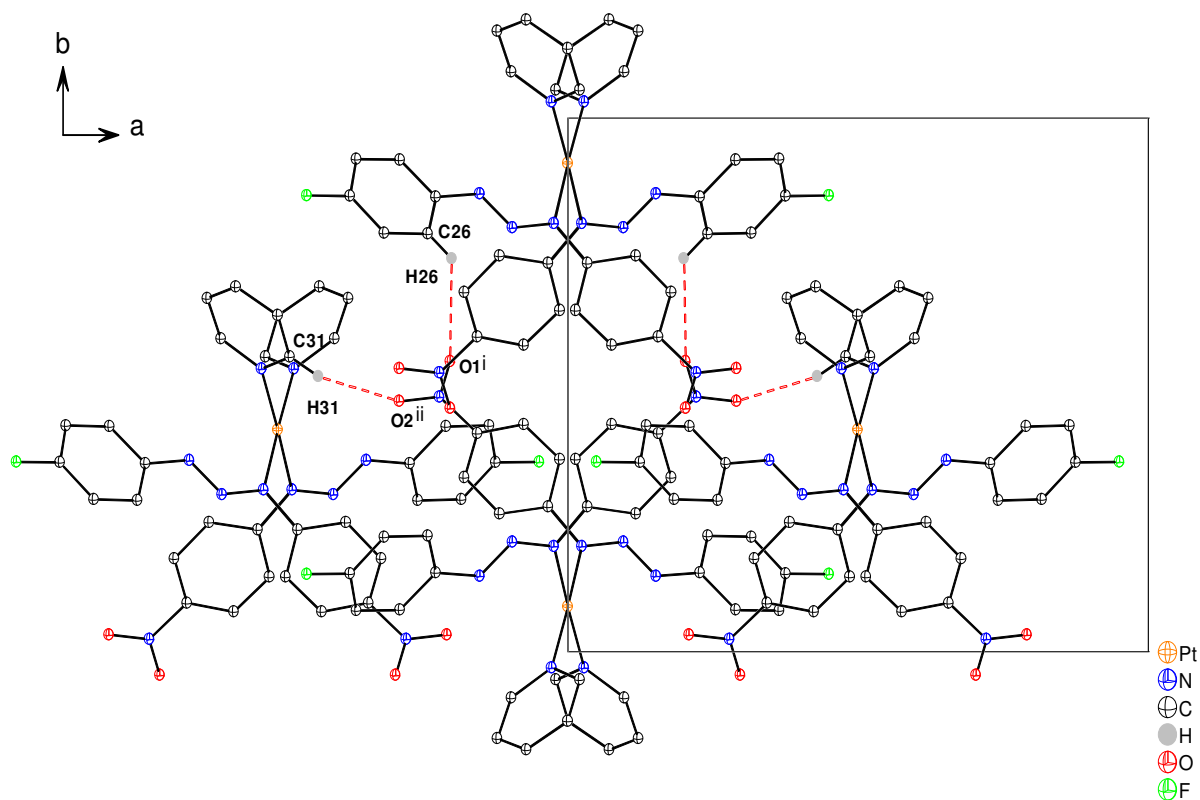
<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	∠ <i>D</i> -H... <i>A</i>
C31-H31...O1 <sup>i</sup>	0,93	2,330	3,240	165
C26-H26...O2 <sup>ii</sup>	0,93	2,570	3,279	133

(operador de simetria i = - 1/2 -x, 1/2 -y,-z) e (operador de simetria ii = -x,1-y,-z)

É possível identificar um eixo de ordem 2 local na direção [010] paralelo a ***b*** (1/4) passando pelo átomo de Pt. Analisando a simetria de rede para gerar o conteúdo de cela podemos identificar no centro de aresta na direção ***b*** (1/2) um eixo de ordem 2 que associado a um plano de espelhamento e reflexão ***m*** opera as moléculas no interior da cela.

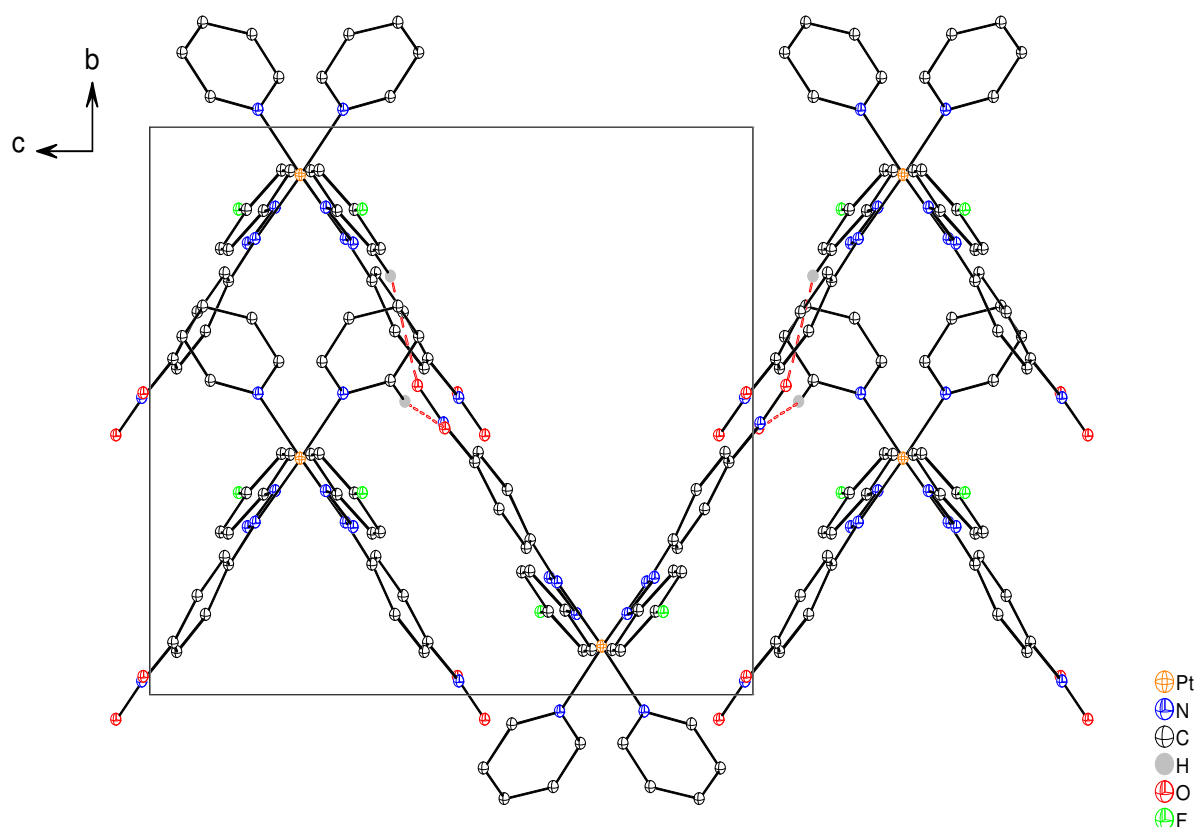
A estrutura cristalina contém moléculas relacionadas por simetria, formando uma rede supramolecular infinita ao longo de [100], [010] e [001].

Vista da direção do eixo ***c***, a **Figura 130** demonstra as interações intermoleculares formadas ao longo de [001] e [010].



**Figura 130-** Representação das interações intermoleculares ao longo de  $[100]$  e  $[010]$  vista na direção do eixo cristalográfico  $c$ , complexo **(6)**.

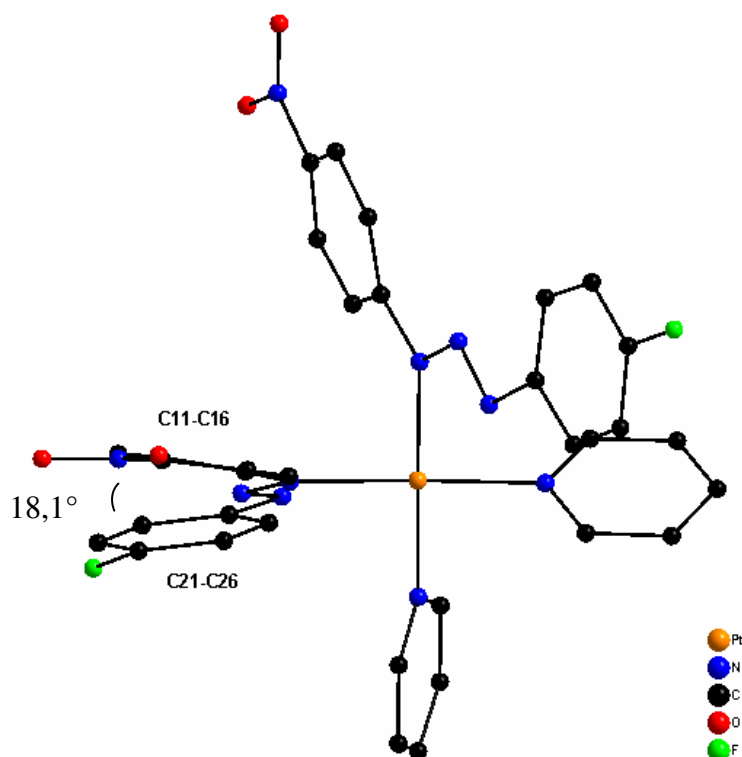
Vista da direção do eixo cristalográfico  $a$  é possível observar a formação de uma rede em zigue-zague infinita, formada pelas interações intermoleculares na direção  $[001]$ , **Figura 131**.



**Figura 131-** Representação das interações intermoleculares formando uma cadeia em zigue-zague infinita na direção [001].

Foi observado em **(6)** que o ligante 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ , sofreu um desvio da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos. O desvio da planaridade observado para o ligante provavelmente seja conseqüência de uma deficiência na deslocalização eletrônica sobre a estrutura molecular do triazeno. Outro fator forte para os desvios de planaridade observados, é a existência de uma rede supramolecular formada através de interações intermoleculares e intramolecular *via* ligações de hidrogênio não clássicas.

O ângulo interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C21-C26 é  $18,1(3)^\circ$ , **Tabela 58** e **Figura 132**.



**Figura 132-** Projeção do complexo (6) em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de 0,0109 Å(r.m.s.).

**Tabela 58-** Principais ângulos interplanares observados para o complexo (6) em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	18,0(3)
C11-C16/N11-N12=N13	15,0 (8)
N11-N12=N13/C21-C26	4,0 (1)
N11-Pt-N31/N31-C35	72,1 (1)
Pt-N11-N12=N13/N31-C35	80,0 (1)

A **Tabela 59** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas que podem ser considerados planos dentro do erro experimental. A **Tabela 60** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(6)**.

**Tabela 59-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo **(6)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0180
C21-C26	0,0028
N31-C35	0,0109

**Tabela 60-** Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(6)** em °.

Fragmento	Ângulo
N11-N12-N13-C21	176,4(4)
C11-N11-N12-N13	175,2(4)
N12-N13-C21-C26	2,1 (8)
C16-C11-N11-N12	166,5 (5)

Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

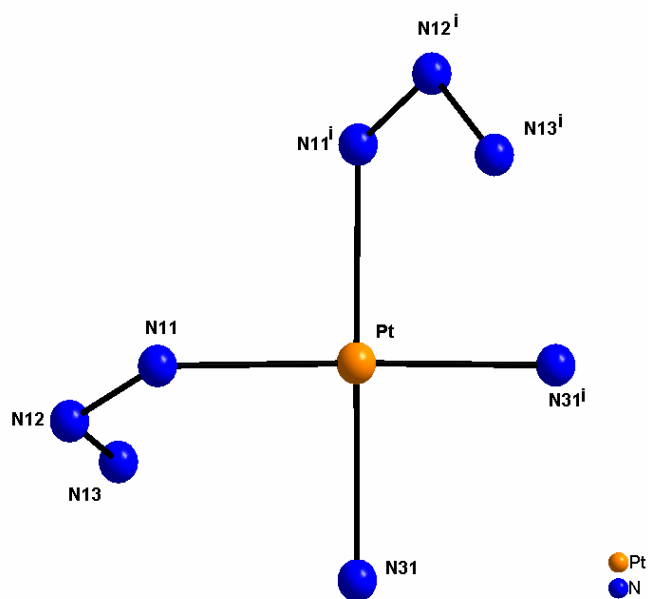
As distâncias das ligações N11-N12 e N12=N13 no complexo **(6)** são 1,312(5) e 1,295(6) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,53</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. Em 1976 o complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) foi descrito por Brown e Ibers<sup>53</sup>. Este foi o primeiro exemplo de um complexo triazenido em que foi confirmada a ligação monodentada  $\eta^1$  N-M. O complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta para ligações N-N e N=N as

seguintes distâncias N1-N2 de 1,333(6) Å e N2=N3 de 1,282(6) Å para o íon triazenido 1 e para o íon triazenido 2 as distâncias são N4-N5 de 1,339(6) Å e N5=N6 de 1,274(6) Å. O ambiente de coordenação de *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta os seguintes parâmetros geométricos: a distância de ligação Pt-N1 para o íon triazenido 1 é 2,089(6) Å e para o íon triazenido 2 a distância de ligação N4-Pt é 2,088(5) Å.

Para o ambiente de coordenação do complexo **(6)** foi observado um comprimento de ligação para Pt-N11 de 2,040(4)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. A ligação entre Pt-N31 no complexo **(6)** para o anel piridina tem comprimento de 2,035(4)Å. Esta apresentou um valor menor que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). Comparando com o composto sintetizado por Brown e Ibers<sup>55</sup>, os valores das distâncias no complexo **(6)** são coerentes e dentro do esperado para ligações N<sub>triaz.</sub>-Pt.

A cadeia N11-N12=N13 de **(6)** apresenta um ângulo de 114,0(4)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados no complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil).<sup>53</sup> O ambiente de coordenação do complexo **(5)** não sofre distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0314 Å. Todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N31-Pt-N31<sup>i</sup> é 88,2(2)° e o ângulo entre N11-Pt-N11<sup>i</sup> é 90,5(2)°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, i = -x, y, -z+1/2). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana, dsp<sup>2</sup>, característica em complexos com Pt(II).

A **Figura 133** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(6)**.



**Figura 133-** Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo **(6)**. Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria  $i = -x, y, -z+1/2$ .

Os principais parâmetros geométricos do complexo **(6)** estão apresentados na **Tabela 61**.

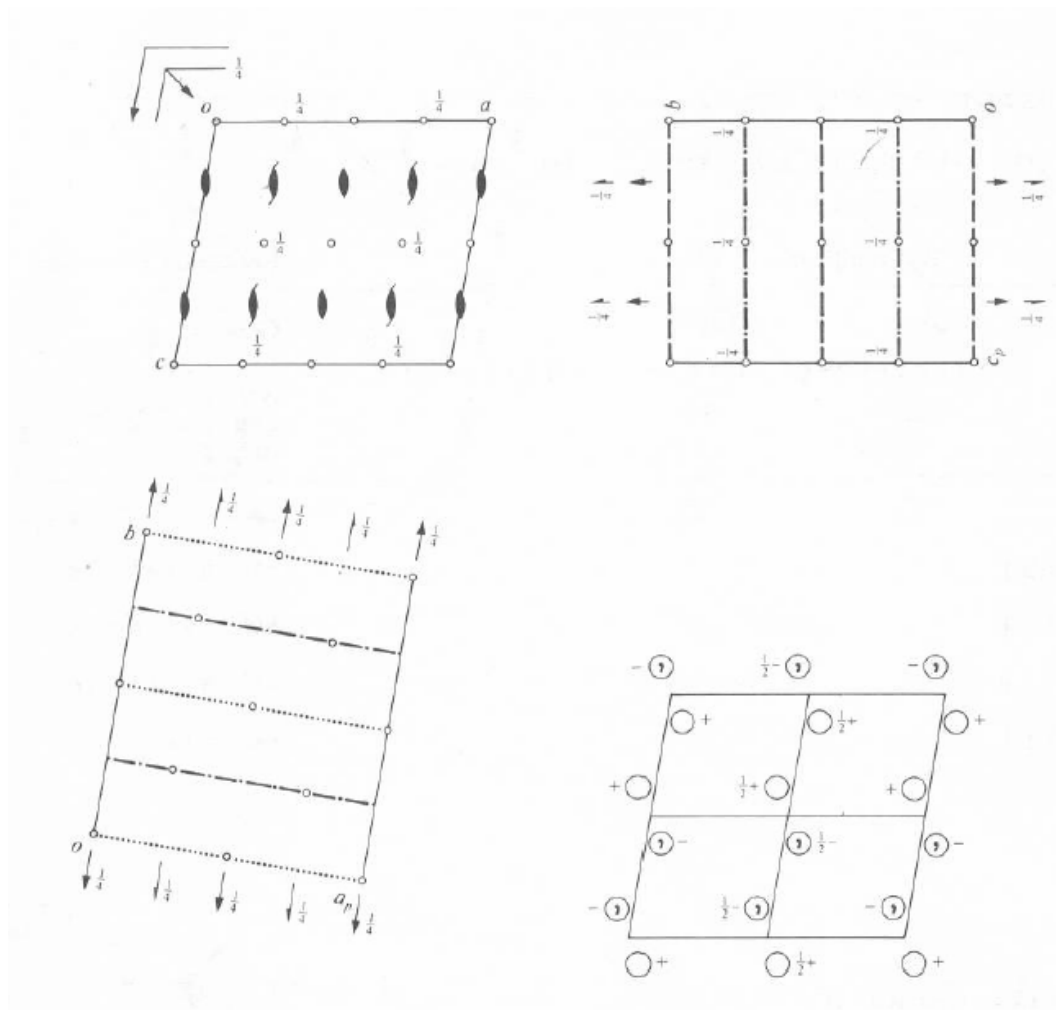


**Tabela 61-** Parâmetros geométricos selecionados ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) para o complexo **(6)** com desvio padrão entre parênteses.

Pt-N31	2,035(4)	C14-N1	1,443(9)
Pt-N11	2,040(4)	C24-F1	1,373(7)
N11-N12	1,312(5)	C12-C11	1,398(8)
N12-N13	1,295(6)	C11-C16	1,406(7)
N11-C11	1,395(6)	C22-C21	1,390(8)
N13-C21	1,428(6)	C26-C21	1,393(8)
N31-C31	1,332(7)	N1-O1	1,213(8)
N31-C35	1,346(7)	N1-O2	1,220(9)
N31-Pt-N31 <sup>i</sup>	88,2(2)	N31-Pt-N11	90,66(17)
N31-Pt-N11 <sup>i</sup>	177,72(19)	N11 <sup>i</sup> -Pt-N11	90,5(2)

Código de simetria usado para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, y, -z+1/2$

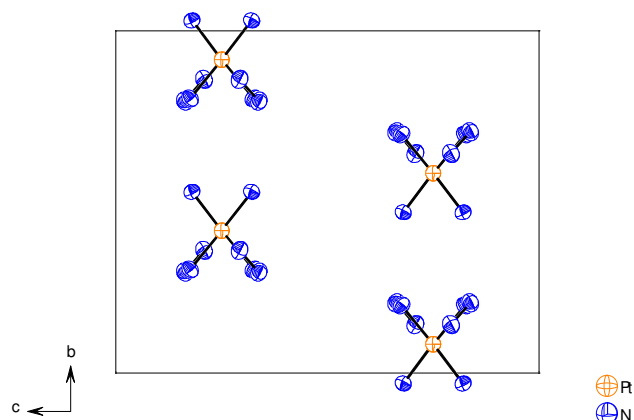
As fórmulas elementares que compõem a cela primitiva são operadas por simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . Os operadores podem ser visualizados na **Figura 134**, existem atuando sobre o conteúdo os operadores  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ . A representação gráfica abaixo está descrita na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>.



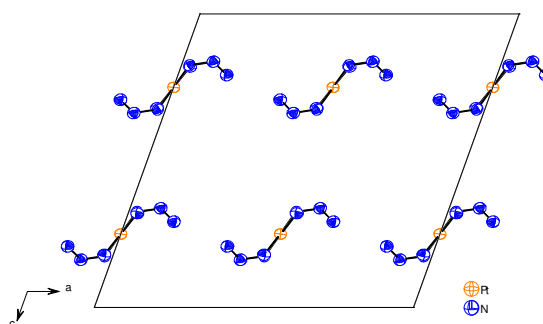
**Figura 134 -** Representação gráfica dos elementos de simetria  $2/m\ 2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ , descritos na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo os eixos cristalográficos  $a, b, c$ . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  da projeção do complexo (6), **Figura 135**, enfatizando os elementos de simetria  $2/m\ 2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$  do grupo espacial  $C2/c$ .

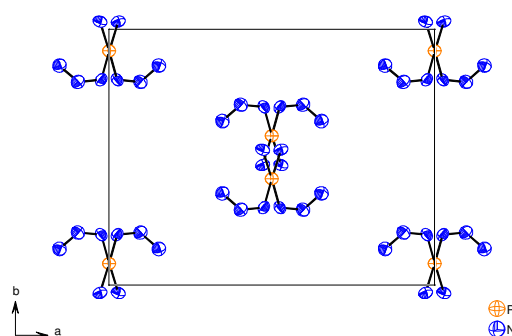
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $a$ .



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $b$ .



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico  $c$ .



**Figura 135-** Projeção da cela elementar de **(6)** nas direções cristalográficas  $a, b, c$  operadas por simetria. Elementos de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$  (entre  $\vec{a}$  e  $\vec{c}$ ).

#### 4.4.4.11 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *cis*-bis[3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (7)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (7) foram obtidos com base no refinamento com base no programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 4446 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular 2,60 a 25,50°. Um total de 12254 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 3313 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0252$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (7) levou uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (7) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *C2/c* em uma rede de face centrada na direção do eixo cristalográfico *c*, tipo de Bravais *C* na rede cristalina tridimensional. Através da simetria de Laue 2/m a simetria da rede tridimensional é formada, resumindo a simetria global da rede cristalina. O conteúdo total de cela é gerado pelos operadores de simetria  $\bar{1}$ , 2, 2<sub>1</sub>, *c* e *n*.

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (7) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 50 átomos, onde:

$$N_{AM} = 3556,4 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 49,39 \sim 50 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}Cl_2N_{10}O_4Pt$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (7) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo **(7)**, incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, reunindo 231 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0255$ ;  $wR_2 = 0,0644$ .

A **Tabela 62** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(7)**.

**Tabela 62-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (7). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}Cl_2N_{10}O_4Pt$
Peso Molecular	904,63
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo Espacial	<i>C2/c</i>
Parâmetros de Cella	$a = 17,6178(7)$ Å $b = 12,9064(6)$ Å $\beta = 111,325(10)^\circ$ $c = 16,7940(8)$ Å
Volume	3556,4(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	1,690 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	4,149 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1775
Dimensões do Cristal	0,14 x 0,12 x 0,05 mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	2,60 a 25,50°
Índice de Varredura	$-14 \leq h \leq 21, -14 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 19$
Reflexões Coletadas	12259
Reflexões Independentes	3313 [R(int) = 0.0252]
Integralidade de Varredura $2\theta = 25,50^\circ$	99,8 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,8194 e 0,6043
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3313 / 0 / 231
Correlação de Confiança	
Estatística Relativa a $F^2$	1,058
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0255; wR_2 = 0,0644$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0308; wR_2 = 0,0661$
Densidade Eletrônica Residual	0,873 e -0,610 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo (**7**) permitiu o refinamento das seguintes coordenadas cristalográficas descritas na **Tabela 63**.

**Tabela 63-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (**7**),  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pt	0	903(1)	2500	45(1)
Cl	4496(1)	1543(2)	1316(1)	124(1)
N(31)	283(2)	-231(2)	1814(2)	51(1)
N(11)	207(2)	2008(2)	1743(2)	49(1)
N(12)	901(2)	2092(2)	1601(2)	53(1)
N(13)	1463(2)	1486(2)	2061(2)	54(1)
C(16)	-1190(2)	2602(3)	1249(3)	61(1)
C(21)	2177(2)	1549(3)	1857(2)	56(1)
C(22)	2787(3)	839(3)	2263(4)	72(1)
C(35)	981(3)	-762(3)	2178(3)	64(1)
C(24)	3600(3)	1523(4)	1535(3)	75(1)
C(26)	2302(3)	2244(4)	1289(3)	72(1)
C(23)	3499(3)	828(4)	2093(4)	81(2)
C(32)	73(4)	-1191(4)	553(4)	87(2)
C(11)	-393(2)	2706(3)	1259(2)	54(1)
C(13)	-854(4)	4148(3)	295(4)	82(2)
C(14)	-1620(3)	4019(3)	298(4)	76(1)
C(25)	3018(3)	2245(4)	1141(3)	77(1)
C(15)	-1787(3)	3264(4)	777(3)	73(1)
C(12)	-233(3)	3510(3)	793(3)	72(1)
C(34)	1249(3)	-1483(4)	1752(3)	81(1)
N(1)	-2287(3)	4718(4)	-246(4)	95(2)

Continuação da tabela 63.

---

C(31)	-175(3)	-448(4)	1013(3)	67(1)
C(33)	797(4)	-1680(4)	935(4)	90(2)
O(1)	-2146(4)	5286(4)	-682(4)	150(2)
O(2)	-2929(4)	4619(5)	-136(4)	154(2)

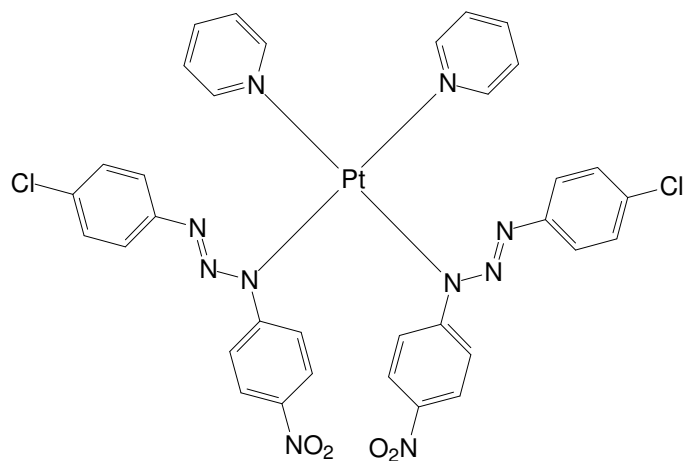
---



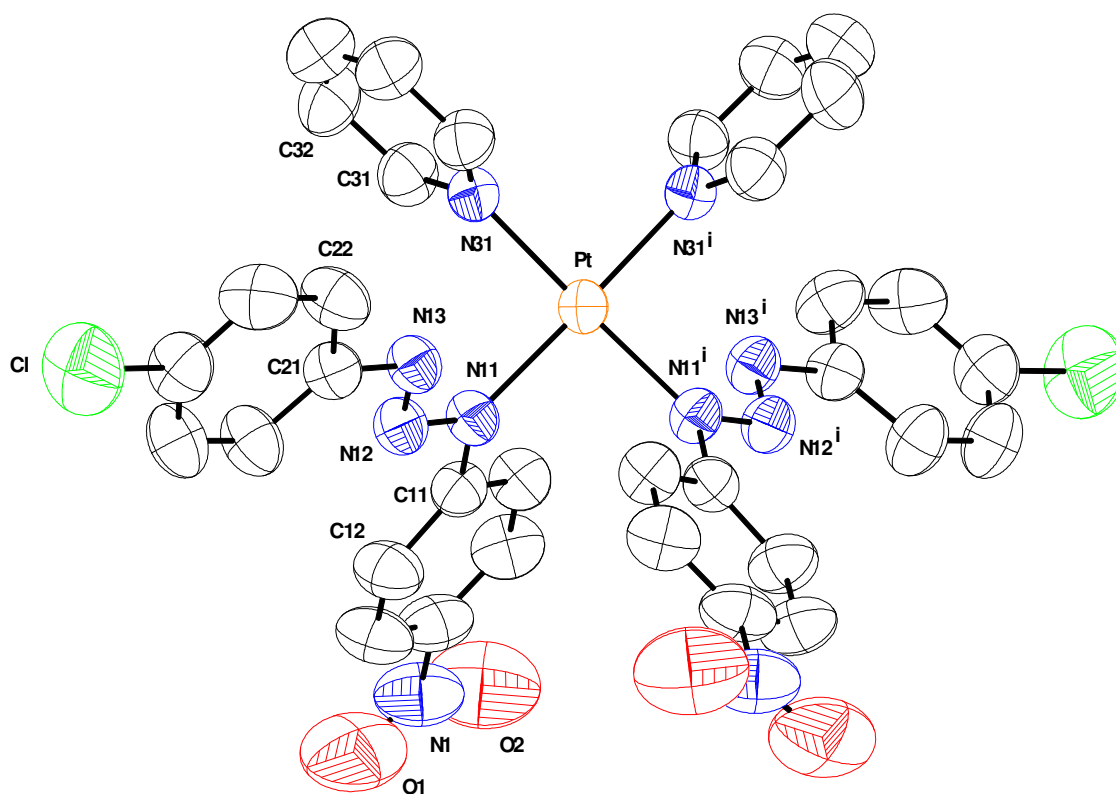
#### 4.4.4.11.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (7)

A estrutura cristalina do complexo (7) é composta por dois íons triazenidos assimétricos 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pt(II) caracterizando um complexo triazenido. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$ , onde os nitrogênios terminais apresentam fragmentos *p*-nitrofenil ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ) ligados. A geometria de coordenação do íon Pt(II) é quadrado-plana, os ligantes estão em configuração *cis* ao metal. O complexo apresenta simetria pontual local  $C_2$  (simetria cristalográfica 2) com o íon Pt(II) encontrado-se em um eixo de rotação de ordem 2.

O conteúdo de cela é gerado por simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . A simetria de Laue  $2/m$  resume a simetria global da rede cristalina tridimensional. O interior da cela primitiva do complexo (7) é composto por 16 frações que formam 4 fórmulas elementares. O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$  contrabalança a carga positiva oriunda da platina(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Na **Figura 136** está representada a projeção esquemática do complexo (7) e na **Figura 137** a projeção estrutural de (7), incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

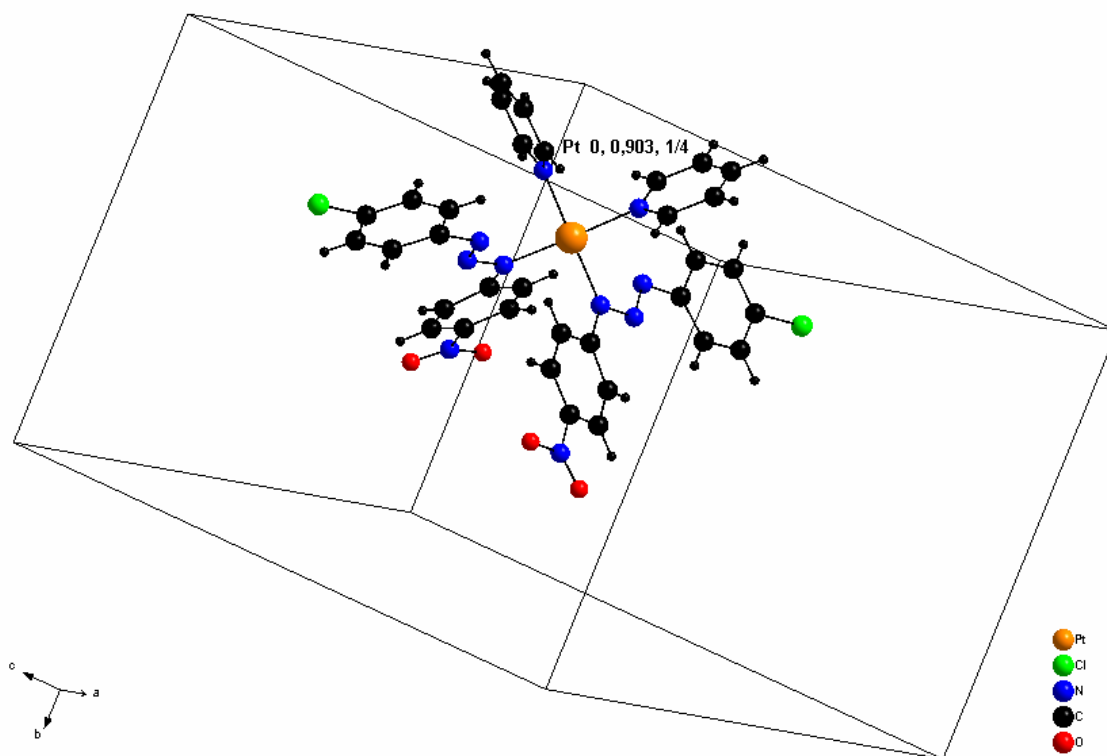


**Figura 136-** Representação esquemática do complexo (7).



**Figura 137-** Projeção estrutural do complexo (7) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o código de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza da estrutura.

A **Figura 138** representa a cela unitária do complexo **(7)** com a fórmula elemental de origem em suas coordenadas pontuais.



**Figura 138-** Projção do complexo **(7)** em suas coordenadas pontuais de origem 0, 0,0903, 1/4.

Existem interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas que envolvem o complexo **(7)** que devem ser responsáveis pelo empacotamento em que o complexo cristaliza, estas foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>. As interações e a força do campo ligante do íon triazenido sobre a densidade eletrônica do íon Pt(II) podem ser responsáveis pela isomeria *cis* observada em **(7)**. Estas interações podem ser responsáveis pela disposição em que as fórmulas elementares se encontram no interior da cela primitiva.

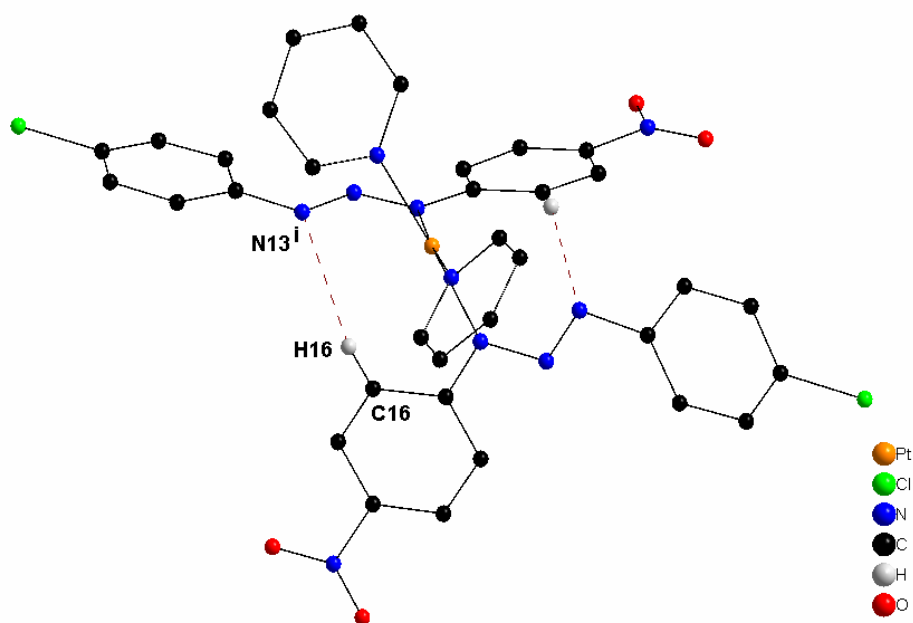
A interação intramolecular C-H $\cdots$ N entre o átomo de N13<sup>i</sup> (código de simetria  $i = -x, y, 1/2 - z$ ) da cadeia diazoamínica e o hidrogênio H16 do anel piridina C11-C16 tem distância entre N13<sup>i</sup> e H16 de 2,54 Å e a distância entre N13<sup>i</sup> e C16 é 3,369(5) Å

e o ângulo C16-H16...N13<sup>i</sup> é 149°. Os parâmetros geométricos para as interações intramoleculares estão listados na **Tabela 64**. Na **Figura 139** está representada a estrutura de **(7)** destacando a interação intramolecular observada.

**Tabela 64-** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo **(7)**.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	$\angle D-H...A$
C16-H16...N13 <sup>i</sup>	0,93	2,54	3,369(5)	149

(código de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ )



**Figura 139-** Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo **(7)** através C16-H16...N13<sup>i</sup>. (código de simetria  $i = -x, y, -z+1/2$ ).

A interação intermolecular C31-H31...O2<sup>i</sup> entre o átomo de O2<sup>i</sup> do grupo nitro ligado ao anel C11-C16 (ligante triazenido) e o hidrogênio H31 do anel piridina N31-C35 de uma molécula vizinha tem distância entre O2<sup>i</sup> e H31 de 2,39 Å e a distância entre O2<sup>i</sup> e C31 é 3,300(9) Å e o ângulo C31-H31...O2<sup>i</sup> é 166°(código de simetria  $i =$

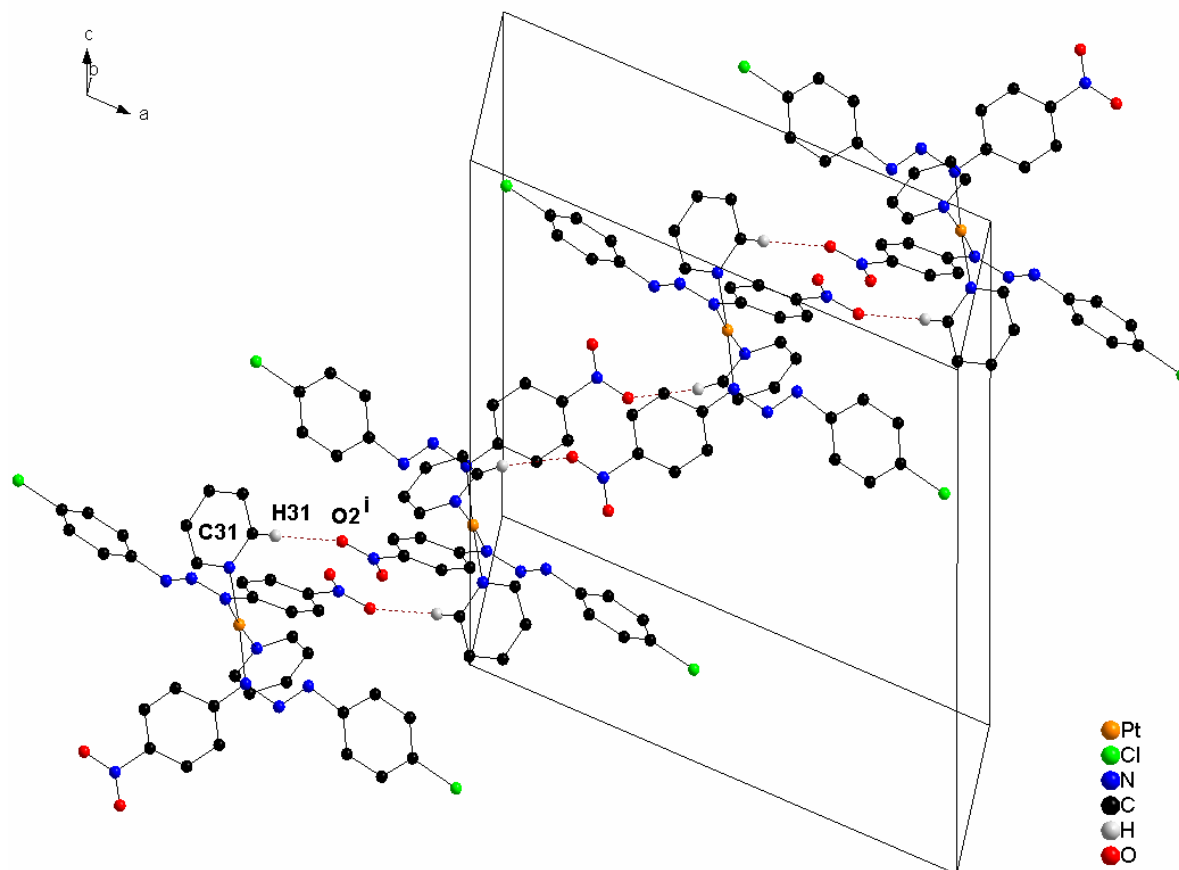
-  $\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$ ). Os parâmetros geométricos para as interações intramoleculares estão listados na **Tabela 65**.

**Tabela 65-** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °) do complexo (7).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
C31-H31 $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,93	2,390	3,300	160

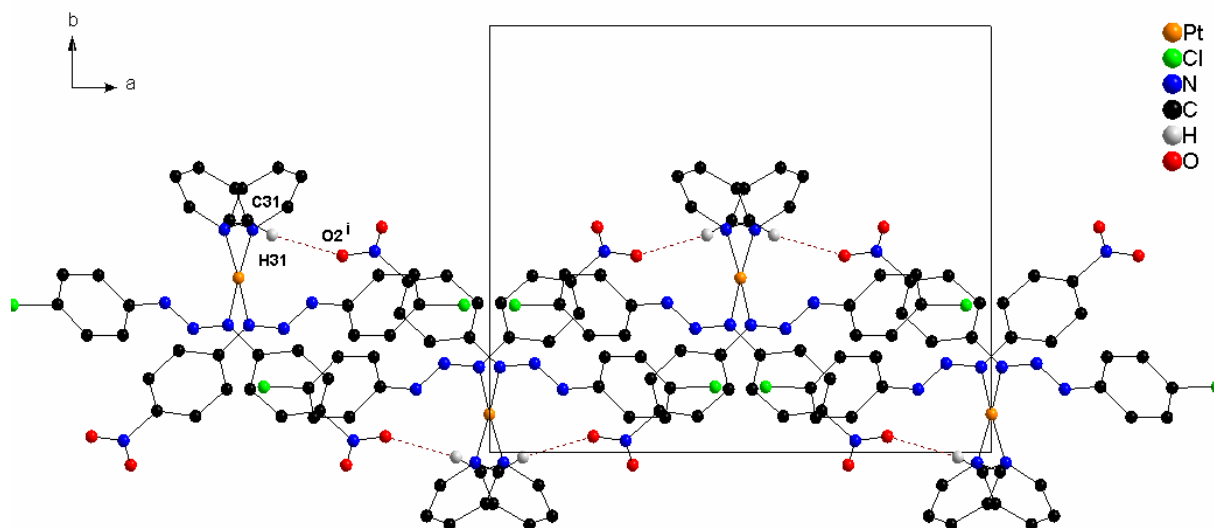
(código de simetria  $i = -\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$ )

Na **Figura 140** está representada a estrutura de (7) destacando a interação intermolecular observada formando um arranjo unidimensional ao longo da diagonal **bc**.



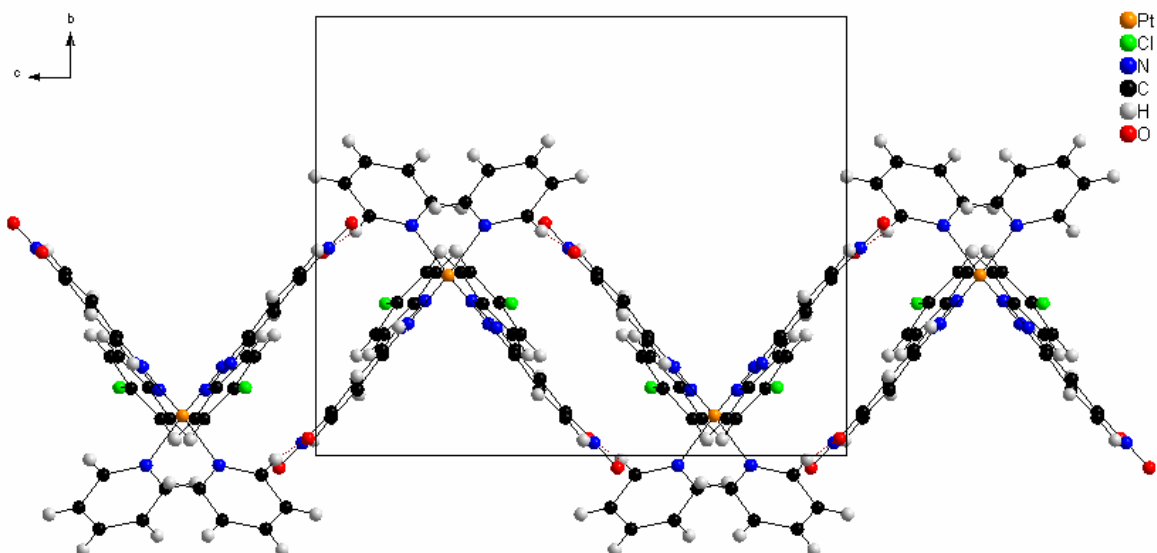
**Figura 140-** Representação da interação intermolecular  $C31-H31\cdots O2^i$  que envolve o conteúdo de célula do complexo **(7)**. A interação está representada em pontilhados vermelhos ao longo da diagonal  $bc$ . (código de simetria  $i = -\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$ ).

É possível identificar um eixo  $C_2$  local na direção  $[010]$  paralelo a  $\mathbf{b}$  ( $\frac{1}{4}$ ) passando pelo átomo de Pt. Paralelo a direção  $\mathbf{b}$  ( $\frac{1}{2}$ ) existe um eixo de rotação de ordem  $2$  associado ao operador de simetria  $m$  pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . Vista na direção do eixo cristalográfico  $\mathbf{c}$  a **Figura 141** demonstra as interações intermoleculares formando um arranjo unidimensional.



**Figura 141-** Representação da interação intermolecular vista na direção do eixo cristalográfico **c**, complexo **(7)**. (operador de simetria  $i = -\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ ).

Na direção do eixo cristalográfico **a** pode-se observar a formação de uma rede em zigue-zague, **Figura 142**, conseqüência das interações intermoleculares.

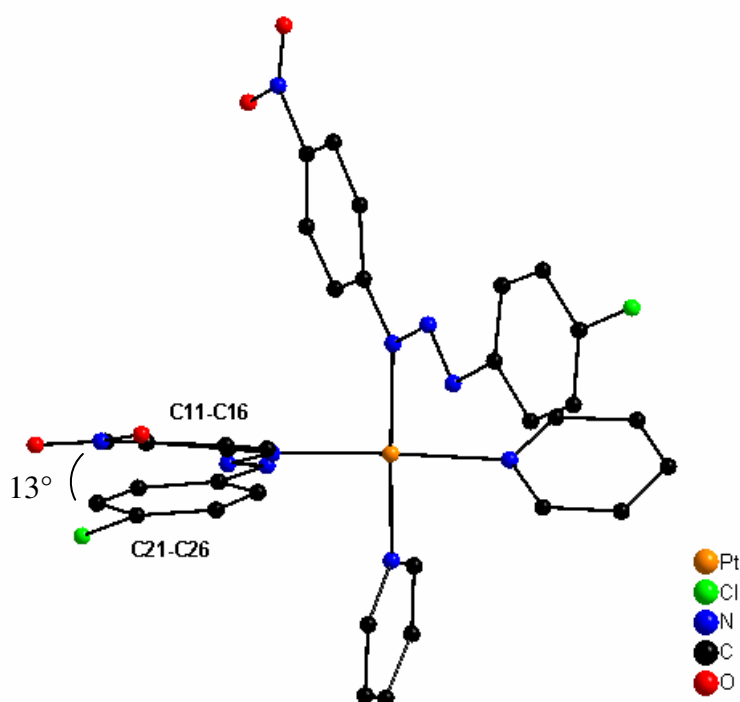


**Figura 142-** Representação da interação intermolecular vista na direção do eixo cristalográfico *a*, complexo (7).

Foi observado em (7) que o ligante 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ , sofreu um desvio da planaridade. Os fragmentos aromáticos que estão ligados aos nitrogênios terminais através de efeito de ressonância deveriam contribuir para uma maior coplanaridade do ligante triazenido. Átomos de cloro não geram efeito -M (efeito de ressonância) a fim de favorecer a deslocalização eletrônica dos elétrons  $\pi$  através da estrutura molecular do triazeno, o que poderia favorecer a planaridade, assim, o substituinte cloro desfavorece a planaridade do ligante triazenido em função de efeitos eletrônicos desfavoráveis. Uma rede de interações intermoleculares e intramoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas, formando um arranjo supramolecular pode também causar desvios da planaridade no ligante triazenido.

O ângulo interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C21-C26 é  $13,0(3)^\circ$ , **Tabela 66** e **Figura 143**.





**Figura 143-** Projeção do complexo (7) em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de 0,0109 Å (r.m.s.).

**Tabela 66-** Principais ângulos interplanares observados para o complexo (7) em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	13,0(3)
C11-C16/N11-N12=N13	10,1 (6)
N11-N12=N13/C21-C26	6,5 (1)
N11-Pt-N31/N31-C35	71,8 (1)
Pt-N11-N12=N13/N31-C35	80,0 (1)

A **Tabela 67** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas e do co-ligante piridina que podem ser considerados planos dentro do erro experimental.

**Tabela 67-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo **(7)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0133
C21-C26	0,0085
N31-C35	0,0109

**Tabela 68** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(7)**.

**Tabela 68-** Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(7)** em °.

Fragmento	Ângulo
N11-N12-N13-C21	176,4(3)
C11-N11-N12-N13	177,7(3)
N12-N13-C21-C26	5,7(6)
C16-C11-N11-N12	170,8(3)

Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

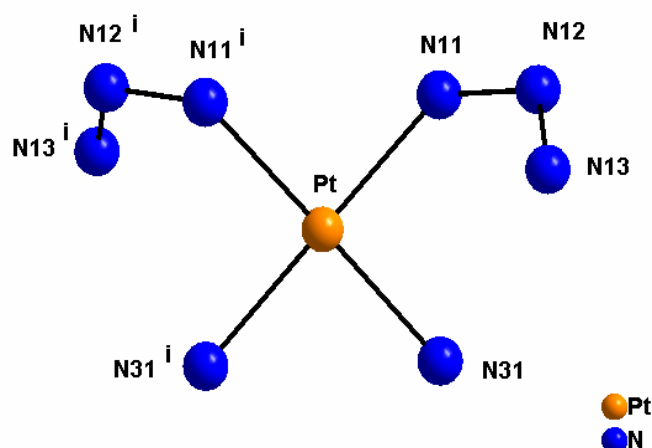
As distâncias das ligações N11-N12 e N12=N13 no complexo **(7)** são 1,332(4) e 1,278(4) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,53</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. Em 1976 o complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) foi descrito por Brown e Ibers<sup>53</sup>, este foi o primeiro exemplo de um complexo

triazenido em que foi confirmada a ligação monodentada  $\eta^1$  N-M. O complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias N1-N2 de 1,333(6) Å e N2=N3 de 1,282(6) Å para o íon triazenido 1 e para o íon triazenido 2 as distâncias são N4-N5 de 1,339(6) Å e N5=N6 de 1,274(6) Å. O ambiente de coordenação de *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta os seguintes parâmetros geométricos, a distância de ligação Pt-N1 para o íon triazenido 1 é 2,089(6) Å e para o íon triazenido 2 a distância de ligação N4-Pt é 2,088(5).

Para o ambiente de coordenação do complexo **(7)** foi observado um comprimento de ligação para Pt-N11 da cadeia diazoamínica de 2,031(3)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação de 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). A ligação entre Pt-N31 do anel piridina no complexo **(7)** tem comprimento de 2,034(3)Å, esta apresentou um valor menor que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). Comparando com o composto sintetizado por Brown e Ibers<sup>53</sup>, os valores das distâncias no complexo **(7)** são coerentes e dentro do esperado para ligações N<sub>triaz.</sub>-Pt.

A cadeia N11-N12=N13 de **(7)** apresenta um ângulo de 113,7(3)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados no complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil), ângulos estes de 114,5(5) e 113,2(4)° respectivamente para as duas cadeias triazenidas coordenadas ao centro metálico de Pt(II). O ambiente de coordenação do complexo **(7)** não sofre distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0620, todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N31-Pt-N31<sup>i</sup> é 87,96(16)° e o ângulo entre N11-Pt-N11<sup>i</sup> é 90,71(17)°, (código de simetria i = -x, y, ½ -z). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana, dsp<sup>2</sup>, característica em complexos com Pt(II).

A **Figura 144** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(7)**.



**Figura 144-** Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo (7). Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Código de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ .

Os principais parâmetros geométricos do complexo (7) estão apresentados na **Tabela 69**.

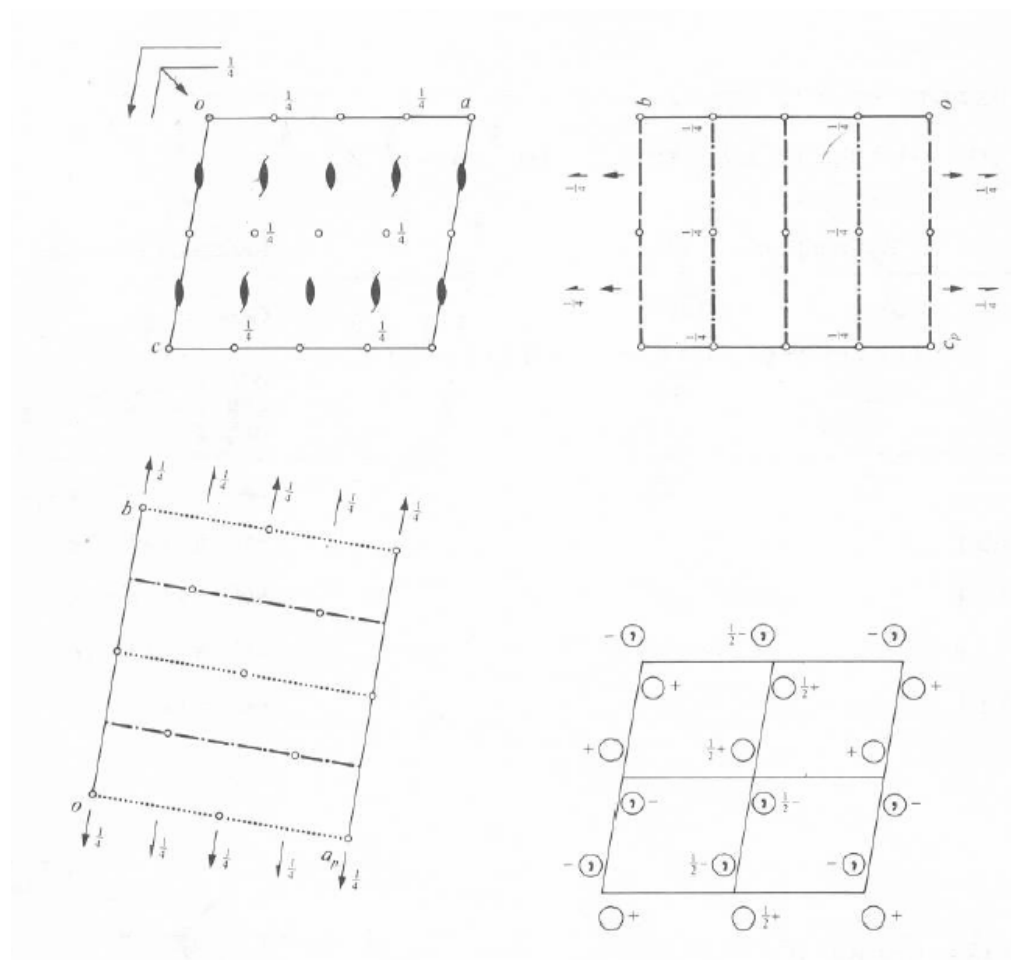
**Tabela 69-** Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo (7) com desvio padrão entre parênteses.

Pt-N11	2,031(3)	Cl-C24	1,746(5)
Pt-N31	2,034(3)	C21-C26	1,383(6)
N13-C21	1,421(5)	C21-C22	1,389(6)
N31-C31	1,322(5)	C11-C12	1,388(6)
N31-C35	1,346(5)	C16-C11	1,404(5)
N11-N12	1,332(4)	C14-N1	1,500(7)
N11-C11	1,401(5)	N1-O1)	1,126(7)
N12-N13	1,278(4)	N1-O2	1,216(7)
N11 <sup>i</sup> -Pt-N11	90,71(17)	N11-Pt-N31	90,80(13)
N11 <sup>i</sup> -Pt-N31	175,85(11)	N31-Pt-N31 <sup>i</sup>	87,96(16)

Código de simetria usado para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ .

A simetria de Laue que resume a simetria global da rede cristalina tridimensional não atua sobre as fórmulas elementares, assim para poder gerar o conteúdo de cela usam-se os operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial em questão  $C2/c$ .

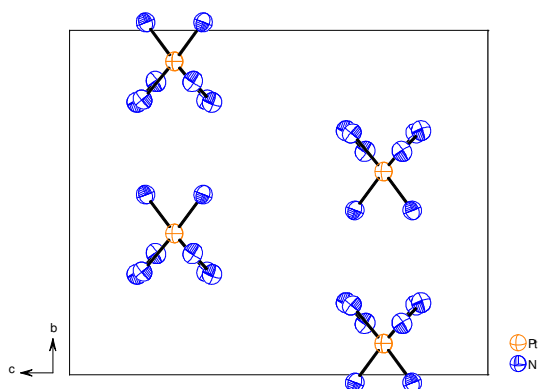
O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ ,  $2$  e  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação  $c$  paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{c}$ . Adicionalmente ocorre um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ . Como está representado na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>, **Figura 145**.



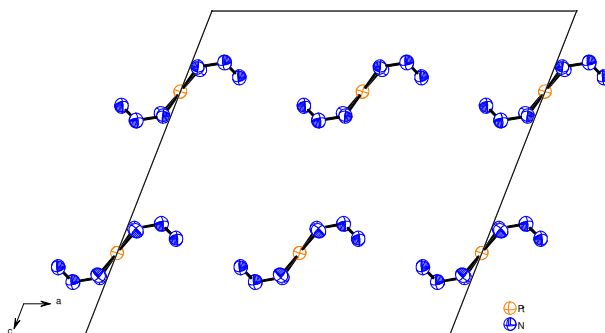
**Figura 145-** Representação gráfica dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial  $C2/c$ . “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo as direções dos eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  da projeção do complexo (7), **Figura 146**, enfatizando os operadores de simetria do grupo espacial  $C2/c$ .

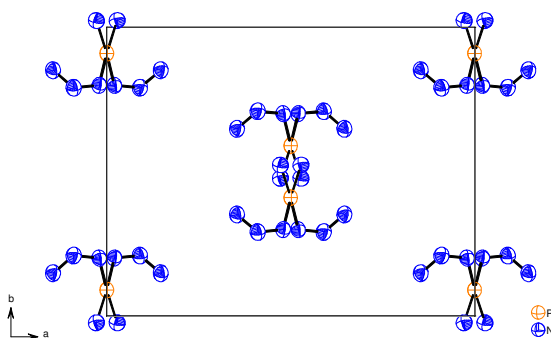
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 146-** Projeção da cela elementar de **(7)** nas direções cristalográficas *a*, *b*, *c* operadas por simetria. Operadores  $\bar{1}$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ .

#### 4.4.4.12 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *cis*-bis[3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)platina(II), complexo (8)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (8) foram obtidos com base no refinamento com o programa *SAINT*<sup>87</sup> de um total de 5469 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular 3,14 a 25,50°. Um total de 5723 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINT*<sup>87</sup>, resultando em 3256 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0256$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (8) levou uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (8) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *C2/c* em uma rede de face centrada na direção do eixo cristalográfico *c*, tipo de Bravais *C* na rede cristalina tridimensional. Apartir da simetria de Laue *2/m*, é obtido o resumo da simetria global da rede cristalina tridimensional. Já o conteúdo total de cela é gerado apartir dos operadores de simetria  $\bar{1}$ , 2, 2<sub>1</sub>, além de um *glide c* paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{c}$  e um *glide n* entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ , pertinentes ao respectivo grupo espacial. Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (8) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 50 átomos, onde:

$$N_{AM} = 3618,57 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 50,26 \sim 50 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{34}H_{26}Br_2N_{10}O_4Pt$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (8) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo (8), incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os



átomos não-hidrogenóides, reunindo 231 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0420$ ;  $wR_2 = 0,1096$ .

A **Tabela 70** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(8)**.

**Tabela 70-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(8)**. Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{34}H_{26}Br_2N_{10}O_4Pt$
Peso Molecular	993,54
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo Espacial	<i>C2/c</i> (N°15)
Parâmetros de Cella	$a = 17,8167(5)$ Å $b = 12,9651(3)$ Å $\beta = 111,985(1)^\circ$ $c = 16,8936(5)$ Å
Volume	$3618,57(16)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	$1,824$ mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	$6,139$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1919
Dimensões do Cristal	$0,075 \times 0,066 \times 0,05$ mm <sup>3</sup>
Região de Varredura	$3,14$ a $25,50^\circ$
Índice de Varredura	$-21 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 18$
Reflexões Coletadas	5723
Reflexões Independentes	3256 [ $R_{(int)} = 0,0256$ ]
Integralidade de varredura $2\theta = 25,50^\circ$	96,5 %
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>
Transmissão Mínima e Máxima	0,7489 e 0,6560
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	3256 / 0 / 231
Correlação de Confiança	
Estatística Relativa a $F^2$	1,054
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0420; wR_2 = 0,1096$
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0557; wR_2 = 0,1145$
Densidade Eletrônica Residual	0,811 e -1,433 e.Å <sup>-3</sup>

A análise por difração de raios-X do complexo **(8)** gerou as coordenadas cristalográficas, descritas na **Tabela 71**.

**Tabela 71-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(8)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Pt	0	906(1)	2500	45(1)
C(31)	-176(5)	-431(7)	1010(5)	69(2)
Br	4495(1)	1581(1)	1283(1)	121(1)
N(1)	-2329(7)	4751(9)	-340(9)	76(3)
O(1)	-2204(8)	5172(9)	-632(9)	133(5)
O(2)	-2888(8)	4632(8)	-161(8)	165(5)
N(11)	195(3)	2013(4)	1739(4)	51(1)
N(31)	275(3)	-219(5)	1824(4)	54(1)
N(12)	871(3)	2094(5)	1596(4)	51(1)
N(13)	1436(3)	1495(5)	2051(4)	51(1)
C(16)	-1195(4)	2596(7)	1259(5)	62(2)
C(21)	2137(4)	1553(6)	1838(5)	57(2)
C(22)	2741(5)	860(6)	2246(7)	75(2)
C(32)	95(7)	-1165(7)	560(6)	85(3)
C(13)	-878(6)	4098(6)	268(6)	74(2)
C(26)	2261(5)	2263(7)	1296(5)	71(2)
C(35)	983(5)	-747(6)	2201(5)	62(2)
C(23)	3451(5)	850(7)	2068(7)	84(3)
C(33)	804(7)	-1637(7)	945(7)	89(3)
C(24)	3538(5)	1552(8)	1509(6)	74(2)
C(11)	-403(4)	2683(6)	1247(4)	55(2)

Continuação da tabela 71.

---

C(15)	-1801(5)	3256(8)	773(6)	80(3)
C(14)	-1639(6)	4009(7)	288(6)	75(3)
C(34)	1237(6)	-1441(7)	1762(6)	80(3)
C(25)	2966(5)	2262(8)	1131(5)	76(3)
C(12)	-259(5)	3462(6)	751(5)	67(2)

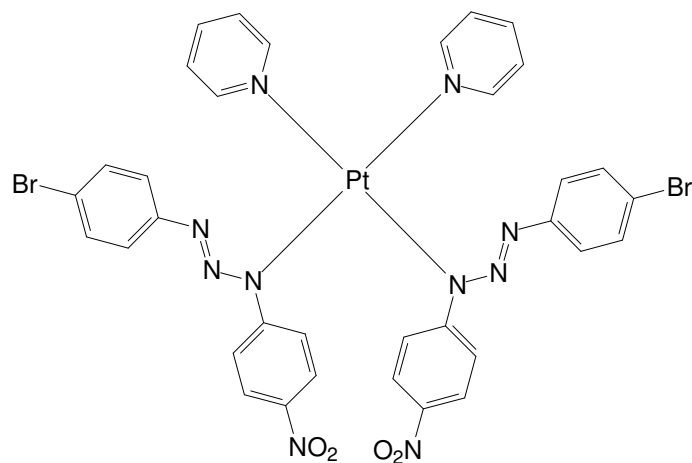
---

#### 4.4.4.12.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (8)

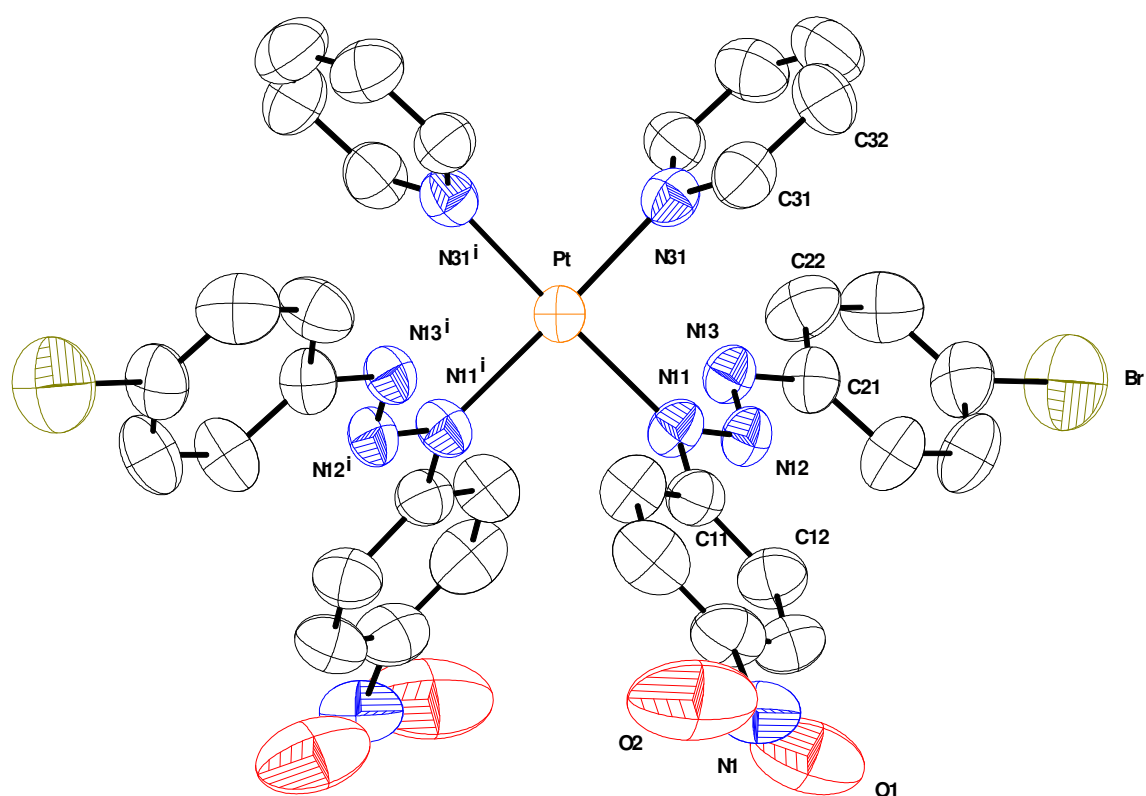
A estrutura cristalina do complexo (8) é composta por dois íons triazenidos assimétricos 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  e duas moléculas de piridina coordenados ao centro metálico de Pt(II) caracterizando um complexo triazenido. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$ , onde os nitrogênios terminais apresentam grupos fenilas ligados. O grupo nitro ocupa a posição *para* do anel fenila C11-C16 e o átomo de bromo ocupa a posição *para* do anel fenila C21-C26.

A geometria de coordenação do íon Pt(II) é quadrado-plana, os ligantes estão em configuração *cis* ao metal. O complexo apresenta simetria pontual local  $C_2$  (simetria cristalográfica 2) com o íon Pt(II) encontrado-se em um eixo de rotação de ordem 2.

As fórmulas elementares são operadas pelos operadores de simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . O interior da cela primitiva do complexo (8) é composto por 16 frações que formam 4 fórmulas moleculares. O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante triazenido se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-\text{N}-\text{N}=\text{N}-]$  contrabalança a carga positiva oriunda da platina(II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Na **Figura 147** está representada a projeção esquemática do complexo (8) e na **Figura 148** a projeção estrutural de (8), incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

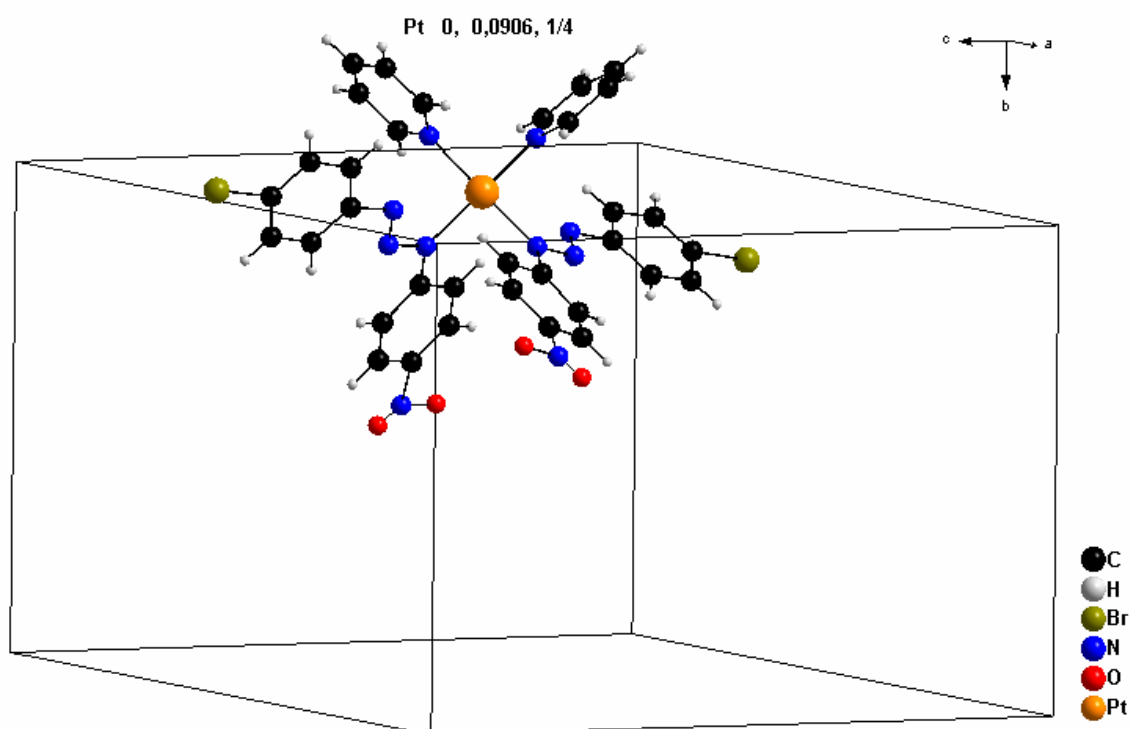


**Figura 147-** Representação esquemática do complexo (8).



**Figura 148-** Projeção estrutural do complexo (8) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Destaque para coordenação monodentada terminal, formando uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico. Os átomos equivalentes são gerados por simetria, com o operador  $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

A **Figura 149** representa a cela unitária do complexo **(8)** com a fórmula elementar de origem em suas coordenadas pontuais.



**Figura 149-** Projção do complexo **(8)** em suas coordenadas pontuais de origem Pt 0, 0,0906, 1/4.

Existem interações intramoleculares e intermoleculares *via* ligações de hidrogênio não clássicas que envolvem o complexo **(8)** que devem ser responsáveis pelo empacotamento em que o complexo cristaliza, estas foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>. As interações e a força do campo ligante do íon triazenido sobre a densidade eletrônica do íon Pt(II) podem ser responsáveis pela isomeria *cis* observada em **(8)**. Estas interações podem ser responsáveis pela disposição em que as fórmulas elementares se encontram no interior da cela primitiva.

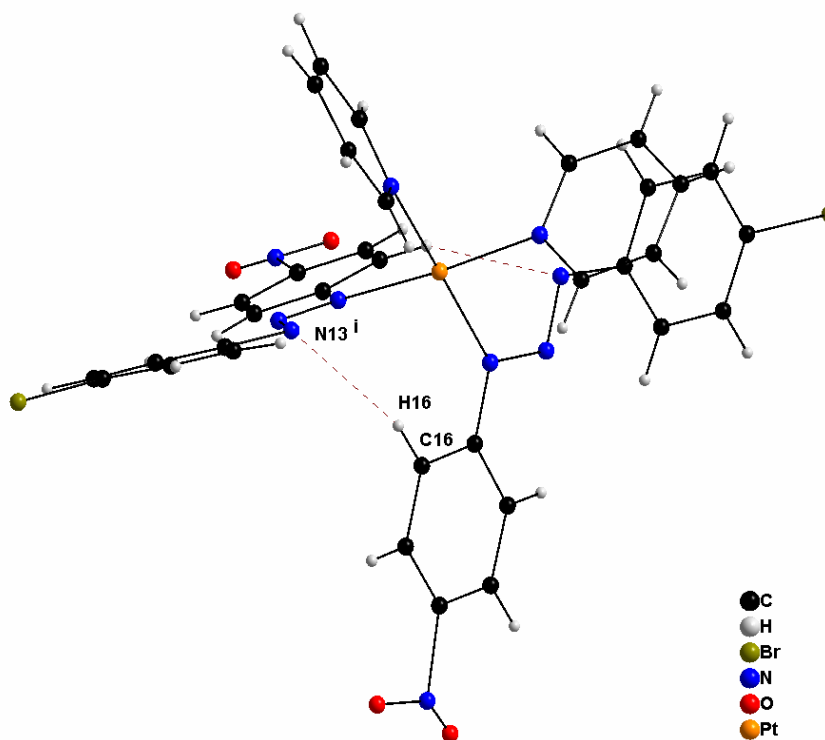
A interação intramolecular C-H...N entre o átomo de N13<sup>i</sup> da cadeia diazoamínica e o hidrogênio H16 do anel piridina C11-C16 tem distância entre N13<sup>i</sup> e H16 de 2,51 Å e a distância entre N13<sup>i</sup> e C16 é 3,360(10) Å e o ângulo C16-H16...N13<sup>i</sup> é 152°(código de simetria i = -x,y, 1/2 -z). Os parâmetros geométricos para

as interações intramoleculares estão listados na **Tabela 72**. Na **Figura 150** está representada a estrutura de **(8)** destacando as interações intramoleculares observadas.

**Tabela 72-** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares em (Å, °) do complexo **(8)**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$C16-H16\cdots N13^i$	0,93	2,51	3,360(10)	152

(Operador de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ )



**Figura 150-** Representação das interações intramoleculares envolvendo o complexo **(8)** através  $C16-H16\cdots N13^i$ . (operador de simetria  $i = -x, y, \frac{1}{2} - z$ ).

As interações intermoleculares  $C-H\cdots O$  entre o átomo de  $O2^i$  do grupo nitro ligado ao anel C11-C16 (ligante triazenido) e o hidrogênio H31 do anel piridina N13-C35 de uma molécula vizinha gerado por simetria, tem distância entre  $O2^i$  e H31 de



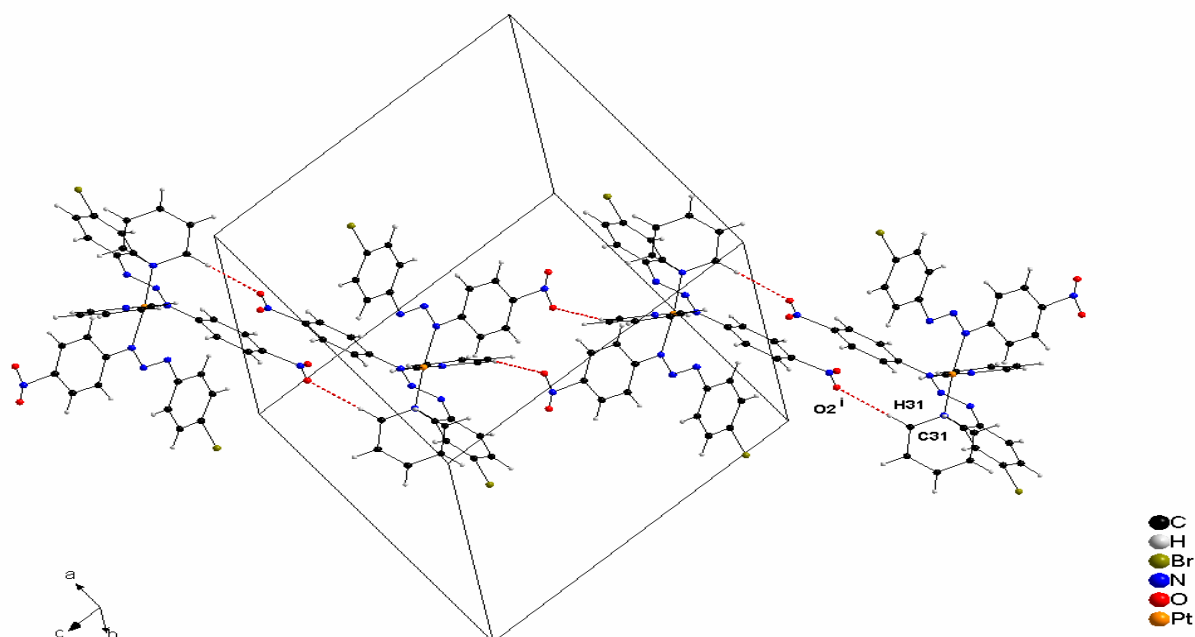
2,46 Å e a distância entre  $O2^i$  e C31 é 3,365(17) Å e o ângulo  $C31-H31\cdots O2^i$  é 164° (código de simetria  $i = -\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$ ). Os parâmetros geométricos para as interações intermoleculares estão listados na **Tabela 73**.

**Tabela 73-** Parâmetros geométricos para as interações intermoleculares em (Å, °) do complexo **(8)**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$C31-H31\cdots O2^i$	0,93	2,46	3,367	164

(código de simetria  $i = -\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$ )

Na **Figura 151** estão representadas as interações intermoleculares que envolvem o conteúdo de cela do complexo **(8)**.

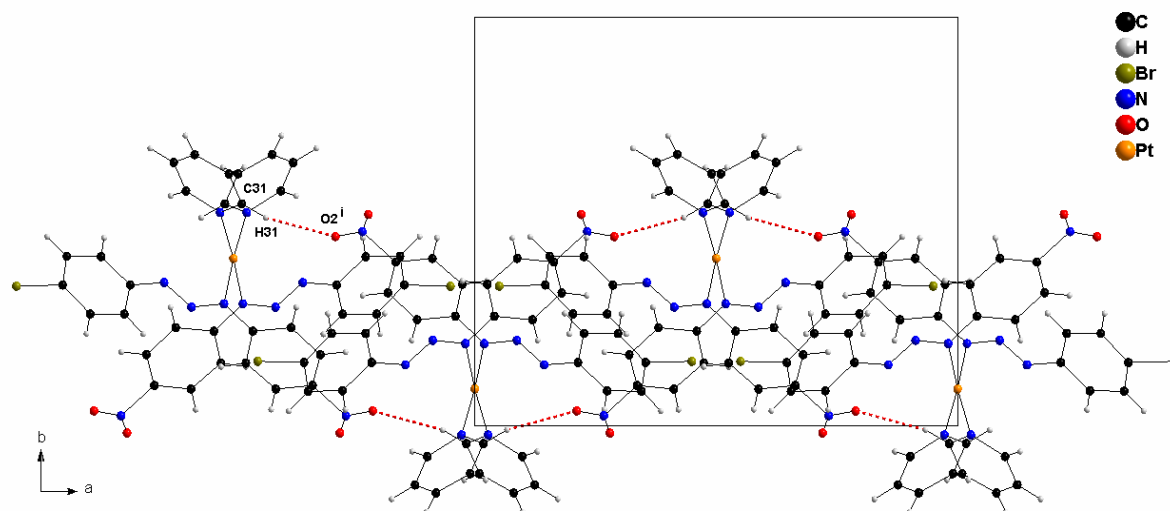


**Figura 151-** Representação da interação intermolecular  $C31-H31\cdots O2^i$  que envolve o conteúdo de cela do complexo **(8)**. A interação está representada em pontilhados vermelhos. (operador de simetria  $i = -\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$ ).

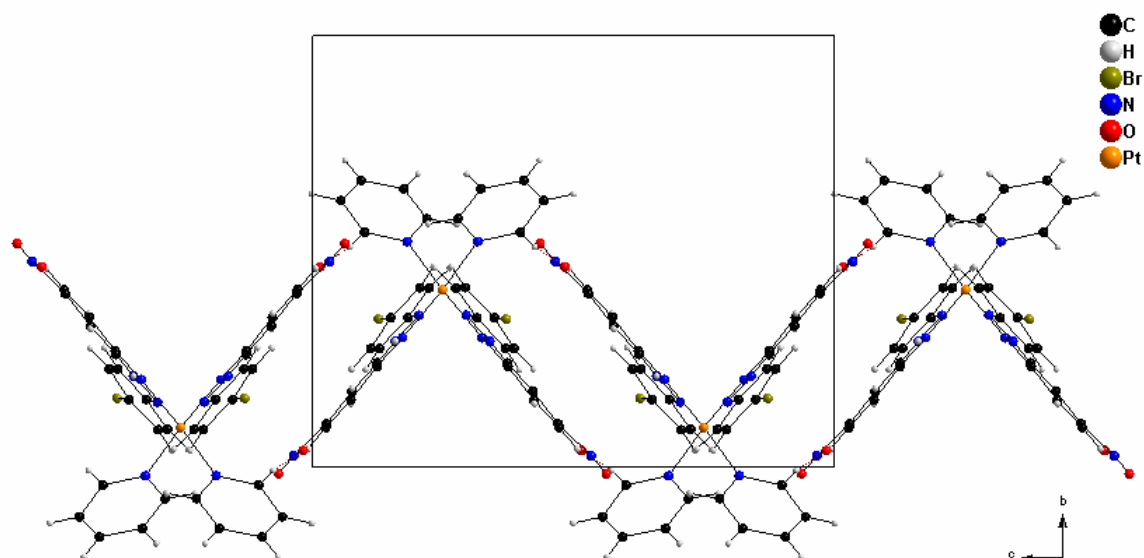
A **Figura 152** vista  $[001]$  demonstra a rede supramolecular *via* ligações de hidrogênio não-clássicas  $C-H\cdots O$  formada ao longo da diagonal do plano  $\vec{a} \vec{b}$ . É

possível identificar um eixo  $C_2$  local na direção  $[010]$  paralelo a  $b$  ( $1/4$ ) passando pelo átomo de Pt, paralelo a direção  $b$  ( $1/2$ ) existe um eixo de rotação de ordem 2 associado ao operador de simetria  $m$ .

Vista  $[100]$ , **Figura 153**, pode-se observar a formação de uma rede supramolecular em zigue-zague paralela ao plano  $\vec{b} \vec{c}$ .



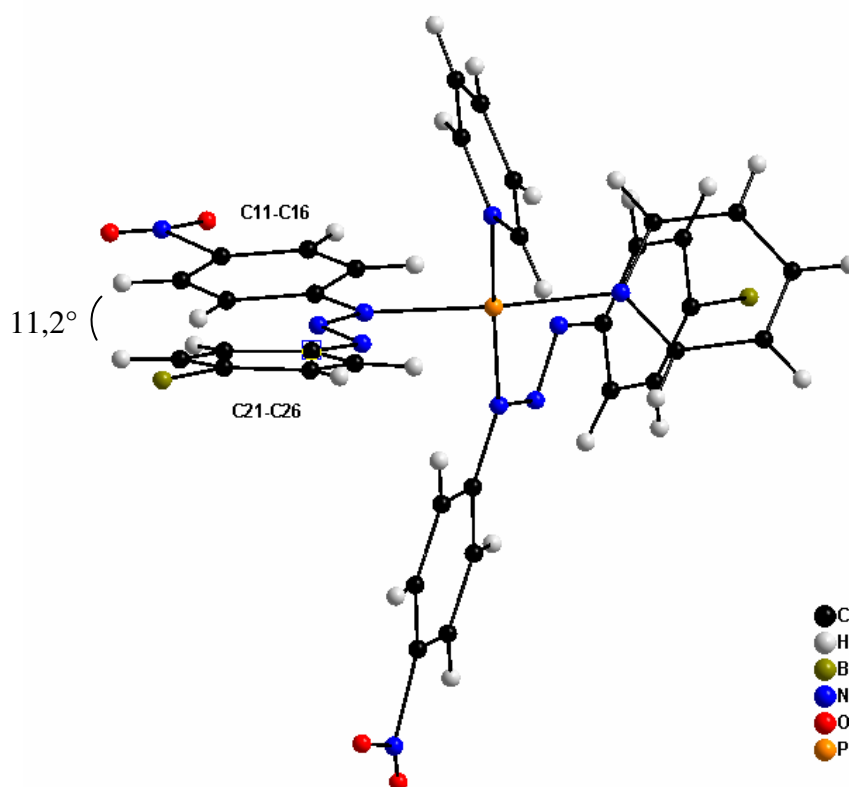
**Figura 152-** Representação das interações intermoleculares formadas na estrutura cristalina do complexo (8). (operador de simetria  $i = -1/2 -x, 1/2 -y, -z$ )



**Figura 153-** Representação da rede em zigue-zague paralela ao plano  $\vec{b} \vec{c}$ , complexo (8).

Foi observado em **(8)** que o ligante 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ , sofreu um desvio da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos. O desvio da planaridade observado para o ligante provavelmente é consequência efeitos eletrônicos. Além disto existe uma rede de interações intermoleculares e intramolecular *via* ligações de hidrogênio não clássicas que podem também estar causando desvios da planaridade no ligante triazenido.

O ângulo interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C21-C26 é  $11,2(4)^\circ$ , Tabela 74 e Figura 154.



**Figura 154-** Projeção do complexo **(8)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de  $0,0104 \text{ \AA}$  (r.m.s.).

**Tabela 74-** Principais ângulos interplanares observados para o complexo **(8)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar
C11-C16/C21-C26	11,2(4)
C11-C16/N11-N12=N13	9,0 (1)
N11-N12=N13/C21-C26	7,0 (1)
N11-Pt-N31/N31-C35	71,2 (2)
Pt-N11-N12=N13/N31-C35	74,4 (2)

A **Tabela 75** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas e do co-ligante piridina que podem ser considerados planos dentro do erro experimental.

**Tabela 75-** Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas e do co-ligante piridina no complexo **(8)**.

Plano	r.m.s (Å)
C11-C16	0,0069
C21-C26	0,0120
N31-C35	0,0104

**Tabela 76** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(8)**.

**Tabela 76-** Principais ângulos diedros para a configuração estrutural do complexo **(8)** em °.

Fragmento	Ângulo
N11-N12-N13-C21	176,0(6)
C11-N11-N12-N13	179,1(6)
N12-N13-C21-C26	8,7(11)
C16-C11-N11-N12	172,6(7)

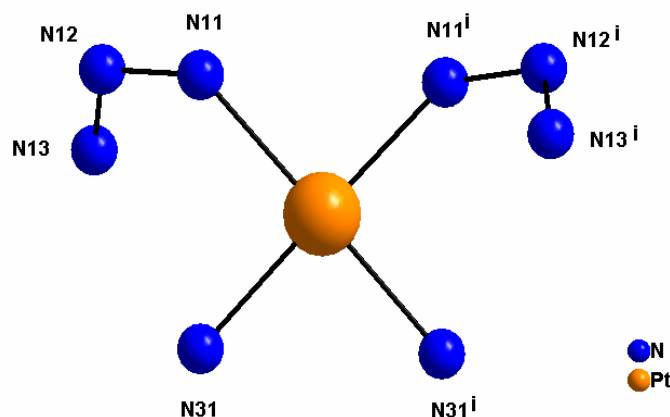
Os parâmetros geométricos que envolvem os átomos não-hidrogenóides são discutidos a seguir.

As distâncias das ligações N11-N12 e N12=N13 no complexo **(8)** são 1,318(7) e 1,276(8) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,53</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. Em 1976 o complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) foi descrito por Brown e Ibers<sup>53</sup>, este foi o primeiro exemplo de um complexo triazenido em que foi confirmada a ligação monodentada  $\eta^1$  N-M. O complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias N1-N2 de 1,333(6) Å e N2=N3 de 1,282(6) Å para o íon triazenido 1 e para o íon triazenido 2 as distâncias são N4-N5 de 1,339(6) Å e N5=N6 de 1,274(6) Å. O ambiente de coordenação de *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil) apresenta os seguintes parâmetros geométricos, a distância de ligação Pt-N1 para o íon triazenido 1 é 2,089(6) Å e para o íon triazenido 2 a distância de ligação N4-Pt é 2,088(5) Å.

Para o ambiente de coordenação do complexo **(8)** foi observado um comprimento de ligação para Pt-N11 da cadeia diazoamínica de 2,042(5)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação de 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). A ligação entre Pt-N31 do anel piridina no complexo **(8)** tem comprimento de 2,022(6)Å, esta apresentou um valor menor que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é 2,08 Å, (Sheldrick,1997<sup>91</sup>). Comparando com o composto sintetizado por Brown e Ibers<sup>53</sup>, os valores das distâncias no complexo **(8)** são coerentes e dentro do esperado para ligações N<sub>triaz.</sub>-Pt.

A cadeia N11-N12=N13 de **(8)** apresenta um ângulo de 114,2(5)°. Este ângulo é condizente com os dados encontrados no complexo *cis*-[Pt(RN1-N2=N3R)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R= fenil), ângulos estes de 114,5(5) e 113,2(4)° respectivamente para as duas cadeias triazenidas coordenadas ao centro metálico de Pt(II). O ambiente de coordenação do complexo **(8)** não sofre distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0679, todos átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N31-Pt-N31<sup>i</sup> é 87,7(3)° e o ângulo entre N11-Pt-N11<sup>i</sup> é 90,6(3)°, (código de simetria para gerar os átomos equivalentes, i = -x, y, -z+1/2). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrado-plana, dsp<sup>2</sup>, característica em complexos com Pt(II).

A **Figura 155** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(8)**.



**Figura 155-** Ambiente de coordenação da Pt(II) no complexo **(8)**. Foi feito um corte na estrutura, são demonstrados os fragmentos da cadeia diazoamínica e os fragmentos dos anéis piridina com os átomos de nitrogênio coordenados. Operador de simetria para gerar os átomos equivalentes,  $i = -x, y, -z+1/2$ .

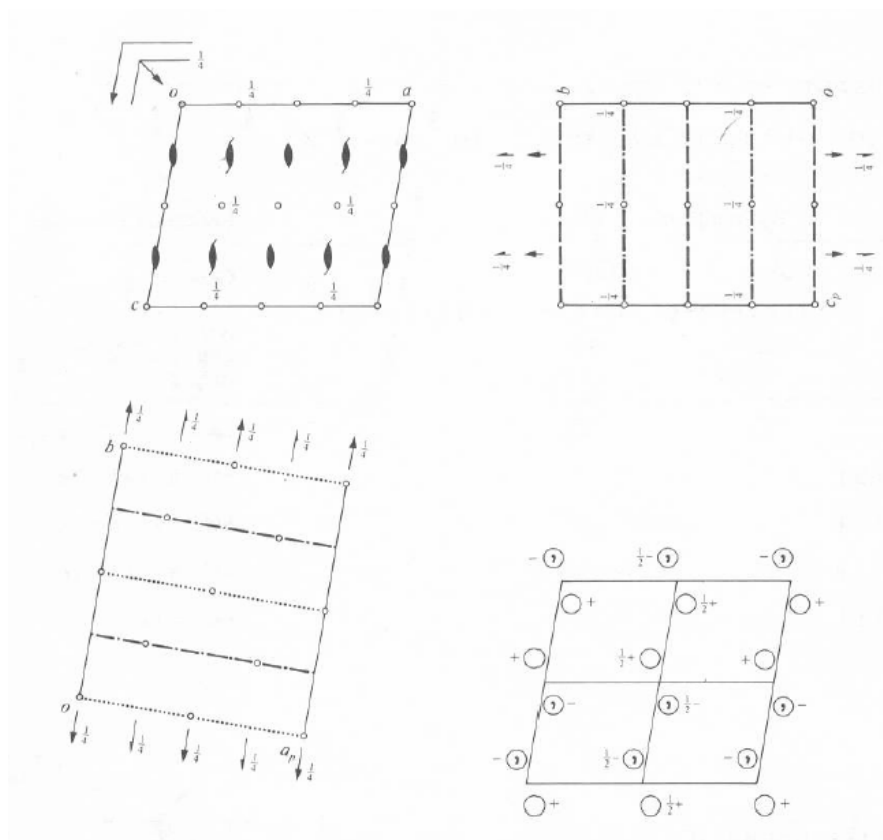
Os principais parâmetros geométricos do complexo **(8)** estão apresentados na **Tabela 77**.

**Tabela 77-** Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo **(8)** com desvio padrão entre parênteses.

Pt-N11	2,042(5)	Br-C24	1,883(8)
Pt-N31	2,022(6)	N1-O1	0,821(15)
N11-N12	1,318(7)	N1-O2	1,154(17)
N12-N13	1,276(8)	N1-C14	1,609(14)
N11-C11	1,384(9)	C16-C11	1,424(10)
N13-C21	1,424(9)	C11-C12	1,396(11)
C31-N31	1,336(9)	C21-C22	1,373(11)
C31-C32	1,410(13)	C21-C26	1,374(11)
N31-Pt-N31 <sup>i</sup>	87,7(3)	N31-Pt-N11	91,0(2)
N31-Pt-N11 <sup>i</sup>	175,5(2)	N11 <sup>i</sup> -Pt-N11	90,6(3)

Código de simetria usado para gerar os átomos equivalentes  $i = -x, y, -z+1/2$

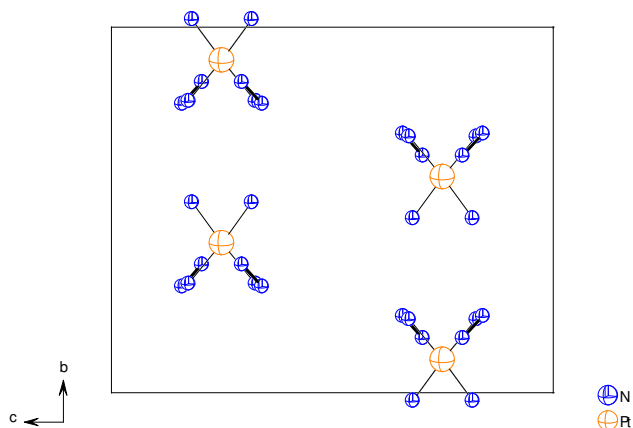
O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ ,  $2$  e  $2_1$ , assim como, um plano de espelhamento-translação  $\mathbf{c}$  paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{c}$ , além do que ocorre ainda um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ . Na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> temos a representação gráfica de todos o operadores de simetria que são aplicados, como está descrito na **Figura 156**.



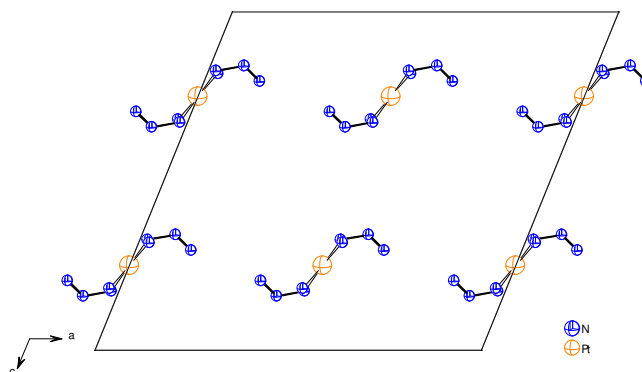
**Figura 156-** Representação gráfica dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial  $C2/c$ . “*International Tables for X-ray for Crystallography*”.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo os eixos cristalográficos  $a, b, c$ . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  da projeção do complexo (8), **Figura 157**, enfatizando os operadores de simetria  $\bar{1}$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{n}$  do grupo espacial  $C2/c$ .

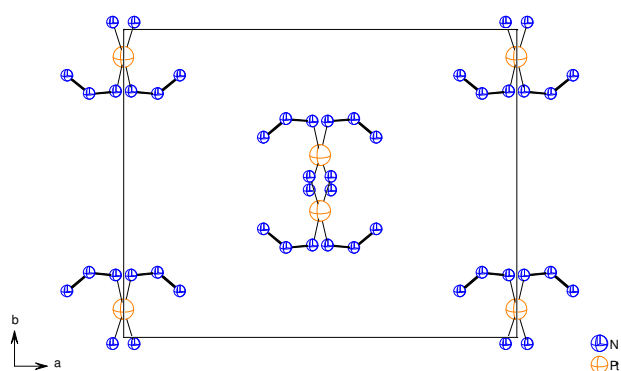
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



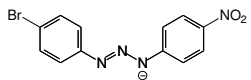
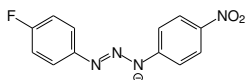
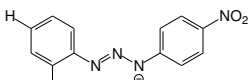
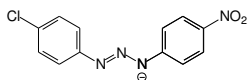
**Figura 157-** Projeção da cela elementar de **(8)** nas direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ . Operadores de simetria  $\bar{1}$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ .



#### 4.4.4.13 - Complexos de platina(II) com ligantes triazenidos – um breve comentário dos resultados

Analisando as distâncias de ligação  $N_{\text{triazeno}}\text{-Pt}$  no ambiente de coordenação do metal nos quatro complexos, podemos observar que existe uma diferença de distâncias entre o  $N_{\text{triazeno}}\text{-metal}$ . Esta diferença nas distâncias existe em função de uma mudança na força básica do nitrogênio que está formando a ligação com o metal. Modificando o centro metálico que vai formar o complexo, também mudamos as propriedades químicas dos compostos formados, embora sejam os mesmos ligantes triazenidos. Esta mudança afeta diretamente as propriedades químicas dos ligantes triazenidos, refletindo diretamente na força básica do nitrogênio, que vai atacar o metal e formar uma ligação  $\eta^1$  com o centro metálico quando o triazeno está desprotonado, **Figura 130**. Na **Tabela 78** comparamos as distâncias de ligação entre  $\text{Pt-N}_{\text{triazeno}}$  nos complexos de platina(II).

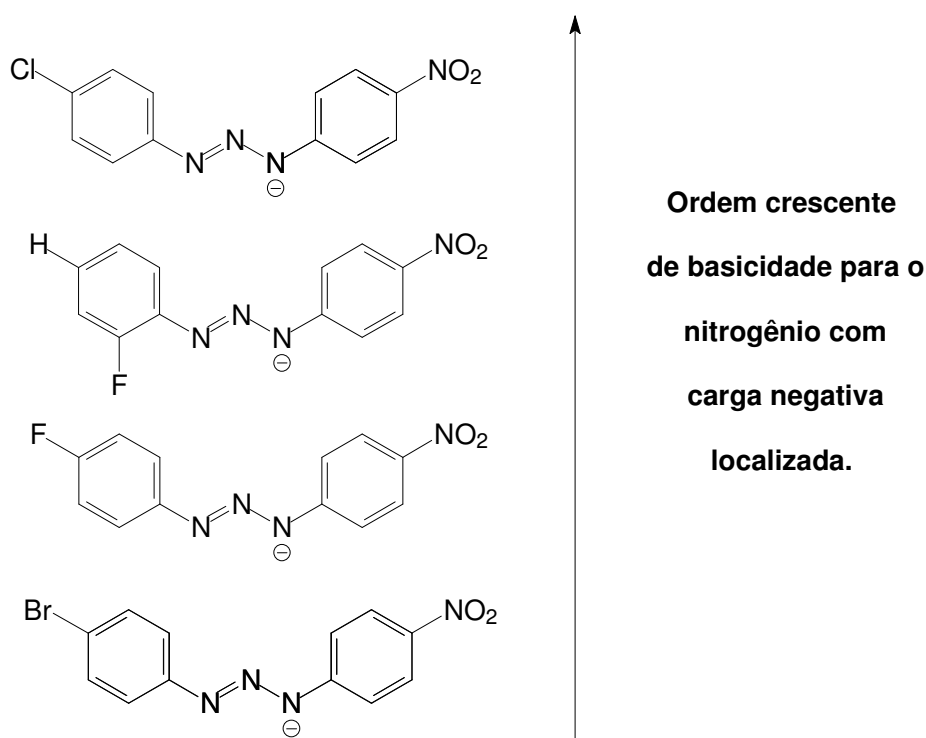
**Tabela 78-** Comparativo dos parâmetros geométricos dos complexos de Pt(II).

Distância de ligação em Å	Complexo 8	Complexo 6	Complexo 5	Complexo 7
Pt- $N_{\text{triaz.}}$	2,042(2)	2,040(4)	2,033(2)	2,031(3)
Ligante				

Quanto maior a distância metal-nitrogênio, menor é a força básica do nitrogênio triazeno ligado ao metal. Mas quando correlacionamos os dados dos parâmetros geométricos dos complexos de Pd(II) com os de Pt(II), verifica-se uma mudança na ordem da força básica dos ligantes triazenidos. A mudança ocorre em consequência de interações intermoleculares que ocorrem nos compostos de Pt(II). Estas interações são através dos substituintes terminais que estão ligados aos anéis fenílicos. Como os mesmos são os responsáveis pelas propriedades químicas (eletrônicas e básicas) dos triazenos, podem ocorrer variações na força básica do

nitrogênio que está ligado ao metal. O mesmo ligante triazenido pode ter força básica diferente quando ligado Pd(II) e quando ligado a Pt(II), **Figura 158**. Assim, podemos mudar as propriedades químicas dos ligantes triazenidos mudando o metal ligado a estes.

Um estudo mais detalhado sobre a força básica dos pré-ligantes pode ser realizado através da determinação do  $pK_a$  dos mesmos e, com isso, a força básica destas moléculas será definida com mais precisão e exatidão.



**Figura 158-** Representação para identificar a ordem crescente na força básica do nitrogênio que vai atacar o centro metálico e formar uma ligação monodentada  $\eta^1$  N-M (N = nitrogênio e M = metal).

#### 4.4.4.14 - Dados de difração de raios-X e análise estrutural do complexo *cis-bis*[1-3-bis(4-azofenilfenil)triazenido]-bis(piridina)níquel(II), complexo (9)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (9) foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINTE*<sup>87</sup> de um total de 9708 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 1,26 - 23,23^\circ$ . Um total de 40496 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINTE*<sup>87</sup>, resultando em 4209 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0329$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (9) levou uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (9) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico *C2/c* em uma rede de face centrada na direção do eixo cristalográfico *c* [001], tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional e simetria de Laue *2/m*. O conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores  $\bar{1}$ , 2 e  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação *c* paralelo ao plano  $\vec{a} \vec{c}$ . Adicionalmente ocorre um plano de espelhamento-translação diagonal entre os eixos  $\vec{a} \vec{c}$ .

Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo (9) foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 73 átomos, onde:

$$N_{AM} = 10472,4 \text{ \AA}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 72,72 \sim 73 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{58}H_{46}N_{16}Ni$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa *SHELXS-86*<sup>90</sup>, via Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (9) com o programa *SHELXL-97*<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(C_6H_5NNC_6H_4NNNC_6H_4NNC_6H_5)_2(C_5H_5N)_2Ni]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo **(9)**, incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênios e anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides, reunindo 695 parâmetros totais, levou aos índices de discordância não-ponderado ***R*** e ponderado ***wR*** de ***R*<sub>1</sub>** = 0,0551; ***wR*<sub>2</sub>** = 0,1737, respectivamente.

A **Tabela 79** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(9)**.

**Tabela 79-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (9). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	$C_{58}H_{46}N_{16}Ni$	
Peso Molecular	1013,16	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>	
Grupo Espacial	<i>C2/c</i>	
Parâmetros de Cella	$a = 24,8256(6)$ Å	
	$b = 22,7141(6)$ Å	$\beta = 112,3220(10)^\circ$
	$c = 20,0761(5)$ Å	
Volume	$10472,4(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidade (calculada)	1,235 mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de Absorção	0,471 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4209	
Dimensões do Cristal	0,53 x 0,24 x 0,19 mm <sup>3</sup>	
Região de Varredura	1,26 a 23,23°.	
Índice de Varredura	$-27 \leq h \leq 27, -25 \leq k \leq 25, -21 \leq l \leq 22$	
Reflexões Coletadas	40496	
Reflexões Independentes	7459 [ $R_{(int)} = 0,0329$ ]	
Integralidade de varredura $2\theta = 25,50^\circ$	99,5 %	
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>	
Transmissão Mínima e Máxima	0,9139 e 0,7867	
Método de Refinamento	mínimos quadrados $F^2$	
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	7459 / 0 / 695	
Correlação de Confiança		
Estatística Relativa a $F^2$	1,097	
Índice de Discordância [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0551; wR_2 = 0,1737$	
R índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0787; wR_2 = 0,1980$	
Densidade Eletrônica Residual	0,398 e -0,903 e.Å <sup>-3</sup>	

A análise por difração de raios-X do complexo **(9)** permitiu a coleta dos seguintes dados cristalográficos descritos na **Tabela 80**.

**Tabela 80-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(9)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
N(13)	6592(16)	3929(10)	6090(13)	55(5)
N(13')	6850(20)	4068(14)	6242(14)	69(7)
N(14)	6540(20)	4242(14)	5686(14)	65(7)
N(14')	6816(18)	4370(9)	5863(15)	58(6)
Ni	3712(1)	3116(1)	3305(1)	55(1)
N(10)	4508(1)	2973(1)	4181(2)	47(1)
N(8)	3819(1)	2358(1)	3950(2)	48(1)
N(15)	2871(1)	3071(1)	2520(2)	54(1)
N(9)	4353(1)	2484(1)	4397(2)	51(1)
N(3)	3954(1)	3766(1)	2706(2)	52(1)
N(16)	3449(1)	3588(1)	4026(2)	58(1)
N(1)	4029(1)	2826(1)	2534(2)	53(1)
C(1E)	3592(2)	1833(2)	4071(2)	48(1)
N(12)	3089(2)	-133(2)	4666(2)	66(1)
C(6E)	2996(2)	1739(2)	3738(2)	57(1)
C(1F)	5034(2)	3220(2)	4641(2)	53(1)
C(4E)	3078(2)	786(2)	4265(2)	54(1)
N(2)	4112(1)	3353(2)	2332(2)	56(1)
N(11)	2774(1)	259(2)	4309(2)	57(1)
C(3E)	3672(2)	870(2)	4611(2)	61(1)
N(6)	4103(2)	6094(2)	1936(2)	70(1)
C(5I)	2695(2)	2585(2)	2117(2)	63(1)
N(4)	4699(2)	891(2)	1316(2)	70(1)

---

 Continuação da tabela 80

C(5E)	2741(2)	1225(2)	3828(2)	57(1)
C(1G)	2781(2)	-658(2)	4695(2)	58(1)
C(6A)	4083(2)	1799(2)	2407(2)	62(1)
C(2E)	3932(2)	1379(2)	4515(2)	59(1)
C(4F)	6060(2)	3779(3)	5495(4)	90(2)
C(4A)	4465(2)	1365(2)	1592(2)	62(1)
C(1B)	4004(2)	4322(2)	2526(2)	53(1)
C(1I)	2528(2)	3539(2)	2317(2)	66(1)
C(1A)	4158(2)	2362(2)	2179(2)	54(1)
C(2A)	4370(2)	2416(2)	1632(2)	60(1)
C(3G)	2836(2)	-1566(2)	5305(3)	84(2)
N(5)	4662(2)	404(2)	1572(2)	77(1)
C(1J)	3784(2)	4018(2)	4428(2)	65(1)
C(4I)	2188(2)	2562(2)	1517(3)	78(1)
C(5J)	3015(2)	3394(2)	4207(2)	69(1)
C(6G)	2216(2)	-793(2)	4240(2)	59(1)
C(5A)	4230(2)	1310(2)	2111(2)	64(1)
C(4G)	2286(2)	-1702(2)	4865(3)	73(1)
C(4B)	4064(2)	5510(2)	2180(2)	59(1)
N(7)	3861(2)	6471(2)	2162(2)	76(1)
C(2J)	3707(2)	4263(2)	5010(3)	83(1)
C(5G)	1975(2)	-1318(2)	4326(2)	66(1)
C(1D)	3867(2)	7049(2)	1874(3)	73(1)
C(2B)	3754(2)	4767(2)	2793(2)	70(1)
C(1H)	7370(2)	4535(3)	6459(3)	82(2)
C(3A)	4522(2)	1920(2)	1349(3)	68(1)
C(2G)	3093(2)	-1051(2)	5218(3)	78(1)
C(6B)	4291(2)	4497(2)	2079(2)	63(1)
C(4D)	3773(3)	8156(2)	1302(4)	106(2)
C(3B)	3785(2)	5349(2)	2627(2)	68(1)
C(1C)	4940(2)	-64(2)	1339(3)	69(1)
C(6F)	5336(2)	3043(2)	5344(3)	74(1)

---

---

 Continuação da tabela 80

C(5B)	4315(2)	5081(2)	1912(2)	69(1)
C(6H)	7660(3)	4387(3)	7154(4)	106(2)
C(5H)	8175(2)	4666(3)	7561(3)	108(2)
C(3D)	3606(3)	8054(2)	1848(4)	102(2)
C(4H)	8385(2)	5092(2)	7262(3)	82(1)
C(3F)	5754(2)	3960(2)	4792(3)	83(2)
C(4J)	2909(2)	3625(3)	4785(3)	86(2)
C(2F)	5250(2)	3685(2)	4371(2)	66(1)
C(5F)	5842(2)	3332(3)	5761(3)	92(2)
C(2D)	3639(3)	7494(2)	2120(3)	93(2)
C(5D)	4008(3)	7707(3)	1030(3)	115(2)
C(3I)	1846(2)	3044(3)	1319(3)	89(2)
C(5C)	5107(3)	-1096(3)	1366(4)	112(2)
C(2C)	5284(2)	-4(2)	963(3)	81(1)
C(3J)	3256(3)	4059(3)	5181(3)	91(2)
C(6C)	4856(3)	-614(2)	1560(3)	97(2)
C(6D)	4054(3)	7159(2)	1307(3)	93(2)
C(3C)	5536(2)	-489(3)	779(3)	98(2)
C(2H)	7588(2)	4959(3)	6164(3)	94(2)
C(4C)	5436(2)	-1031(3)	983(4)	100(2)
C(2I)	2019(2)	3545(2)	1729(3)	81(1)
C(3H)	8100(3)	5229(2)	6563(3)	93(2)

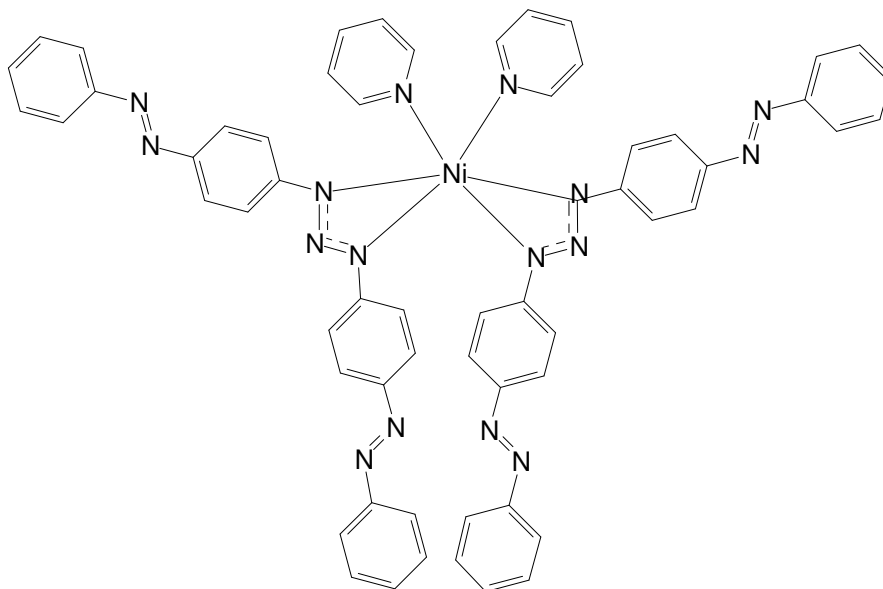
---



#### 4.4.4.14.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (9)

No estado sólido o complexo (9) mononuclear, centrossimétrico, cristaliza no sistema cristalino *monoclínico* e o grupo espacial *C2/c*. Os ligantes são íons triazenidos simétricos e moléculas de piridina. A molécula apresenta simetria cristalográfica 2 (simetria pontual local  $C_2$ ), com o íon Ni(II) encontrado-se em um eixo de rotação de ordem 2. A simetria da rede tridimensional global é gerada pela simetria de Laue *2/m*. Os átomos de níquel ocupam posições gerais no âmbito da cela.

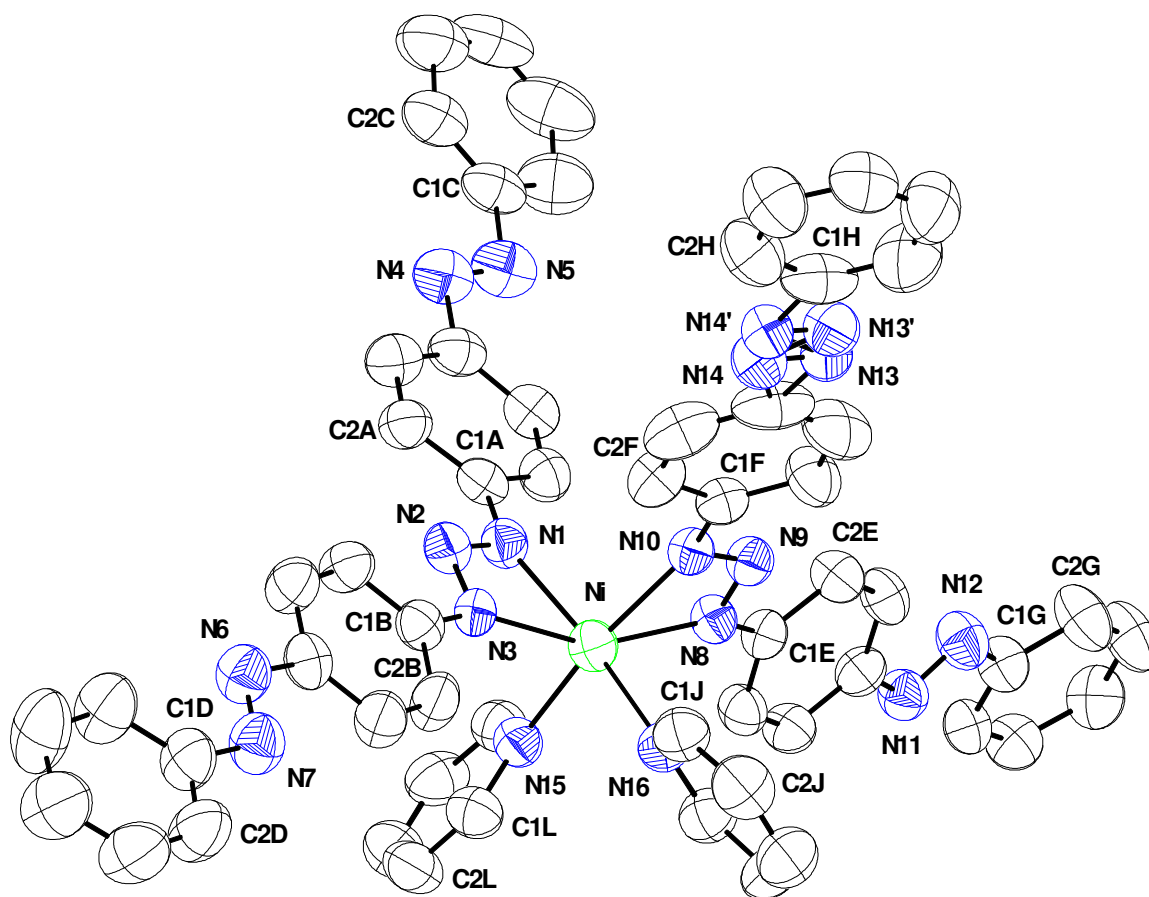
Sua geometria de coordenação é rômbrica distorcida, com a esfera de coordenação composta por dois íons 1-3-bis(4-azofenil)triazenido,  $[C_6H_5N=NC_6H_4N=N-NC_6H_4N=NC_6H_5]^+$ , coordenados e completando a esfera de coordenação duas moléculas de piridina coordenadas em configuração *cis* ao metal, na **Figura 159** representamos a projeção esquemática do complexo (9).



**Figura 159** - Representação esquemática do complexo (9).

O ligante triazenido coordena-se de modo quelato, formando um anel de 4 membros com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-N=N=N^-]$  contrabalança a carga positiva oriunda do níquel (II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico.

Na **Figura 160** representamos a estrutura tridimensional do complexo (**9**). Foi observado um efeito de ordem e desordem em um dos grupamentos azo,  $N14=N13$  e  $N14'=N13'$ , formadores do ligante triazenido.



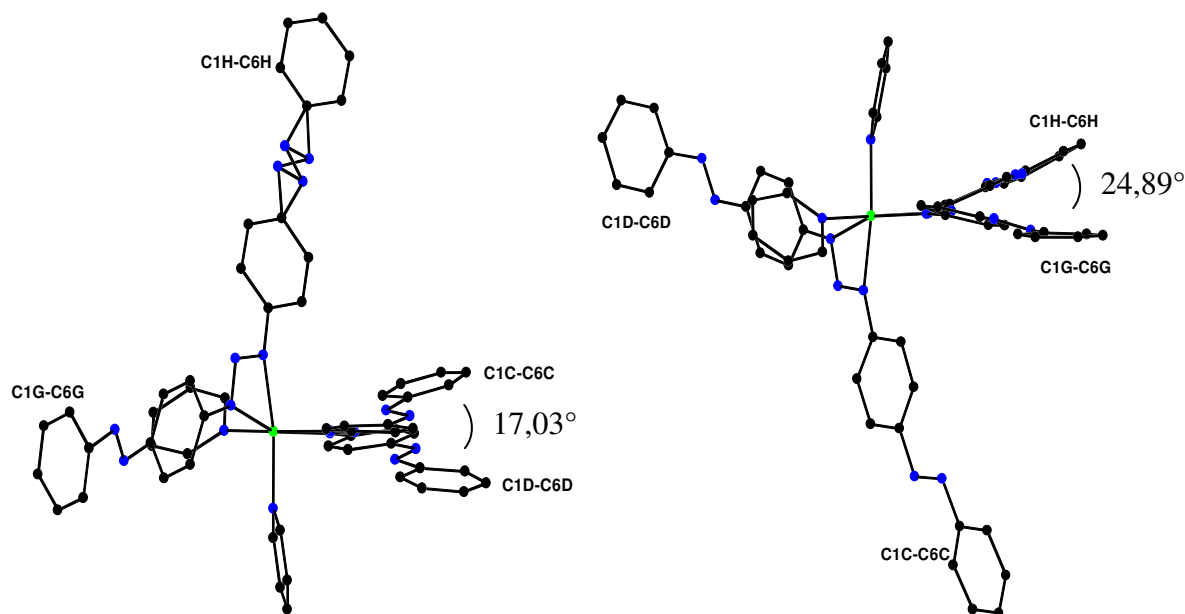
**Figura 160 -** Projeção do complexo (**9**) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Quando o pré-ligante (**1f**) coordena-se ao centro metálico de Ni(II), o ligante triazenido (**1f**) não mais está coordenando o centro metálico de forma monodentada, como no complexo de Pd(II), (**4**). O pré-ligante formou uma coordenação quelato, mais estável termodinamicamente. Não formando um complexo quadrado-plano, análogo ao complexo (**4**).

Não foi constatado que existam interações inter e intramoleculares envolvendo os átomos do complexo de níquel(II).

Mas foi observado em (**9**) que o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido,  $[C_6H_5N=NC_6H_4N=N-NC_6H_4N=NC_6H_5]^-$ , sofreu um desvio significativo da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos. O desvio da planaridade observado para o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido é consequência dos substituintes azofenil ( $-N=N-C_6H_5$ ). Os substituintes azofenil não geram efeito -I (efeito de indução) e -M (efeito de ressonância) forte a fim de favorecer a coplanaridade do ligante triazenido.

Existe um desvio de  $24,89(2)^\circ$  entre os planos do anéis fenila terminais C1H-C6H e C1G-C6G e de  $17,03(3)^\circ$  entre os anéis C1C-C6C/C1D-C6D, **Figura 161**.



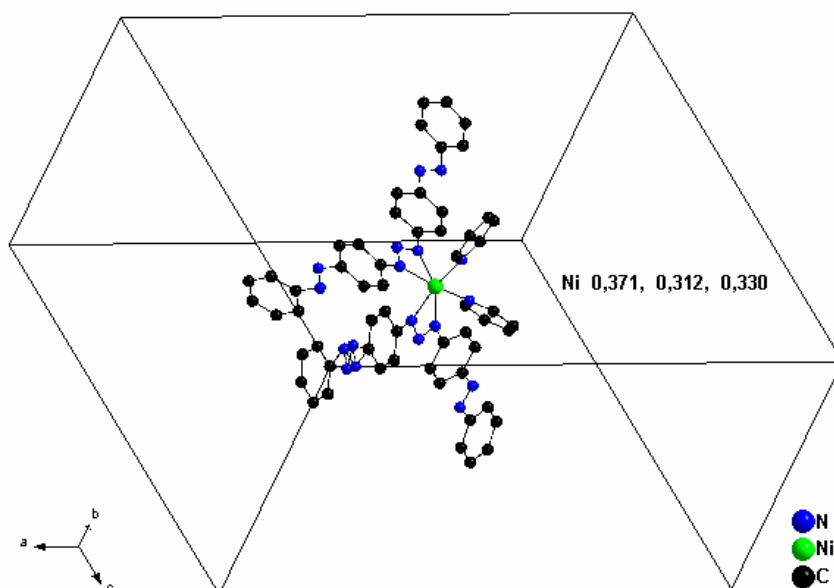
**Figura 161** - Projeção do desvio da planaridade observado em (**9**).

Os parâmetros geométricos que envolvem as ligações dos átomos no complexo **(9)**, são discutidos a seguir. Cada ligante triazenido tem seus parâmetros geométricos independentes.

A distância das ligações N1=N2 e N2-N3 no grupo triazenido são 1,306(5) e 1,350(4) Å, respectivamente, N9=N10 e N8-N9 são 1,302(4) e 1,320(4) Å, respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura<sup>4,73</sup>. A “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup> apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24 Å, respectivamente. Os valores intermediários entre as ligações no grupo triazeno no complexo **(9)** indicam que ocorre uma deslocalização eletrônica sobre o grupo.

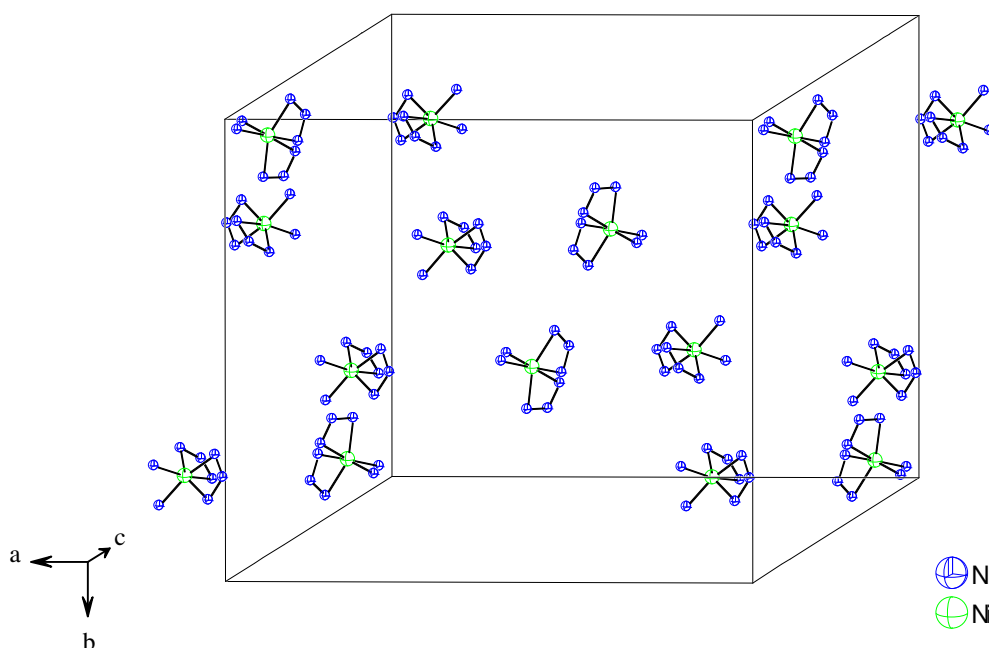
O ambiente de coordenação tem distância Ni-N1 e Ni-N3, nitrogênios do grupo triazeno, 2,092(3) e 2,130(3) Å, respectivamente. Para as ligações Ni-N8 e Ni-N10, nitrogênios do grupo triazeno, 2,110(3) e 2,112(3) Å, respectivamente. As moléculas de piridinas que atuam como ligantes neutros e completam a esfera de coordenação do centro de Ni(II), tem distância entre os átomos de nitrogênio e o metal para a ligação Ni-N15 e Ni-N16 de 2,087(3) e 2,093(3) Å, respectivamente. Estes valores estão de acordo com literatura<sup>65,66,67</sup>.

A fórmula unitária de origem apresenta coordenadas atômicas para o átomo de Ni(II) de 0,371 , 0,312 , 0,330, **Figura 162**.



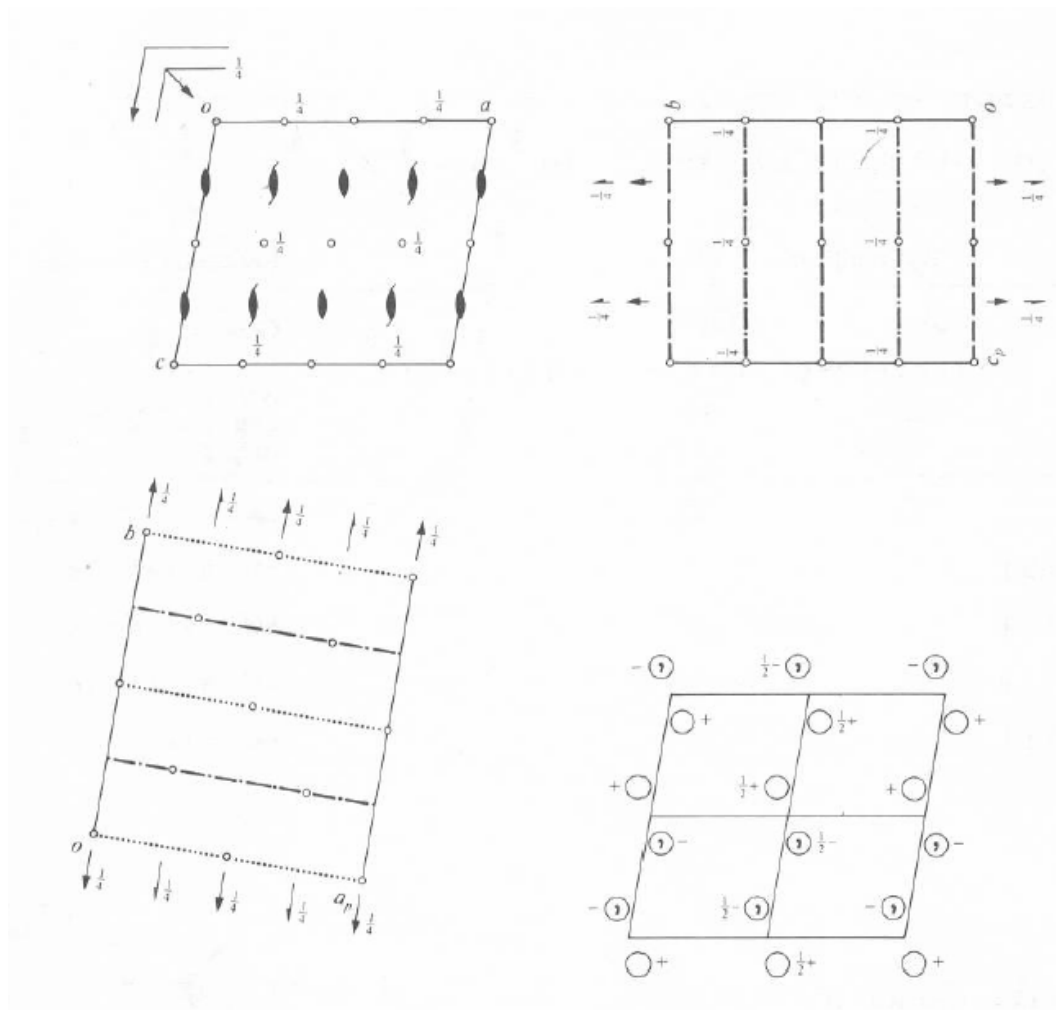
**Figura 162 -** Coordenadas atômicas para o átomo de Ni(II) de 0,371, 0,312, 0,300, pertinente a fórmula unitária de origem

A cela elementar é formada por 16 frações do complexo **(9)**, na **Figura 163** representa-se a cela elementar mínima, apenas o ambiente de coordenação do íon Ni(II) é representado. Nem todos centros de níquel encontram-se no interior da cela, assim temos 8 centros no interior da cela com mais 8 centros no exterior da cela.



**Figura 163** - Representação tridimensional da cela elementar mínima de **(9)**, apenas o ambiente de coordenação dos centros de Ni(II) são representados.

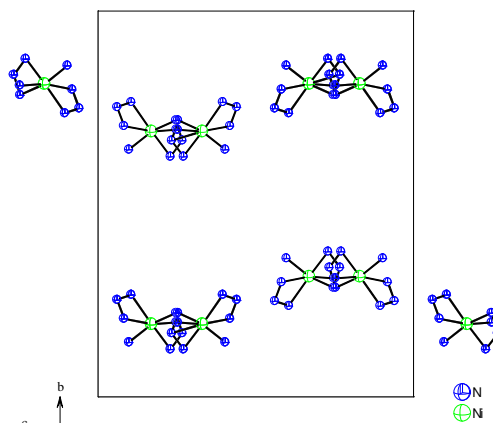
Os elementos de simetria que atuam sobre o conteúdo de cela são  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$ . As fórmulas elementares que compõem a cela primitiva são operadas por simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . Os operadores podem ser visualizados na **Figura 164**. A representação gráfica abaixo está descrita na *“International Tables for X-ray for Crystallography”*<sup>7</sup> e descreve as operações de simetria.



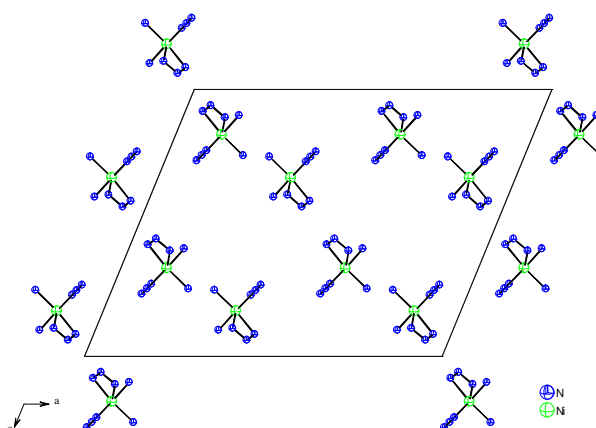
**Figura 164 -** Representação gráfica dos operadores de simetria  $2/m\ 2, 2_1, c$  e  $n$ , descritos na “*International Tables for X-ray for Crystallography*”

O conteúdo de cela pode ser visto segundo os eixos cristalográficos  $a, b, c$ . Na cela unitária estão todas as informações pertinentes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  da projeção do complexo (9), **Figura 165**, enfatizando os operadores de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$  do grupo espacial  $C2/c$ .

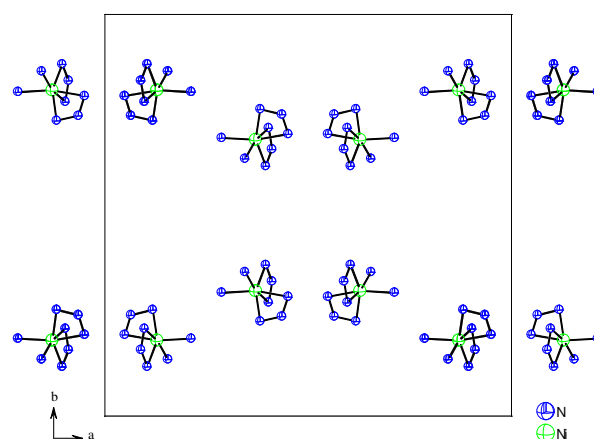
Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo  
cristalográfico *c*.



**Figura 165-** Projeção da cela elementar de **(9)** nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. Operadores de simetria  $2/m, 2, 2_1, c$  e  $n$

#### 4.4.4.15 - Difração de raios-X e análise estrutural do complexo *cis*-bis[3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)mercúrio(II), complexo (10)

Os parâmetros da cela elementar para o complexo (10) foram obtidos com base no refinamento utilizando-se o programa *SAINTE*<sup>87</sup> de um total de 9074 reflexões correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias na Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular  $\theta = 2,66 - 23,23^\circ$ . Um total de 47455 reflexões foi coletado e submetido à redução de dados com o programa *SAINTE*<sup>87</sup>, resultando em 8210 reflexões independentes e índice de discordância interno  $R_{int} = 0,0413$ .

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do complexo (10) levou a uma rede cristalina recíproca *monoclínica*. O complexo (10) cristaliza no grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/n$  (Nº14, “*International Tables for X-ray for Crystallography*”<sup>7</sup>) em uma rede tridimensional primitiva. tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional. A simetria da rede tridimensional é caracterizada pela simetria de Laue  $2/m$ , centrossimétrica.

O grupo espacial  $P2_1/n$  é uma variante do grupo espacial  $P2_1/c$ , quando o eixo cristalográfico *a* é trocado por *c*. A unidade assimétrica apresenta coordenadas pontuais entre  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1/4$ ;  $0 \leq z \leq 1$ . Este grupo apresenta as condições de reflexão gerais:

$$h0l: h + l = 2n$$

$$0k0: k = 2n$$

$$h00: h = 2n$$

$$00l: l = 2n$$

A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria  $2_1$  e *n*. As classes integrais das reflexões *h*, *k*, *l* coletadas não apresentam uma sistemática na condição de reflexão, confirmando o tipo de Bravais *P* encontrado. O conteúdo de cela é gerado pelos operadores  $\bar{1}, 2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação *n* paralelo ao plano  $\vec{a}, \vec{b}$ .



Com base na fórmula geral e empírica  $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$  a fórmula molecular do complexo **(10)** foi prevista. Assim, o número de átomos não-hidrogenóides previstos para a estrutura molecular é igual a 61 átomos, onde:

$$N_{AM} = 4419,0 \text{ \AA}^3 / 4.18$$

$$N_{AM} = 61,375 \sim 61 \text{ átomos}$$

Este número levou à previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica mais próxima a  $C_{46}H_{36}N_{14}O_4Hg$  (erro experimental  $\pm 10\%$ ). Após solução da estrutura com o programa SHELXS-86<sup>90</sup>, *via* Patterson e refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo **(10)** com o programa SHELXL-97<sup>91</sup>, a fórmula molecular resultante foi  $[(C_6H_5NNC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2Hg]$ .

O ciclo final de refinamento da estrutura molecular do complexo **(10)**, incluindo parâmetros isotrópicos para os átomos de hidrogênio e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, reunindo 586 parâmetros totais, que levaram aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $wR$  de  $R_1 = 0,0559$ ,  $wR_2 = 0,1426$ , respectivamente.

A **Tabela 81** contém os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(10)**.

**Tabela 81-** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (10). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> N <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Hg	
Peso Molecular	1049.48	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	<i>monoclínico</i>	
Grupo Espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Parâmetros de Cella	<i>a</i> = 17,6948(5) Å	<i>β</i> = 112,1640(10)°
	<i>b</i> = 13,9445(4) Å	
	<i>c</i> = 19,3381(5) Å	
Volume	4419,0(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,577 mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de Absorção	3,544 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	2087	
Dimensões do Cristal	0,13 x 0,11 x 0,08 mm <sup>3</sup>	
Região de Varredura	2,66 a 23,23°	
Índice de Varredura	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Reflexões Coletadas	47455	
Reflexões Independentes	8210 [ <i>R</i> <sub>(int)</sub> = 0,0413]	
Integralidade de varredura 2θ = 25,50°	99,8 %	
Correção de Absorção	<i>multi-scan</i>	
Transmissão Mínima e Máxima	0,7647 e 0,6558	
Método de Refinamento	mínimos quadrados <i>F</i> <sup>2</sup>	
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	8210 / 0 / 586	
Correlação de Confiança		
Estatística Relativa a <i>F</i> <sup>2</sup>	1,076	
Índice de Discordância [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0559; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1426	
<i>R</i> índices (todos os dados)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0803; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1509	
Densidade Eletrônica Residual	1,412 e -1,283 e.Å <sup>-3</sup>	

A análise por difração de raios-X do complexo **(10)** permitiu a coleta dos seguintes dados cristalográficos descritos na **Tabela 82**.

**Tabela 82-** Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(10)**,  $U_{(eq)}$  ( $\text{\AA}^2$ )  $\times 10^4$ . Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq}=(1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	x	y	z	$U_{eq}$
Hg	1932(1)	878(1)	31(1)	67(1)
C(31)	-1101(12)	-1429(17)	-5241(9)	165(3)
C(32)	-1873(11)	-1694(16)	-5500(9)	165(3)
C(33)	-2316(11)	-1888(16)	-6251(9)	165(3)
C(34)	-1987(11)	-1748(16)	-6744(9)	165(3)
C(35)	-1208(11)	-1578(16)	-6519(9)	165(3)
C(36)	-743(12)	-1420(16)	-5723(9)	165(3)
C(51)	-3556(11)	1481(13)	-2343(11)	143(3)
C(52)	-4146(10)	1754(12)	-2040(11)	143(3)
C(53)	-4931(10)	1839(12)	-2568(11)	143(3)
C(54)	-5253(11)	1742(12)	-3204(10)	143(3)
C(55)	-4621(10)	1419(12)	-3552(11)	143(3)
C(56)	-3874(10)	1373(12)	-3092(10)	143(3)
C(76)	1674(8)	2505(9)	-1408(7)	106(2)
N(81)	-2026(10)	2600(10)	-4360(9)	161(3)
C(82)	-1676(13)	2157(13)	-4793(11)	161(3)
C(83)	-1571(14)	1258(13)	-4795(12)	161(3)
C(84)	-1794(13)	710(12)	-4341(11)	161(3)
C(85)	-2037(14)	1069(12)	-3830(12)	161(3)
N(2)	3666(10)	1132(10)	4420(7)	117(4)
N(31)	46(6)	-1257(7)	-4232(5)	87(3)
N(32)	-702(7)	-1286(7)	-4448(5)	98(3)
N(41A)	-2680(15)	1418(12)	-1275(10)	93(6)

---

 Continuação da tabela 82

N(41B)	-2351(15)	1417(12)	-1366(11)	44(8)
N(42A)	-2604(12)	1355(11)	-1892(11)	75(5)
N(42B)	-2439(17)	1390(18)	-2136(19)	75(9)
C(86)	-2100(13)	2013(12)	-3824(11)	161(3)
O(21)	3331(7)	1257(9)	4797(6)	133(4)
O(22)	4363(8)	1085(10)	4703(7)	200(7)
C(11)	3580(5)	-168(6)	125(5)	57(2)
C(12)	3986(5)	-888(6)	-87(6)	66(2)
C(13)	4791(5)	-1107(7)	364(5)	69(2)
C(14)	5177(5)	-599(7)	1007(5)	66(2)
C(15)	4792(5)	113(8)	1227(5)	74(3)
C(16)	3993(5)	320(8)	792(5)	70(2)
C(21)	1308(5)	-429(7)	-1990(5)	61(2)
C(22)	460(6)	-356(8)	-2313(5)	75(3)
C(23)	31(6)	-635(8)	-3030(6)	85(3)
C(24)	430(6)	-988(7)	-3460(5)	71(3)
C(25)	1252(7)	-1102(10)	-3149(6)	102(4)
C(26)	1703(6)	-799(9)	-2428(6)	91(4)
C(41)	85(5)	1198(6)	-34(4)	54(2)
C(42)	-476(5)	1314(7)	275(5)	63(2)
C(43)	-1286(6)	1424(7)	-163(6)	75(3)
C(44)	-1551(6)	1346(7)	-939(7)	81(3)
C(45)	-966(7)	1202(7)	-1243(6)	82(3)
C(46)	-149(6)	1139(7)	-806(6)	73(3)
C(61)	2323(5)	1081(6)	2166(5)	61(2)
C(62)	3147(6)	980(8)	2477(7)	93(4)
C(63)	3566(8)	1035(10)	3216(9)	111(5)
C(64)	3171(8)	1165(8)	3670(7)	89(4)
C(65)	2322(7)	1268(9)	3378(6)	88(3)
C(66)	1914(6)	1223(8)	2628(6)	77(3)
C(72)	1150(8)	3117(9)	-598(8)	106(2)
C(73)	1007(9)	3970(9)	-933(8)	106(2)

---

---

Continuação da tabela 82

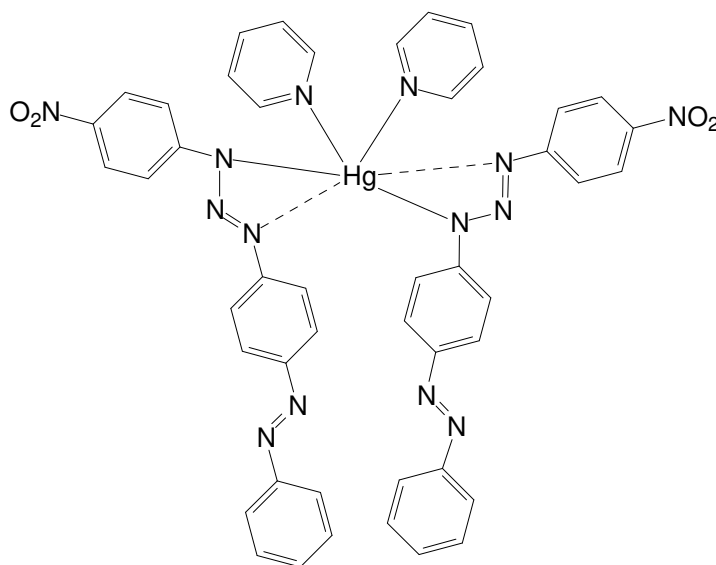
C(74)	1234(9)	4091(9)	-1517(8)	106(2)
C(75)	1576(8)	3380(9)	-1762(8)	106(2)
N(1)	6042(5)	-823(8)	1467(5)	84(3)
N(11)	2780(4)	87(5)	-285(4)	55(2)
N(12)	2442(4)	-306(5)	-957(4)	61(2)
N(13)	1692(4)	-83(5)	-1261(4)	60(2)
N(21)	925(4)	1137(5)	380(4)	56(2)
N(22)	1181(4)	1157(5)	1102(4)	53(2)
N(23)	1954(4)	1059(5)	1388(4)	62(2)
N(71)	1498(7)	2369(7)	-807(6)	106(2)
O(11)	6364(5)	-307(8)	1996(5)	120(3)
O(12)	6358(5)	-1478(7)	1277(5)	107(3)

---

#### 4.4.4.15.1- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (10)

No estado sólido o complexo (10) mononuclear, centrossimétrico, cristaliza no sistema cristalino *monoclínico* e o grupo espacial  $P2_1/n$ . Os ligantes são íons triazenidos assimétricos e moléculas de piridina. A molécula apresenta simetria cristalográfica local 1 (simetria molecular  $C_1$ ). A simetria da rede global é resumida na simetria Laue 2/m.

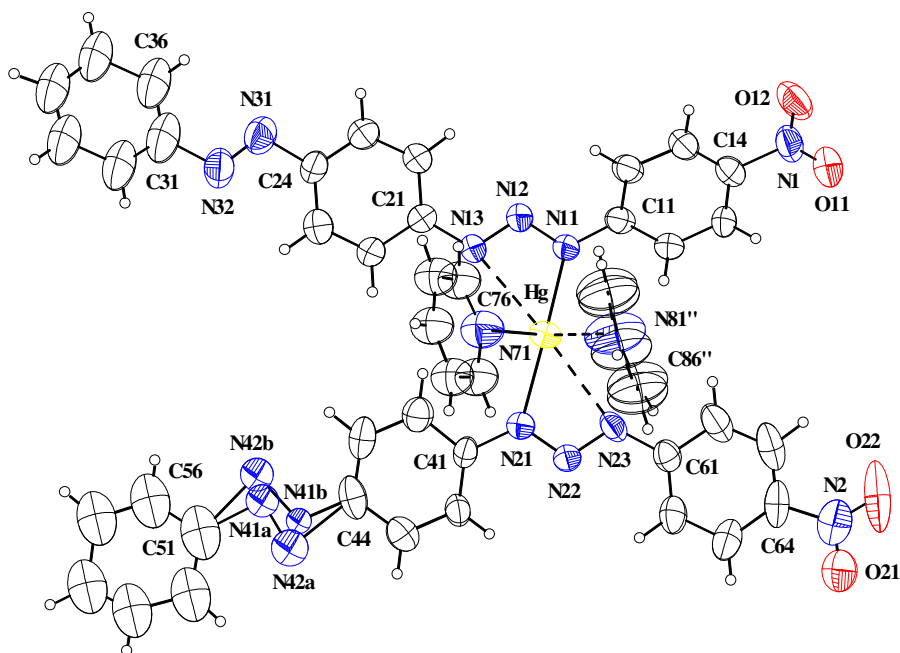
O complexo tem a esfera de coordenação composta por dois íons 3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido,  $[C_6H_5N=NC_6H_4N=N-NC_6H_4NO_2]^-$ , coordenados e completando a esfera de coordenação duas moléculas de piridina coordenadas em configuração *cis* ao metal, na **Figura 166** representamos a projeção esquemática do complexo (10). A geometria de coordenação do íon Hg(II) na unidade mínima é octaédrica distorcida.



**Figura 166** - Representação esquemática do complexo (10).

A cadeia nitrogenada do ligante se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia  $[-N=N-N]^-$  contrabalança a carga positiva oriunda do mercúrio (II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico.

Os principais parâmetros geométricos para as ligações entre os átomos do complexo estão descritos na **Tabela 83**. A **Figura 167** mostra a estrutura cristalina e molecular do complexo  $[Hg^{II}(C_6H_5N)_2(PhN_2C_6H_4NNNC_6H_4R)_2]$  ( $C_6H_5N$  = piridina;  $R = NO_2$ ), foi observado um efeito de ordem e desordem em um dos grupos azo, N41a-N42a e N41b-N42b, formadores da estrutura molecular do ligante triazenido.

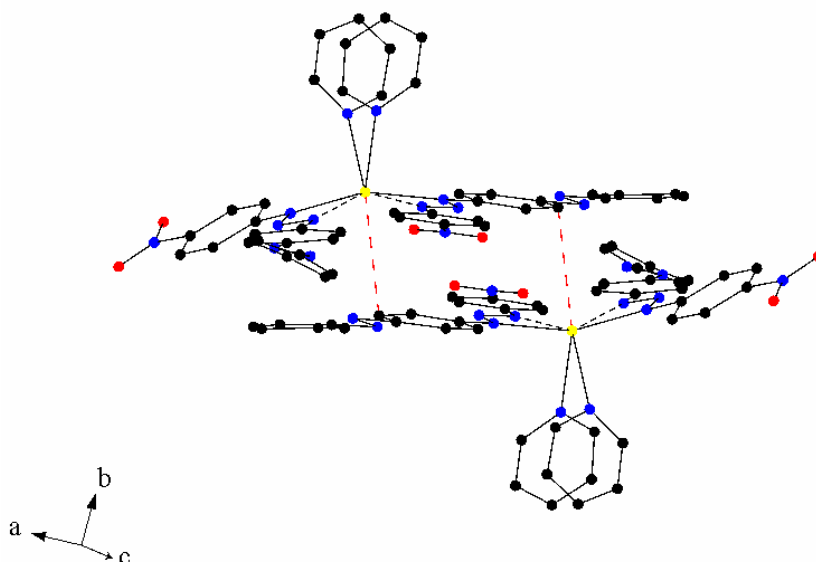


**Figura 167 -** Projeção do complexo (10) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade. As linhas tracejadas representam interações secundárias com exceção da ligação Hg-N81''. Código de simetria para gerar os átomos (')  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

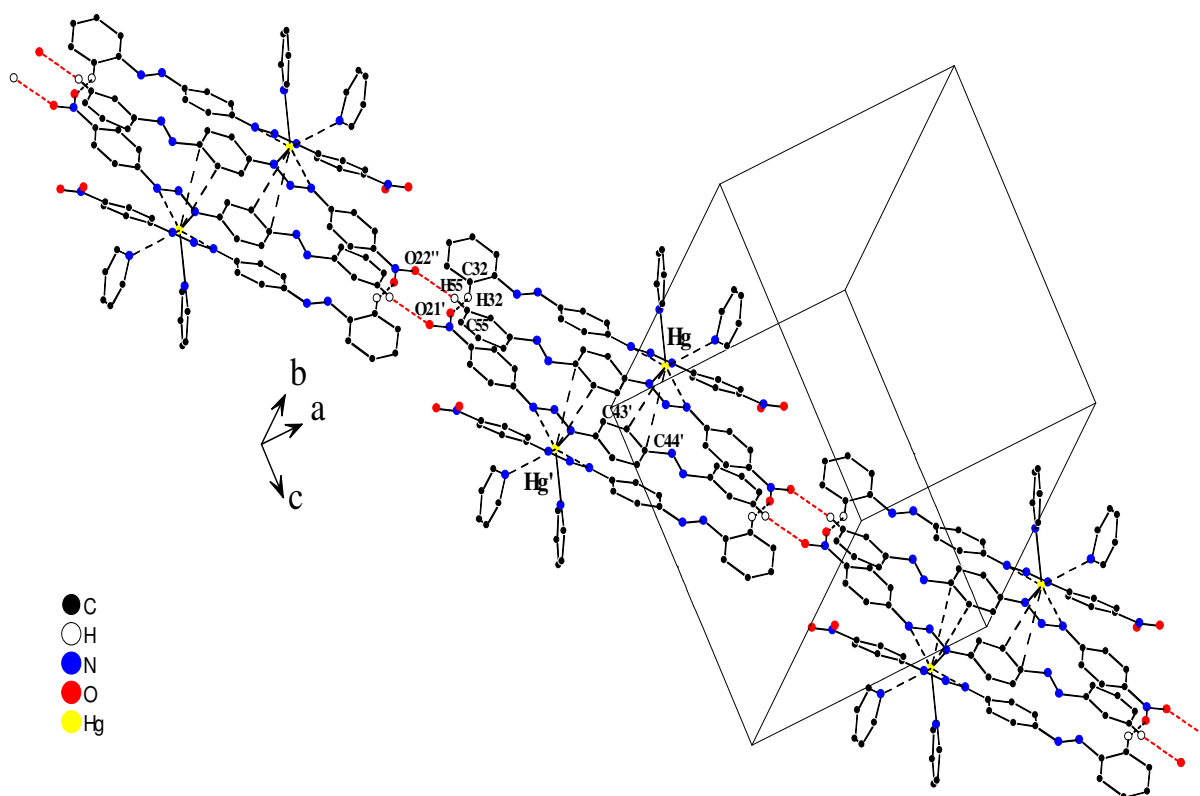
A estrutura cristalina do complexo mostra que existem interações metal- $\eta^2, \eta^2$ -areno- $\pi$  e ligações de hidrogênio não clássicas. Um tecton simples está unindo duas unidades mínimas através das interações areno  $\pi$  formando dímeros, **Figura 168**.

Por translação, os dímeros formam uma rede supramolecular unidimensional

via ligações de hidrogênio não-clássicas, C-H...O, ao longo da direção cristalográfica [101], **Figura 169**, as interações intermoleculares foram classificadas de acordo com a literatura<sup>92</sup>.



**Figura 168 -** Dímeros unidos por interações Hg- $\eta^2, \eta^2$ -areno- $\pi$ .



**Figura 169 -** Arranjo supramolecular através de ligações de hidrogênio não-clássicas, C-H...O.



Dois íons triazenidos simétricamente independentes coordenam o centro Hg(II). O ambiente de coordenação tem ligações Hg-N<sub>triazeno</sub> [Hg–N11 = 2,130(6), Hg–N21 = 2,160(7) Å] e duas ligações polarizadas [Hg...N13 = 2,723(7), Hg...N23 = 2,621(8) Å] mais dois ligantes piridina completam a esfera de coordenação. O íon Hg(II) tem o ambiente de coordenação distorcido. Existe uma compressão feita por uma piridina provocando um ângulo para N71–Hg–N81'' de 68,9(4)° e um ângulo interplanar de 77,2(4)° entre os fragmentos N71–Hg–N81'' e N11–Hg–N21. O íon Hg(II) está 0,488(4)Å fora do plano formado por quatro ligações, Hg–N11, Hg–N21, Hg–N71 e Hg–N81'' [código de simetria (')  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ].

A estrutura cristalina do complexo de Hg(II) resultou em uma distorção rômica da geometria de coordenação octaédrica. Os ligantes piridina coordenam-se neutros ao Hg(II), anel C76–N71, Hg–N71 = 2,570(10) Å e C86''–N81'', forma uma ligação polarizada Hg–N81'' = 2,767(15) Å [código de simetria (')  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ]. É a primeira vez que duas piridinas entram na esfera de coordenação do Hg(II) mais dois ligantes triazenidos formando o complexo [Hg<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(PhN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>] (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = piridina; R = NO<sub>2</sub>).

Os dímeros tem distâncias para as interações Hg-η<sup>2</sup>-areno-π envolvendo dois átomos de carbono do anel fenila C41–C46, Hg(II) ion: 3,448(10) Hg...C43' e 3,747(11) Å Hg...C44', código de simetria (')  $-x, -y, -z$ . A distância da interação π entre Hg(II) com C43'–C44' é 3,68 Å, mais distante que as ligações C34'–C35' de 3,51 Å, código de simetria (')  $-x+1, -y, -z$  e C15'–C16' é 3,51 Å, código de simetria (')  $-x, -y+1, -z$ , no complexo<sup>98</sup> [Hg<sup>II</sup>(RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R')<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>2</sub> (R = NO<sub>2</sub>, R' = F, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = piridina) e no complexo<sup>1</sup> [Hg<sup>II</sup>(RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>2</sub> (R = *m*-acetil, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = piridina), respectivamente, as mesmas interações areno-π que ocorrem nestes complexos, foram formadas no complexo [Hg<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(PhN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = piridina; R = NO<sub>2</sub>). Os ângulos C–Hg–C na interação metal-areno-π no complexo **(10)**, são: 21,9(2)° C43'...Hg...C44', 91,2(6)°, Hg...C43'–C44' e 66,9(6)°, C43'–C44'...Hg, estes ângulos são bem fechados, mas estão de acordo com literatura<sup>1,70</sup>. No complexo<sup>70</sup> [Hg<sup>II</sup>(RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R')<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>2</sub> (R = NO<sub>2</sub>, R' = F, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = piridina) os ângulos

foram de  $22,5(1)^\circ$ ,  $C34'\cdots Hg\cdots C35'$ ,  $74,3(3)^\circ$ ,  $Hg\cdots C34'-C35'$ ,  $83,3(3)^\circ$ ,  $C34'-C35'\cdots Hg$  e no complexo<sup>1</sup>  $[Hg^{II}(RC_6H_4NNNC_6H_4R)_2C_6H_5N]_2$  (R = *m*-acetil,  $C_6H_5N$  = piridina) são  $22,33(17)^\circ$ ,  $C16'\cdots Hg\cdots C15'$ ,  $75,3(4)^\circ$ ,  $Hg\cdots C15'-C16'$ ,  $82,4(4)^\circ$   $C15'-C16'\cdots Hg$ .

Os dímeros formam ligações de hidrogênio não-clássicas C–H $\cdots$ O ( $C32\cdots O21' = 3,39(2)$  Å,  $C32-H32\cdots O21' = 148^\circ$ ;  $C55\cdots O22'' = 3,20(2)$  Å,  $C55-H55\cdots O22'' = 158^\circ$ , código de simetria (")  $-1+x, +y, -1+z$ ). A cela unitária tem cadeias que são relacionadas aos pares através de um centro de inversão, sem que ocorram interações bidimensionais entre elas. Todos os parâmetros geométricos estão de acordo com a literatura<sup>1,68,69,70,71</sup>

**Tabela 83-** Distâncias de ligação em (Å) e ângulos em (°) para o complexo  $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]_n$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  = piridina;  $\text{R} = \text{NO}_2$ )

<i>Comprimento de ligação</i>		<i>Ângulo de ligação</i>	
		N(21)–Hg–N(71)	88,6(3)
Hg–N(11)	2,130(6)	N(11)–Hg...N(23)	126,2(2)
Hg–N(21)	2,160(7)	N(21)–Hg...N(23)	51,3(2)
Hg–N(71)	2,570(10)	N(71)–Hg...N(23)	116,2(3)
Hg...N(23)	2,621(8)	N(11)–Hg...N(13)	50,6(2)
Hg...N(13)	2,723(7)	N(21)–Hg...N(13)	120,4(2)
Hg–N(81)''	2,767(14)	N(71)–Hg...N(13)	85,0(3)
Hg...C(43)'	3,448(10)	N(23)...Hg...N(13)	154,7(2)
Hg...C(44)'	3,747(11)	N(11)–Hg–N(81)''	95,2(4)
N(11)–N(12)	1,326(9)	N(21)–Hg–N(81)''	103,6(3)
N(12)–N(13)	1,272(9)	N(71)–Hg–N(81)''	68,9(4)
N(21)–N(22)	1,296(9)	N(23)...Hg–N(81)''	75,2(3)
N(22)–N(23)	1,276(9)	N(13)...Hg–N(81)''	128,0(3)
C(32)...O(21)'	3,39(2)	N(11)–Hg...C(43)'	80,1(3)
C(55)...O(22)''	3,20(2)	N(21)–Hg...C(43)'	78,3(3)
		N(71)–Hg...C(43)'	140,5(3)
		N(81)''–Hg...C(43)'	150,3(4)
C(31)–C(32)...O(21)'	129,3(13)	N(11)–Hg...C(44)'	88,7(3)
C(33)–C(32)...O(21)'	103,8(13)	N(21)–Hg...C(44)'	71,1(3)
C(56)–C(55)...O(22)''	138,0(17)	N(71)–Hg...C(44)'	154,3(3)
C(54)–C(55)...O(22)''	106,6(11)	N(81)''–Hg...C(44)'	130,1(4)
N(11)–Hg–N(21)	158,4(3)	C(43)'\dotsHg...C(44)'	21,9(2)
N(11)–Hg–N(71)	108,3(3)		

Códigos de simetria para gerar os átomos equivalentes: (') -x, -y, -z; [O(22)''] -1+x, y, -1+z; [N(81)'']  $\frac{1}{2}+x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ .

## CÁPITULO 5

### 5 - Conclusões

De acordo com os objetivos inicialmente apresentados para este trabalho e levando-se em conta o conjunto de experimentos e estudos realizados com a química dos triazenos e seus complexos derivados, podem ser feitas as seguintes considerações finais:

1- Foram caracterizadas por IV, UV/Vis, CHN e RMN as moléculas 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno e 3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno assimétricas em função dos substituintes terminais da cadeia diazoamínica. Bons rendimentos foram obtidos nas sínteses destes compostos, que podem ser utilizados como pré-ligantes para obtenção de novos complexos de interesse.

2- Moléculas de triazenos quando desprotonadas apresentam centros nucleofílicos fortes para atuar na coordenação a centros metálicos deficientes de elétrons.

3- Triazenos com propriedades químicas diferentes em função de sua estrutura molecular podem proporcionar a formação de novos complexos de coordenação inéditos. Desta forma, os efeitos eletrônicos que os substituintes provocam nas propriedades químicas dos ligantes triazenidos podem influenciar na geometria de coordenação e no tipo de complexo que cristaliza.

4- Quando o objetivo é explorar propriedades específicas como interações intermoleculares e intramoleculares, a escolha dos substituintes que farão parte da estrutura molecular dos ligantes triazenidos é fundamental e estratégica. Deve-se escolher grupos que favoreçam a doação de hidrogênio e de grupos que sejam aceptores de hidrogênio para fazerem parte da estrutura molecular dos compostos desejados. Os substituintes terminais são responsáveis pelas interações intermoleculares e a cadeia diazoamínica é responsável pelas interações intramoleculares observadas nos complexos. As interações são confirmadas como ligações de hidrogênio não-clássicas e clássicas.

5- O complexo (**1**) sofre um efeito de desordem posicional. Este efeito refletiu-se nos átomos de bromo e grupo nitro do ligante triazenido quando este está coordenado ao Pd(II). Após o triazeno estar desprotonado, em solução existe uma

densidade de carga negativa  $\delta^-$  localizada alternadamente nos átomos de nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica, ocorrendo uma deslocalização eletrônica através da cadeia do triazenida na direção dos anéis fenila terminais. Devida a deslocalização da carga  $\delta^-$  no ligante, ocorre a formação da ligação  $N_{\text{triaz.}}-\text{Pd}$  através do N11 (fragmento  $-\text{N1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ) e também através do N13 (fragmento  $-\text{N3}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ ) resultando isômeros estruturais em diferentes proporções na cela elementar. Desta forma, o complexo cristalizou com fatores ocupacionais [s.o.f.] diferentes para o átomo de bromo e para o grupo nitro. Provavelmente este efeito ocorreu em função de o ligante triazenido que está coordenado, ser uma molécula assimétrica.

6- Trizenos assimétricos também podem causar a co-cristalização de isômeros estruturais na cela, o complexo **(2)** é um exemplo. Quando a ligação é *via* N1-Metal para um fator ocupacional local [s.o.f.] de 100% no N1 ligado ao Pd(II) e através de um eixo de ordem 2 passando pelo Pd e pelo N2 na cadeia diazoamínica, a ligação passa ser *via* N3-Metal e o fator ocupacional local [s.o.f.] para o N3 ligado ao Pd(II) também passa a ser de 100%, duas espécies cristalograficamente e estruturalmente independentes co-existem no interior da cela.

7- As interações *via* ligações de hidrogênio não-clássicas podem influenciar o arranjo das fórmulas elementares no interior da cela.

8- Os complexos sintetizados e os ligantes TBN e TFN são compostos inéditos e formaram interações intermoleculares diferenciadas, como a ligação de hidrogênio bifurcada observada no arranjo supramolecular do ligante livre TBN. Embora os ligantes ToFN e TAA não sejam inéditos, as estruturas cristalinas destas espécies livres são inéditas.

9- Foi feita a caracterização estrutural por raios-X de 10 complexos e 3 ligantes livres. Os índices de discordância verificados nas medidas de raios-X apresentam bons valores indicando boa correlação entre as estruturas propostas e aquelas avaliadas experimentalmente.

10- A ligação monodentada terminal  $\eta^1$  foi observada nos complexos com os centros metálicos de Pd(II), Pt(II) e Hg(II) e uma coordenação quelante ocorreu com o centro metálico de Ni(II). Duas moléculas de piridina completam as esferas de coordenação em uma geometria **trans** nos complexos **(1)**, **(2)**, **(4)** e **(5)**. No complexo **(3)** o co-ligante é  $\text{PPh}_3$  em configuração **trans** ao metal. Nos complexos **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)** e

(10) a configuração dos ligantes triazenidos e co-ligante piridina é *cis*. Os ligantes triazenidos são responsáveis pela eletroneutralidade observada nos complexos formados.

11- Possivelmente a geometria de coordenação *cis* nos complexos de Pt(II) seja conseqüência do precursor sintético *cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]. A geometria *trans* é conseqüência da interação intramolecular envolvendo o átomo de F do ligante triazenido.

12- O complexo (3) é o primeiro complexo centrossimétrico com dois íons triazenidos e duas PPh<sub>3</sub> coordenados. Dois ligantes triazenidos estão estabilizando o centro de Pd(II) em função de efeitos eletrônicos que atuam sobre o ligante triazenido desprotonado.

13- O complexo (10) forma interações assimétricas Hg...C do tipo Hg- $\eta^2$ -areno. O que impede a possibilidade de ocorrer interações intermoleculares simétricas do tipo Hg- $\eta^6$ -areno é a presença de duas moléculas de piridina em *cis* coordenadas ao mercúrio.

14- Pela primeira vez duas moléculas de piridinas estão ligadas a um centro de Hg(II) e mais dois ligantes triazenidos completam a esfera de coordenação do metal. Os ligantes estão em uma configuração *cis* ao metal.

Observa-se após análise e estudo detalhado dos compostos de coordenação obtidos e dos ligantes livres, discutidos neste trabalho, a relevância que a cristalografia demonstra ter dentro da química, sendo uma das ferramentas mais importantes na elucidação estrutural de compostos de coordenação e também de moléculas orgânicas.

Finalmente observa-se que trizenos exemplificam moléculas, extremamente interessantes, para o uso na forma de pré-ligantes na química de coordenação.

## 6- Referências Bibliográficas

- 01 - HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; VISENTIN, L.C.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 1311-1314, 2006.
- 02 - HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; VISENTIN, L.C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2309-2313, 2006.
- 03- HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G.S.; BEHM, M.B.; FENNER, H.; *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 632, 615, 2006.
- 04 - MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1-68, 1986.
- 05 - GUINIER, A.; *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Ed. Dover Publications, Inc., USA, 1994.
- 06 - KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1970.
- 07 - *INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY*, Vol. III, p. 270, 1985.
- 08 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 43b, 818-824, 1988.
- 09 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 583, 31-40, 1990.
- 10 - CIUNIK, Z.; WOLNY, J. A.; RUDOLF, M. F.; WOLOWIEC, S.; *J. Soc. Dalton Trans.*, 885-895, 2002.
- 11 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 43b, 525-528, 1988.
- 12 - BRANCHER, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 1999.
- 13 BHATTACHARYYA, B. C. & RAY, B. C.; *Indian Journal of Chemistry*, 13, 1066-1068, 1975.
- 14 - GUZEI, I. A.; LIABLE-SANDS, L. M.; RHEINGOLD, A. L.; WINTER, C, H.; *Polyhedron*, 16, 23, 4017-4022, 1997.
- 15 - POPA, GR.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, 1978.
- 16 - WATANABE, H.; OHMORI, H.; *Talanta*, 26, 959-961, 1979.
- 17 - CHUNG-GIN, H.; CHAO-SHENG, H.; JI-HONG, J.; *Talanta*, 27, 676-678, 1980.
- 18 - FU-SHENG, W.; EN-JIANG, T.; KUI-SHENG, R.; *Talanta*, 31, 1024-1026,

- 1984.
- 19 - FU-SHENG, W.; BAI, H.; NAI-KUI, S.; *Analyst*, 109, 167-169, 1984.
  - 20 - SHEN, N.; CHU, W.; *Analyst*, 112, 301-304, 1987.
  - 21 - SHITI, C.; XU, L.; *Talanta*, 39, 1395-1398, 1992.
  - 22 - DANET, A.; DAVID, V.; *Talanta*, 39, 1299-1306, 1992.
  - 23 - YY, Z.; Y, L.; *Analytical Letters*, 26(2), 309-323, 1993.
  - 24 - WANQUAN, J.; YURUI, J.; GU, J.; GUOHUA, W.; *Analytical Letters*, 29(12), 2221-2226, 1996.
  - 25 - ZHANG, P.; GAO, H.; LI, Y.; *Talanta*, 47, 355-359, 1998.
  - 26 - RESSALAN, S.; CHAUHAN, R. S.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 10(4), 922-927, 1998.
  - 27 - ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Chimica Acta*, 388, 45-50, 1999.
  - 28 - CAO, Q.E.; ZHAO, Y.E.; et.al.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1319-1327, 2000.
  - 29 - WANG, H.; YANG, W.; et.al.; *Analytical Chimica Acta*, 419, 169-173, 2000.
  - 30 - YADAV, V.K.; PALIWAL, K.K.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 12(3), 890-892, 2000.
  - 31 - BELYAEV, E.Y.; CHURKINA, L.N.; et.al.; *Russian Journal of General Chemistry*, 70(7), 1135-1138, 2000.
  - 32 - FENG, Y.L.; *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(3), 311-313, 2000.
  - 33 - CAO, Q.E.; ZHAO, Y.K.; et.al.; *Analytical Letters*, 34(5), 773-784, 2001.
  - 34 - PALIWAL, K.K.; KUMAR, S.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 13(1), 299-304, 2001.
  - 35 - FISHER, E.; ESTES, B. T.; ROSE, J. E.; *Analyst*, 78(933), 729-730, 1953.
  - 36 - NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2001.
  - 37 - MCCONNAUGHIE, A. W.; JENKINS, T. C.; *J. Med. Chem.*, 38, 3488-3501, 1995.



- 38 - HÖRNER, R.; HÖRNER, M.; ALVES, S. H.; BRESOLIN, L.; PEDEZERT, L. P.; OLIVEIRA, A. B.; *Anais do XX Congresso Brasileiro de Microbiologia*, MB-160, Salvador-BA, 1999.
- 39 - GESCHER, A.; THREADGILL, M. D.; *Pharmac. Ther.*, 32, 191-205, 1987.
- 40 - COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, USA, 1980.
- 41 - PAL, C. K.; CHAKRABORTY, P. & CHAKRAVORTY, A.; *Indian Journal of Chemistry*, 40A, 675-677, 2001.
- 42 - SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A. K.; MUKHERJEE, M.; *Acta Cryst.*, C54, 15-44-1546, 1998.
- 43 - COTTON, F. A.; FENG, X.; MATUSZ, M.; POLI, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7077-7083, 1988.
- 44 - GÓMEZ, M.; MULLER, G.; SALES, J.; *Polyhedron*, 12, 10, 1171-1177, 1993.
- 45 - RODRÍGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*, 18, 3051-3055, 1999.
- 46 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Crystallographica*, C58, o193-o194, 2002.
- 47 - HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Crystallographica*, C60, o303-o304, 2004.
- 48 - HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; BORDINHAO, J.; HARTMANN, E.; STRÄHLE J.; *Acta Cryst.*, C59, o426-o427, 2003.
- 49 - CASAGRANDE, I. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2000.
- 50 - ANULEWICZ, R.; *Acta Cryst.*, C53, 345-346, 1997.
- 51 - ZHANG, D. C.; FEI, Z. H.; ZHANG, T. Z.; ZHANG, Y. Q.; YU, K. B.; *Acta Cryst.*, C55, 102-104, 1999.
- 52 - KARADAYI, N.; ÇAKMAK, Ş.; ODABASOĞLU, M.; BÜYÜKGÜNGÖR, O.; *Acta Crystallographica*, C61, o303-o305, 2005.
- 53 - BROWN, L. D. & IBERS, J. A., *Inorg. Chem.*, 15, 2788-2793, 1976.
- 54 - ROBINSON, S. D.; UTLEY, M. F.; *J. C. S. Chem. Comn.*, 184, 1972.
- 55 - BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Acta Cryst.*, A31, S141-142, 1975.

- 56 - BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Inorg. Chem.*, 15, 2428-2432, 1976.
- 57 - PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *J. Organometallic Chemistry*, 597, 164-174, 2000.
- 58 - PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I. & GODOVIKOV, I. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 280, 238-242, 1998.
- 59 - HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMAN, H.; SPEK, A. L.; *J. Chem. Crystallography*, 28, 5, 343-351, 1998.
- 60 - HÖRNER, M.; VISENTIN, L.C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO, J.; *Acta Crystallographica*, C58, m286-m287, 2002.
- 61 - STARIKOVA, Z.A.; PEREGUDOV, A.S.; ANTIPIN, M.Y.; KRAVTSOV, D.N.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 48, 1857-1868, 2003.
- 62 - SINGHAL, A.; JAIN, V. K.; *Polyhedron*, 14, 2, 285-291, 1995.
- 63 - SINGHAL, A.; JAIN, V. K.; NETHAJI, M.; SAMUELSON, A. G.; JAYAPRAKASH, D.; BUTCHER, R.; *Polyhedron*, 17, 20, 3531-3540, 1998.
- 64 - CASAS, J.M.; DIOSDADO, B.E.; FALVELLO, L.R.; FORNIÉS, J.; MARTIN, A.; *Inorganic Chemistry*, 44, 9444-9452, 2005.
- 65 - XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*; 32,1,1985.
- 66 - VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2003.
- 67 - BEHM, M.B.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2006.
- 68 - LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2000.
- 69 - NAUE, J.A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2001.
- 70 - HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G.S.; NAUE, J. A.; DANIELS, J.; BECK. J.; *Organomet. Chem.*; 691, 1051 – 1054, 2006.
- 71 - CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2005.
- 72 - SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.
- 73 - VISENTIN, L.C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2002.
- 74 - ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DEJONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L.; *Química Orgânica*, 2ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro.
- 75 - VOGEL, A.I.; *Química Orgânica Análise Orgânica Qualitativa*, 2ª ed., Rio

- Janeiro,1987.
- 76 - DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2002.
- 77- ZHANG, De-C.; FEI, Zheng-H.; ZHANG, Yan-Q.; *Chinese J. Struct. Chem.*,19, 19, 2000.
- 78 - SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1991.
- 79 - KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 5, 650-658, 1960.
- 80 - SCHOLZ, A.; WOKAUN, A.; *Applied Spectroscopy*, 49 (12), 1834-1840, 1995.
- 81 - GÓMEZ, M.; MULLER, G.; SALES, J.; *Polyhedron*, 12, 1171-1177, 1993.
- 82- FARIAS, F.F.; *et.al.*; *Química de Coordenação fundamentos e atualidades*, 1<sup>o</sup> edição, Brasil, 2005.
- 83 - MASOUD, M.S.; ALI, A.E.; SHAKER,M.A.; GHANI, M.A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 3102-3107, 2005.
- 84 - ENRAF-NONIUS; *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- 85 - BRUKER APEX II CCD; Madison, Wisconsin 53711-5373, © 2005, Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction – v2.10.
- 86 HARMS, K. & WOCADLO, S.; *XCAD4*, University of Marburg, Germany, 1995.
- 87 - BRUKER AXS Inc., Madison, Wisconsin 53711-5373, © 2005, *SAINT V7.06A*, Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction – v2.10.
- 88 - SHELDRIK, G. M.; *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1996.
- 89 - FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838, 1999.
- 90 - SHELDRIK, G. M.; *SHELXS86*, University of Göttingen, Germany, 1990.
- 91 - SHELDRIK, G. M.; *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 92 JEFFREY G.A.; MALUSZYNSKA, H. & MITRA, J., *Int.J.Biol.Macromol.*; 7, 336-348,1985.

- 93 ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; & TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1-S19, 1987.
- 94 - EJSMONT, K.; DOMAN´SKI, A.A.; KYZIO, J. B.; ZALESKI, J.; *Journal of Molecular Structure*, 753, 92–98, 2005.
- 95 - BRANCHER, A. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2002.
- 96 - ORPEN, A. G.; BRAMMER, L.; ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; & TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1-S83, 1989.
- 97 - TEBBE, K.-F.; GRAFE-KAVOOSIAN, A. & FRECKMANN, B.; *Z. Naturforsch. Teil B*, 51, 999-1006, 1996.
- 98 - DAIDONE, G.; RAFFA, D., MAGGIO, B., RAIMONDI, M., PLESCIA F.; SCHILLACI, D.; *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39, 219-224, 2004

**ANEXO 1**

**1.1- Espectrometria no Infravermelho dos triazenos livres e dos complexos derivados.**

**1.2- Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  dos triazeno livres.**

**1.3- Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  do complexo (3).**

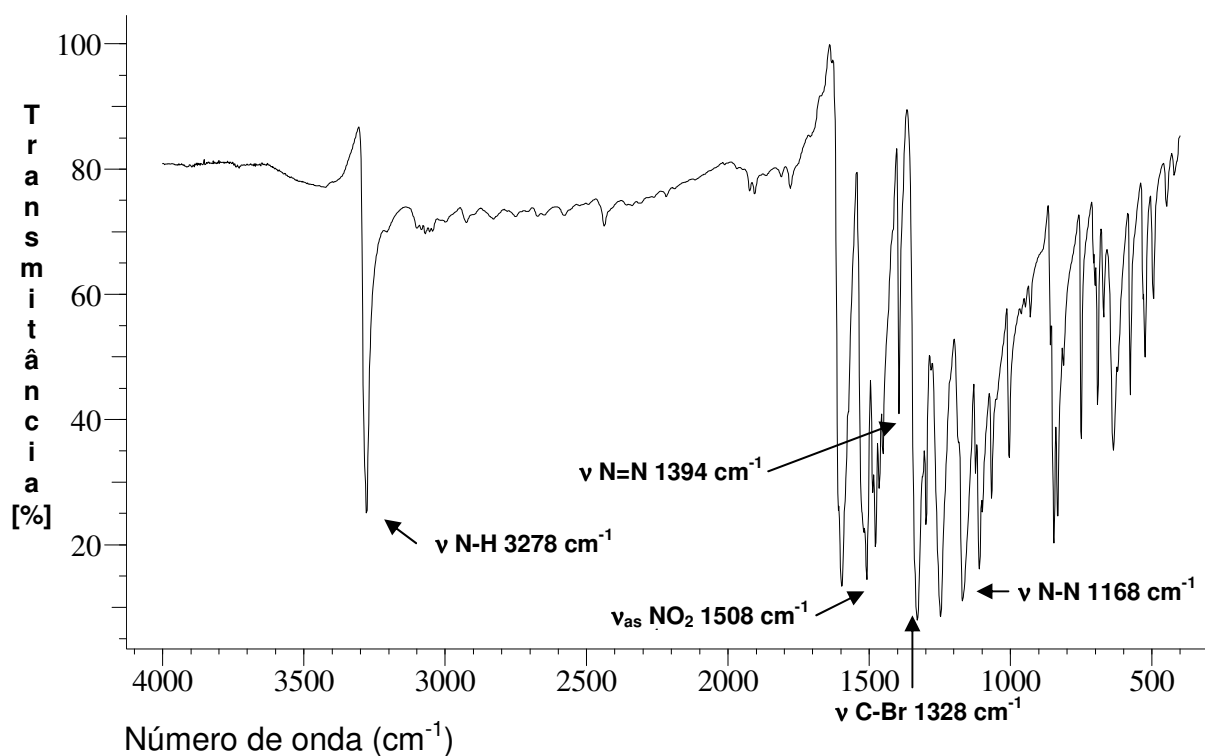
**1.4- Espectroscopia eletrônica Ultravioleta e Visível (UV/Vis) dos triazenos livres.**

### 1.1- Espectros no infravermelho dos pré-ligantes trizenos.

Freqüências de absorção da molécula (**1a**).

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3278	F
$\nu$ (C=C)	1596	MF
$\nu$ (N=N)	1394	m
$\nu$ (N-N)	1168	F
$\nu$ (C-N)	844	F
$\delta$ (N-H)	1486	m
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1508	MF
$\nu$ (C-Br)	1328	MF

\* = MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca.



Espectro de IV da molécula (**1a**).

---

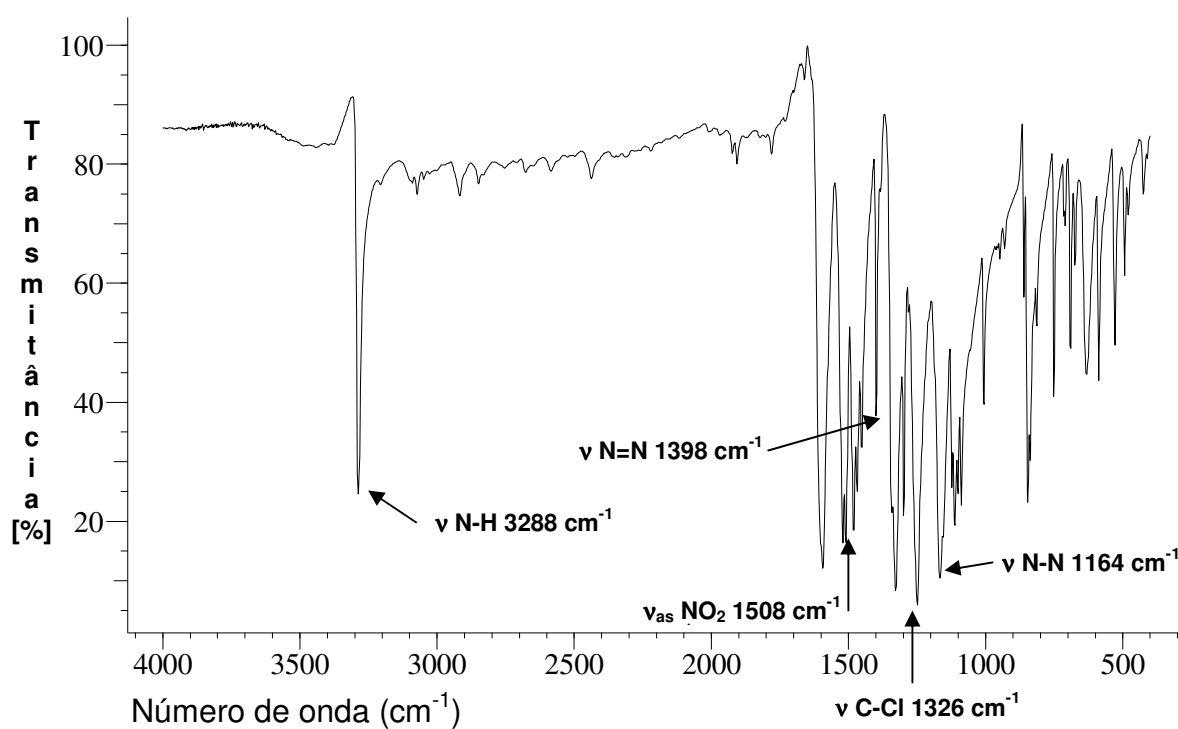
 Freqüências de absorção da molécula (**1b**).
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3288	F
$\nu$ (C=C)	1592	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1508	F
$\nu$ (N=N)	1398	f
$\nu$ (N-N)	1164	F
$\nu$ (C-N)	844	F
$\nu$ (C-Cl)	1326	MF
$\delta$ (N-H)	1481	m

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV da molécula (**1b**)

---

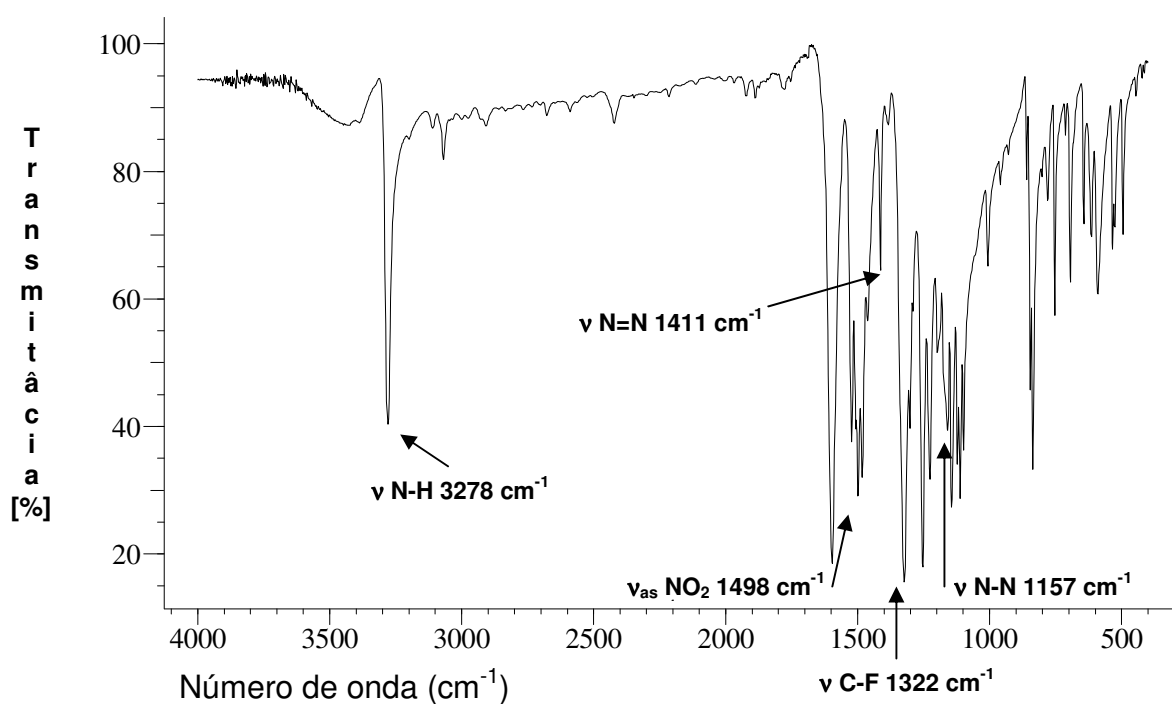
 Freqüências de absorção da molécula (**1c**).
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3278	F
$\nu$ (C=C)	1594	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1498	F
$\nu$ (N=N)	1411	f
$\nu$ (N-N)	1157	f
$\nu$ (C-N)	835	m
$\nu$ (C-F)	1322	MF
$\delta$ (N-H)	1481	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV da molécula (**1c**)



---

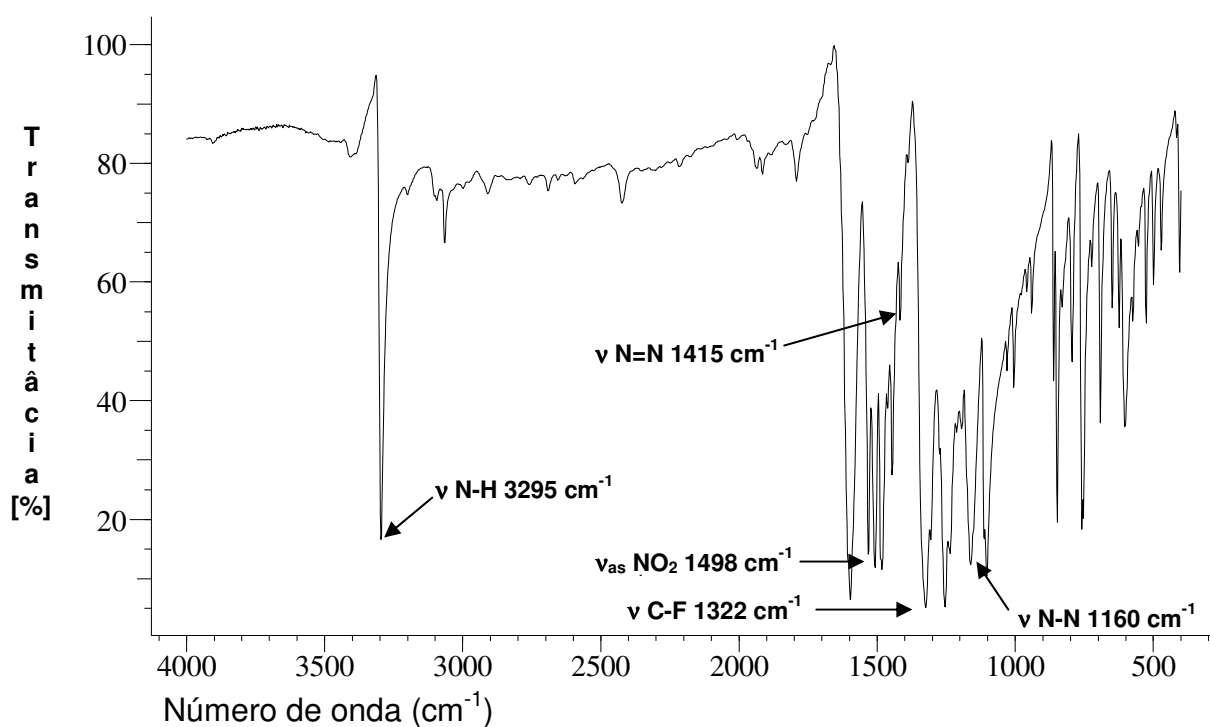
 Frequências de absorção da molécula (**1d**).
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3295	MF
$\nu$ (C=C)	1596	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1506	F
$\nu$ (N=N)	1415	f
$\nu$ (N-N)	1160	F
$\nu$ (C-N)	846	m
$\nu$ (C-F)	1322	MF
$\delta$ (N-H)	1481	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV da molécula (**1d**)

---

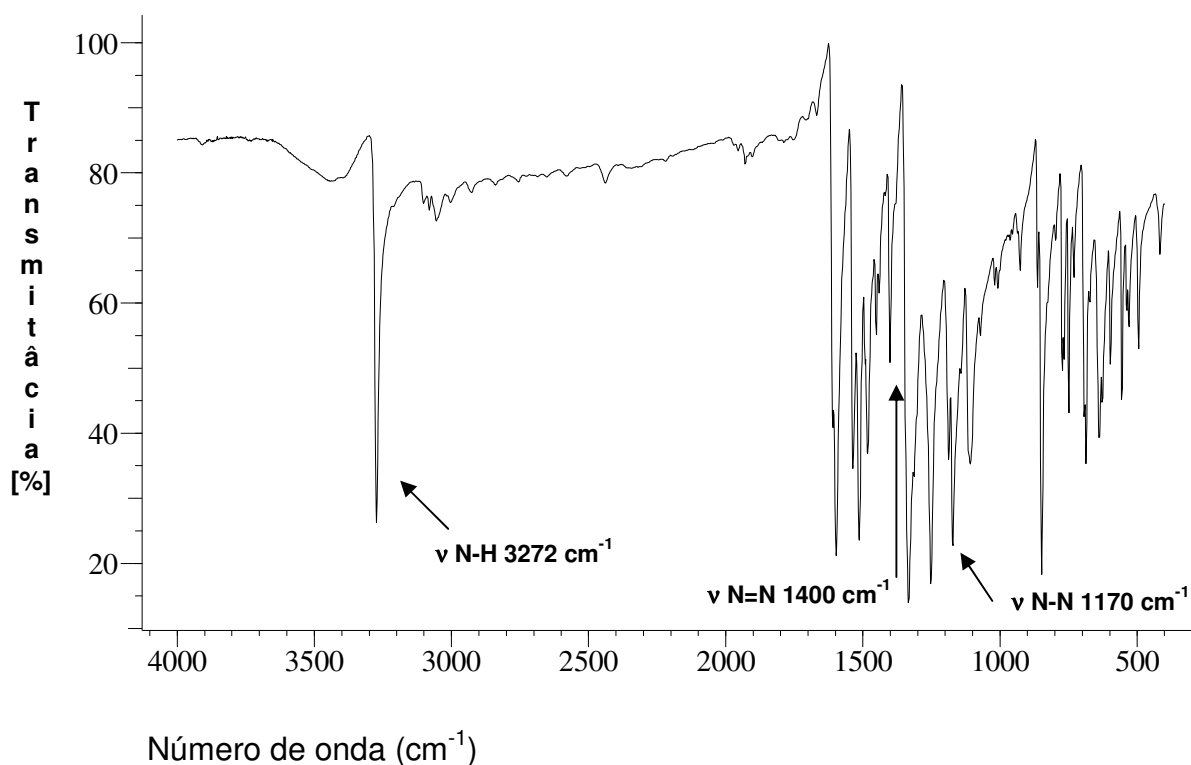
 Freqüências de absorção da molécula (**1e**).
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3272	MF
$\nu$ (C=C)	1596	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1511	F
$\nu$ (N=N)	1400	f
$\nu$ (N-N)	1170	f
$\nu$ (C-N)	846	m
$\delta$ (N-H)	1481	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV da molécula (**1e**)

---

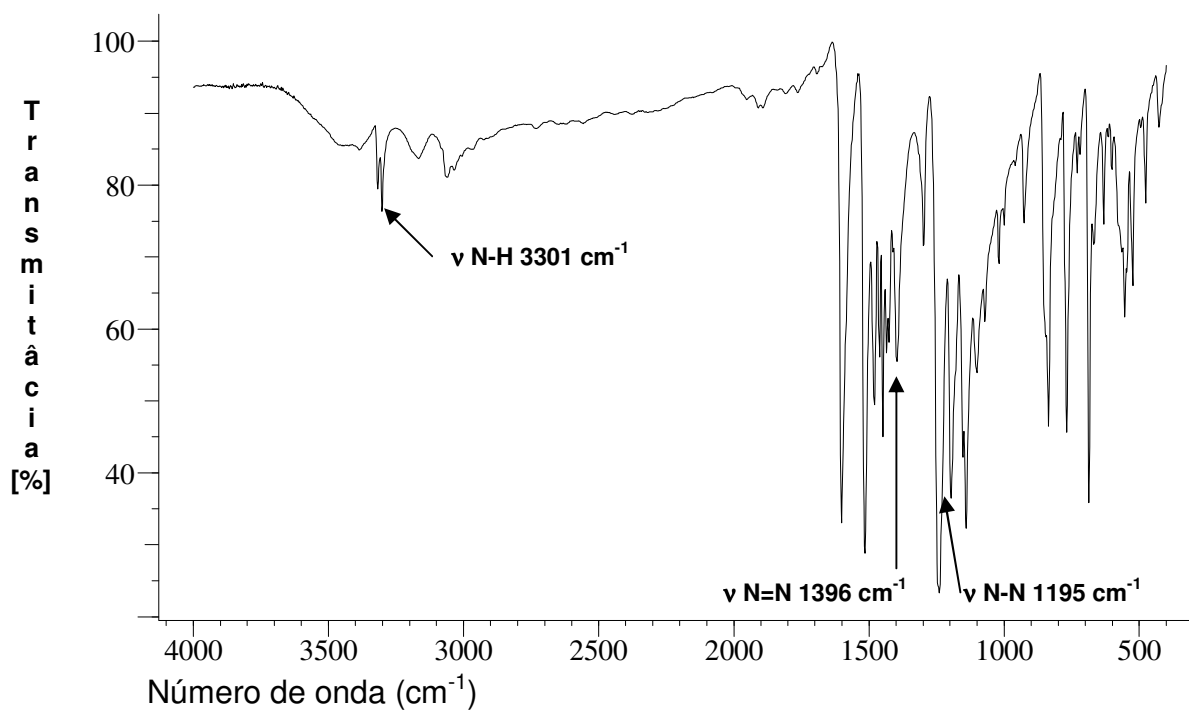
 Freqüências de absorção da molécula (**1f**).
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (N-H)	3301	f
$\nu$ (C=C)	1600	MF
$\nu$ (N=N)	1396	f
$\nu$ (N-N)	1195	F
$\nu$ (C-N)	835	m
$\delta$ (N-H)	1479	m

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



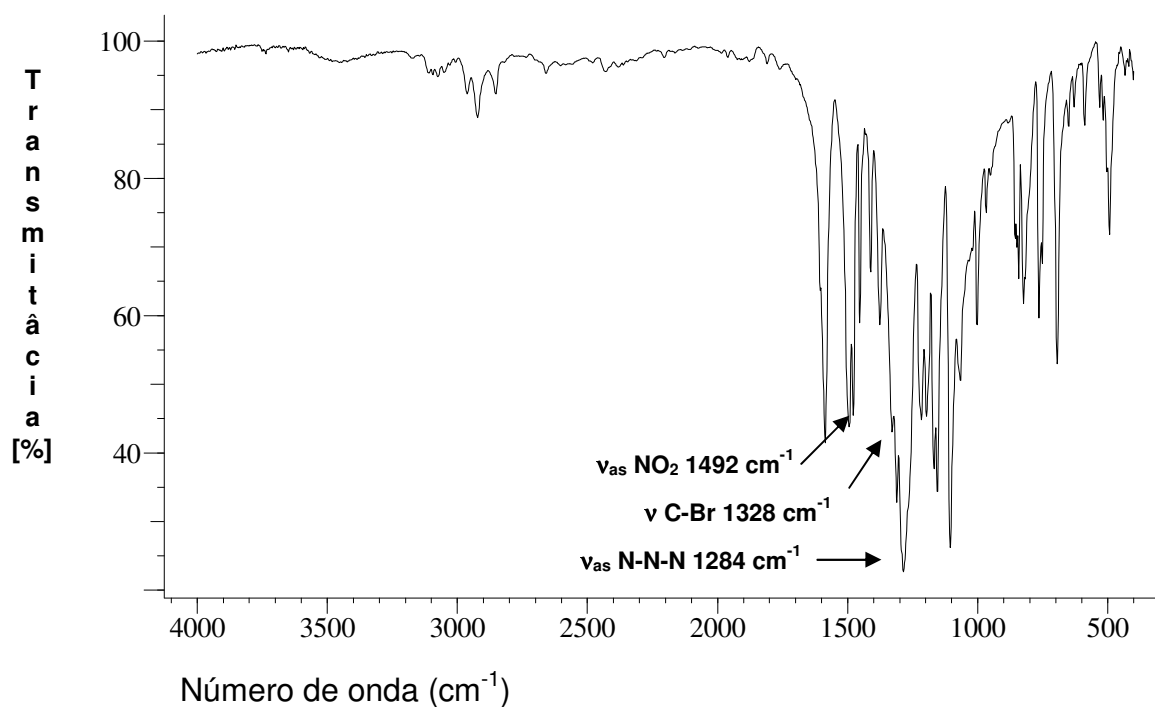
Espectro de IV da molécula (**1f**)

### Espectros no infravermelho dos complexos sintetizados.

#### Frequências de absorção do complexo (1).

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1585	F
$\nu$ (C-N)	840	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1284	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1492	F
$\nu$ (C-Br)	1328	F

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo (1)

---

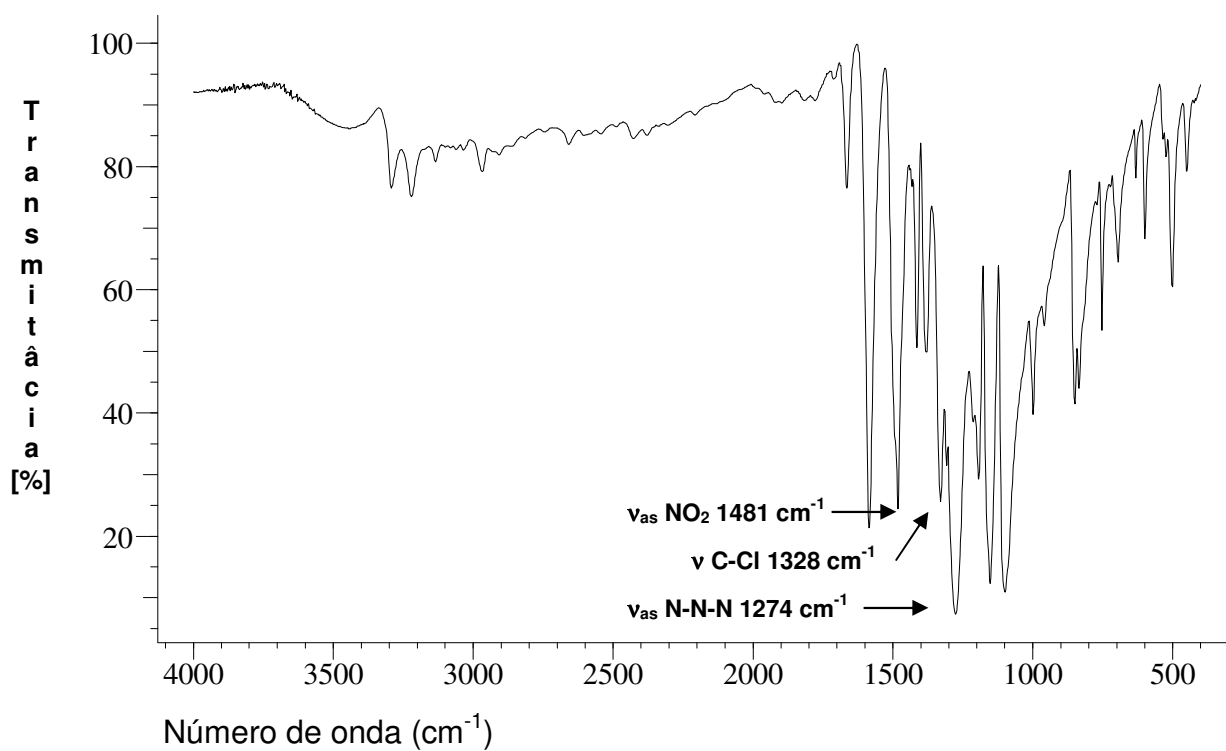
 Frequências de absorção do complexo **(2)**.
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1585	F
$\nu$ (C-N)	848	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1274	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1481	F
$\nu$ (C-Cl)	1328	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(2)**

---

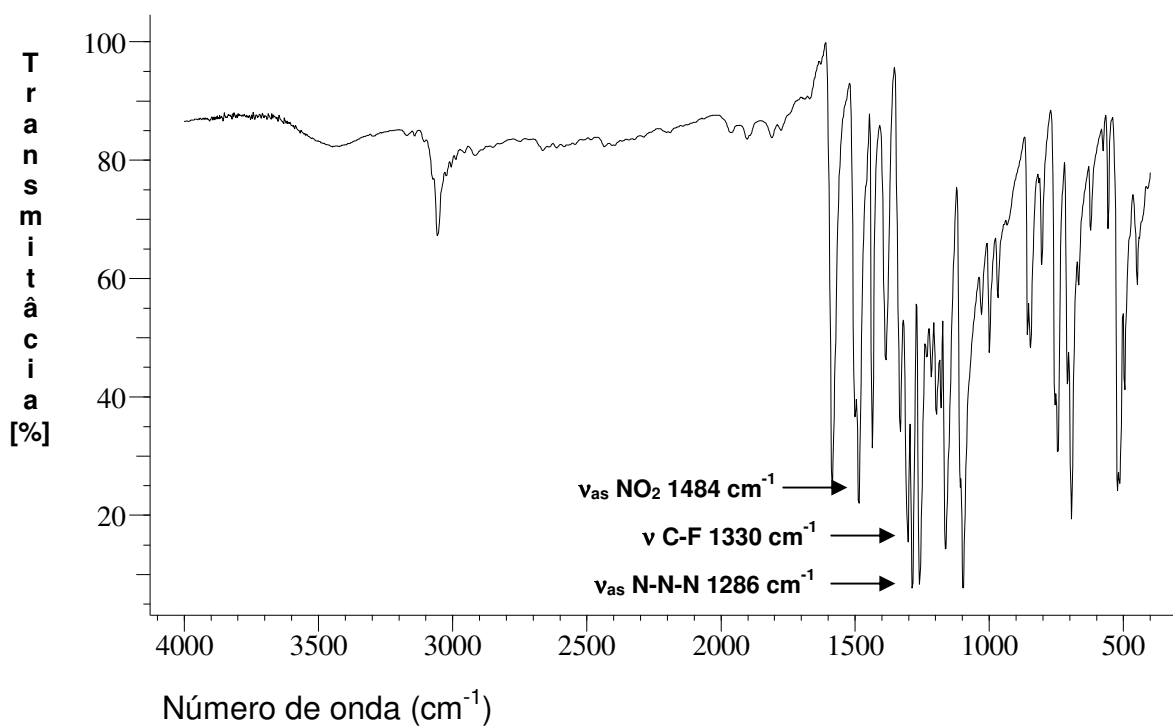
 Frequências de absorção do complexo **(3)**.
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1585	F
$\nu$ (C-H)	3056	f
$\nu$ (C-N)	844	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1286	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1484	F
$\nu$ (C-F)	1330	m

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(3)**

---

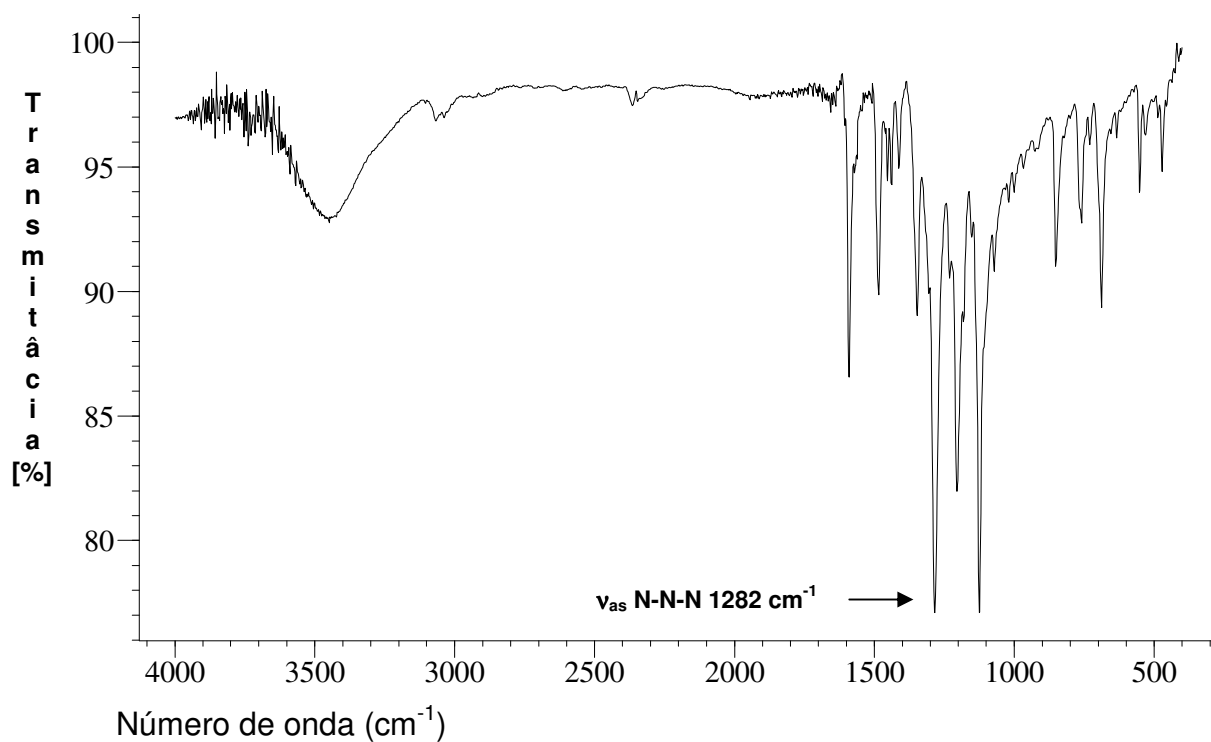
 Freqüências de absorção do complexo (4).
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1589	m
$\nu$ (C-H)	3066	f
$\nu$ (C-N)	850	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1282	MF
$\nu$ (N=N)	1411	f

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo (4)

---

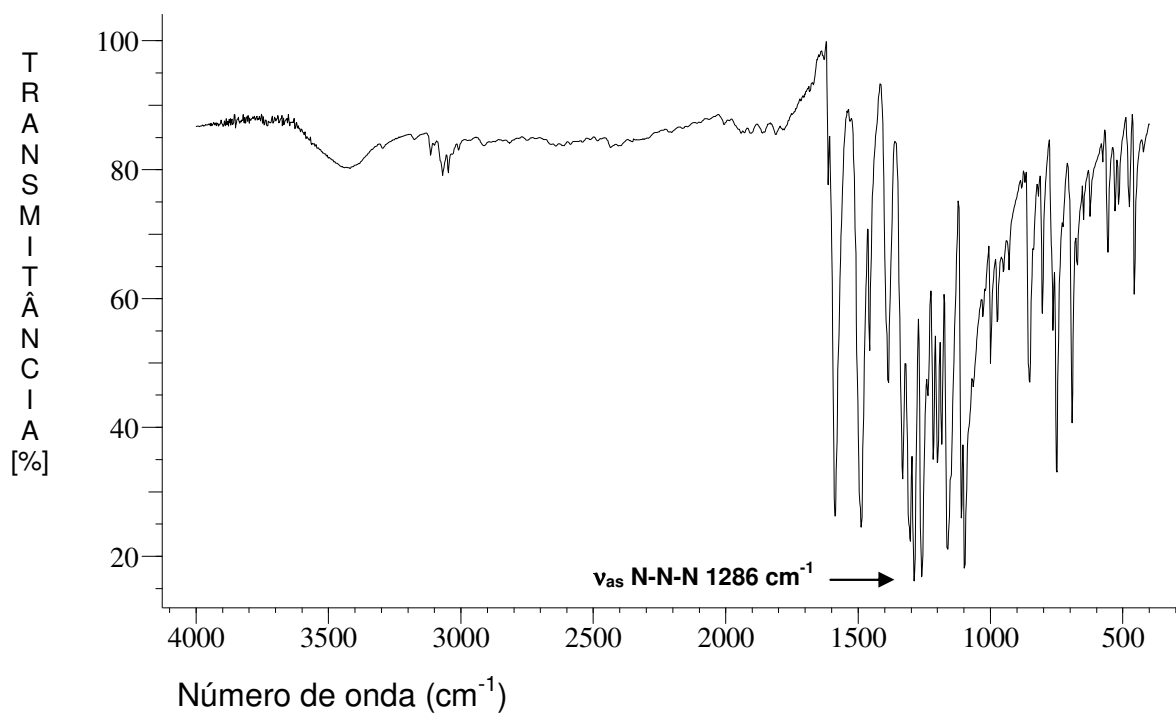
 Frequências de absorção do complexo **(5)**.
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1587	F
$\nu$ (C-N)	850	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1286	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1486	F
$\nu$ (C-F)	1330	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(5)**



---

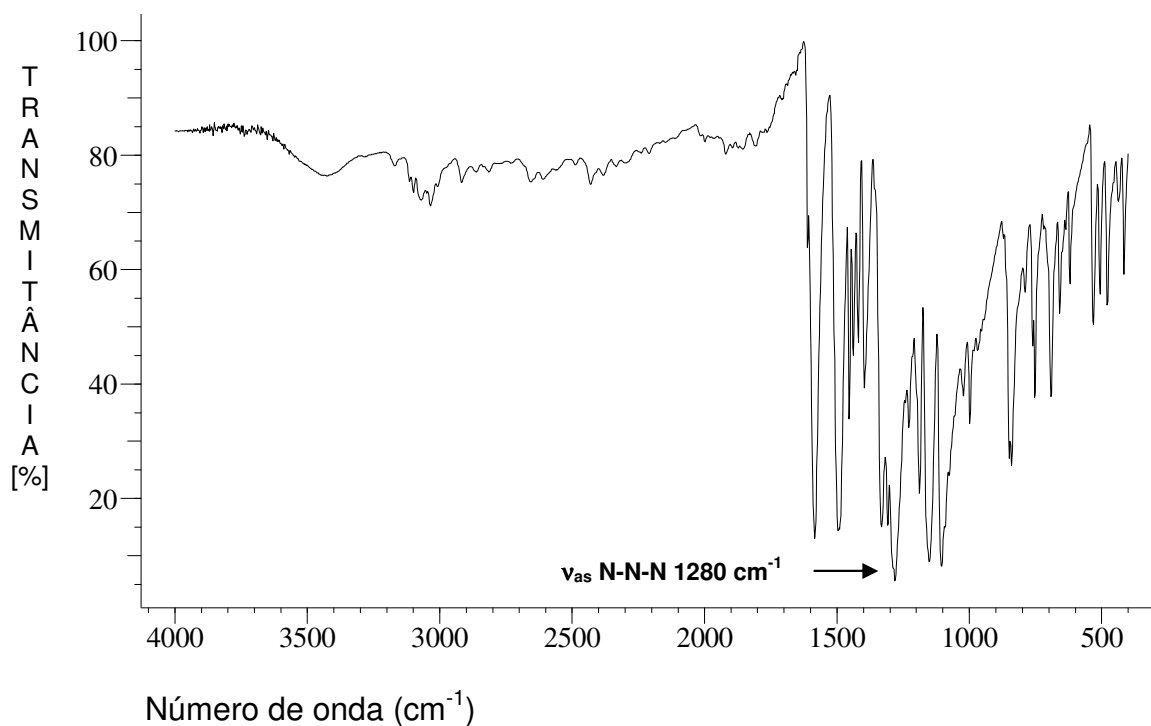
 Freqüências de absorção do complexo **(6)**.
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1583	F
$\nu$ (C-N)	848	m
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1280	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1494	F
$\nu$ (C-F)	1330	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(6)**

---

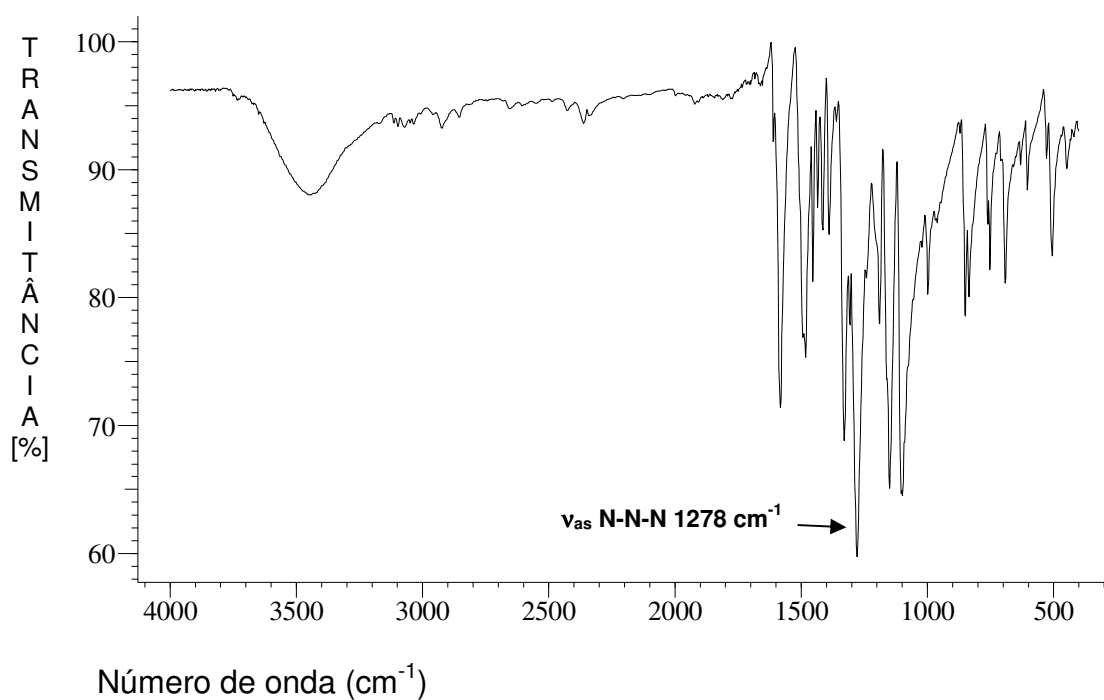
 Freqüências de absorção do complexo **(7)**.
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1581	F
$\nu$ (C-N)	848	m
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1278	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1481	F
$\nu$ (C-Cl)	1328	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(7)**

---

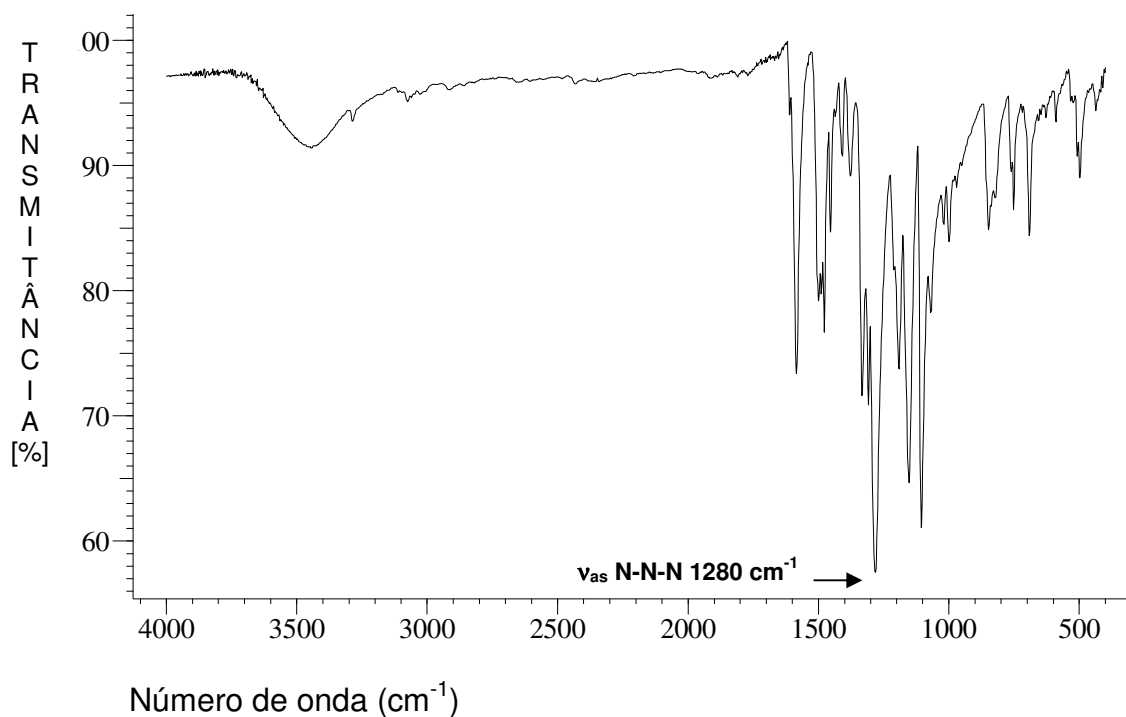
 Freqüências de absorção do complexo **(8)**.
 

---

Atribuição	Freqüência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1583	F
$\nu$ (C-N)	846	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1280	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1498	m
$\nu$ (C-Br)	1332	F

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(8)**

---

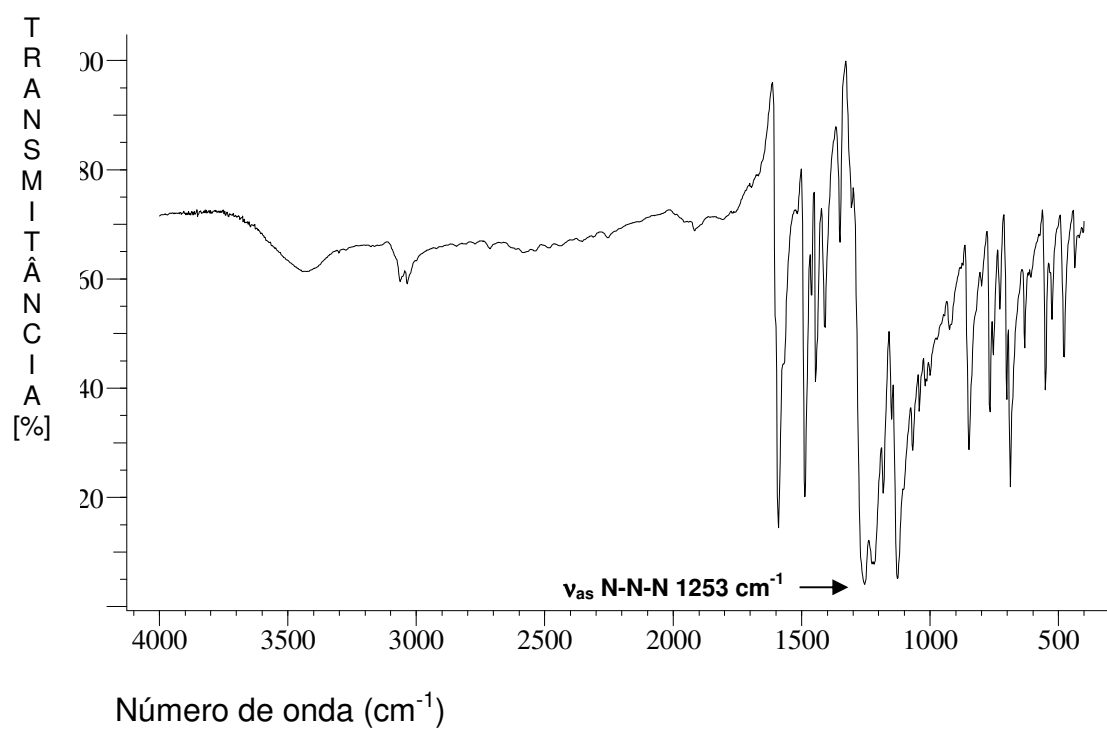
 Frequências de absorção do complexo **(9)**.
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1589	F
$\nu$ (C-N)	846	f
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1253	MF
$\nu$ (N=N)	1407	m

---

\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



Espectro de IV do complexo **(9)**

---

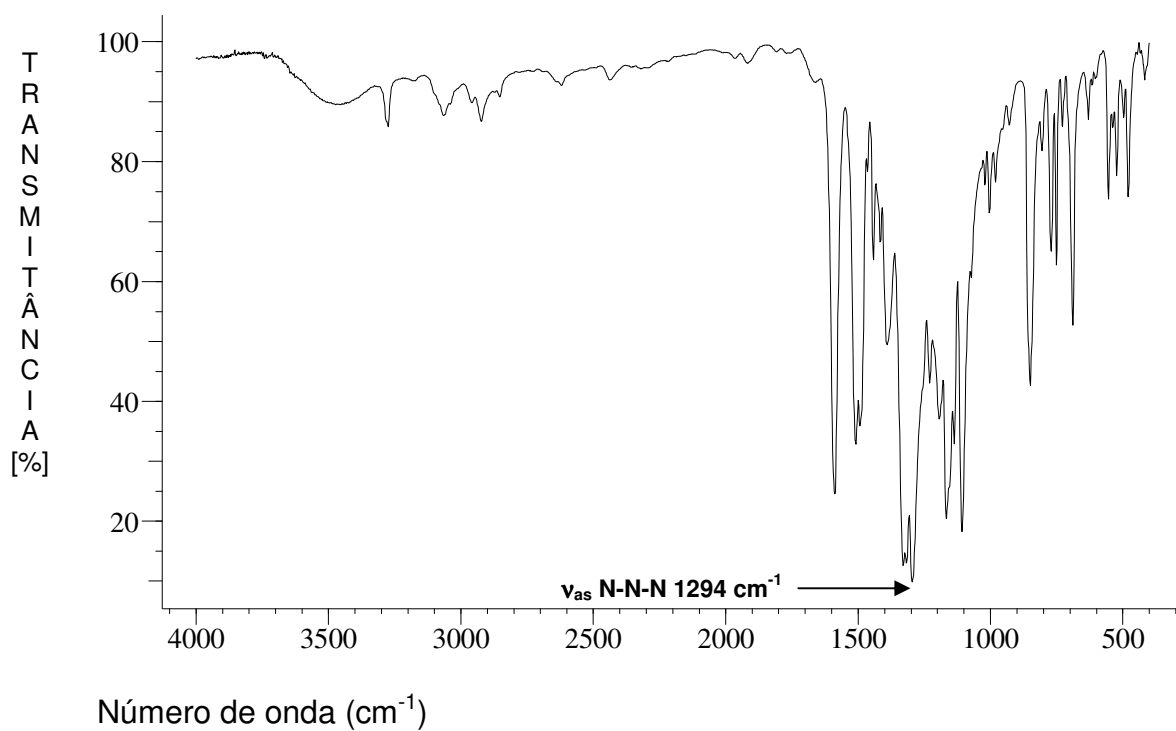
 Frequências de absorção do complexo **(10)**.
 

---

Atribuição	Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Relativa*
$\nu$ (C=C)	1587	F
$\nu$ (C-N)	848	m
$\nu_{\text{as}}$ (N-N-N)	1294	MF
$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_2$ )	1508	m
$\nu$ (N=N)	1390	m

---

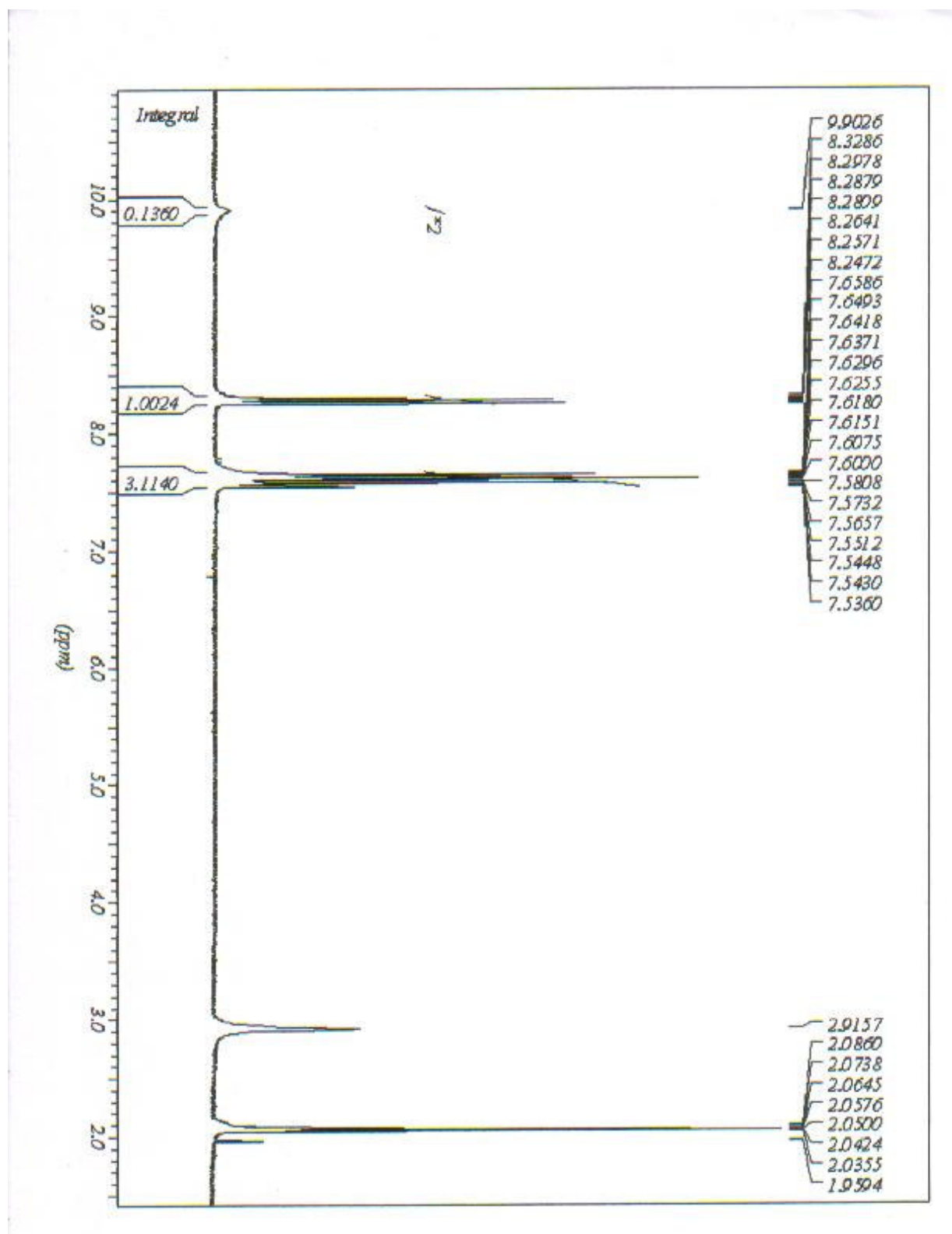
\* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca; m = média.



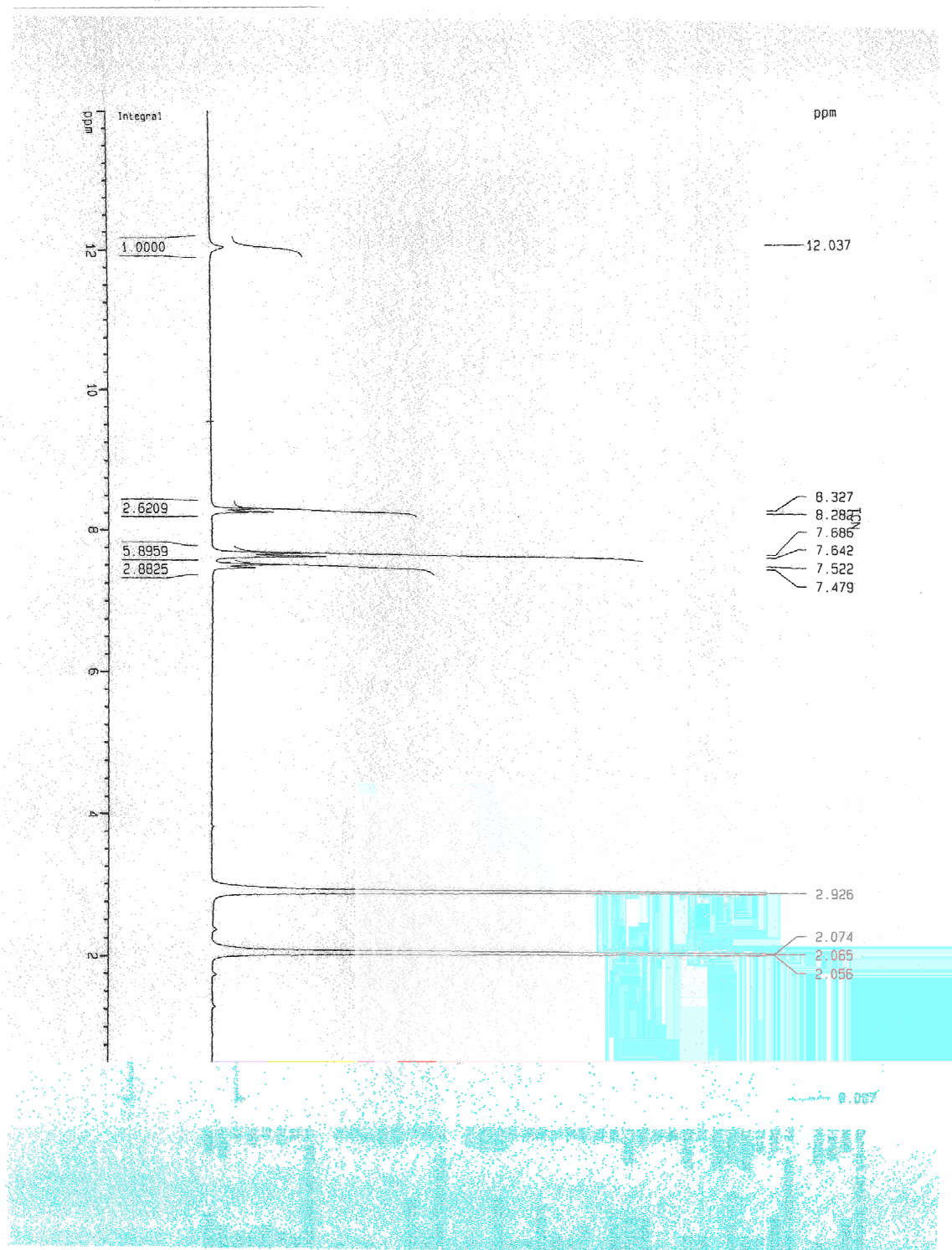
Espectro de IV do complexo **(10)**

## 1.2- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ dos pré-ligantes triazeno.<sup>98</sup>

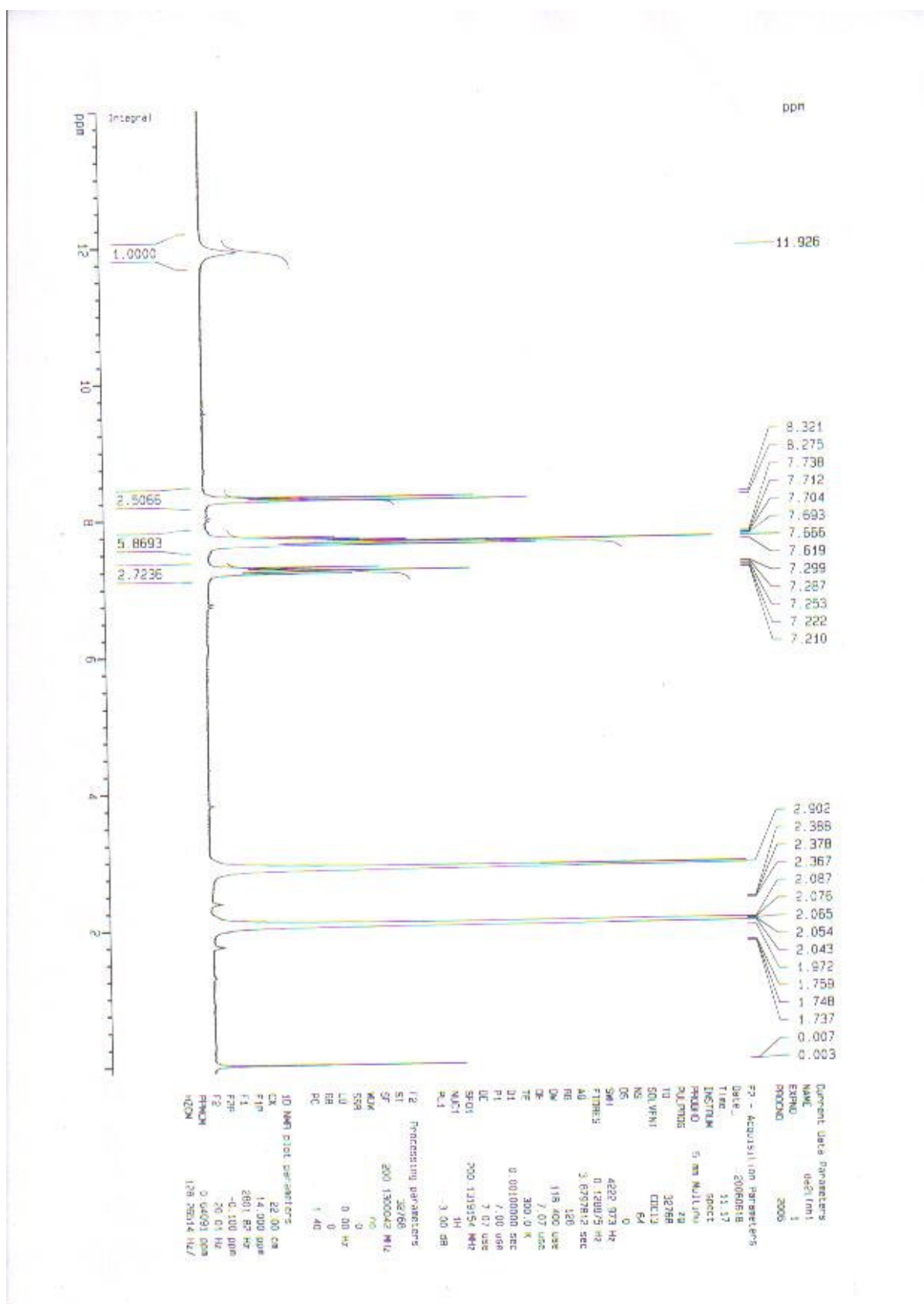
Espectro do triazeno 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TBN, molécula (1a).



Espectro do triazeno 3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno , TCN, molécula (1b).

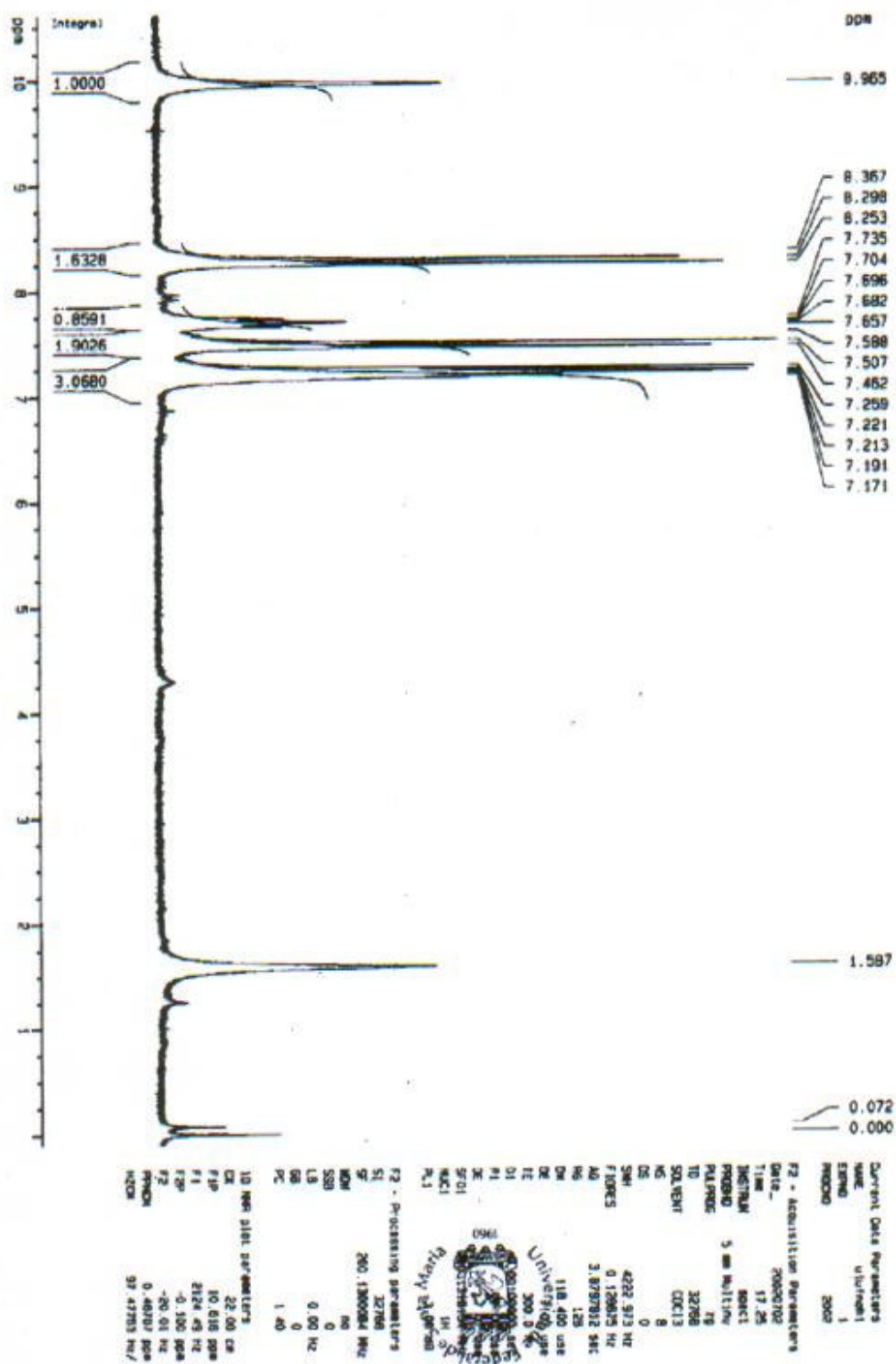


Espectro do triazeno 3-(4-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno , TFN, molécula (1c).

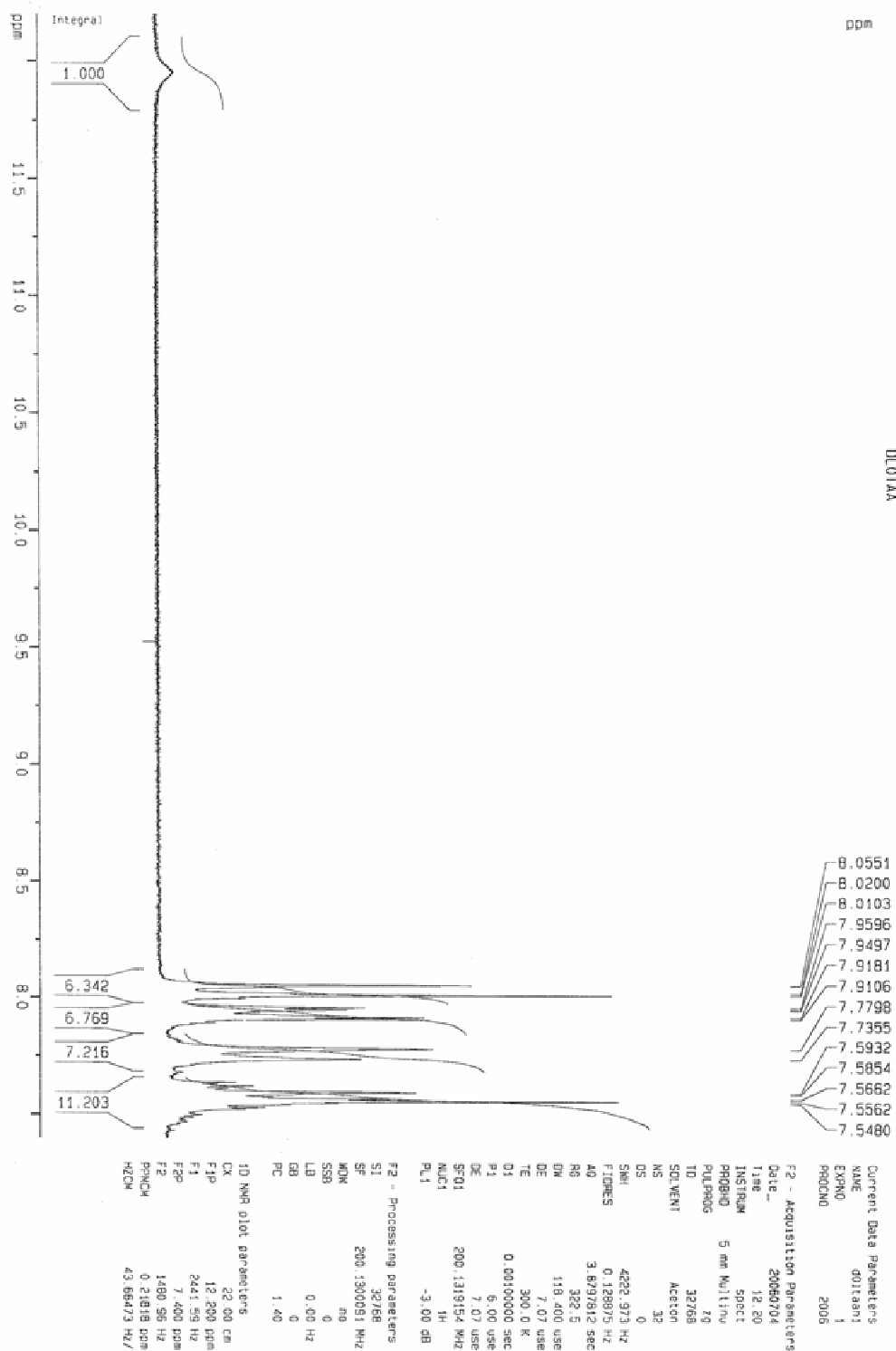




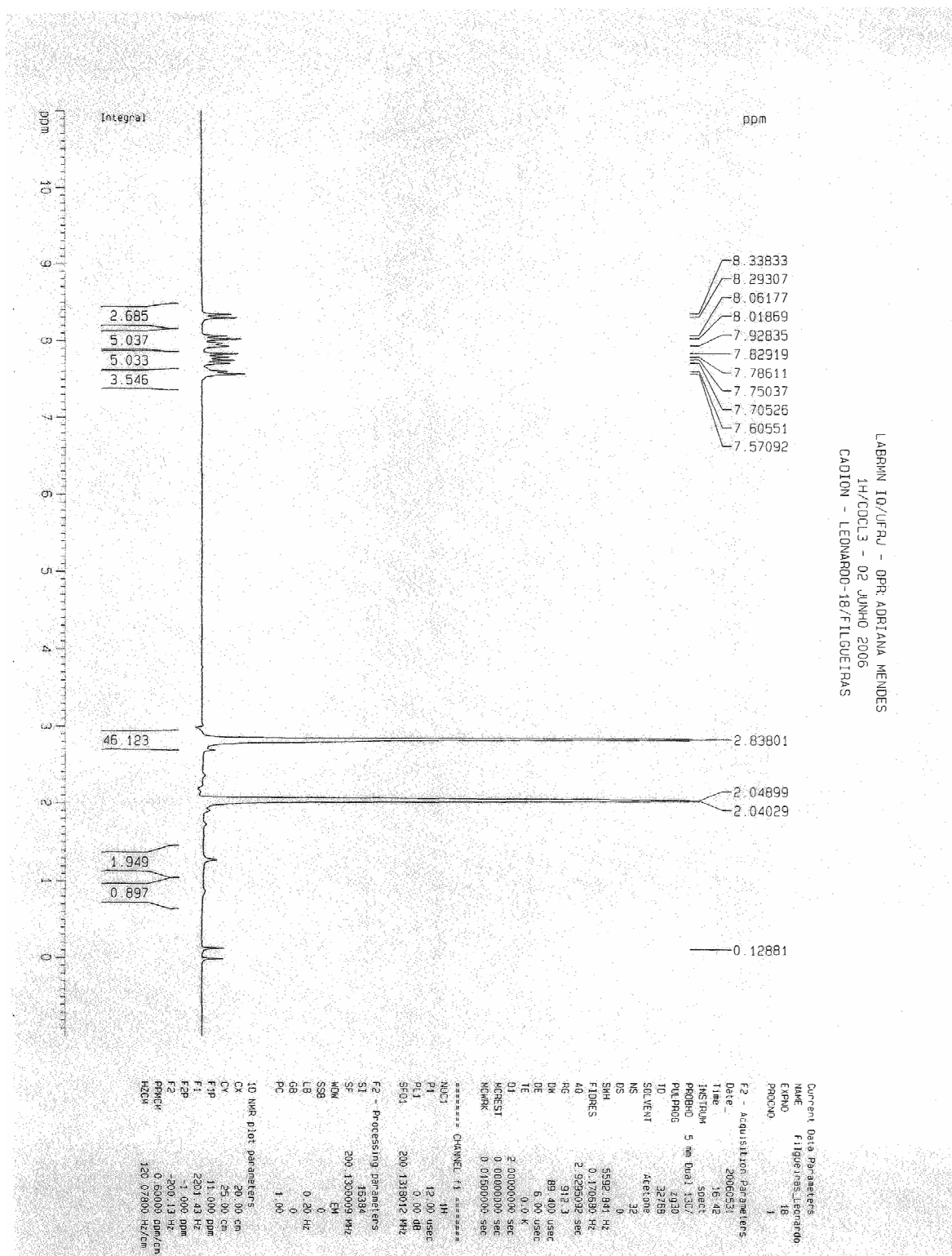
Espectro do triazeno 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno , ToFN, molécula (1d).



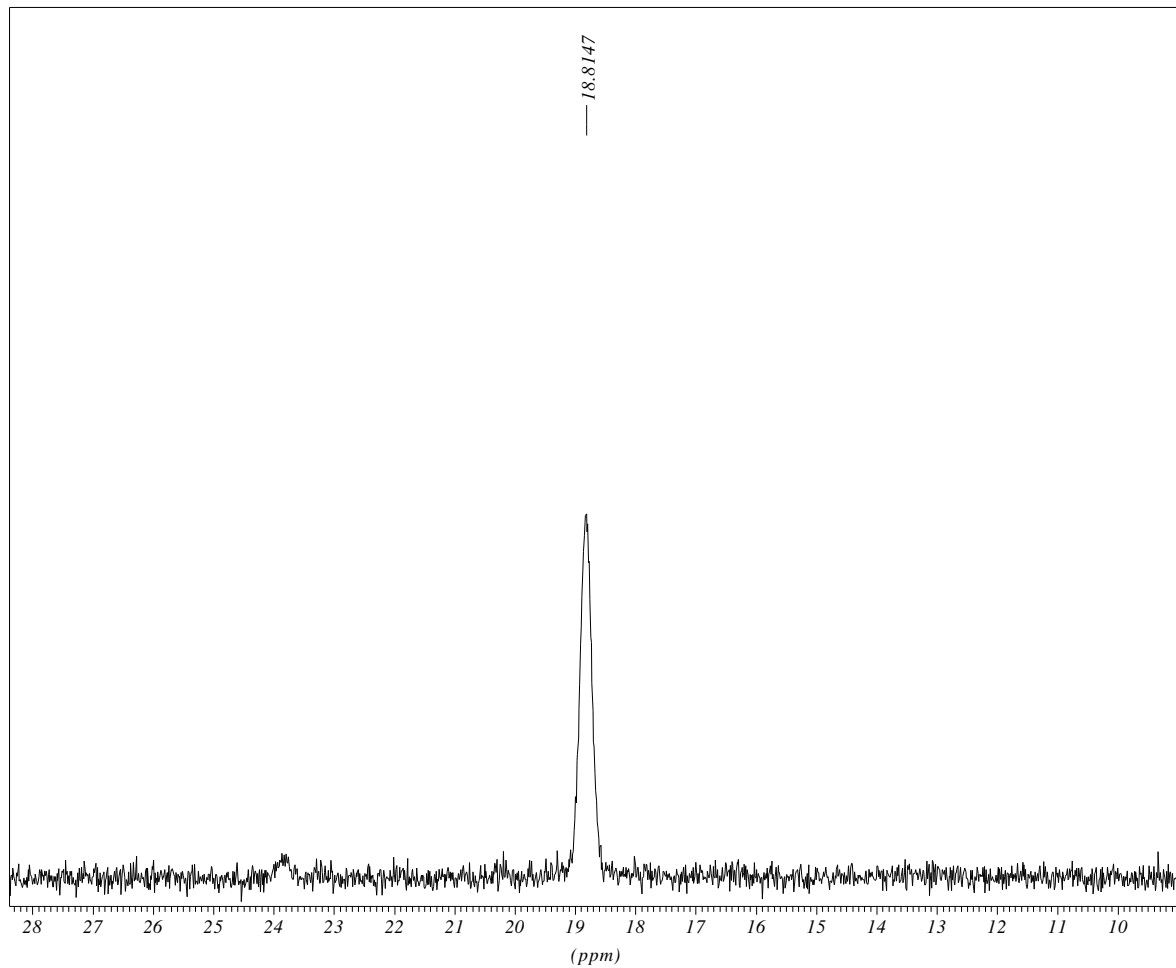
## Espectro do triazeno 1-3-bis-(4-azofenil)triazeno , TAA, molécula, (1f).



Espectro do triazeno 3-(4-azofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, TAN, molécula (1e).



### 1.3- Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ do complexo (3). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



\*\*\* Current Data Parameters \*\*\*

NAME : PDT  
EXPNO : 3  
PROCNO : 1

\*\*\* Acquisition Parameters \*\*\*

AQ\_mod : qseq  
AUNM : FOSFORO  
BF1 : 121.497000 MHz  
BF2 : 0.000000 MHz  
DEC\_NMR : PO  
DEC\_MC : PO  
DS : 0  
LOCNUC : Lock 2H  
NS : 1027  
NUCLEUS :  $^{31}\text{P}$

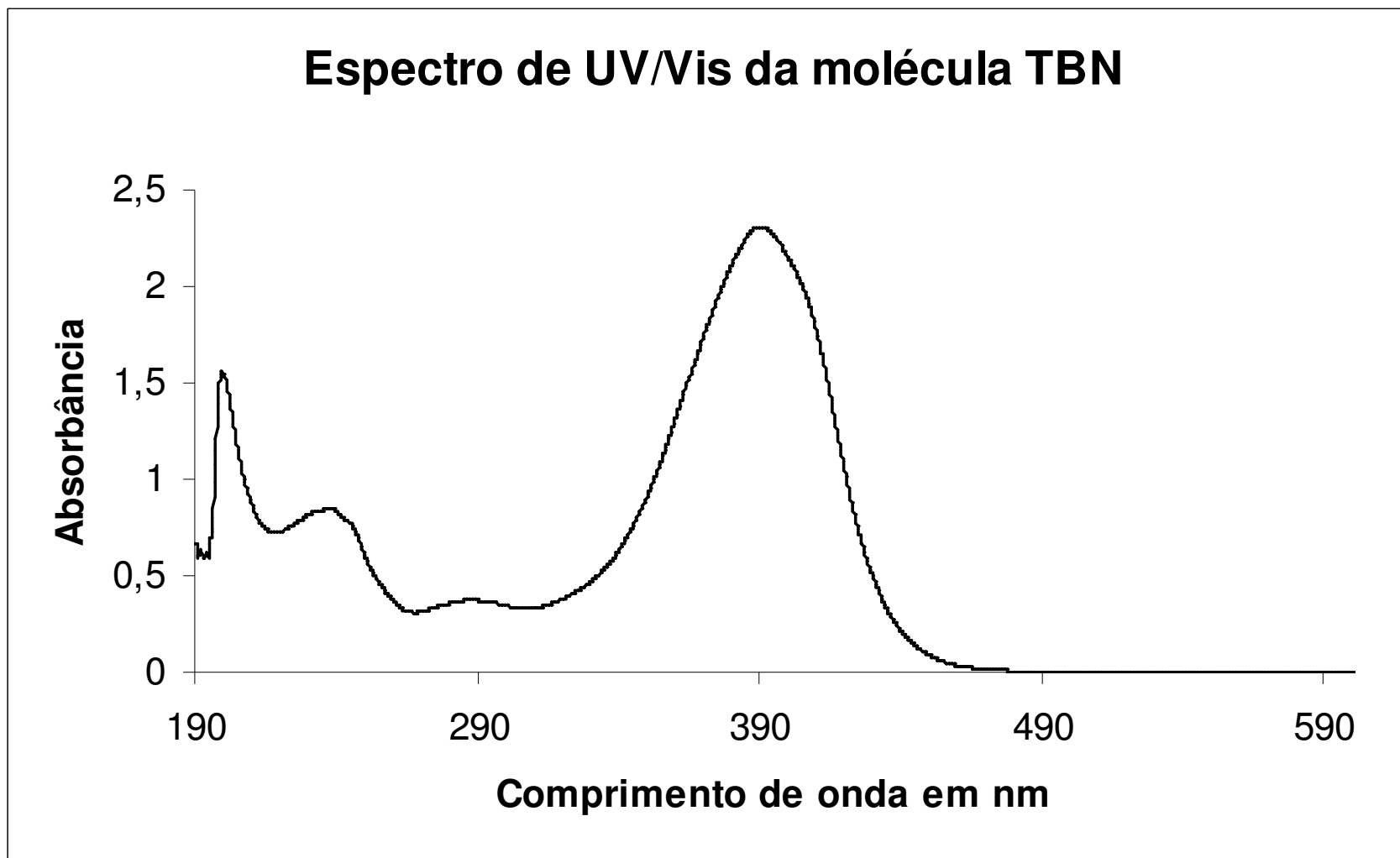
O1 : -1159.38 Hz  
O2 : 4000.00 Hz

PULPROG :

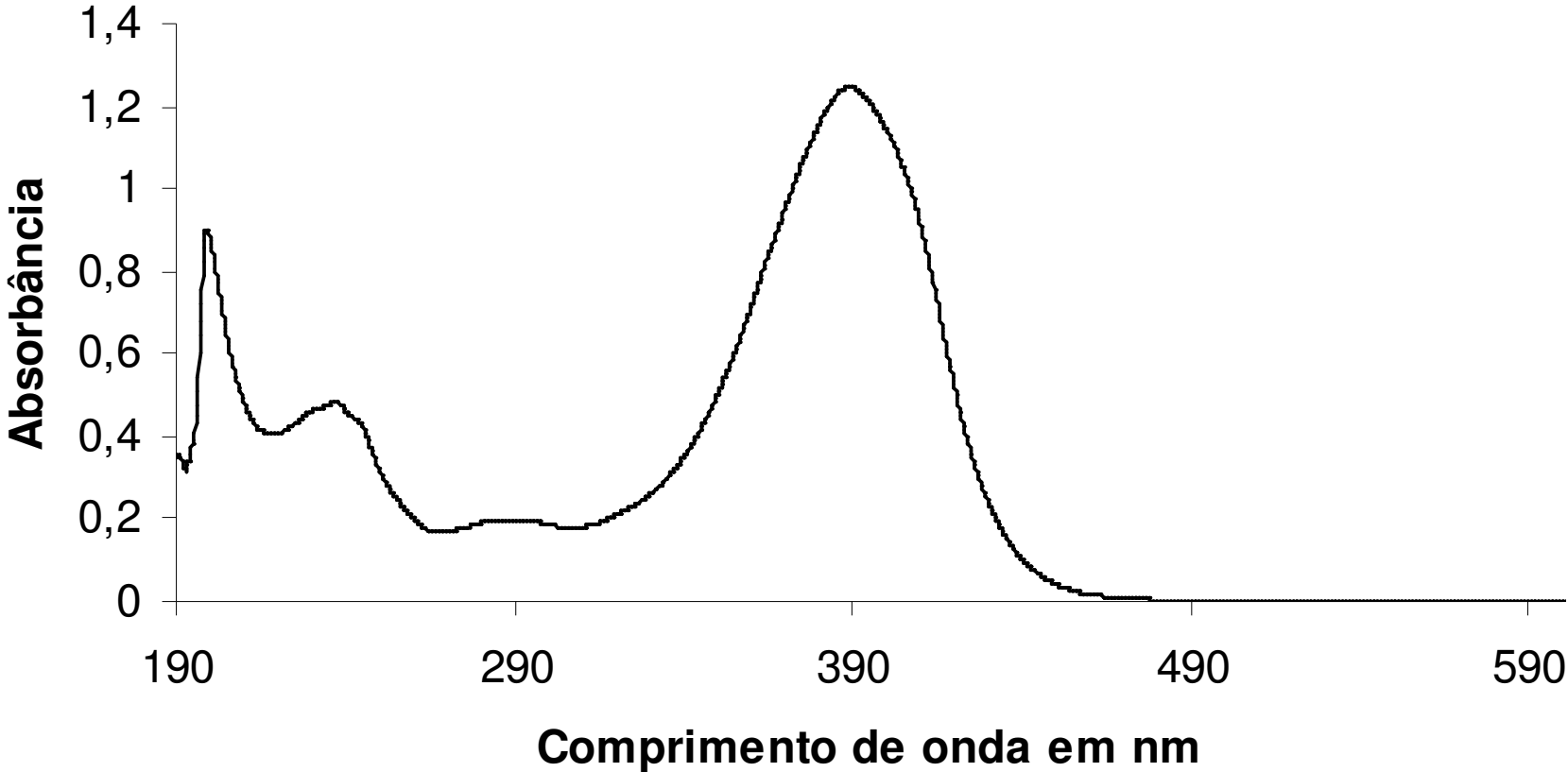
SFO1 : 121.4958406 MHz  
SOLVENT :  $\text{CDCl}_3$   
SW : 195.9694 ppm  
SW\_h : 23809.524 Hz  
TD : 32768

\*\*\* Processing Parameters \*\*\*

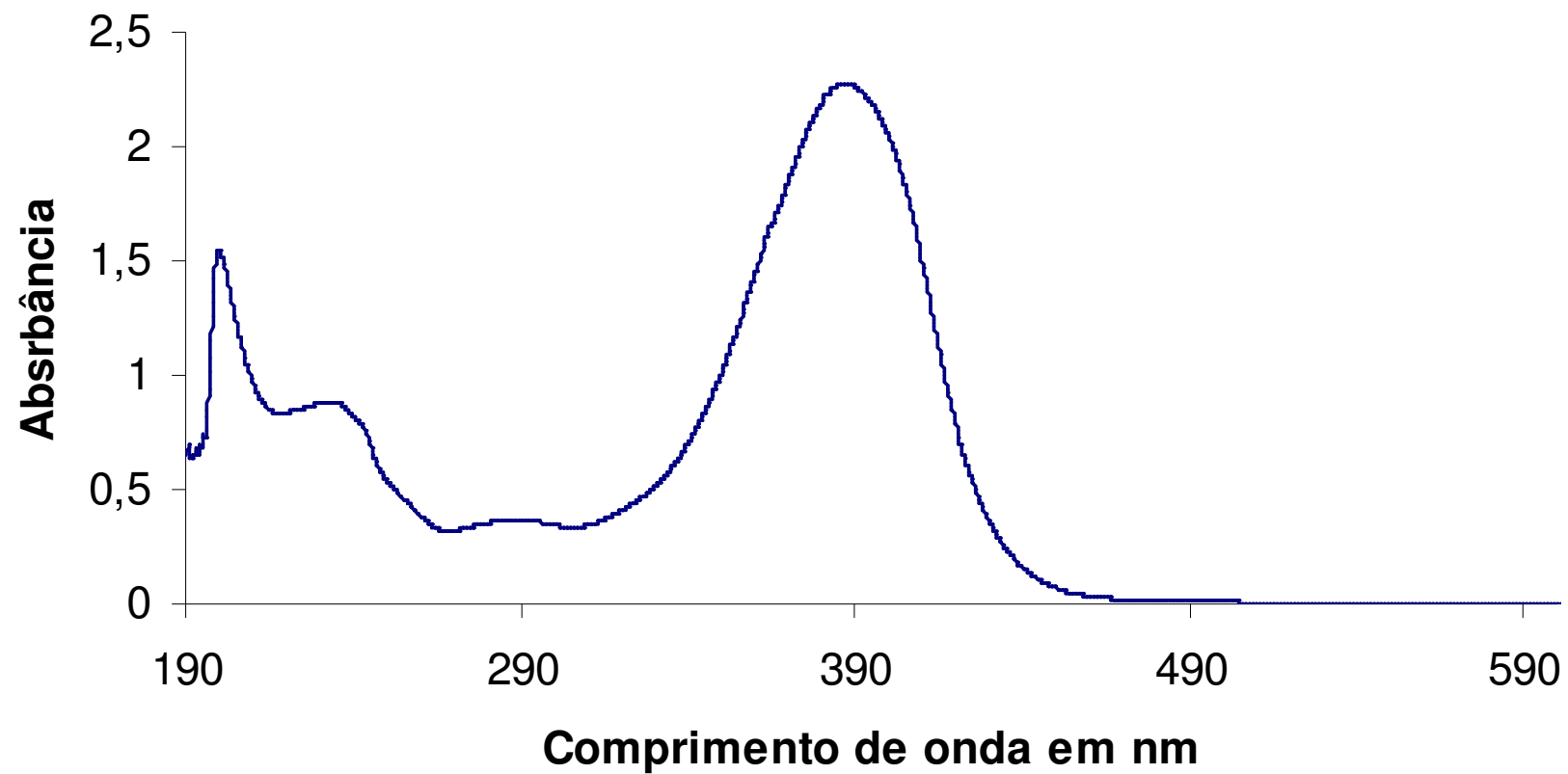
GB : 0.000000  
LB : 20.00 Hz  
OFFSET : 95.6403 ppm  
PHC0 : 233.875 degree  
PHC1 : -137.721 degree  
SF : 121.4961255 MHz  
SI : 16384



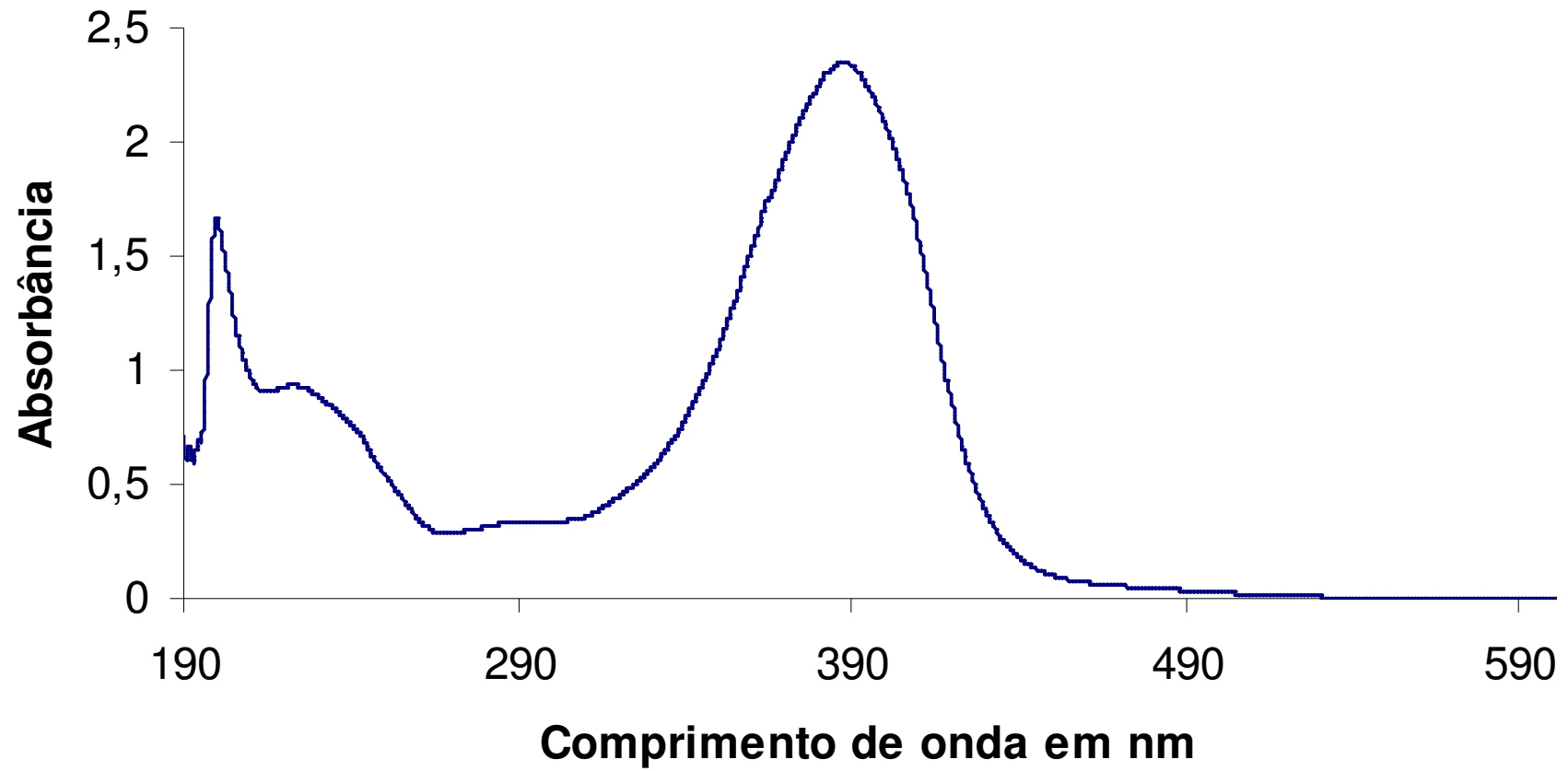
# Espectro de UV/Vis da molécula TCN



## Espectro de UV/Vis da molécula TFN

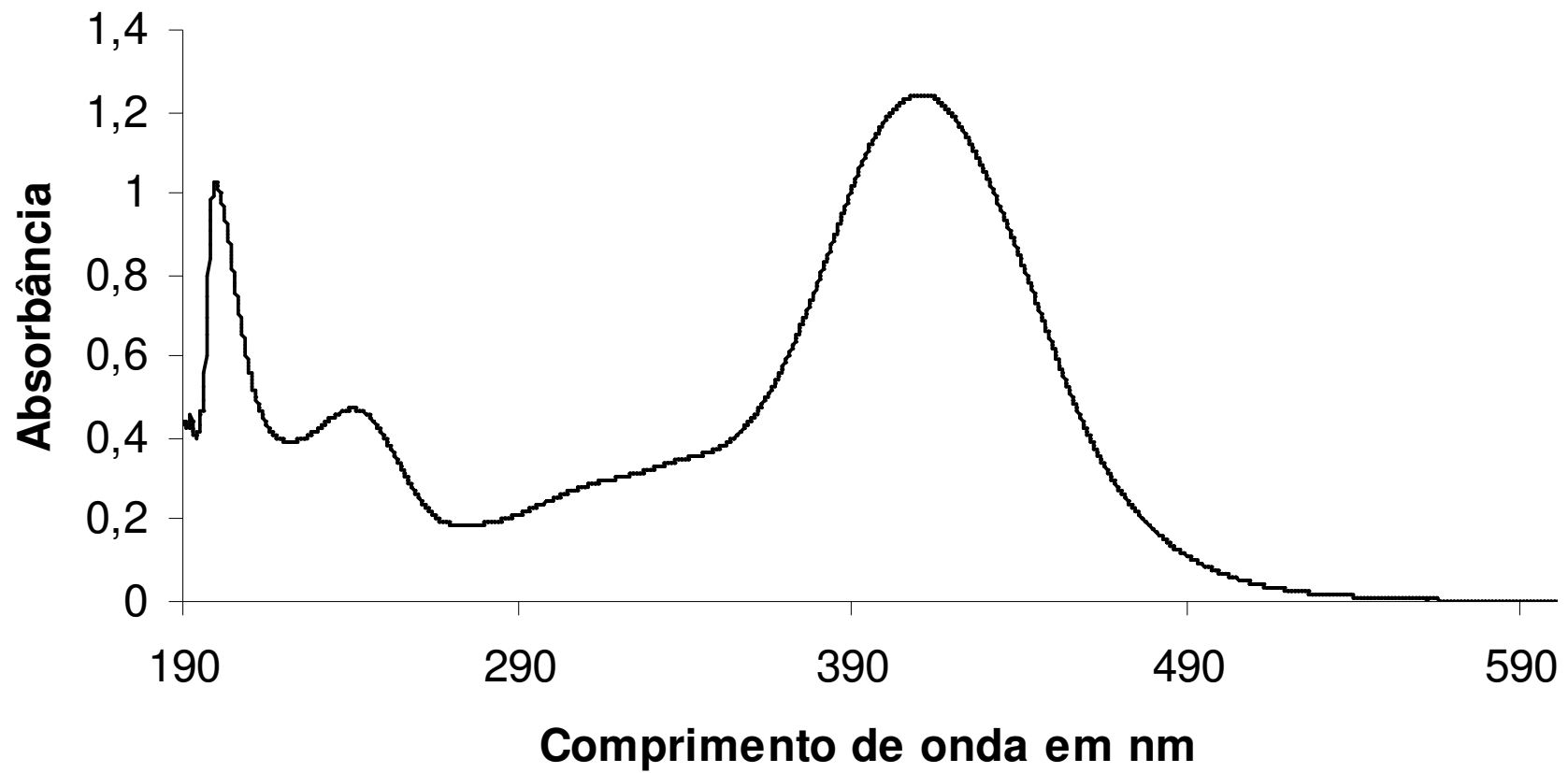


## Espectro de UV/Vis da molécula ToFN





## Espectro de UV/Vis da molécula TAN



## Espectro de UV/Vis da molécula TAA

