

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CRISTALOQUÍMICA
DE COMPLEXOS DE COBRE(I) E MERCÚRIO(II) COM
LIGANTES TRIAZENIDOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Janaína Sartori Bonini

Santa Maria, RS, Brasil

2005

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CRISTALOQUÍMICA DE
COMPLEXOS DE COBRE(I) E MERCÚRIO(II) COM
LIGANTES TRIAZENIDOS**

por

Janaína Sartori Bonini

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

**Santa Maria, RS, Brasil
2005**

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

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CRISTALOQUÍMICA DE
COMPLEXOS DE COBRE(I) E MERCÚRIO(II) COM LIGANTES
TRIAZENIDOS**

elaborada por
Janaína Sartori Bonini

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

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

Prof. Carlos Roberto de Menezes Peixoto, Dr. (UNIJUÍ)

Santa Maria, 20 de julho de 2005.

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS DA COBRE(I) E MERCÚRIO(II) COM LIGANTES TRIAZENIDOS

AUTORA: JANAÍNA SARTORI BONINI
ORIENTADOR: PROF.º.DR. MANFREDO HÖRNER

A reação entre acetato de mercúrio(II) e o pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno em uma mistura de tetrahidrofurano/metanol na presença de 2,2' bipyridilamina originou o complexo $[\text{Hg}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ (**1**). (**1**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$, com dados do cristal $a = 6,8318(10)$ Å, $b = 8,271(3)$ Å, $c = 11,3111(7)$ Å, $\alpha = 72,249(16)^\circ$, $\beta = 87,133(9)^\circ$ e $\gamma = 79,979(17)^\circ$, $V = 599,4(2)$ Å³, $Z =$, $R_1 = 0,0258$ e $wR_2 = 0,0637$. O complexo mononuclear (**1**) apresenta dois pró-ligante desprotonados 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido monodentado coordenados linearmente ao Hg(II). A estrutura cristalina é caracterizada por cadeias de moléculas de (**1**) ao longo da direção cristalográfica [100] como resultado das interações intermoleculares metal-areno π .

A reação entre cloreto de *tetrakis* trifenilfosfina cobre(I) e 1,3-*bis*-(4-nitrofenil)triazeno previamente desprotonado com sódio metálico em metanol originou o complexo $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**). (**2**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, com dados do cristal $a = 15,8852(3)$ Å, $b = 11,9539(3)$ Å, $c = 23,2094$ Å, $\beta = 94,6460(10)^\circ$, $V = 4392,75(18)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0,0446$ e $wR_2 = 0,1089$. A estrutura cristalina de (**2**) é formada por um complexo mononuclear discreto no qual o íon Cu(I) apresenta uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Um íon do 1,3-*bis*-(4-nitrofenil)triazeno desprotonado atua como ligante bidentado, enquanto que duas moléculas neutras de trifenilfosfina

completam a esfera de coordenação do íon metálico. A estrutura cristalina de **(2)** revela moléculas operadas por um plano de espelhamento axial c e por um eixo axial de rotação-translação 2_1 resultando cadeias ao longo das direções [001] e [010] via ligações intermoleculares de hidrogênio não clássicas C-H \cdots O.

Adicionalmente a análise estrutural em monocristal, ambos os complexos **(1)** e **(2)** foram caracterizados pela determinação por ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho.

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

Autora: Janaína Sartori Bonini

Orientador: Prof.º Dr. Manfredo Hörner

Título: Síntese, Caracterização e Cristaloquímica de Complexos de Cobre(I) e
Mercúrio(II) com Ligantes Triazenidos

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, 20 de julho de 2005.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL CHEMISTRY OF COPPER(I) AND MERCURY(II) COMPLEXES WITH TRIAZENIDO LIGANDS

AUTHOR: JANAÍNA SARTORI BONINI
ACADEMIC SUPERVISOR: PROF. Dr. MANFREDO HÖRNER

The reaction between mercury(II) acetate and 1-(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl)triazene in a tetrahydrofuran/methanol mixture in the presence of 2,2'-bipyridylamine yields the complex $[\text{Hg}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ (**1**). (**1**) crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P(-1)$, with the crystal data $a = 6,8318(10) \text{ \AA}$, $b = 8,271(3) \text{ \AA}$, $c = 11,3111(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 72,249(16)^\circ$, $\beta = 87,133(9)^\circ$ e $\gamma = 79,979(17)^\circ$, $V = 599,4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0,0258$ and $wR_2 = 0,0637$. The mononuclear complex presents two deprotonated 1-(3-nitrophenyl)-3-(2-fluorophenyl)triazenido monodentate ligands linear coordinated to Hg(II). The crystal structure is characterized by chains of molecules of (**1**) along the crystallographic direction $[100]$ as result from intermolecular metal-arene π interactions.

The reaction between *tetrakis*(triphenylphosphine)copper(I) chloride and 1,3-*bis*(4-nitrophenyl)triazene previously deprotonated with metallic sodium in methanol yields the complex $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**). (**2**) crystallizes in the monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, with the crystal data $a = 15,8852(3) \text{ \AA}$, $b = 11,9539(3) \text{ \AA}$, $c = 23,2094 \text{ \AA}$, $\beta = 94,6460(10)^\circ$, $V = 4392,75(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0,0446$ and $wR_2 = 0,1089$. The crystal structure of (**2**) is built by discrete mononuclear complexes in which the Cu(I) ion presents a distorted tetrahedral coordination geometry. One deprotonated 1,3-*bis*(4-

nitrophenyl)triazenide ion act as a bidentate ligand, while two neutral triphenylphosphine molecules completes the coordination sphere of the metal ion. The crystal structure reveals molecules of **(2)** related by an axial c -glide plane and by an axial 2_1 -two-fold screw axis resulting chains along the [001] and [010] directions *via* intermolecular C–H...O no classic hydrogen bonds.

Beside the single crystal structure analysis, both the complexes **(1)** and **(2)** were also characterized by melting point determination and infrared spectroscopy.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATED CHEMISTRY PROGRAM

Author: Janaína Sartori Bonini

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Title: Synthesis, Characterization and Cristalchemistry and of Copper(I) and Mercury(II) Complexes whith Triazenido Ligands.

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, 20th, july, 2005.

Para meus pais Valter e Olga, meus primeiros mestres, meu amor e reconhecimento.

Para Gustavo, Juliana, Gabriela, meus irmãos, e para Maria, minha segunda mãe:

“Um sonho que se sonha só é um sonho; um sonho que se sonha junto é uma realidade”.

(Raul Seixas)

A Deus, meu eterno companheiro.

Meu reconhecimento especial ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela confiança, incentivo e orientação na concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao escrever esta página, tenho em mente as pessoas que contribuíram de alguma forma para concretização deste sonho, peço perdão se alguma não for citada. São pessoas que estiveram comigo durante meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin, quem me apresentou o mundo fascinante da cristalografia;

Ao Prof. Dr. Herton, meu mestre, meu co-orientador, meu amigo, pelos conselhos, conversas, pela persistência e confiança no meu trabalho. Sempre irei me lembrar da frase: “Vai trabalhar guria, tu precisas de cristais”;

Aos meus amigos e colegas de laboratório Aline (Bitty), Paulo Villis, Lorenzo, Vanessa, Ana Paula, Renato, Fernanda, Estela, Ângela, Bernardo, Paulo, Vinícius, Mariana, Aline Joana;

Às funcionárias Maria de Fátima e Rosângela;

Ao Prof. Dr. Jairo Bordinhão, pelas análises no infravermelho (UFRJ);

Ao Prof. Dr. Johannes Beck (Universidade de Bonn/Alemanha) e o Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi (UFSC) pela disponibilidade da infra-estrutura de Difração de raios-X;

Ao Prof. Carlos M. Peixoto, integrante da Banca Examinadora, pelos comentários e sugestões apresentados com o objetivo de aprimorar o trabalho;

Aos verdadeiros professores, pela dedicação e exemplo;

A CAPES pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
AGRADECIMENTOS.....	xi
SUMÁRIO.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Compostos Nitrogenados.....	3
1.2 -Triazenos.....	4
1.2.1 - Atividade Biológica dos Triazenos.....	10
2 – OBJETIVOS.....	12
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 - Pró-Ligantes Triazenos Monocatenados.....	13
3.2 - Complexos com fragmento <i>bis</i>-Trifenilfosfina Cobre(I).....	17
3.3 - Complexos Triazenidos com Mercúrio(II).....	25
4 – PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1 - Espectroscopia no Infravermelho.....	35
4.2 - Difração de Raios-X	35
4.3 - Ponto de Fusão.....	35
4.4 - Síntese do 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno.....	36
4.5 - Síntese do complexo <i>trans-bis</i>[1-(2-fluorofenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido-κN^3]mercúrio(II) (1)	37
4.6 - Síntese do 1-3-<i>bis</i>(4-nitrofenil)triazeno	38
4.7 - Síntese do precursor cloreto de <i>tetrakis</i> trifenilfosfina cobre(I).....	39
4.8 - Síntese do complexo 1-3-<i>bis</i>(<i>p</i>-nitrofenil)-triazenido <i>bis</i>(trifenilfosfina)cobre(I) (2).....	40
5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	42
5.1- Discussão Estrutural do Complexo <i>trans-bis</i>[1-(2-Fluorofenil)-3-(3-Nitrofenil)Triazenido-κN^3]Mercúrio(II).....	42

5.1.1 - Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1).....	42
5.2 - Discussão Estrutural do Complexo 1-3-bis(<i>p</i>-Nitrofenil)-Triazenido bis(Trifenilfosfina)Cobre(I) (2).....	54
5.2.1 - Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (2).....	54
5.3 - Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pró-ligante 1-(3-Nitro- fenil)-3-(2-Fluorofenil)Triazeno e do Complexo (1).....	66
5.4 - Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pró-ligante 1,3-bis- - (4-Nitrofenil)Triazeno e do Complexo (2).....	69
6 – CONCLUSÃO.....	72
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
8 – ANEXO 1	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Representação estrutural do co-fator FeMo extraído do interior da MoFe proteína ⁴	2
FIGURA 2 - Representação do composto triazeno por GRIESS ⁸ em 1859.....	4
FIGURA 3 - Principais modos de coordenação dos triazenos: coordenação mono dentada (a) terminal sem ocorrer a desprotonação em (b); ponte em (c) e quelante em (d) ⁷	6
FIGURA 4 - Projeção da estrutura do complexo <i>trans</i> -Pd[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido] ₂ (py) ₂ ¹³	7
FIGURA 5 - Projeção da estrutura do complexo [Ph ₃ Au(O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂)] ¹⁴	7
FIGURA 6 - Projeção da estrutura do complexo [Ag(MeOC ₆ H ₄ N ₆ C ₆ H ₄ OMe)] ₂ ·py ¹⁵ . Os átomos de hidrogênio e a molécula de py, como solvato de cristalização, foram omitidos para maior clareza.....	8
FIGURA 7 - Projeção da estrutura do complexo [Cd(FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] ¹⁶ .	8
FIGURA 8 - Projeção da estrutura do complexo {Cd[PhN ₃ (H)C ₆ H ₄ N ₃ (H)Ph][PhN ₃ -C ₆ H ₄ N ₃ (H)PH] ₂ } ¹⁷ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	9
FIGURA 9 - Fórmula Estrutural dos compostos 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno (a) ²⁵ e (b) 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida ²⁷	10
FIGURA 10 - Fórmula estrutural do composto (4,4-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina <i>bis</i> (N-acetilglicinato), comercialmente conhecido como BERENIL ^{®24} ..	11
FIGURA 11 - Fórmula estrutural do 3-(<i>p</i> -carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-hidróxido ³⁰ ...	11
FIGURA 12 - Representação estrutural do composto <i>p</i> -nitro-diazobenzeno ³³ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	14
FIGURA 13 - Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (pentafluorofenil)triazeno ³⁴	14
FIGURA 14 - Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (<i>p</i> -fluorofenil)triazeno ³⁵ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	15
FIGURA 15 - Representação estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno ³⁶ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	15

FIGURA 16 - Representação estrutural do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno ³⁷ . Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e da cadeia nitrogenada foram omitidos para maior clareza.....	16
FIGURA 17 - Representação estrutural do composto [pz ₂ B-(μ-pz) ₂ Cu(PPh ₃) ₂] ³⁸	17
FIGURA 18 - Representação estrutural do cátion complexo [PPh ₃ Cu(η ⁴ ,μbptz)Cu - (PPh ₃) ₂] ³⁹ . Foi omitido o ânion BF ₄ ⁻ para maior clareza.....	18
FIGURA 19 - Representação estrutural do composto [Cu(N ₃)(dmpymtH)(PPh ₃) ₂] ⁴⁰	19
FIGURA 20 - Representação estrutural do composto [Cu(NCS)(dmpymtH)(PPh ₃) ₂] ⁴⁰ ...	20
FIGURA 21 - Representação estrutural do composto {(μ-H ₂ bmtz)[Cu(PPh ₃) ₂] ₂ } ²⁺ ⁴¹ . Foi omitido o ânion BF ₄ ⁻ para maior clareza.....	21
FIGURA 22 - Representação estrutural do composto {Cu[O ₂ NC ₆ H ₄ NNN(O)CH ₃] - [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ } ⁴²	22
FIGURA 23 - Representação estrutural do composto [Cu(PPh ₃) ₂ (oxina)] ⁺ ⁴³ . Foi omitido o ânion BF ₄ ⁻ e os átomos de hidrogênio dos para maior clareza.....	23
FIGURA 24 - Representação estrutural do composto [Cu(PPh ₃) ₂ (quinolina)] ⁺ ⁴³ . Foi omitido o ânion BF ₄ ⁻ e os átomos de hidrogênio para maior clareza.....	24
FIGURA 25 - Fórmula estrutural do 1-(4-nitrofenil)-3-(2-quinolil)triazeno ⁴⁵	25
FIGURA 26 - Fórmula estrutural do CADION A ⁴⁶	26
FIGURA 27 - Fórmula estrutural do CADION B ⁴⁶	26
FIGURA 28 - Fórmula estrutural do complexo Hg(CADION A) ₂ ⁴⁴	27
FIGURA 29 - Fórmula estrutural do ADASS ⁴⁵	28
FIGURA 30 - Representação estrutural do complexo [(O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ Hg - (C ₅ H ₅ N)](C ₅ H ₅ N) ⁵⁰ . A molécula de piridina, como solvato de cristalização, foi omitida para maior clareza.....	29
FIGURA 31 - Representação estrutural do ânion complexo [Hg(O ₂ NC ₆ H ₄ NNN(H) - C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (O ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂)] ⁻ ⁵⁰ . O cátion trietilamônio, como solvato de cristalização, foi omitido para maior clareza.....	30

- FIGURA 32 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNNO}_2)_2 \text{PPh}_3]^{51}$. A molécula de piridina, como solvato de cristalização, foi omitida para maior clareza..... 31
- FIGURA 33 - Projeção Estrutura do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNO}_2)_2\text{Cl}]^{-51}$. O cátion trietilamônio, como solvato de cristalização, foi omitido para maior clareza..... 32
- FIGURA 34 - Projeção estrutural do complexo $\text{Hg}[1-(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{-3-(}o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{)NNN}](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{49}$ 33
- FIGURA 35 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2 - (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{49}$ 34
- FIGURA 36 - Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo **(1)**. As linhas tracejadas representam ligações polarizadas $\text{F}\cdots\text{H}$ e $\text{N}\cdots\text{Hg}$ 46
- FIGURA 37 - Projeção⁶⁵ da estrutura molecular do complexo **(1)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos equivalentes por simetria: (i)- x , $-y + 1$, $-z$ 47
- FIGURA 38 - Projeção⁶⁵ do íon triazenido ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ separado do íon $\text{Hg}(\text{II})$ em **(1)** indicando um pequeno desvio da planaridade global..... 49
- FIGURA 39 - Projeção da cela unitária de **(1)** incluindo uma projeção unidimensional do corte de três cadeias de moléculas do complexo orientadas ao longo da direção cristalográfica $[100]^{71}$. As interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno $\pi \text{Hg}\cdots\text{C}$ estão representadas por linhas tracejadas [Código de simetria: (ii)[$1-x$, $-y + 1$, $-z$]]..... 50
- FIGURA 40 - Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo **(2)**.... 58
- FIGURA 41 - Projeção⁶⁵ da estrutura molecular do complexo **(2)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 59
- FIGURA 42 - Projeção⁷¹ da estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{NN}(\text{CO})(\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{31}$. Os solvatos de cristalização (piridina) foram omitidos para maior clareza..... 60
- FIGURA 43 - Projeção⁶⁴ do íon triazenido ligante $[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^-$ separado do íon $\text{Cu}(\text{I})$ em **(2)** indicando o desvio da planaridade global..... 62

- FIGURA 44 - Projeção⁷¹ celda elementar de cadeias de moléculas do complexo **(2)** para
elas à direção cristalográfica [010]. Linhas pontilhadas indicam as liga-
ções de hidrogênio não-clássicas do tipo C-H...O..... 63
- FIGURA 45 - Projeção⁷¹ com detalhe de interações intermoleculares do complexo **(2)**
com a formação de cadeias paralelas à direção [010], destacando-se a
nomenclatura dos átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-
clássicas do tipo C-H...O..... 63
- FIGURA 46 - Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do pró-ligante
1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno..... 67
- FIGURA 47 - Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do complexo **(1)** 67
- FIGURA 48 - Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do pró-ligante
1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno 70
- FIGURA 49 - Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do complexo **(2)** 70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Energias de ligação para diferentes espécies nitrogenadas ⁵	3
TABELA 2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (1).....	51
TABELA 3 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.....	52
TABELA 4 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2)	64
TABELA 5 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.....	65
TABELA 6 - Comparação da análise do espectro no infravermelho na região de 4000- 400cm ⁻¹ do pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (1)	66
TABELA 7 - Comparação da análise do espectro no infravermelho na região de 4000-400cm ⁻¹ do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e do complexo (2)	71
TABELA 8 - Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico (Å ² . 10 ⁻³) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (1). Os parâmetros U _{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2 [h^2(\mathbf{a}^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(\mathbf{a}^*)(\mathbf{b}^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.....	77
TABELA 9 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) no complexo (1).....	78
TABELA 10 - Coordenadas atômicas e parâmetros de dispersão isotrópicos equivalentes dos átomos hidrogenóides, U _(eq) (Å ² . 10 ⁻³) do complexo (1). O U _(eq) é definido como 1/3 do tensor U _{ij} ortogonalizado – átomos de hidrogênio localizados com probabilidade de 30%.....	80
TABELA 11 - Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico (Å ² . 10 ⁻³) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (2). Os parâmetros U _{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2 [h^2(\mathbf{a}^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(\mathbf{a}^*)(\mathbf{b}^*) U_{12}]$	81
TABELA 12 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) no complexo (2).....	84
TABELA 13 - Coordenadas atômicas e parâmetros isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides. U _(eq) (Å ² . 10 ⁻³) do complexo (2). O U _(eq) é definido como 1/3 do tensor U _{ij} ortogonalizado – Desvio padrão entre parênteses.....	92

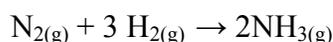
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Ângstrom
ADAAS	Ácido <i>p</i> -azobenzenodiazaminoazobenzeno sulfônico
ADP	Adenosina difosfato
ATP	Adenosina trifosfato
bptz	3,6- <i>Bis</i> -(2-piridil)-1,2,4,5-tetrazina
CADION A	4-Nitrofenildiazoaminobenzeno
CADION B	4-Nitronaftildiazoaminobenzeno
dmpymtH	4,6-Dimetilpirimidina-(1H)-tiona
DNA	Ácido desoxirribonucléico
EtOH	Etanol
H ₂ bmtz	1,4-Diidro-3,6- <i>bis</i> (2-pirimidil)-1,2,4,5-tetrazina
MeOH	Metanol
NCS	Isotiocinato
Ph	Fenila
PPh ₃	Trifenilfosfina
py	Piridina
pz	<i>Tetrakis</i> (1H-pirazol-1-il)borato
THF	Tetrahidrofurano
v	Estiramento
v	Estiramento simétrico
v	Estiramento assimétrico
δ	Deformação angular

1 - INTRODUÇÃO

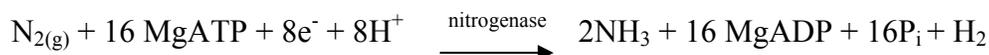
O nitrogênio molecular, elemento encontrado em grande quantidade na atmosfera terrestre, aproximadamente 78%, não é utilizado de maneira direta. Assim, para que plantas e animais possam incorporá-lo, é necessário que haja a fixação prévia do nitrogênio, sinteticamente ou naturalmente¹.

O processo mais conhecido para fixação do nitrogênio na forma de amônia gasosa em grande escala é o Haber-Bosch, no qual o nitrogênio e hidrogênio combinam-se a uma temperatura de 450°C e uma pressão de 100 atm. A síntese é realizada em temperatura elevada e na presença de um catalisador, para superar a inércia cinética do N₂, e a necessidade da alta pressão é para superar o efeito termodinâmico de uma constante de equilíbrio desfavorável.



A reação anteriormente representada é realizada sobre um catalisador de ferro, cuja ação catalítica é melhorada pela adição de óxidos metálicos, sendo a ação de realce da atividade favorecida, marcadamente, pela adição de um óxido anfótero de um metal, como o alumínio, o zircônio ou o silício, e de um óxido alcalino, como o potássio².

Indiferente a condições extremas para a obtenção de amônia a partir do nitrogênio molecular, foi observado que a natureza desenvolveu uma rota diferenciada para a obtenção da mesma, onde o ATP é o agente redutor, como mostra a semi-reação de redução a seguir:



O processo dominante para a fixação do nitrogênio nos solos é a conversão catalítica do nitrogênio molecular a NH₄⁺ pela enzima nitrogenase, que ocorre nos nódulos das raízes dos legumes. O que torna instigante esta reação são as condições em que a mesma acontece nos organismos (*Rhizobium*, em várias bactérias e algas azuis) sob condições anaeróbias, temperatura e pressão ambiente. A metaloenzima denominada nitrogenase é a responsável pela superação da inércia da molécula de N≡N³.

O complexo enzimático da nitrogenase consiste de duas metaloproteínas: a ferro proteína (Fe), que fornece elétrons com alto poder de redução, e a molibdênio-ferro proteína (MoFe), que utiliza esses

elétrons para reduzir o nitrogênio molecular em amônia. O sítio ativo da proteína ferro-molibdênio, denominado de co-fator ferro-molibdênio, conforme a Figura 1, é a posição mais provável para que aconteça esta redução. Os elétrons são lançados do cluster Fe_4S_4 da ferro proteína para o P-cluster (Fe_8S_7) da proteína ferro-molibdênio, sendo esta etapa do processo dependente da hidrólise de MgATP.

A estrutura do cofator consiste de um cluster MoFe_7S_9 , formado pela união de dois sub-cubos $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3$ e $\text{MoFe}_3(\mu_3\text{-S})_3$, ligados por três $\mu_2\text{-S}$, por pontes de enxofre. Seis dos sete átomos de ferro do cluster possuem uma rara geometria trigonal distorcida. A coordenação pseudo-octaédrica do molibdênio é completada pelo ligante bidentado exógeno R-Homocitrato e pelo imidazol de um resíduo de Histidina vizinho. Um resíduo de cisteína é covalentemente ligado ao átomo de ferro que provém do co-fator.

É conhecido, por experimentos cinéticos, que a ligação da molécula de N_2 no sítio ativo, ocorre somente após a transferência de três elétrons para o co-fator. Por espectros de Mössbauer, o primeiro elétron é transferido para o átomo de molibdênio para que aconteça a redução. Entretanto, a localização precisa do sítio ativo no co-fator ferro-molibdênio ainda é desconhecida⁴.

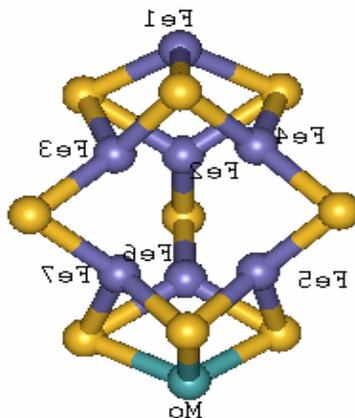


Figura 1 - Representação estrutural do co-fator FeMo extraído do interior da MoFe proteína⁴.

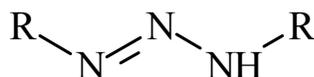
1.1 – Compostos Nitrogenados

Observando-se a Tabela 1 descrita a seguir, pode-se ter uma idéia da baixa estabilidade das espécies contendo ligações nitrogênio-nitrogênio simples e duplas em relação à molécula de dinitrogênio. A baixa tendência do nitrogênio formar sistemas catenados é atribuída a elevada estabilidade termodinâmica da tripla ligação do dinitrogênio em relação às moléculas com ligação simples e dupla da mesma espécie⁵.

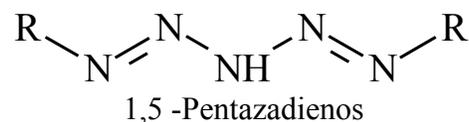
Tabela 1 – Energias de ligação para diferentes espécies nitrogenadas⁵.

Tipo de Ligação	ΔH° (kJ/mol)
N-N	160
N=N	418
N \equiv N	954

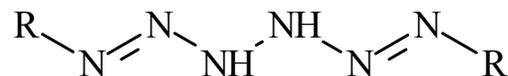
Apesar da baixa estabilidade de moléculas contendo sistemas catenados de nitrogênio, tem-se observado um grande número de estruturas contendo três, quatro, cinco ou mais átomos de nitrogênio em seqüência^{6,7}. R = grupamentos substituintes, alquilas ou arilas.



Triazenos



1,4 - Tetrazadienos



1,6 - Hexadienos

Uma das maneiras de se estabilizarem as cadeias nitrogenadas é realização da substituição dos átomos de hidrogênio terminais por substituintes orgânicos. Ao se efetivar esta estabilização, ocorre a deslocalização da densidade eletrônica presente na cadeia de nitrogênios, por meio de efeitos indutivos e mesoméricos dos substituintes adicionados. Esta estabilização faz-se necessária, pois compostos deste tipo são utilizados como explosivos.

As espécies já citadas são consideradas pró-ligantes estratégicos na química de coordenação, pois sua complexação com átomos metálicos produz estruturas inéditas, cuja geometria depende do tipo de ligante coordenado, assim como de seu modo de coordenação.

No presente trabalho, destacam-se dois pontos com maior relevância: o comportamento de compostos nitrogenados, particularmente dois tipos de pró-ligantes triazenos, frente a átomos metálicos como mercúrio e cobre, e a fixação de cadeias lineares de nitrogênio na forma de triazenidos. Tal interesse por pró-ligantes triazenos deve-se ao fato que esses compostos podem promover estruturas diferenciadas e/ou geometrias de coordenação incomuns.

1.2 - Triazenos

Os triazenos são compostos de cadeia aberta, que contêm três átomos de nitrogênio em seqüência e são membros importantes da família dos compostos nitrogenados⁷. O seu primeiro exemplar, o composto 1,3-difeniltriazeno, representado na Figura 2, foi sintetizado em 1859 por **GRIESS**⁸. Compostos desta natureza podem se coordenar a vários centros metálicos, além de apresentar a habilidade de impor a estes determinadas geometrias de coordenação⁹.

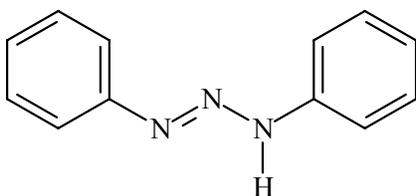
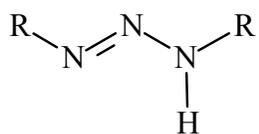
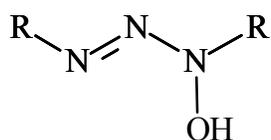


Figura 2- Representação do composto 1,3 - difeniltriazeno por **GRIESS** em 1859⁸.

A seguir, pode-se observar um modelo genérico de triazeno em (a) e um hidroxitriazeno em (b), onde um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo hidroxila. A letra “R” representa grupamentos aromáticos ou alifáticos, que pode conter heteroátomos.



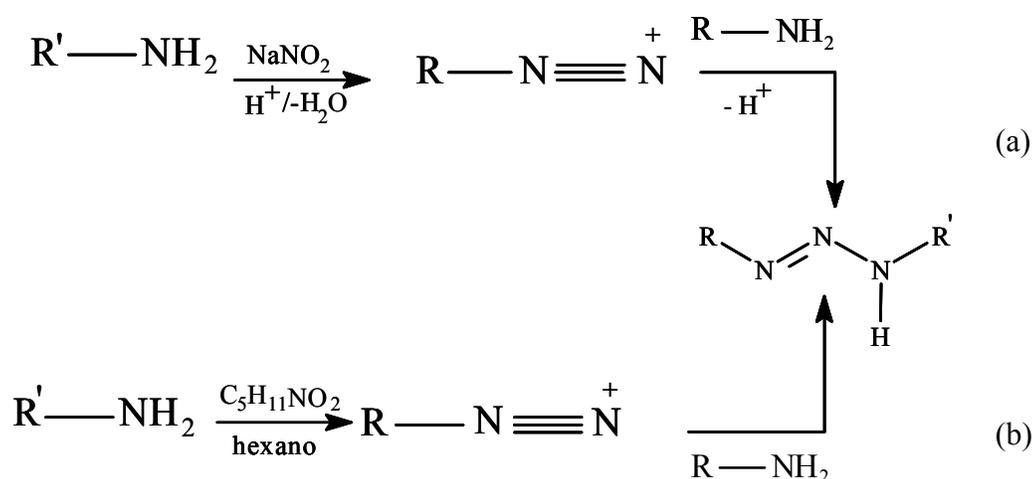
(a)



(b)

Para a síntese de triazenos, pode-se utilizar duas rotas de síntese diferenciadas, como está representado no Esquema 1. Na rota (a), desenvolvida por **HARTMAN**¹⁰ e colaboradores, os triazenos são obtidos através do acoplamento do sal de diazônio com uma amina primária ou secundária em um meio onde o pH é ácido, sendo o nitrito de sódio agente de nitroação.

Na rota (b), desenvolvida por **VERNIN**¹¹ e colaboradores, é também utilizada para a obtenção de triazenos, mas as aminas utilizadas na síntese são preferencialmente *orto*-substituídas simétricos. Esta rota consiste na geração e acoplamento *in situ* do sal de diazônio e da amina *orto*-substituída correspondente, utilizando como agente de nitroação o nitrito isoamílico.



Esquema 1 - Representação genérica das rotas de síntese de triazenos monocatenados.

O método descrito por **HARTMAN**¹⁰ não é adequado para se obter triazenos com grupamentos arila substituídos na posição *orto*, pois há a hipótese de ocorrer uma ciclização da cadeia de nitrogênios com o substituinte do anel. Contrário à rota de **HARTMAN**¹⁰, o método desenvolvido por **VERNIN**¹¹ possibilita a obtenção de triazenos com substituintes arila em posição *orto*, devido a uso do nitrito isoamílico.

Esses pró-ligantes possuem uma grande versatilidade em função das diferentes alternativas permitidas pela geometria molecular e pelo número de sítios doadores de elétrons. Além disso, as propriedades destes pró-ligantes nitrogenados estão diretamente relacionadas com as características eletrônicas e estéricas dos substituintes R e R'.

Estes compostos catenados possuem habilidades de impor a centros metálicos determinadas geometrias de coordenação em função da especificidade de sua estrutura eletrônica, das possibilidades de derivação dos substituintes dos nitrogênio terminais¹². Na Figura 3 são observados os principais modos de coordenação, mas deve-se recordar que estes não são os únicos, apenas os mais relatados na literatura. A letra “R” representa grupamentos aromáticos ou alifáticos.

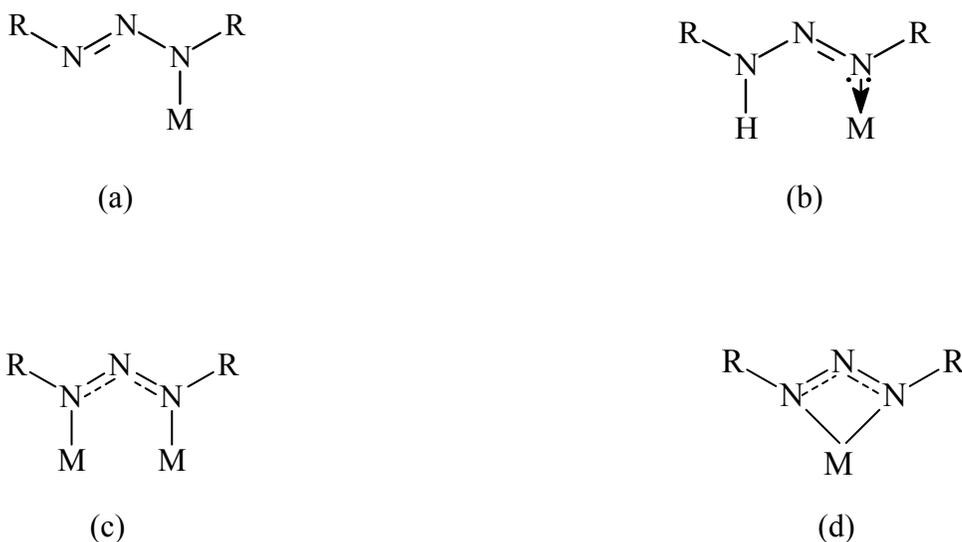


Figura 3 – Principais modos de coordenação dos triazenos: coordenação monodentada em (a) monodentada terminal sem ocorrer a desprotonação em (b); ponte em (c) e quelante em (d)⁷.

Como exemplos de triazenos coordenados a centros metálicos de maneira monodentada estão representados os complexos *trans*-{Pd[3-(2-fluorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]₂(py)₂}¹³ e [PPh₃Au(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)]¹⁴ como mostram as Figuras 4 e 5, respectivamente. Este modo de coordenação desperta interesse, pois possibilita a ocorrência de troca do fragmento ML_n entre os nitrogênios extremos¹³.

Na Figura 4, pode-se observar o íon Pd(II) com número de coordenação igual a quatro. O centro metálico está coordenado por duas moléculas de ligante triazeno de maneira monodentada e duas moléculas de piridina, completando a esfera de coordenação.

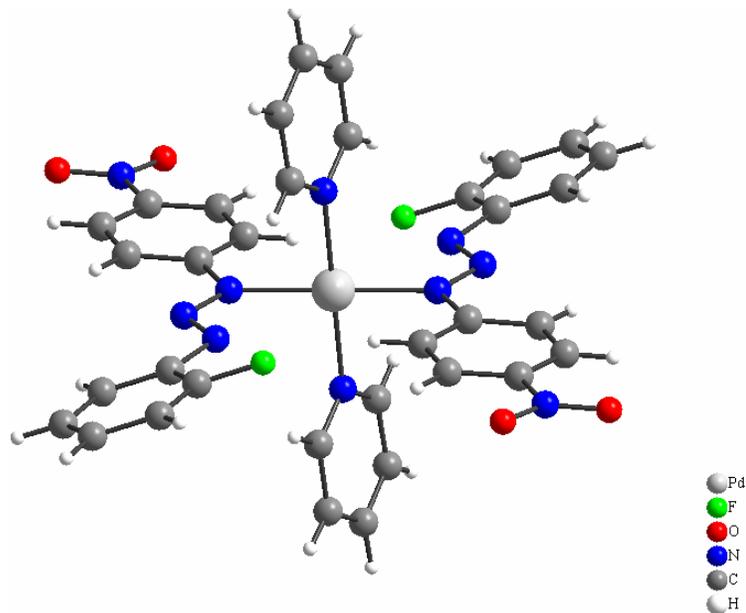


Figura 4 – Projeção da estrutura do complexo $trans\text{-}\{Pd[3\text{-}(2\text{-flurofenil})\text{-}1\text{-}(4\text{-nitrofenil})\text{-}triazenido]_2(py)_2\}^{13}$.

Na Figura 5, pode-se observar que a molécula do ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazenido coordenada a um átomo de ouro, juntamente com uma molécula de trifenilfosfina coordenada pelo átomo de fósforo, onde se observa um ângulo de ligação P-Au-N1 de $178,70(13)^\circ$ ¹⁴.

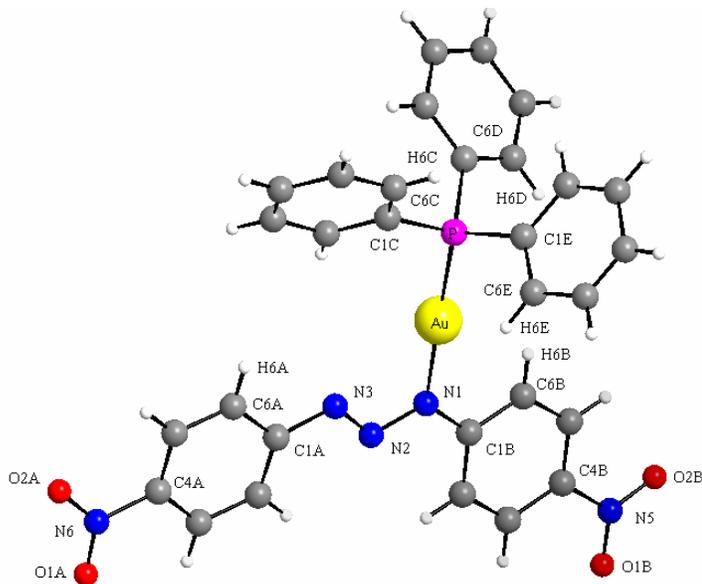


Figura 5 – Projeção da estrutura do complexo $[PPh_3Au(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]^{14}$.

Para representação de triazenos coordenados a íons metálicos em ponte, pode-se citar a estrutura do composto $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2\cdot\text{py}$, conforme a Figura 6. Nesta representação, além da ligação entre os átomos de nitrogênio com o centros metálicos, também estão representadas as interações entre os dois centros metálicos (Ag-Ag), com comprimento de ligação Ag-Ag de $2,68 \text{ \AA}$ ¹⁵.

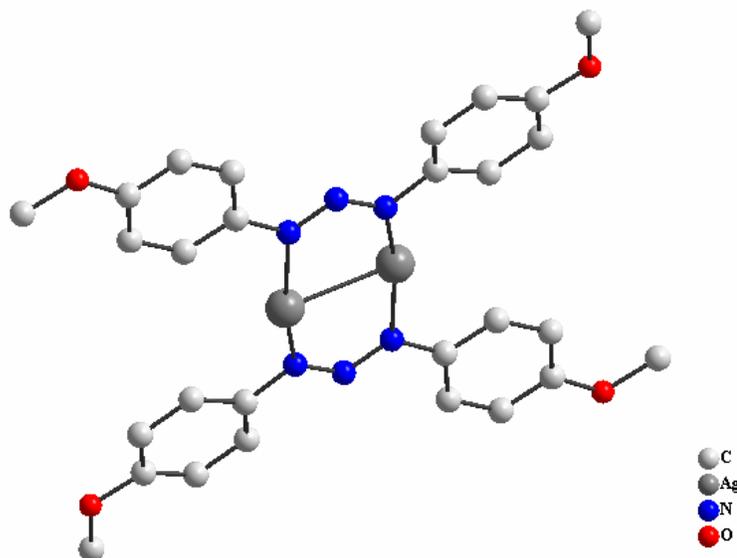


Figura 6 – Projção da estrutura do complexo $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2\cdot\text{py}$ ¹⁵. Os átomos de hidrogênio e a molécula de py como solvente de cristalização foram omitidos para maior clareza.

Outro modo de coordenação para triazenos é o quelato, representado pela estrutura do complexo $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. A esfera de coordenação do íon cádmio(II) é constituída por duas moléculas de ligante triazeno desprotonadas que atuam como quelantes bidentados e duas moléculas de piridina, completando a esfera de coordenação do íon metálico como mostra a Figura 7¹⁶.

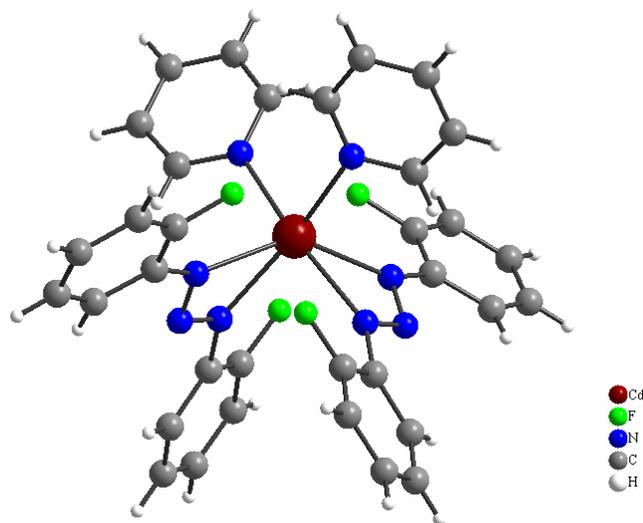


Figura 7 – Projção da estrutura do complexo $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ¹⁶.

Sistemas multicatenados, constituídos por duas ou mais cadeias nitrogenadas, também são conhecidos. Na Figura 8, pode-se observar um exemplo de ligante biscatenado coordenado ao íon de cádmio(II). O composto é constituído de um complexo mononuclear em que o centro metálico de cádmio é coordenado de duas formas distintas, quelante, envolvendo os átomos N15 e N16, e monodentada, envolvendo os átomos N7 e N12¹⁷.

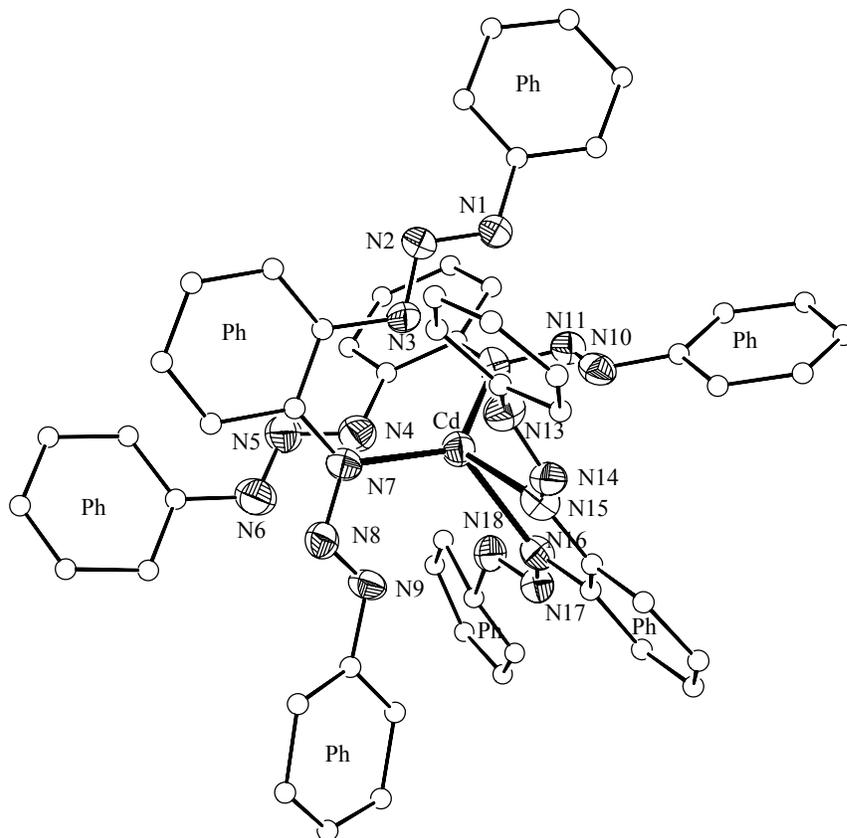


Figura 8 - Projeção da estrutura do complexo $\{Cd[PhN_3(H)C_6H_4N_3(H)Ph][PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph]_2\}^{17}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

1.2.1 - Atividade Biológica dos Triazenos

Compostos triazenos assumem um papel de grande importância na área biológica, ou seja, tais estruturas são detentoras de um amplo potencial farmacológico, encontrando aplicação para o tratamento de muitas doenças¹⁸⁻²⁰. Por meio de estudos, foi comprovado que os triazenos são agentes citotóxicos que possuem propriedades antitumorais^{21,22}, mutagênicas²³ e antitripanossômicas²⁴.

O primeiro triazeno sintetizado que apresentou atividade antitumoral, foi o 1-fenil-3,3-dimetil triazeno, (Figura 9a). A partir dessa descoberta, tenta-se buscar novas alternativas destes compostos como quimioterápicos²⁵.

A Dacabazida[®], ou 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida (DTIC), foi sintetizada²⁶ e sua ação anticarcinogênica²⁷ foi descoberta em 1962, por **SHELY** e colaboradores²⁷. Este composto (Figura 9b) é utilizado no tratamento de melanomas malignos e possui ação no combate a doença de Hodgkins e sarcoma de tecidos moles.



Figura 9 – Fórmula estrutural dos compostos 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno (a)²⁵ e (b) 5-(3,3-dimetiltriazeno)imidazol-4-carboxamida²⁷.

Entretanto, o DTIC apresenta efeitos colaterais relacionados a sua fotoinstabilidade²⁸ e hepatotoxicidade²⁹. Devido a esse fato, análogos ao DTIC estão sendo sintetizados para se evitarem os efeitos já citados.

Outro triazeno, que merece destaque, é o (4,4-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina *bis*(N-acetilglicinato), ou BERENIL[®] (Figura 10), com atividade seletiva antitripanossômica, acredita-se que este composto proporciona a inibição da síntese do DNA²⁴.

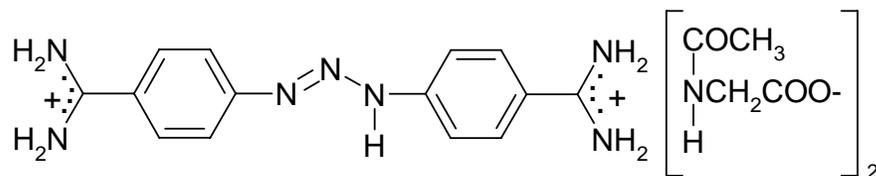


Figura 10 – Fórmula estrutural do composto (4,4-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina *bis*(N-acetilglicinato), comercialmente conhecido como BERENIL^{®24}.

Ao realizar seu trabalho de doutorado, **HÖRNER**³⁰, utilizando eletroforese em gel, comprovou a capacidade de clivagem do DNA pelo composto 3-(*p*-carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-hidróxido, conforme a Figura 11.

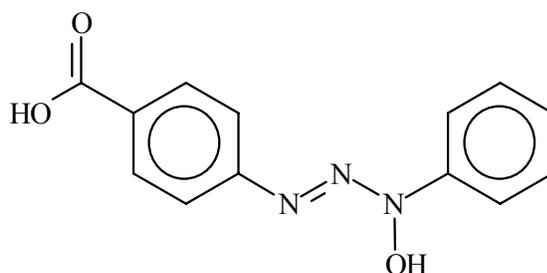


Figura 11 - Fórmula estrutural do composto do 3-(*p*-carboxifenil)-1-feniltriazeno-1-hidróxido³⁰.

2 – OBJETIVOS

O presente trabalho visa à síntese de triazenos monocatenados simétricos, assimétricos e também compostos de coordenação que envolvem esses ligantes.

Os pró-ligantes serão obtidos através da variação dos substituintes arilas terminais da cadeia triazenídica, sendo o composto 1,3-difeniltriazeno a referência estrutural para a obtenção desses exemplares.

Dentro da química de coordenação, o foco está voltado para a complexação de pró-ligantes triazenos monocatenados com íons cobre(I) e mercúrio(II), pois compostos com estes íons metálicos são pouco explorados na literatura e os casos de compostos que apresentam suas estruturas cristalinas resolvidas por difração de raios-X em monocristal são limitados.

O trabalho apresenta os seguintes objetivos:

I - síntese de triazenos simétricos e assimétricos contendo substituintes nitro (-NO₂) e halogênio (-F);

II - contribuição para a química de coordenação do íon cobre(I) e mercúrio(II), com ligantes triazenidos;

III - avaliação da influência da co-participação de outros ligantes que contenham fósforo, como a trifenílfosfina, sobre a geometria de coordenação preferencial adquirida pelo íon cobre(I);

IV - síntese de compostos de coordenação com o íon metálico Hg(II), que contenham somente a participação de ligantes triazenidos na esfera de coordenação, visto que, esses são restritos na literatura;

V - caracterização e elucidação estrutural dos complexos formados, através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Compostos monocatenados de nitrogênio são constituintes de uma classe de compostos que desperta grande interesse de pesquisadores, devido a sua relevância na área biológica e também na ampla capacidade de complexar metais. A química de coordenação, explorando trizenos que atuam como pró-ligantes, teve início com a complexação de íons cobre(II) e prata(I) com o ligante 1,3-difeniltriazeno. No ano de 1939, estudos foram realizados com o propósito de obtenção de complexos do íon mercúrio(II) envolvendo a classe de moléculas triazeno³¹.

Somente em 1960, porém, com o auxílio de tecnologia apropriada, puderam ser elucidadas as primeiras estruturas de pró-ligantes trizenos e complexos por difração de raios-X em monocristal³¹.

Na revisão bibliográfica, pode-se acompanhar, inicialmente, compostos trizenos não coordenados a centros metálicos, que tenham suas estruturas elucidadas via difração de raios-X e, posteriormente, complexos do íon cobre(I) e mercúrio(II).

Foi realizada pesquisa no mês de março de 2005 no *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*³², utilizando como tema de busca, moléculas de trizenos e seus respectivos compostos de coordenação com o fragmento *bis*-trifenilfosfina cobre(I) e não foi encontrada estruturas cristalinas com esta descrição.

3.1 – Pró-Ligantes Trizenos Monocatenados

Como já citado anteriormente, estudos abrangendo sistemas catenados de nitrogênio datam de 1859 quando **GRIESS**⁸ relatou a síntese do 1,3-difeniltriazeno, sendo esse composto o precursor de todos os análogos que foram sintetizados posteriormente.

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

No ano de 1974, **KONDRASHEV**³³ elucidou a estrutura cristalina do *p*-nitro-diazoaminobenzeno, representada na Figura 12, um pró-ligante assimétrico contendo o grupamento nitro (-NO₂) na posição “*para*” de um dos anéis fenílicos.

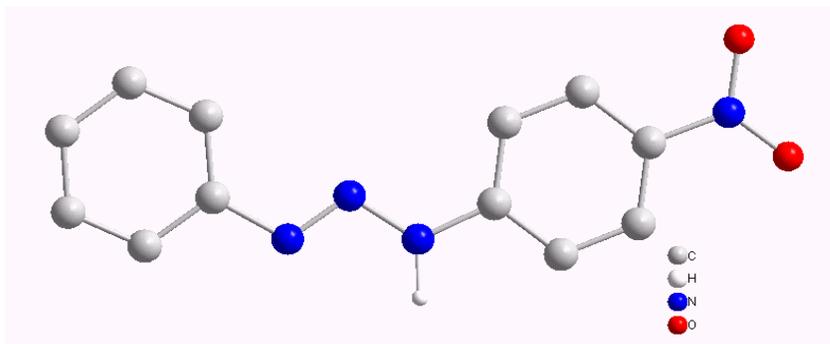


Figura 12 – Representação estrutural do composto *p*-nitro-diazoaminobenzeno³³. Os átomos de hidrogênio foram omitidos dos anéis fenílicos para maior clareza.

Em 1993, foi caracterizado por difração de raios-X, por **LEMAN** e colaboradores³⁴, o triazeno simétrico com anéis perfluorados, o 1,3-*bis*(pentafluorofenil)triazeno, representado na Figura 13. Percebe-se que todas as posições dos anéis fenílicos da cadeia nitrogenada são substituídas por átomos de flúor.

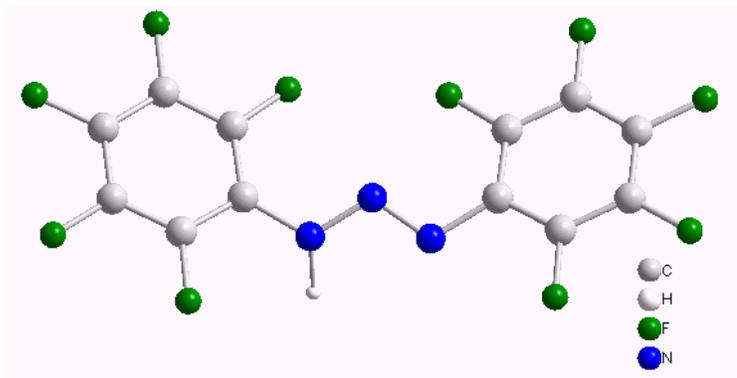


Figura 13 – Representação estrutural do 1,3-*bis*(pentafluorofenil)triazeno³⁴.

Em 1997, ANULEWICZ e colaboradores³⁵ relataram a síntese e caracterização do 1,3-*bis*(*p*-fluorofenil)triazeno, cuja estrutura encontra-se representada na Figura 14.

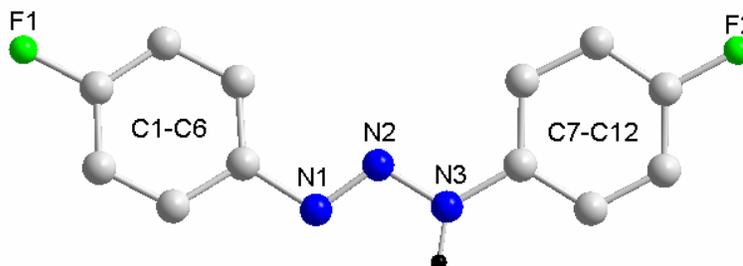


Figura 14 – Representação estrutural do 1,3-*bis*(*p*-fluorofenil)triazeno³⁵. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram omitidos para maior clareza.

DE-CHUN ZHANG e colaboradores³⁶, em 1999, relataram a estrutura do composto 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno, como mostra a Figura 15, onde os substituintes dos anéis fenila, grupamentos nitro (-NO₂), estão em posição “*meta*” em relação à cadeia de nitrogênios.

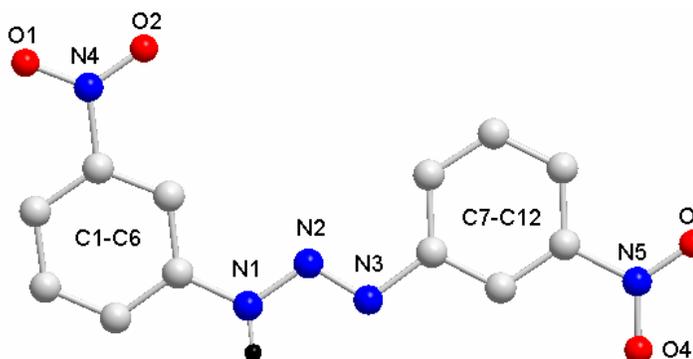


Figura 15 – Representação estrutural do composto 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno³⁶. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram omitidos para maior clareza.

Em 2003, **HÖRNER** e colaboradores³⁷ sintetizaram e caracterizaram preliminarmente por difração de raios-X o composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno. Tal pró-ligante merece atenção especial, pois foi empregado na síntese do complexo que posteriormente será discutido. Na Figura 16, pode-se observar que a cadeia de nitrogênios do triazeno possui substituintes aromáticos idênticos com dois grupamentos nitro (-NO₂) em posição “*para*” nos grupos arila terminais.

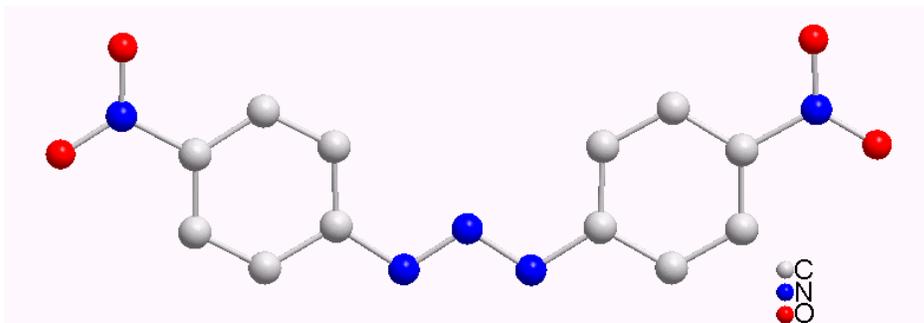


Figura 16 – Representação estrutural do composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno³⁷. Os átomos de hidrogênio dos anéis fenila e da cadeia nitrogenada foram omitidos para maior clareza.

3.2 – Complexos com fragmento *bis*-trifenilfosfina Cobre(I)

A literatura que abrange compostos de coordenação que contenha o fragmento *bis*-trifenilfosfina cobre(I) é limitada. Para efeitos de exemplificação, fez-se necessário a utilização de compostos de coordenação constituídos de ligantes que contenham átomos de nitrogênio, como referência à química de coordenação destes complexos.

O complexo $[pz_2B-(\mu-pz)_2Cu(PPh_3)_2]$ obtido por **CECCHI**³⁸ e colaboradores no ano de 1995, cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, onde o íon cobre(I) apresenta número de coordenação igual a quatro e uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, conforme a Figura 17.

As distâncias de ligação para Cu-N são de 2,087(3) Å e de 2,051(3) Å, e para a ligação Cu-P são de 2,273(1) Å e 2,359(1) Å. O anel de seis membros B(NN)₂Cu adota a conformação de bote e um ângulo de 154,1(3)°³⁸.

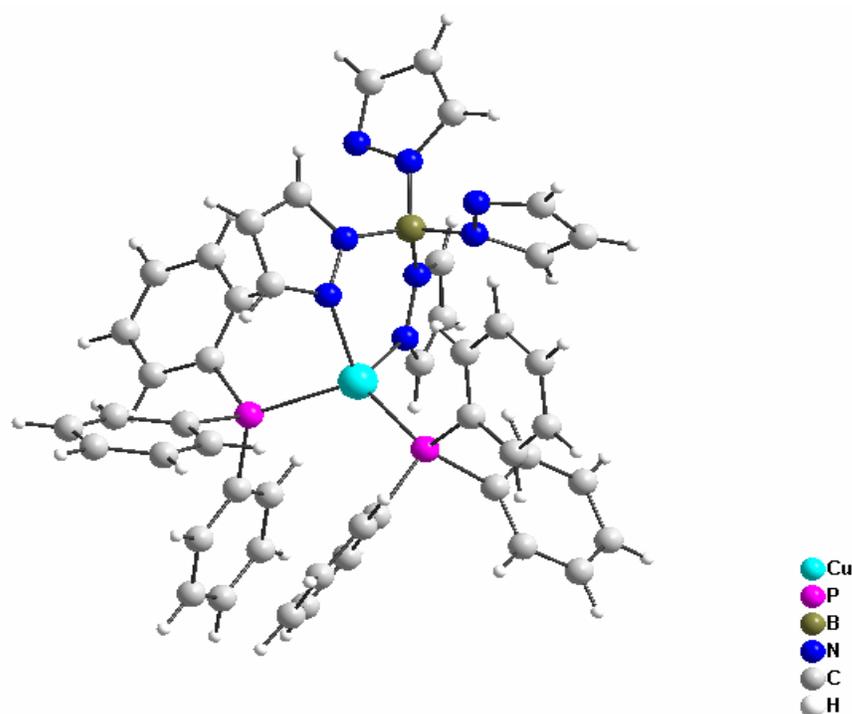


Figura 17 – Representação estrutural do composto $[pz_2B-(\mu-pz)_2Cu(PPh_3)_2]$ ³⁸.

Num segundo trabalho, desenvolvido por **SCHWACH**³⁹ e colaboradores em 1999, foi determinada a estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{PPh}_3\text{Cu}(\eta^4, \mu\text{-bptz})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$, conforme a Figura 18.

No complexo $[\text{PPh}_3\text{Cu}(\eta^4, \mu\text{-bptz})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ os átomos de cobre(I) possuem uma geometria de coordenação tetraédrica e número de coordenação igual quatro. O íon metálico está ligado a dois átomos de fósforo, a uma distância de ligação Cu-P de 2,2097(12) Å e 2,2873(12) Å, e dois átomos de nitrogênio, com distância de ligação Cu-N de 2,084(4) Å e 2,032(3) Å³⁹.

O ligante bptz atua como *bis*-bidentado, unindo os dois centros metálicos a uma distância de 6,743 Å³⁹.

Os ângulos N-Cu-N e P-Cu-P são respectivamente de 79,54(14)° e de 119,80°³⁹. As distâncias de ligação e os ângulos de ligação valem para os dois centros metálicos Cu(I).

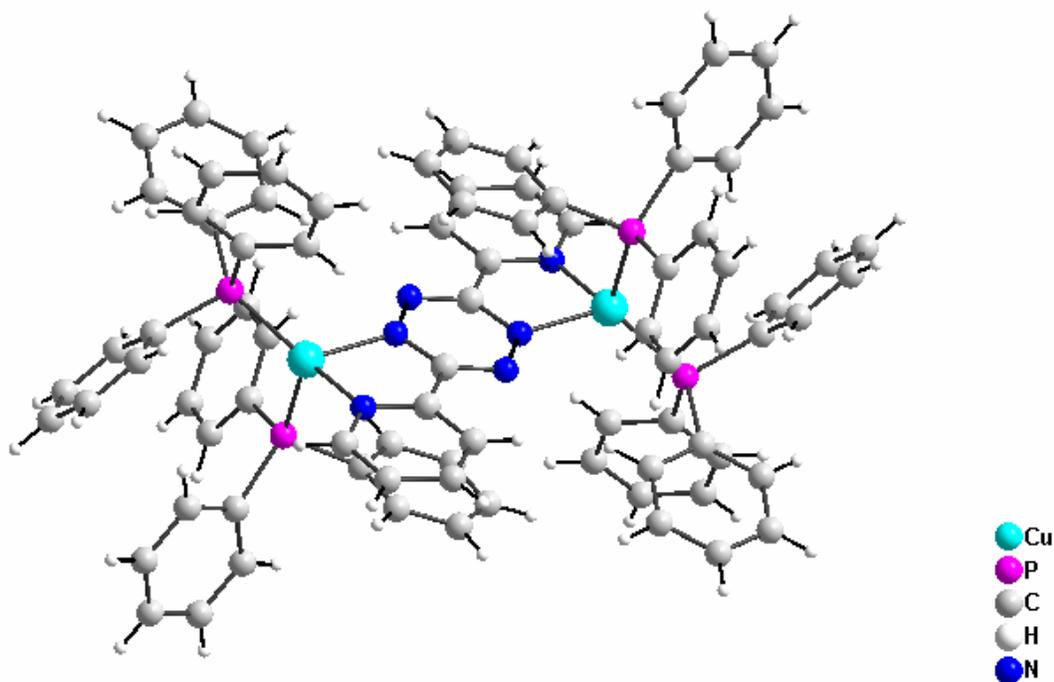


Figura 18 - Representação estrutural do cátion complexo $[\text{PPh}_3\text{Cu}(\eta^4, \mu\text{-bptz})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ³⁹. Foi omitido o ânion BF_4^- para maior clareza.

No ano de 2001 **LEMOS**⁴⁰ e colaboradores, obtiveram duas estruturas com o íon cobre(I), os complexos $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{dmpymtH})(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{dmpymtH})(\text{PPh}_3)_2]$ que cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Nas duas estruturas, o íon cobre(I) apresenta número de coordenação igual a quatro e geometria tetraédrica distorcida, de acordo com a Figura 19 e 20, respectivamente.

Na primeira estrutura, no complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{dmpymtH})(\text{PPh}_3)_2]$, o átomo de cobre(I) estabelece ligações com dois átomos de fósforo provenientes de duas trifenilfosfinas, um átomo de enxofre do ligante monodentado dmpymtH e um átomo de nitrogênio da azida. Os comprimentos de ligação para Cu-P são de 2,2658(11) Å e 2,2799(11) Å; para Cu-S é 2,3723(12) Å e para Cu-N de 2,100(4) Å⁴⁰.

E os ângulos para N-Cu-P são de 103,64° e 107,89° e para P-Cu-P é de 124,96°⁴⁰.

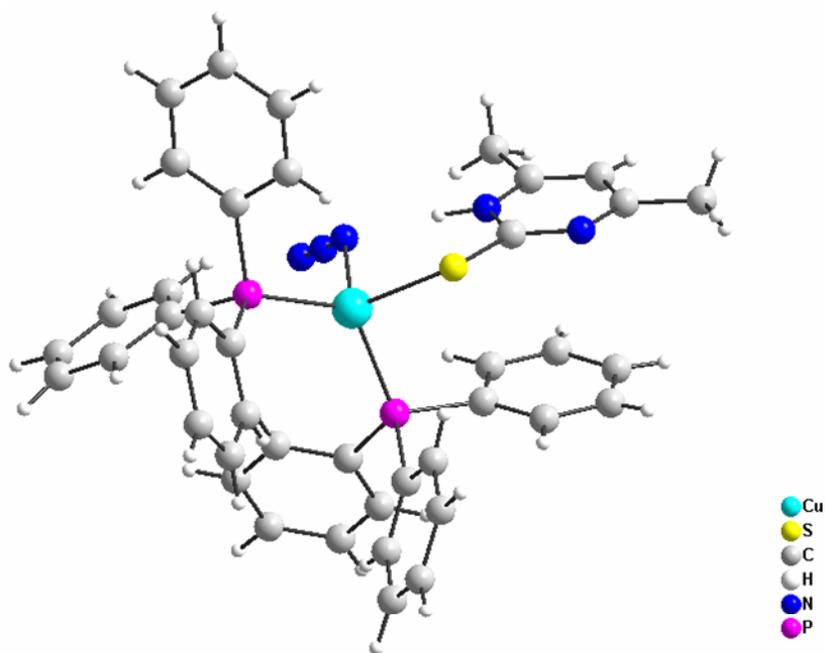


Figura 19 - Representação estrutural do composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{dmpymtH})(\text{PPh}_3)_2]$ ⁴⁰.

Na segunda estrutura de **LEMOS**⁴⁰ e colaboradores, observamos as mesmas ligações do íon metálico a dois átomos de fósforo com distâncias de 2,2968(6) Å e 2,3112(6) Å, com um átomo de enxofre com distância de 2,3709(6) Å e um átomo de nitrogênio, do isotiocianato, com distância de 2,0457(18) Å⁴⁰.

Os ângulos N-Cu-P são de 107,34(5) Å e 105,08(6)° e para P-Cu-P é de 122,61(2)°, como mostra a Figura 20⁴⁰.

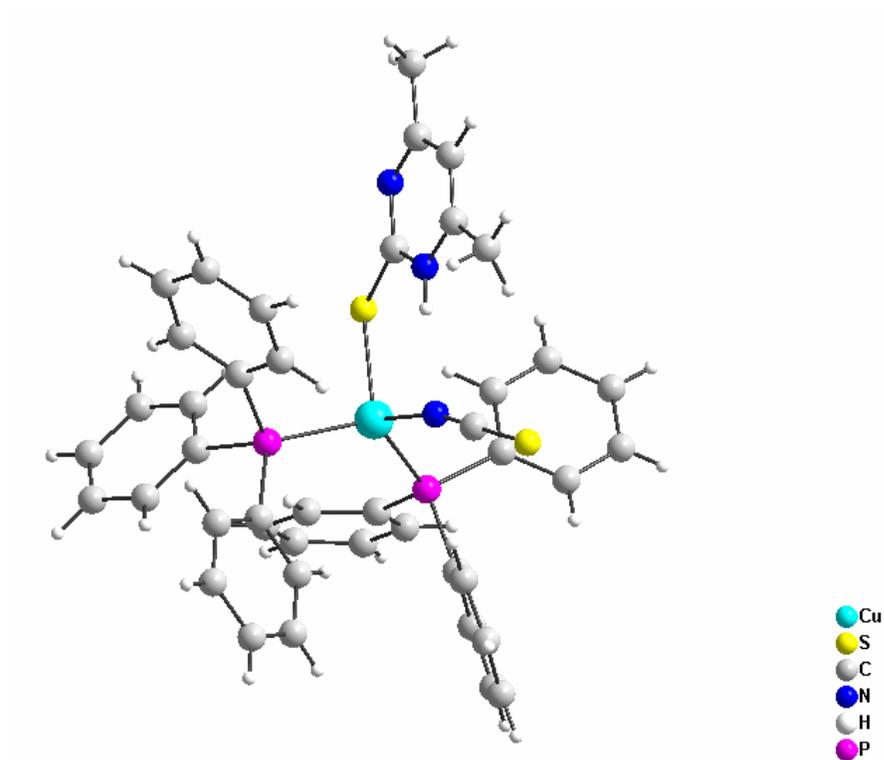


Figura 20 - Representação estrutural do composto $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{dmpymtH})(\text{PPh}_3)_2]$ ⁴⁰.

Em outro estudo, também em 2001, envolvendo o ligante H₂bmtz, GLÖCKLE⁴¹ e colaboradores relataram a estrutura cristalina do complexo $\{(\mu\text{-H}_2\text{bmtz})[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]_2\}^{2+}$, de acordo com a Figura 21, que cristaliza no sistema triclinico, no grupo espacial $P\bar{1}$.

Os íons metálicos Cu(I) apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, estando ligado a dois átomos de nitrogênio do ligante quelato H₂bmtz (com distâncias de ligação Cu-N de 2,072(5) Å e 2,167(5) Å) e dois átomos de fósforo pertencentes aos grupamentos fosfínicos (com distâncias de ligação Cu-P de 2,228(2) Å e 2,279(2) Å)⁴¹.

O ligante H₂bmtz atua como bis-bidentado, unindo os dois centros metálicos a uma distância de 6,680 Å⁴¹.

Os ângulos N-Cu-N são de 77,8(2)° e de 77,1(2)° e para P-Cu-P são de 120,09(7)° e 125,50(8)°⁴¹. As distâncias de ligação e os ângulos de ligação valem para os dois centros metálicos.

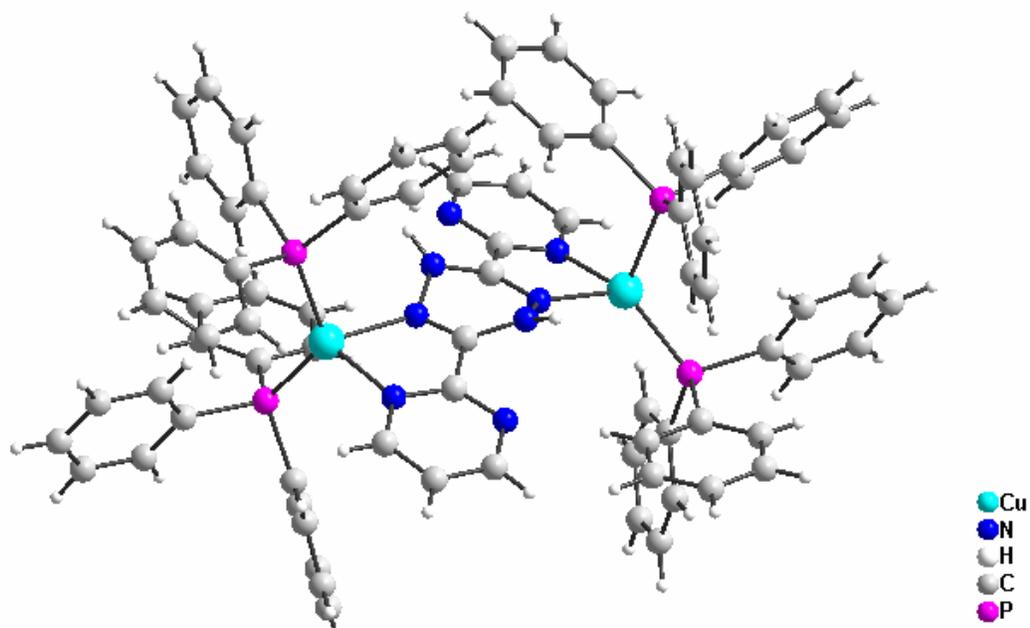


Figura 21 - Representação estrutural do composto $\{(\mu\text{-H}_2\text{bmtz})[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]_2\}^{2+}$ ⁴¹. Foi omitido o ânion BF₄⁻ para maior clareza.

Mais recentemente, em 2002, OLIVEIRA⁴² relatou a síntese do $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}$, como mostra a Figura 22, em que se observa a coordenação da cadeia nitrogenada do ligante triazeno1-óxido de maneira quelante. O complexo cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

No composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}$, a geometria de coordenação do íon Cu(I) é melhor descrita como tetraédrica distorcida, com os ângulos P-Cu-P e O-Cu-N correspondendo à $116,67(6)^\circ$ e $75,7(2)^\circ$, respectivamente. O ângulo interplanar PCuP/OCuN é de $84,4(1)^\circ$ ⁴².

As distâncias de ligação Cu-P são de $2,235(2)$ Å e de $2,269(2)$ Å e Cu-N de $2,015(5)$ Å, respectivamente⁴².

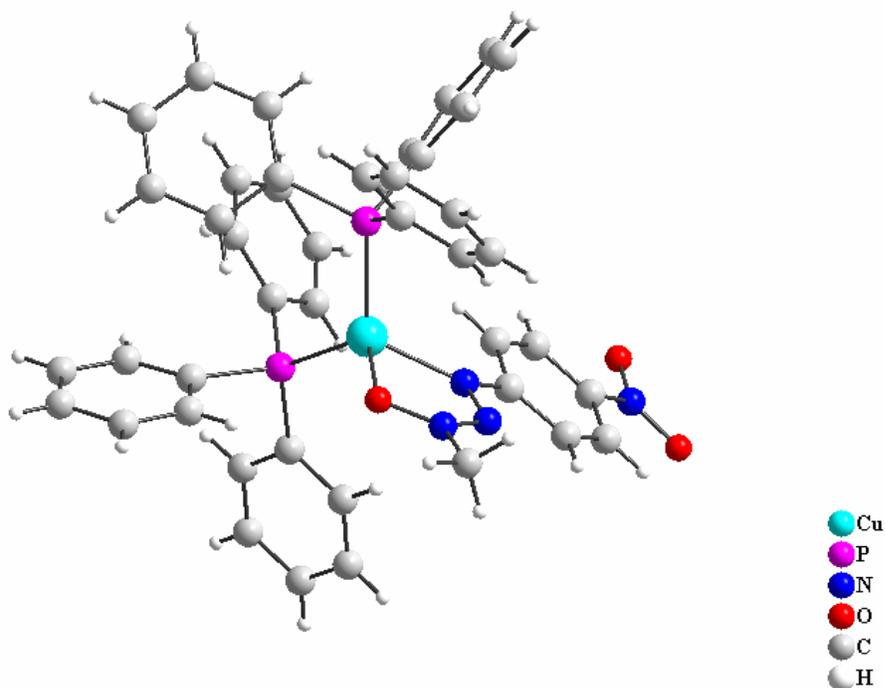


Figura 22 - Representação estrutural do composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ ⁴².

Por fim, **DAN LI**⁴³ e colaboradores sintetizaram e caracterizaram dois complexos, o $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{oxina})](\text{BF}_4)$ e o $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{quinolina})](\text{BF}_4)$.

O primeiro complexo, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{oxina})](\text{BF}_4)$, cristaliza no sistema mono-clínico, grupo espacial $P2_1/n$.

O ligante oxina coordena-se ao íon metálico Cu(I) de maneira quelante através dos átomos doadores de nitrogênio e oxigênio, formando um anel quelato de cinco membros. A esfera de coordenação do íon cobre(I) é completada por dois átomos de fósforo dos grupamentos fosfínicos. A geometria é tetraédrica distorcida, completada por duas trifenilfosfinas, como se observa na Figura 23.

Os comprimentos de ligação Cu-N é de 2,037(2) Å e para Cu-P são de 2,2549(7) Å e 2,2675(8) Å⁴³. Os ângulos de ligação para P-Cu-P é de 122,76(2)°, para N-Cu-P são de 120,83° e 109,39(6)°, respectivamente⁴³.

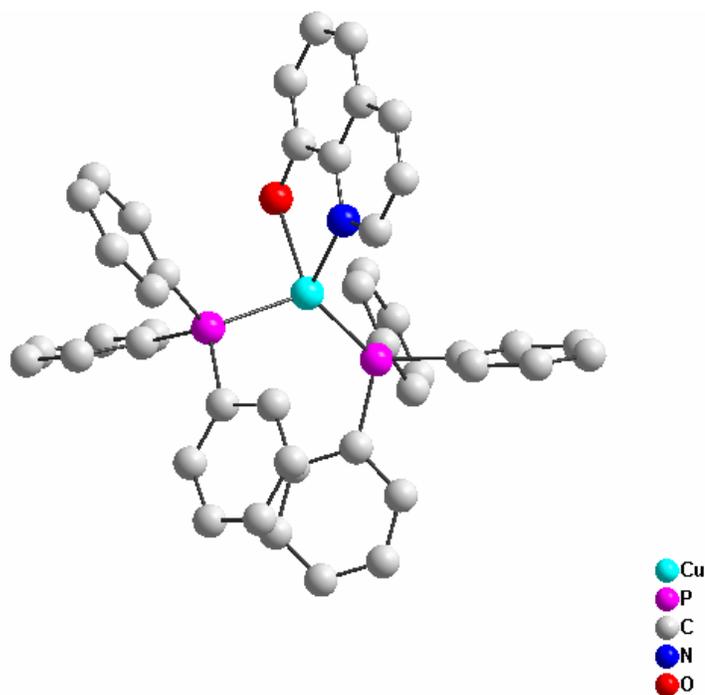


Figura 23 - Representação estrutural do composto $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{oxina})]^+$ ⁴³. Foi omitido o ânion BF_4^- e os átomos de hidrogênio para maior clareza.

Na segunda estrutura, DAN LI⁴³ e colaboradores apresentam o complexo [Cu(PPh₃)₂(quinolina)](BF₄), que cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial *P2₁/c*.

O átomo de Cu(I) assume uma geometria de coordenação trigonal, composta de dois átomos de fósforo dos ligantes trifenilfosfina e um átomo de nitrogênio da quinolina, onde a distância de ligação do Cu-N é de 2,069(2) Å e as distâncias Cu-P são de 2,260(1) Å e 2,268(1) Å⁴³.

O ângulo entre P-Cu-P é de 128,50(3)°, mais aberto que o ângulo medido no complexo anterior que era de 122,76(2)°, deve-se ao fato de que no primeiro complexo o íon Cu(I) apresentava geometria de coordenação tetraédrica e o segundo trigonal⁴³.

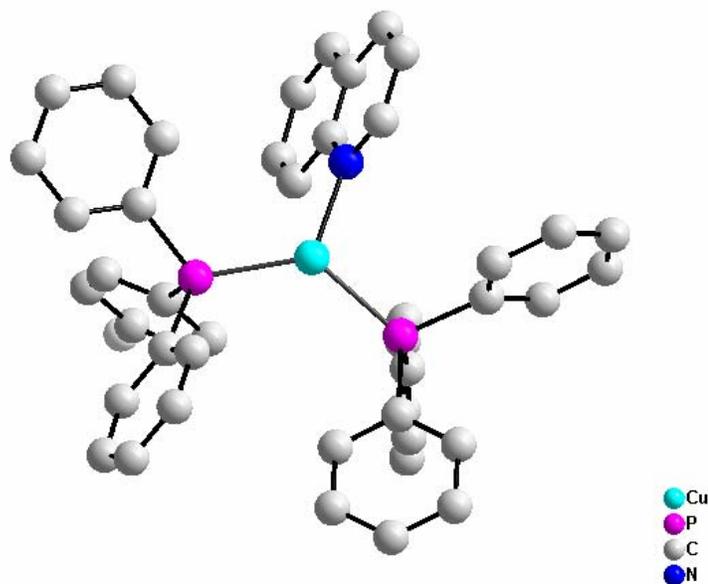


Figura 24 - Representação estrutural do composto [Cu(PPh₃)₂(quinolina)]⁺⁴³. Foi omitido o ânion BF₄⁻ e os átomos de hidrogênio para maior clareza.

3.3 – Complexos Triazenidos com Mercúrio (II)

Complexos triazenidos com íons Hg(II) são compostos de especial interesse, já que apresentam elevada sensibilidade analítica. Os triazenos são uma alternativa a ditizona na determinação espectrofotométrica de íons Hg(II)⁴⁴, especialmente de espécies organomercúrio.

O método tradicional para se determinar mercúrio(II) está baseado na reação deste com ditizona. Entretanto, esse método não é satisfatório, visto que está sujeito a interferentes e sofre modificações de sensibilidade de acordo com as condições experimentais do meio¹⁶.

O pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-quinolil)triazeno, representado na Figura 25, é um exemplo de reagente muito sensível para a determinação espectrofotométrica de mercúrio⁴⁵. O limite de obediência da lei de Lambert-Beer fica entre 0-3 µg de Hg(II) em solução.

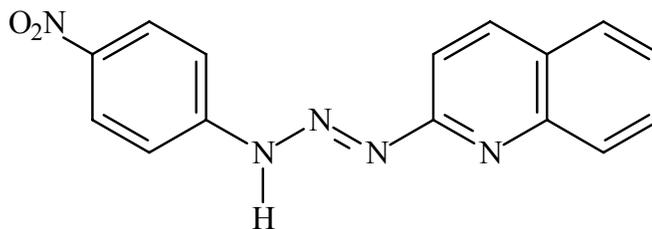


Figura 25 - Fórmula estrutural do 1-(4-nitrofenil)-3-(2-quinolil)triazeno⁴⁵.

Os pró-ligantes 4-nitrofenildiazoaminobenzeno (CADION A) e 4-nitronaftil diazoaminobenzeno (CADION B) também são exemplos de reagentes já usados na química analítica para determinação de íons metálicos como estão representados nas Figuras 26 e 27, respectivamente⁴⁶.

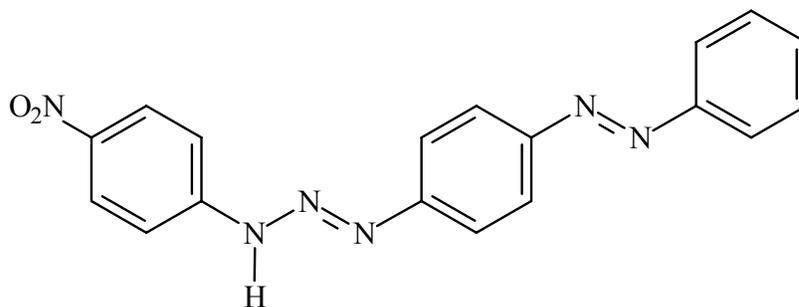


Figura 26 - Fórmula estrutural do CADION A⁴⁶.

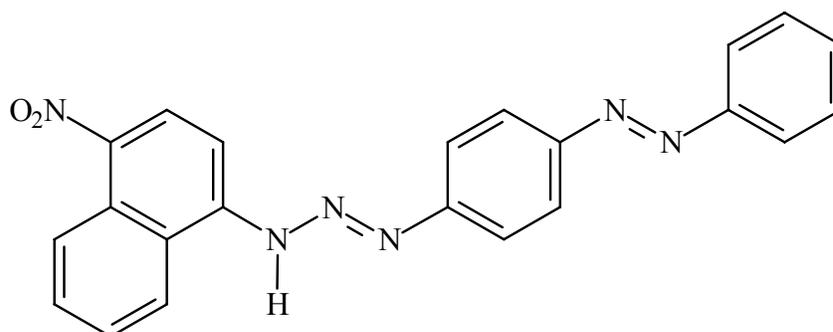


Figura 27 - Fórmula estrutural do CADION B⁴⁶.

Por apresentar muitas interferências, ao se realizar a análise de mercúrio em meio alcalino, utilizando o CADION A e CADION B, a determinação deste íon deve ser feita em meio neutro ou levemente ácido.

Verificou-se que a Lei de Lambert-Beer é obedecida na faixa de 0,1-4 ppm para CADION A e 0,2-8 ppm para CADION B. Na Figura 28, pode-se observar a fórmula estrutural do complexo formado entre o íon Hg(II) e o ligante 4-nitrofenildiazoaminobenzeno,

ou CADION A⁴⁴. A geometria de coordenação do íon metálico é igual a dois, e os ligantes atuam como monodentados.

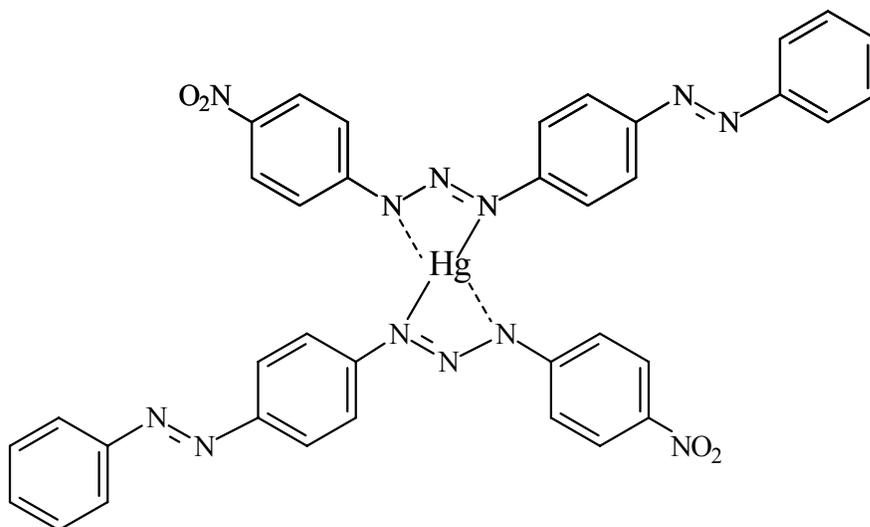


Figura 28 - Fórmula estrutural do complexo $\text{Hg}(\text{CADION A})_2$ ⁴⁴.

DANET e **DAVID**⁴⁴ utilizaram o ligante CADION A para complexar e determinar metilmercúrio, ressaltando que este é a forma mais tóxica das espécies de organomercúrio⁴⁷. Como maior vantagem sobre a ditizona, foi observado que o complexo formado entre o CADION A e o metilmercúrio é mais estável do que aquele observado entre metilmercúrio e ditizona, que este é fotossensível. A determinação de metilmercúrio obedece à Lei de Lambert-Beer entre 0,025-4ppm⁴⁴.

Como último exemplo de triazeno utilizado na determinação de Hg(II), pode-se citar o ácido *p*-azobenzenodiazó-aminoazobenzeno sulfônico (ADAAS), de acordo com a Figura 29⁴⁵. Segundo autores, **WANQUAN** e colaboradores⁴⁸, é um dos métodos mais sensíveis e simples até o momento para determinação espectrofotométrica de mercúrio.

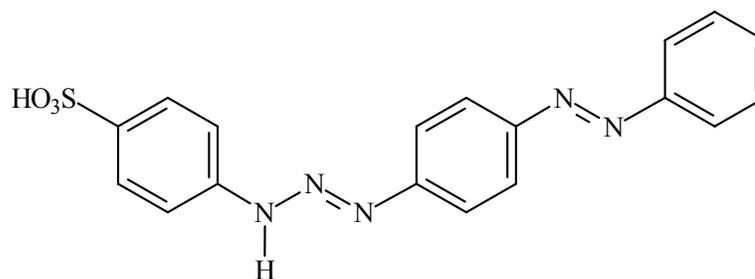
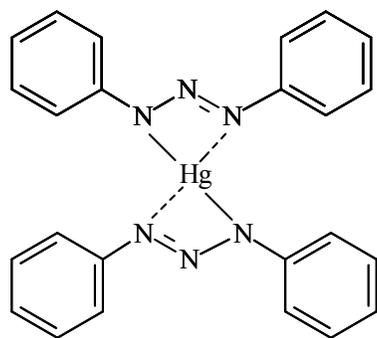
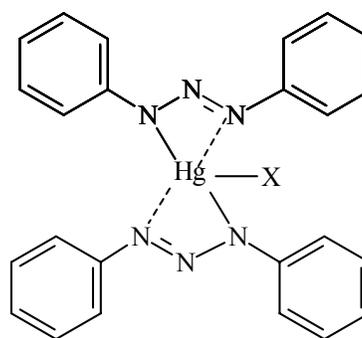


Figura 29 - Fórmula estrutural do ADAAS⁴⁵.

Compostos de coordenação constituídos por íons mercúrio(II) apresentam normalmente número de coordenação igual a dois ou três. Em (a) o íon Hg(II) está coordenado por átomos de nitrogênio oriundos das cadeias triazenídicas, enquanto que em (b) o íon Hg(II) está coordenado além dos nitrogênios das cadeias nitrogenadas tem-se também o co-ligante X⁴⁹. A seguir pode-se observar estruturas genéricas de triazenos com íons mercúrio(II).



(a)



(b) (X = Cl, Py, PPh₃)

LEDESMA⁵⁰, em 2000, obteve duas estruturas cristalinas inéditas, ambas envolvendo o ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno e mercúrio(II) que cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

A primeira estrutura correspondente ao complexo $[(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2Hg(C_5H_5N)] \cdot C_5H_5N$, onde o centro metálico possui número de coordenação igual a três e geometria de coordenação trigonal distorcida, como mostra a Figura 30. Esse complexo é constituído por duas moléculas de ligantes coordenadas de forma monodentada e uma molécula de piridina completa a terceira posição de coordenação do íon mercúrio(II).

Os comprimentos de ligação para Hg-N são de 2,16 Å e 2,12 Å e para Hg- $N_{(py)}$ é de 2,41 Å. As distâncias das interações Hg-N são de 2,62 Å e 2,73 Å⁵⁰.

Os ângulos de ligação N-Hg-N são de 163,9° e N-Hg $_{(py)}$ -N são de 103° e 92,0°⁵⁰, respectivamente.

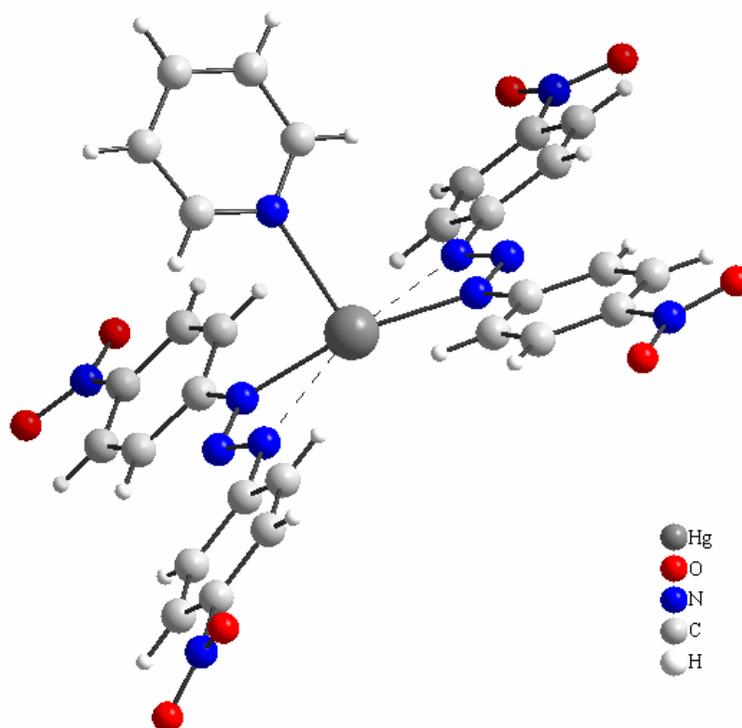


Figura 30 – Representação estrutural do complexo $[(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2Hg(C_5H_5N)] \cdot C_5H_5N$ ⁵⁰. A molécula de piridina, como solvato de cristalização, foi omitida para maior clareza.

A segunda estrutura, obtida por LEDESMA⁵⁰, correspondente ao ânion complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^-$.

O centro metálico possui uma esfera de coordenação inédita para triazenido-complexos de Hg(II). A estrutura contém três ligantes desprotonados, sendo que um deles apresenta ligação do tipo quelato e os outros dois apresentam ligação monodentada. A eletroneutralidade do complexo é mantida por um cátion trietilamônio, que atuou como contra-íon neste complexo. Já a geometria de coordenação para o íon Hg(II) é tetraédrica, levemente distorcida, conforme a Figura 31.

Os comprimentos das ligações Hg-N são de 2,188 Å, 2,171 Å e 2,358 Å. As interações Hg-N possuem comprimento de 2,512 Å⁵⁰.

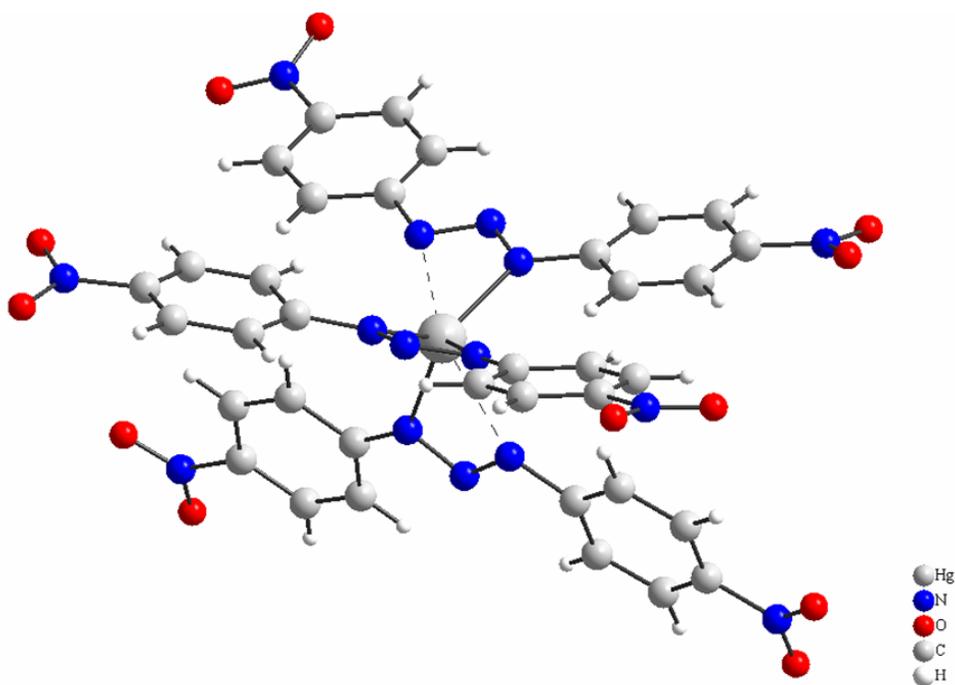


Figura 31 – Representação estrutural do ânion complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^-$ ⁵⁰. O cátion trietilamônio, como solvato de cristalização, foi omitido para maior clareza.

No ano de 2000, OLIVEIRA⁵¹ sintetizou e caracterizou por difração de raios-X duas estruturas. Os complexos $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNO}_2)_2\text{PPh}_3]$ e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N-PhNNNPhNO}_2)_2\text{Cl}]^-$ que cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

O primeiro complexo, $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNO}_2)_2\text{PPh}_3]$, apresenta uma geometria de coordenação trigonal distorcida. O íon metálico possui número de coordenação igual a três, coordenado por duas moléculas de triazeno de maneira monodentada e a terceira posição é ocupada por um ligante trifenilfosfina, como mostra a Figura 32.

As distâncias de ligação para o Hg-N são de 2,277(8) Å e 2,269(8) Å, e para as interações são de 2,591(9) Å e 2,640(1) Å⁵¹.

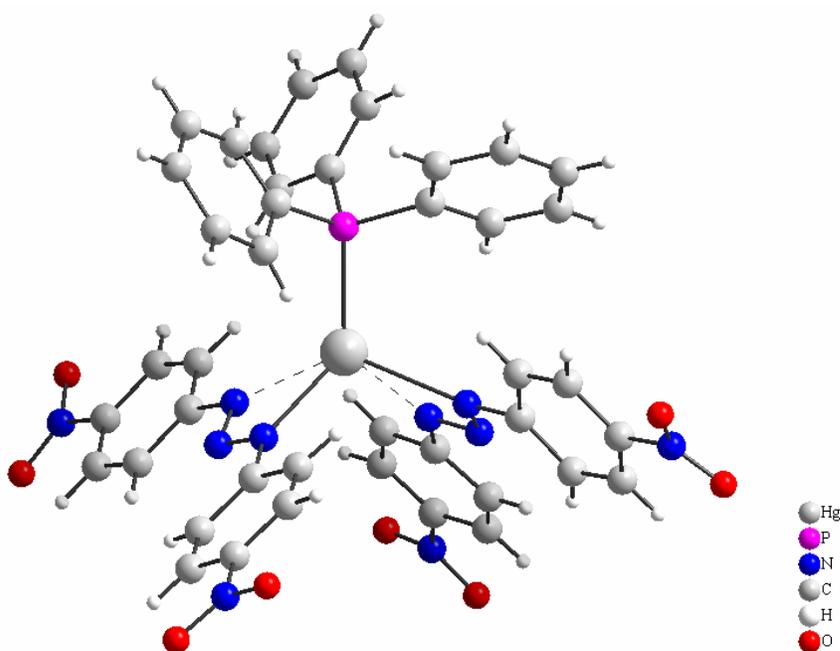


Figura 32 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNO}_2)_2\text{PPh}_3]$ ⁵¹. A molécula de piridina, como solvato de cristalização, foi omitida para maior clareza.

Na segunda estrutura de OLIVEIRA⁵¹, o complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNN-PhNO}_2)_2\text{Cl}]^-$ utilizando o mesmo ligante do exemplo anterior.

O composto tem sua terceira posição de coordenação desta vez ocupada por um ânion cloro, como mostra a Figura 33.

As distâncias para as ligações N-Hg são de 2,099 Å e 2,135 Å, para as interações são de 2,727 Å e 2,762 Å e para Hg-Cl é de 2,592 Å⁵¹.

Os ângulos de ligação para N-Hg-N é de 158,07°, para N-Hg-N é de 102,60° e para Cl-Hg-N é de 99,27°⁵¹.

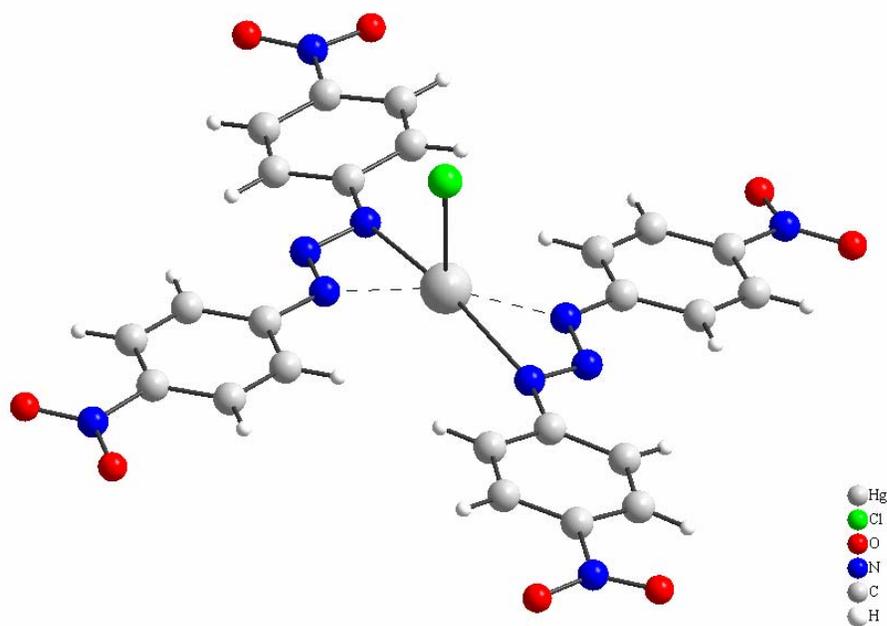


Figura 33 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NPhNNNPhNO}_2)_2\text{Cl}]^-$ ⁵¹. O cátion trietilamônio, como solvato de cristalização, foi omitido para maior clareza.

Finalizando esta revisão, será mostrada as estrutura cristalinas do $\{\text{Hg}[1-(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}3\text{-(}o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{)NNN}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}$ e do $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ respectivamente, sintetizado por **NAUE**⁴⁹, as quais cristalizam no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$.

A estrutura molecular do primeiro complexo é neutra, envolvendo a coordenação de dois ligantes 1-(*p*-nitrofenil)-3-(*o*-fluorofenil)triazeneto a um íon de mercúrio(II), cuja esfera de coordenação é completada por uma molécula de piridina. A geometria de coordenação do íon Hg(II) é trigonal distorcida, como se observa na Figura 34.

Os comprimentos de ligação para Hg-N são de 2,102(3) Å e 2,093(3) Å, para Hg-N_(py) é de 2,428 Å e para as interações Hg-N as distâncias são de 2,779(3) Å e 2,710(3) Å⁴⁹.

O ângulo de ligação para N-Hg-N é de 167,40° e o ângulo entre as interações é de 169,58°⁴⁹.

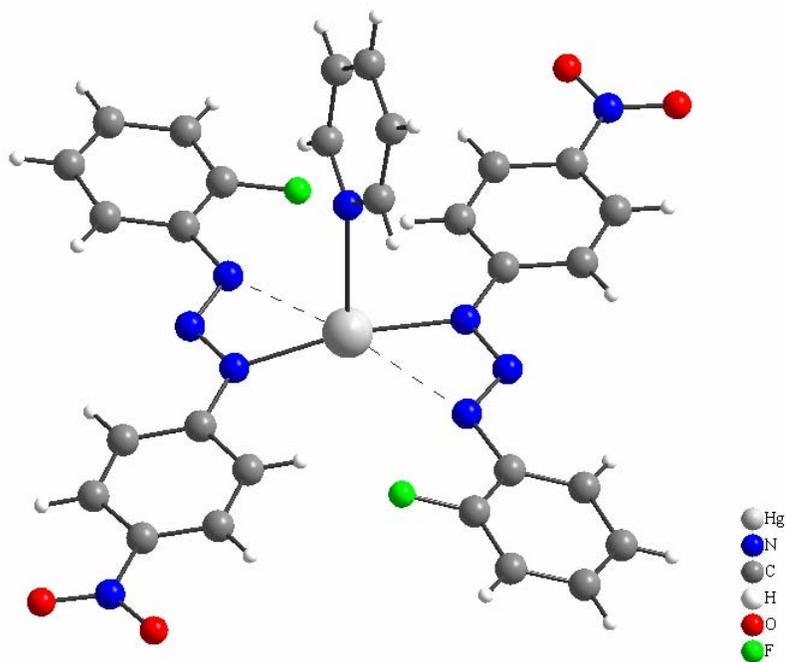


Figura 34 – Projeção estrutural do complexo $\{\text{Hg}[1-(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}3\text{-(}o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{)NNN}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}$ ⁴⁹.

Na segunda estrutura de **NAUE**⁴⁹, o complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ é constituído por duas moléculas aniônicas do ligante 1-(*p*-nitrofenil)-3-(trifluoro-3-metilfenil)triazenido e uma molécula de piridina. A geometria de coordenação do íon de mercúrio (II) é trigonal distorcida de acordo com a Figura 35.

Os comprimentos de ligação para Hg-N são de 2,110(5) Å e 2,119(5) Å, para Hg-N_(py) é de 2,428(6) Å e para as interações Hg-N são de 2,871(5) Å e 2,924(5) Å.

O ângulo de ligação N-Hg-N é de 172,5(2)°⁴⁹.

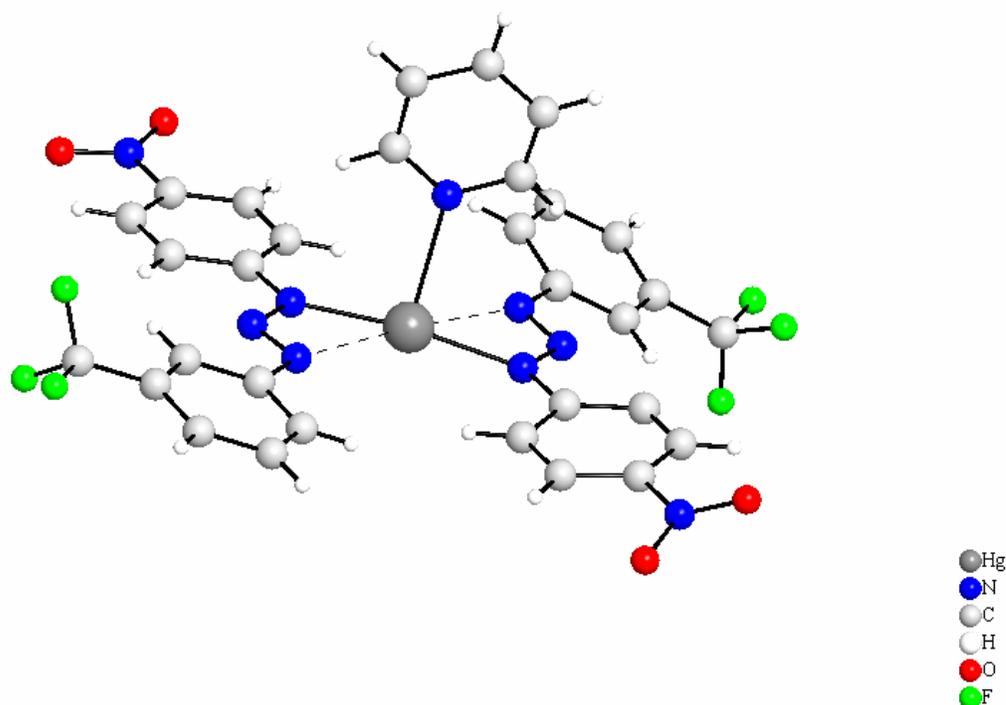


Figura 35 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ ⁴⁹.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos a partir de uma solução sólida em KBr, utilizando-se de 2,0 a 3,0 mg de amostra por 100,0 mg de KBr.

O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Nicolet – Magna IR 760 (Instituto de Química – UFRJ)⁵² com uma janela espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} , com aplicação da transformada de Fourier.

4.2 – Difração de Raios-X

Os dados de difração de raios-X dos dois complexos relatados neste trabalho foram coletados com um difratômetro Nonius Kappa CCD⁵³ e com outro difratômetro do tipo CAD-4 Enraf-Nonius⁵⁴.

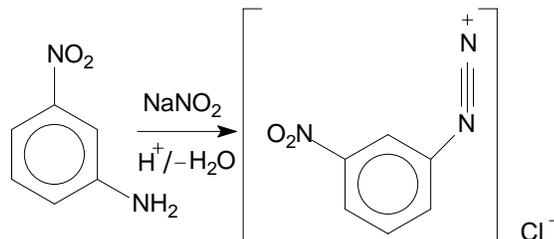
4.3 – Ponto de Fusão

Os valores dos pontos de fusão (P.F.) dos compostos obtidos foram determinados utilizando-se um aparelho Mel-Temp II, (Departamento de Química – UFSM).

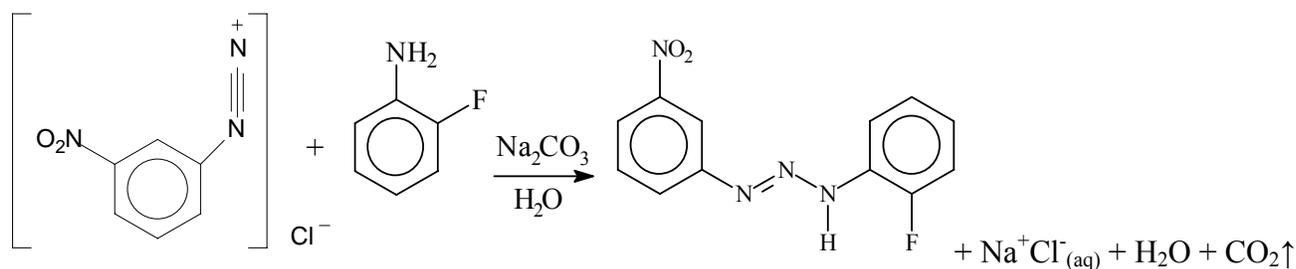
4.4 – Síntese do 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno

Reação

(1º Etapa)



(2º Etapa)



Procedimento

Obtém-se o 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno a partir da diazotação da 3-nitroanilina com nitrito de sódio na proporção de 1:1 e posterior reação de acoplamento com 2-fluoroanilina, como descrito a seguir.

Em um béquer de 1,0 L, dissolvem-se 1,43g (10,35 mmol) de 3-nitroanilina numa solução 1:1 de água desionizada/ácido clorídrico. A mistura é resfriada com banho de gelo a 0°C. Nesta, adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,715g (10,35 mmol) de nitrito de sódio sob agitação. Após uma hora e meia de agitação, adiciona-se, gota a gota, 1,51g de (10,35 mmol) de 2-fluoroanilina no béquer. Depois de uma hora de agitação dos reagentes, sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução de carbonato de sódio. Obtém-se um precipitado amarelo claro. Este é filtrado, lavado com água e, posteriormente, seco à temperatura ambiente. Rendimento de 70%.

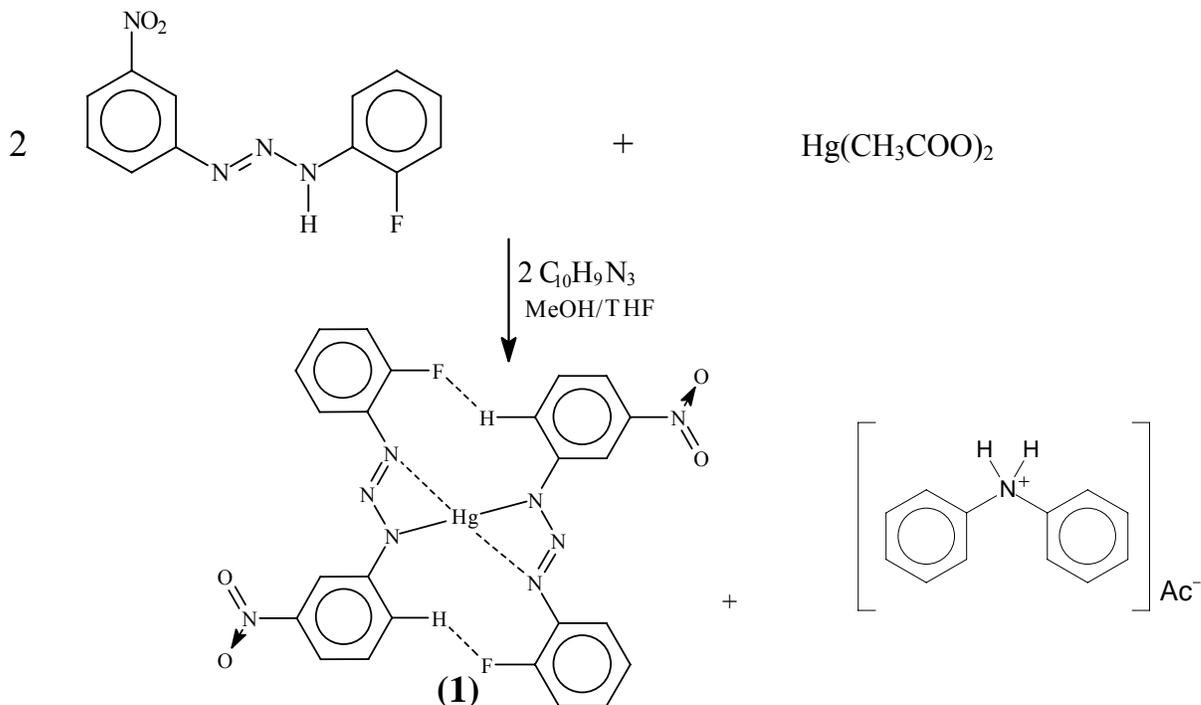
Caracterização

O composto 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno foi caracterizado por ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de 4000 – 400 cm⁻¹ (Página 67).

Ponto de Decomposição: 130°C.

4.5 - Síntese do complexo *trans-bis* [1-(2-fluorofenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido- κN^3]mercúrio(II) (**1**)

Reação



Procedimento

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, dissolve-se 0,177 g (68 mmol) do ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno e 0,063 g (36,84 mmol) de 2,2'-bipiridilamina em 30 mL de THF obtendo-se uma solução de cor amarela. Sobre esta solução, verte-se 0,108 g (34 mmol) de acetato de mercúrio(II) dissolvido em 10 mL de metanol. Deixa-se agitando por 2 horas a temperatura ambiente. Filtra-se a mistura. Após três semanas, observa-se a presença de cristais amarelos adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 10%.

Caracterização

O complexo (**1**) foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Página 67) e difração de raios-X em monocristal.

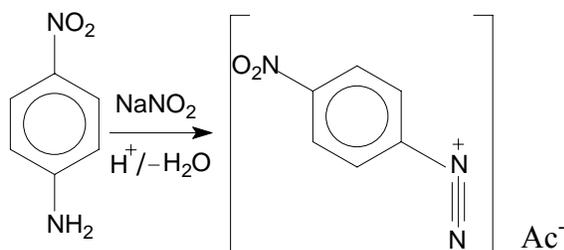
Ponto de Decomposição: $235-238^\circ\text{C}$.

4.6 – Síntese do 1-3-bis(4-nitrofenil)triazeno

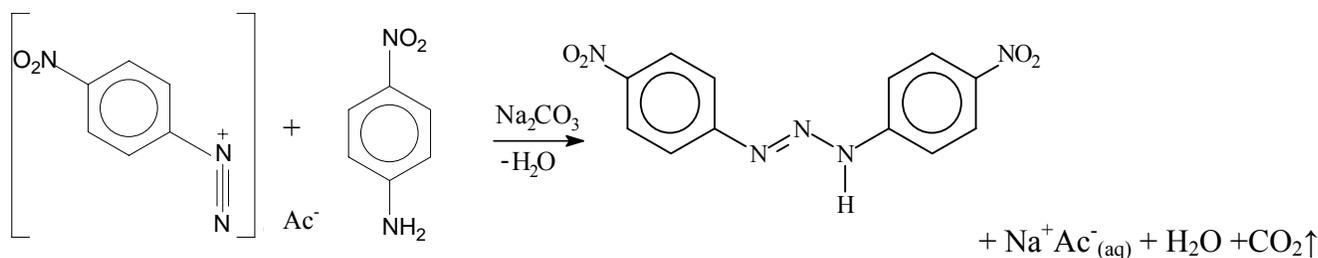
O ligante 1-3-bis(4-nitrofenil) triazeno é obtido a partir da diazotação da *p*-nitroanilina com nitrito de sódio na proporção estequiométrica de 2:1, conforme o método descrito na literatura por **HARTARMANN**⁵⁵.

Reação

(1º Etapa)



(2º Etapa)



Procedimento

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

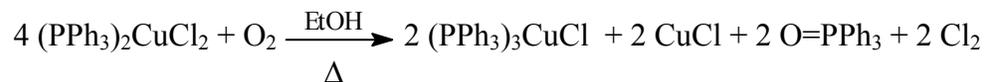
Caracterização

O composto 1-3-bis(4-nitrofenil)triazeno foi caracterizado segundo o ponto de fusão e espectro de infravermelho na região de 4000 – 400 cm⁻¹ (Página 70).

Ponto de fusão do composto encontrado por **HARTMANN**⁵⁵ 233°C. Neste trabalho o ponto de decomposição é de 235 - 238°C.

4.7 - Síntese do precursor cloreto de *tetrakis* trifenilfosfina cobre(I)^{56,57,58,59}

Reação



Procedimento

Dissolve-se 0,57 g (3,4 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 18 mL de etanol, obtendo-se uma solução de coloração verde.

Adiciona-se uma solução de trifenilfosfina (1,31 g – 5 mmol em 10 mL de etanol). Após, é aquecida a mistura sob refluxo por 20 minutos até que a coloração verde desapareça, indicando que o cobre (II) foi reduzido a Cu(I). Ao mesmo tempo um sólido branco precipita, o qual é filtrado em funil de Büchner e lavado com etanol (5 mL), obtendo-se no final, um pó cristalino branco. Rendimento de 80%.

Caracterização

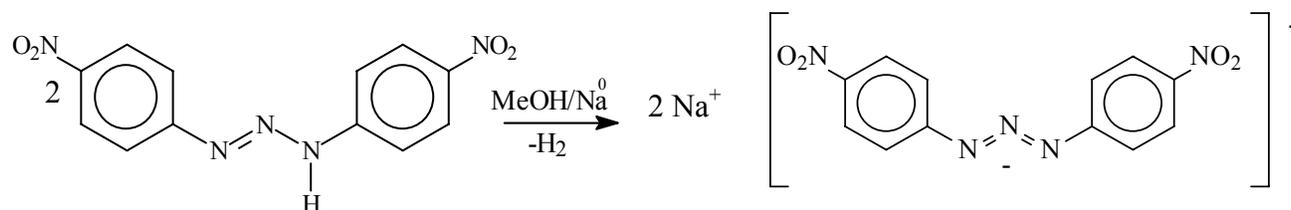
O precursor de cobre(I) foi caracterizado por ponto de fusão.

Ponto de Decomposição: 238-240°C.

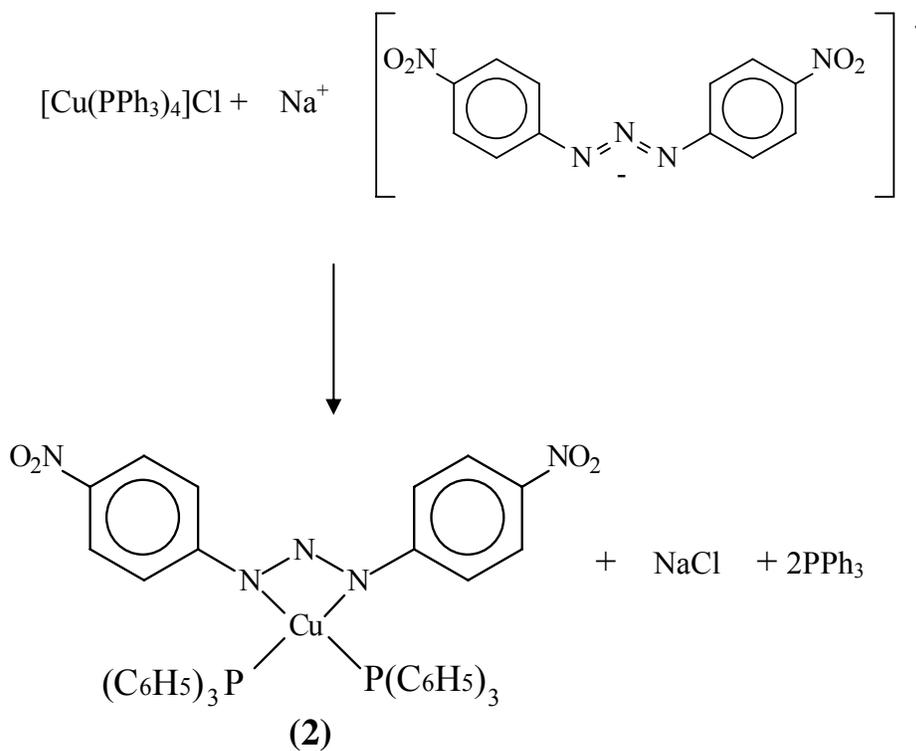
4.8 - Síntese do complexo 1-3-bis(*p*-nitrofenil)-triazenido bis(trifenilfosfina)cobre(I) (2).

Reação

(1° Etapa)



(2° Etapa)



Procedimento

Dissolve-se 0,08g (0,278 mmol) do ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno em 20 mL de metanol. A esta solução adiciona-se raspas de sódio metálico e deixa-se reagir até que ocorra o aparecimento da coloração levemente avermelhada.

Adiciona-se 0,09g (0,136 mmol) do precursor $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ sólido, sobre a solução do ligante desprotonado e observa-se a solução tornar-se alaranjada.

Filtra-se a reação, e o filtrado é colocado em bquer, onde o mesmo é evaporado lentamente a temperatura ambiente. Após 3 semanas, verifica-se a presença de monocristais vermelhos adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 20%.

Caracterização

O complexo (**2**) foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Página 70) e difração de raios-X em monocristal.

Ponto de Decomposição: 190°C .

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - DISCUSSÃO ESTRUTURAL DO COMPLEXO *trans-bis*[1-(2-Fluorofenil)-3-(3-Nitrofenil)Triazenido- κN^3]Mercúrio(II) (1)

5.1.1- Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (1)

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal e condizentes com uma rede cristalina recíproca triclinica, após o tratamento de redução, conduziram a um arquivo contendo 2249 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente dependentes, resultando 2128 reflexões simetricamente independentes.

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

O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico em função da simetria de Laue $\bar{1}$, apresentando a operação de inversão como único elemento de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar.

Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

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

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

$$N_{AM} = 599,4 \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 16,65 \sim 17 \text{ átomos.}$$

Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a $C_{12}N_4O_2FHg$. Considerando-se o íon $Hg(II)$ na posição cristalográfica coincidente com um centro de inversão no grupo espacial $P\bar{1}$ ou seja, admitindo-se uma molécula de complexo completa reunindo dois íons triazenidos, $[FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$ coordenados a um íon $Hg(II)$, resulta uma fórmula empírica $[Hg(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2]$. Ambos ligantes triazenidos relacionam-se através de um centro de inversão coincidente com o íon $Hg(II)$, resultando uma molécula centrossimétrica no grupo espacial $P\bar{1}$. Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **(1)**.

A solução da estrutura foi obtida via Métodos Diretos⁶², incluindo 2128 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 2249 reflexões coletadas e o grupo espacial $P\bar{1}$.

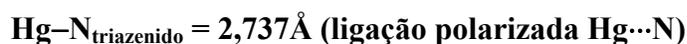
A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias do íon de $Hg(II)$ no âmbito da parte assimétrica da cela elementar decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo escolhido como solução, apresentou as seguintes coordenadas fracionárias para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0$$

$$y = 0,5$$

$$z = 0$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica especial do íon Hg(II) sobre um centro de inversão e um fator de ocupação 1/2 no grupo espacial $P\bar{1}$. Para a solução preliminar admitida correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos na sua primeira esfera de coordenação:



Submetendo-se as coordenadas, $x = 0$, $y = 0,5000$, $z = 0$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁶³, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,2320 \text{ para o total de 2128 reflexões simetricamente independentes e}$$

$$R = 0,2327 \text{ para 2123 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se para o íon Hg(II) os seguintes dados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Hg	0,000000	0,500000	0,000000	10,50000	0,03512

sendo:

x , y , z – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado demonstra que 76,80% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Hg(II) nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar, espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica maior que 40%. Portanto o valor de 76,80% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas e refinadas são corretas para o íon Hg(II) demonstrando-se a solução da estrutura molecular.

A partir da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula do complexo, incluindo 78 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 12,58% para 2123 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 32,13% considerando-se 2128 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. A localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, reunindo 78 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 12,56% para 2123 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 32,03% considerando-se 2128 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

O ciclo final do refinamento da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico Ψ -scan⁶⁴ (correção devido ao grande coeficiente de absorção linear de 12,858 mm⁻¹ observado), inclusão do fator de extinção, reunindo 179 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 2,58% para 2123 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 2,59% considerando-se 2128 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,2000P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*⁶³.

Detalhes adicionais sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na Tabela 3/pág.52.

A estrutura molecular de **(1)** corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions descendentes da molécula 1-(2-fluorofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, atuam fundamentalmente como ligantes monodentados, determinando uma geometria de coordenação linear ao centro metálico, conforme a Figura 36.

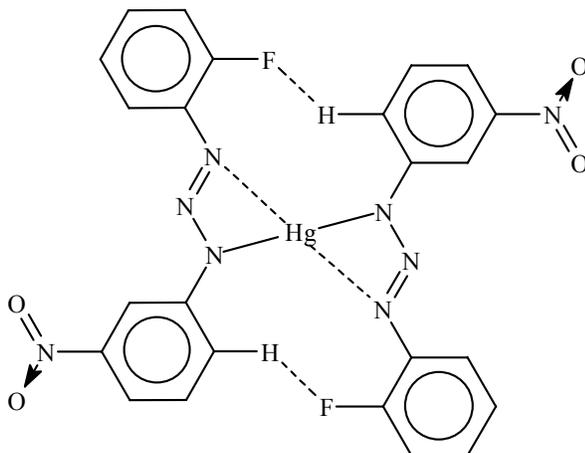


Figura 36 - Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo **(1)**. As linhas tracejadas representam ligações polarizadas F...H e N...Hg.

A estrutura cristalina de **(1)** inclui duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II) dicoordenado na cela elementar, de acordo com a Figura 37.

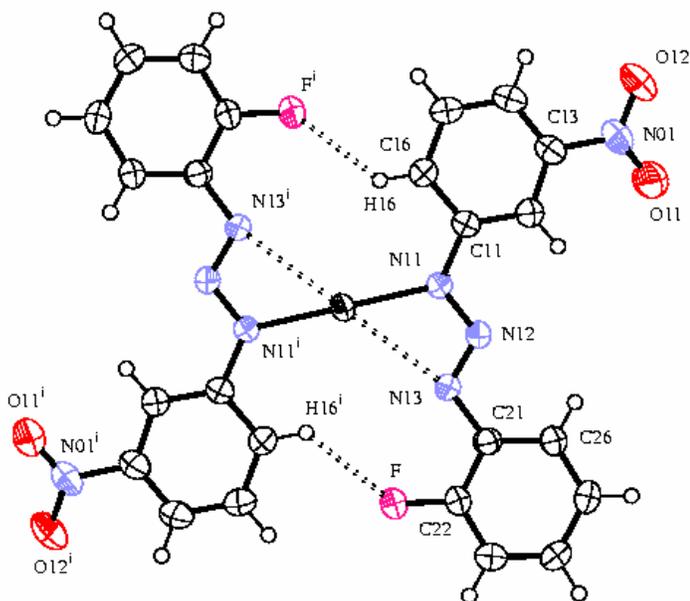


Figura 37 - Projeção⁶⁵ da estrutura molecular do complexo **(1)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos equivalentes por simetria: (i) $-x, -y + 1, -z$.

O centro metálico representado pelo íon Hg(II) situa-se em uma posição cristalográfica especial no grupo espacial $P\bar{1}$, com as coordenadas $0, 1/2, 0$. A molécula do complexo, com a simetria cristalográfica local $\bar{1}$ (centrossimétrica), inclui dois íons ligantes assimétricos e monodentados $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$, operados entre si através do centro de inversão coincidente com o íon Hg(II).

A geometria de coordenação do íon Hg(II) é linear, típica para este íon com hibridização *sp*, destacando-se as ligações Hg-N(11) [2,077(4) Å] e Hg-N(13) [2,768(3) Å]. Esta última classifica-se como uma ligação secundária, polarizada e fraca, porém suficiente para estabilizar uma interação metal-nitrogênio. Portanto, o ligante triazenido encontra-se ligado de forma assimétrica ao centro metálico. Estes comprimentos de ligação Hg–N são menores que os correspondentes observados no complexo $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}$ ⁶⁶ [2,101(8) e 2,850(9) Å].

O ângulo de ligação N11–Hg–N11ⁱ com 180,0(2)°; (i) $-x, -y + 1, -z$, admitindo-se a ordem de grandeza do erro experimental, pode ser considerado equivalente ao ideal para uma geometria de coordenação linear. Este valor é maior que o observado para o complexo com geometria de coordenação linear N–Hg–O, {Hg[PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph](NO₃)}⁶⁶ [174,6(5)°].

Como consequência do modo de coordenação monodentado do ligante triazenido, os comprimentos das ligações N(11)-N(12) [1,322(5) Å] e N(12)-N(13) [1,276(5) Å] são diferenciados. O comprimento da ligação N(11)-N(12) é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å)⁶⁵, enquanto que o comprimento da ligação N(12)-N13 é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁶⁷. Por outro lado as ligações N(11)-C(11) [1,406 (6) Å] e N(13)-C(21) [1,413(5) Å], são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²)⁶⁸. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciam uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N=N=N desprotonada na direção dos substituintes 3-nitrofenila e 2-fluorofenila terminais.

Os comprimentos de ligação observados entre os átomos N(11)-N(12) e N(12)-N(13) são semelhantes aos encontrados no complexo {Hg[PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph](NO₃)}⁶⁶ [1,33(1) e 1,29(1) Å]. O comprimento de ligação Hg–N(11) [2,077(4) Å], é significativamente mais curto que a soma dos raios covalentes (2,275 Å)⁶⁸ e, corresponde a uma ligação covalente simples.

O ângulo de ligação do grupo triazenídico, N(11)-N(12)-N(13) [111,4(3)°] diferencia-se pouco dos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, à exemplo do *trans*-[Pd(FC₆H₄-N=N-NC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] [111,0(3)°]⁶⁹ e [Au(O₂NC₆H₄-N=N-NC₆H₄NO₂) - {P(C₆H₅)₃}]⁷⁰ [110,4(5)°], nos quais, o ligante triazenídico atua como monodentado.

A Figura 38 mostra a projeção do ligante [FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂]⁻ isolado do ambiente de coordenação do íon Hg(II). O ligante representado na Figura 38 apresenta os grupos –C₆H₄– terminais formando um ângulo interplanar de 5,3(3)° indicando um pequeno desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo

do plano do ligante é de apenas r.m.s. = 0,0795 Å, comprovando o pequeno desvio da planaridade global do mesmo. Entretanto, o grupo nitro desvia-se significativamente da coplanaridade com o respectivo anel fenila [ângulo diedro O(11),N(01),O(12)/C(11)-C(16) = 13,8(6)°].

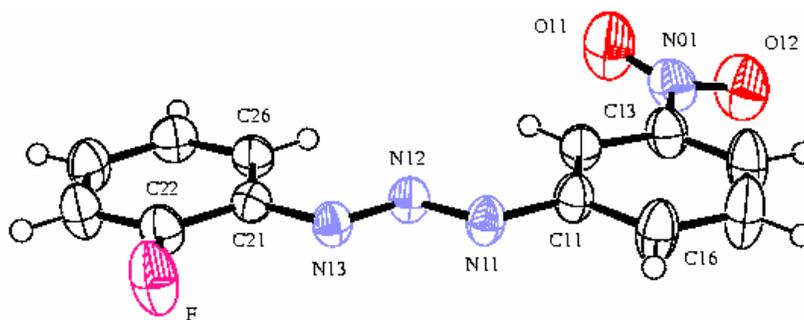


Figura 38 - Projeção⁶⁵ do íon triazenido ligante $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ separado do íon $\text{Hg}(\text{II})$ em **(1)** indicando um pequeno desvio da planaridade global.

A estrutura cristalina do complexo **(1)** se caracteriza pelas moléculas operadas por translação que se empilham na direção cristalográfica [100]. Resultam cadeias de moléculas de **(1)** orientadas paralelamente a direção cristalográfica [100] através de interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno π incluindo o íon $\text{Hg}(\text{II})$ e átomos de carbono do anel C(21)–C(26). As distâncias mais curtas deste tipo de interação observadas envolvendo o anel C(21) – C(26) são $[\text{Hg}\cdots\text{C}25^{\text{ii}} = 3,152(5) \text{ \AA}$ e $\text{Hg}\cdots\text{C}26^{\text{ii}} = 3,318(4) \text{ \AA}$; código de simetria: (ii) $1-x, -y+1, -z$]. Entretanto, as cadeias moleculares não apresentam interações entre si na forma de um arranjo supramolecular bidimensional estendido (2D). A distância observada entre o íon metálico e o centro da ligação C(21ⁱⁱ)–C(26ⁱⁱ) é de 3,24 Å comparando-se com 3,38 Å encontrado no complexo $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}^{66}$. Os valores observados para as metal-areno π em **(1)** são mais curtos na comparação com o complexo $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}^{66}$, no qual as interações metal-areno π situam-se entre 3,41(1) e 4,50 Å. Os ângulos observados nas interações metal-areno π , $\text{C}(25^{\text{ii}})\text{–Hg–C}(26^{\text{ii}}) = 24(1)^\circ$, $\text{Hg–C}(25^{\text{ii}})\text{–C}(26^{\text{ii}}) = 84(3)^\circ$ e $\text{C}(25^{\text{ii}})\text{–C}(26^{\text{ii}})\text{–Hg} = 71(3)^\circ$; código de simetria: (ii) $1-x, -y+1, -z$ são semelhantes aos encontrados no complexo $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}]\text{–}(\text{NO}_3)\}^{64}$ [$\text{C}31^{\text{I}}\text{–Hg–C}36^{\text{I}} = 23(3)^\circ$, $\text{Hg–C}31^{\text{I}}\text{–C}36^{\text{I}} = 79(8)^\circ$ e $\text{C}31^{\text{I}}\text{–C}36^{\text{I}}\text{–Hg} = 78(7)^\circ$; código de simetria: (I) $[x, -y+1, z]$].

A Figura 39 apresenta um arranjo de uma seqüência de três cadeias de moléculas do complexo **(1)** paralelas à direção cristalográfica [100], destacando-se as interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno π incluindo o íon Hg(II) e átomos de carbono do anel C(21)–C(26).

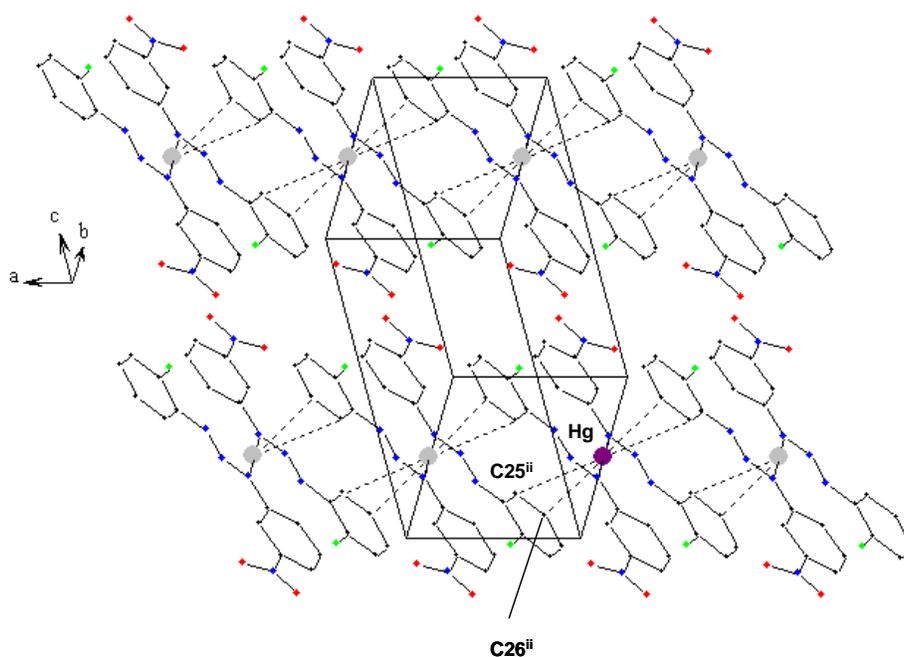


Figura 39 - Projeção da cela unitária de **(1)** incluindo uma projeção unidimensional do corte de três cadeias de moléculas do complexo orientadas ao longo da direção cristalográfica [100]⁷¹. As interações intermoleculares secundárias do tipo metal-areno π Hg...C estão representadas por linhas tracejadas. [Código de simetria: (ii)[1-x, -y+1, -z].

Na Tabela 2 encontram-se alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do complexo **(1)**.

Tabela 2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo **(1)**.

Hg-N(11)	2,077(4)
Hg-N(13)	2,768(3)
F-C(22)	1,345(6)
O(11)-N(01)	1,221(7)
O(12)-N(01)	1,230(7)
N(01)-C(13)	1,448(7)
N(11)-N(12)	1,322(5)
N(11)-C(11)	1,406(6)
N(12)-N(13)	1,276(5)
N(13)-C(21)	1,413(5)
<hr/>	
N(11)-Hg-N(11) ⁱ	180,0(2)
O(11)-N(01)-O(12)	122,5(5)
N(12)-N(11)-C(11)	118,3(4)
N(13)-N(12)-N(11)	111,4(3)
N(12)-N(13)-C(21)	113,4(3)
F-C(22)-C(23)	118,2(4)
F-C(22)-C(21)	119,0(4)

Código de simetria para a geração de átomos equivalentes: (i) $-x, -y+1, -z$.

Na estrutura molecular de **(1)** destacam-se interações intermoleculares C–H...F [C16...Fⁱ = 3,073(6) Å e C16–H16...Fⁱ = 129,31°; código de simetria: (i) $-x, -y + 1, -z$]. Estes valores são comparáveis àqueles encontrados nas interações intermoleculares C–H...F [C24ⁱⁱ...F1 = 3,351 Å e C24ⁱⁱ–H24...F1 = 101,12°; código de simetria: (ii) $-x, y, -\frac{1}{2} + z$. no complexo *cis-bis*[1,3-bis(2-fluorofenil)triazenido- κ^2N^3]bis(piridina- κN)cádmio(II)Cd[FC₆H₄NNNC₆H₄-F]₂(C₅H₅N)₂⁷².

5.1.2 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (1)

O complexo (1) foi isolado na forma de cristais com forma de blocos amarelo-vítreos, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo mistura de metanol/tetrahidrofurano. Um monocristal com as dimensões de 0,20 x 0,33 x 0,35 mm fixo em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratrômetro Enraf-Nonius (*CAD4-EXPRESS*)⁵⁴.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos a partir de 25 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald incluindo a região de varredura angular $\theta = 7,22^\circ - 17,25^\circ$ tendo sido refinadas pelo método dos mínimos quadrados no final da coleta de dados de difração (*SET4* no programa de gerenciamento *CAD4-EXPRESS*)⁵⁴. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura $\omega / 2\theta$.

O total de 2249 intensidades de difração coletadas foi submetido à redução (correções de polarização e de Lorentz) com o programa *XCAD4*⁷³ resultando 2128 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,021$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

A seguir encontra-se a Tabela 3 que contém dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).

Tabela 3 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parêntesis.

Fórmula Molecular	C ₂₄ H ₁₆ N ₈ O ₄ F ₂ Hg
Massa Molecular	719,02
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$ (n.º 2)
Radiação Utilizada	0,71073 Å / Mo-K _α
Temperatura da Coleta dos Dados	293 (2) K

Parâmetros de Cella	$a = 6,8318(10) \text{ \AA}$ $b = 8,271(3) \text{ \AA};$ $c = 11,3111(7) \text{ \AA};$ $\alpha = 72,249(16)^\circ$ $\beta = 87,133(9)^\circ$ $\gamma = 79,979(17)^\circ$
Volume da Cella Elementar	599,4 (2) \AA^3
Cor	Amarelo - vítreo
Fórmulas Elementares na Cella	$Z = 2$
Densidade (calculada)	2,548 mg/m^3
Região de Varredura	1,89° a 25,07°
Índices de Varredura	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -13 \leq l \leq 0$
Reflexões Coletadas	2249
Reflexões Independentes	2128 [$R_{int.} = 0,021$]
Coefficiente de Absorção	12,858 mm^{-1}
F(000)	426
Método de Refinamento	Matriz completa mínimos quadrados F^2
Dados/Restrições/Parâmetros Refinados	2128 / 0 / 178
Goodness-of-fit on F^2	1,077
Critério de Observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Índice de Discordância	$R_1 = 0,0258, wR_2 = 0,0637$
Densidade Eletrônica Residual	1,274 a -2,254 e.\AA^3

5.2 - DISCUSSÃO ESTRUTURAL DO COMPLEXO 1-3-bis(*p*-Nitrofenil) -Triazenido bis(Trifenilfosfina)Cobre(I) (2)

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

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal, correspondentes a uma rede cristalina recíproca monoclinica, foram submetidas a redução, resultando um arquivo contendo 14725 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 7562 reflexões simetricamente independentes.

As reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁶⁰) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como $P2_1/c$ (n°. 14 - *International Tables for Crystallography*⁶¹). O tipo de Bravais P resultou da inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações da condição de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e das condições de extinção seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $00l$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo ao eixo cristalográfico b e perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c (com a componente da translação paralela ao eixo cristalográfico c).

O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico em função da simetria de Laue $2/m$ que é equivalente a operação $\bar{1}$, apresentando a operação de inversão como um dos elementos de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar.

Solução da estrutura molecular

Da fórmula geral e empírica:

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

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

Considerando-se a premissa para efeito da solução da estrutura, de que todos os átomos situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P2_1/c$ e, um número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo resulta:

$$N_{AM} = 4392,75 \text{ \AA}^3/4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 61,01 \sim 61 \text{ átomos.}$$

Este número, incluindo-se um erro experimental permitido próximo a $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica muito próxima a $C_{48}CuN_5O_4P_2$.

Considerando-se um íon Cu(I) na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$, admitindo-se uma molécula de complexo completa acêntrica, deduziu-se a presença de um íon triazenido, $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2]^-$, coordenado a um íon Cu(I) com geometria de coordenação tetrédrica. Neste caso, dois ligantes trifenilfosfina neutros, completariam a esfera de coordenação do metal, resultando uma fórmula empírica $\{[Cu(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)[P(C_6H_5)_2]]\}$. Este modelo previsto resultou como correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de (2).

A solução da estrutura foi obtida *via* Métodos Diretos⁶², incluindo 7562 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 14725 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/c$.

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon de Cu(I) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar foram obtidas a partir da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo admitido como solução da estrutura molecular apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0,735$$

$$y = 0,303$$

$$z = 0,101$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Cu(I), com um fator de ocupação 1 no grupo espacial $P2_1/c$. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio e de fósforo envolvidos na sua primeira esfera de coordenação:

$$\text{Cu-N}_{\text{triazenido}} = 2,091 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Cu-N}_{\text{triazenido}} = 2,256 \text{ \AA} \text{ (ligação polarizada)}$$

$$\text{Cu-P} = 2,251 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Cu-P} = 2,245 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,735$, $y = 0,303$, $z = 0,101$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos⁶³, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,6469 \text{ para o total de 7562 reflexões simetricamente independentes e}$$

$$R = 0,5799 \text{ para 4177 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

observando-se para o íon Cu(I) os seguintes dados:

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Cu	0,732613	0,302207	0,100826	11,00000	0,03886

sendo:

x, y, z – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado indicou que 42,01% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Cu(I) nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura, sendo que nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar, espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica maior que 40%. Portanto o valor de 42,01% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas e

refinadas são corretas para o íon Cu(I) demonstrando-se assim a solução da estrutura molecular.

Na seqüência desta etapa da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O ciclo final do refinamento isotópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides do esqueleto da molécula do complexo, incluindo 242 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 10,00% para 4177 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 16,57% considerando-se 7562 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Finalizando o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides do esqueleto molecular do complexo, foram localizados geometricamente os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos. A localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, correspondentes a 1,2 vezes o valor do parâmetro térmico do átomo não-hidrogenóide (carbono) respectivamente associado, considerando-se uma distância de ligação constante $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$.

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos do esqueleto molecular do complexo, reunindo 242 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 8,75% para 4177 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 15,37% considerando-se 7562 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

O último ciclo do refinamento da estrutura molecular do complexo, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H e anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides, correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico ψ -scan⁶⁴ (correção feita embora tenha se observado um pequeno coeficiente de absorção linear de $0,620 \text{ mm}^{-1}$ observado), inclusão do fator de extinção, reunindo 542 parâmetros, levou aos índices de discordância não-ponderado R e

ponderado wR de 4,46% para 4177 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 10,80% considerando-se 7562 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento, foi observada a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0672P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*⁶³.

A estrutura molecular de **(2)** corresponde a um complexo mononuclear de Cu(I) com número de coordenação quatro. Um ânion obtido pela desprotonação da molécula 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno atua como ligante bidentado. A geometria de coordenação tetraédrica-distorcida do íon Cu(I) se completa com dois ligantes trifenilfosfina monodentados e neutros, como se observa na Figura 40.

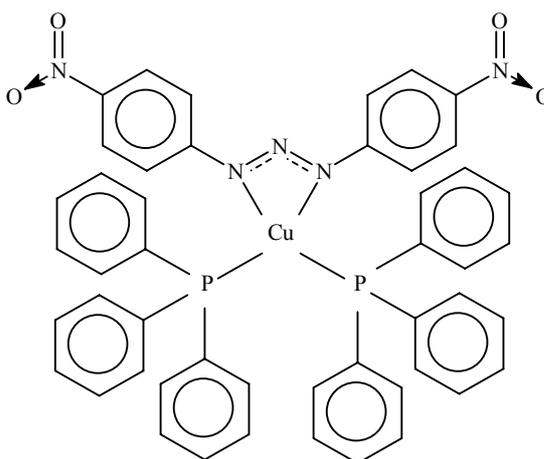


Figura 40 - Estrutura esquemática da molécula centrossimétrica do complexo **(2)**.

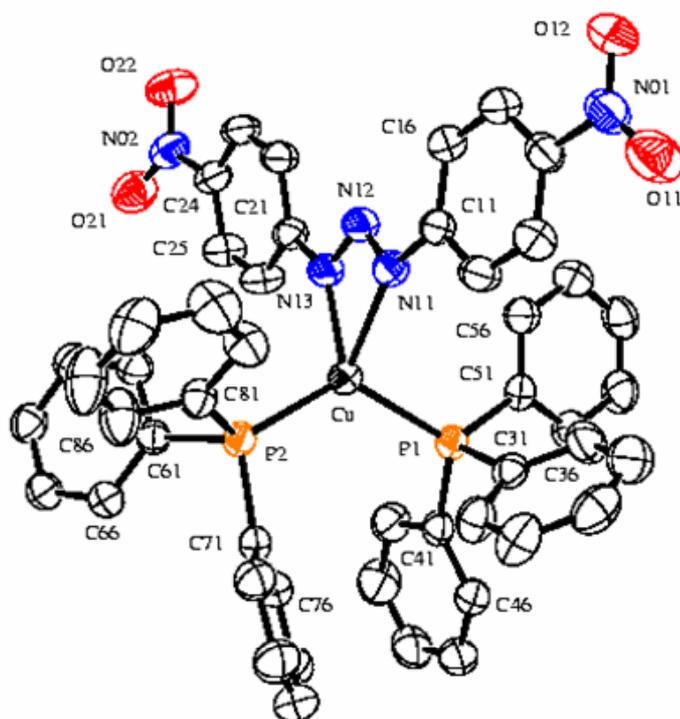


Figura 41 - Projeção⁶⁵ da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O centro metálico Cu(I) situa-se em uma posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$, resultando uma molécula do complexo com a simetria cristalográfica local **1** (assimétrica).

No fragmento $[\text{Cu}(\text{Ph}_3)_2]^+$, o íon Cu(I) apresenta uma hibridização sp^3 . Destacam-se as ligações Cu-P(1) [2,2525 Å] e Cu-P(2) [2,2494 Å], incluindo um ângulo de ligação P(1)–Cu–P(2) de 121,47(4)°. Estes valores são semelhantes àqueles encontrados no complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]^+$ [2,2349(18); 2,269(2) e 116,67(6)°].

Os diferentes comprimentos das ligações Cu-N(13) [2,092(3) Å] e Cu-N(11) [2,237(3) Å] demonstram uma coordenação assimétrica do ânion triazenido. Embora o comprimento da ligação Cu-N(11) ser maior que o comprimento da ligação Cu-N(13), o ligante triazenídico atua como bidentado. O comprimento da ligação Cu–N(13) assemelha-se a soma dos raios covalentes dos elementos Cu–N (1,98 Å)³¹, correspondendo a uma ligação covalente simples. O comprimento da ligação Cu–N [2,015(5) Å] observado no complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]^+$ é semelhante ao comprimento da ligação Cu–N(13).

O ângulo de ligação agudo N(11)–Cu–N(13) [58,06(11)°] indica uma apreciável tensão no anel de quatro membros, N(11)-N(12)-N(13)-Cu. Provavelmente este aspecto explique o alongamento da ligação Cu-N(11) em comparação com a ligação Cu-N(13). O ângulo N(11)–Cu–N(13) observado é significativamente menor que o ângulo N(11)–Cu–O(13) [75,74(18)°] observado no complexo triazenido N-óxido [Cu(O₂NC₆H₄NNN(O)CH₃)(C₁₈H₁₅P)₂]⁴². Esta diferença decorre do fato de que no complexo (2) o ligante triazenido impõe um anel de quatro membros N(11)-N(12)-N(13)Cu na coordenação do centro metálico, enquanto que no complexo [Cu(O₂NC₆H₄NNN(O)CH₃)-(C₁₈H₁₅P)₂] o ligante triazenido N-óxido determina a formação de um anel de cinco membros, N(11)-N(12)-N(13)-O(13)-Cu.

O ângulo de ligação do grupo triazenídico, N(11)-N(12)-N(13) [107,3(3)°] no complexo (2) é mais aberto comparado com outros triazenido complexos de cobre a exemplo do complexo [Cu(H₂N(CO)C₆H₄NNN(CO)NH₂)₂(C₅H₅N)₂·2C₅H₅N]³¹ no qual se observa o ângulo N(1)-N(2)-N(3) [109,44(14)°]. A explicação baseia-se no fato que o complexo (2) envolve Cu(I) enquanto que o complexo (Figura 42) apresenta Cu(II) com o ligante triazenídico atuando parcialmente como monodentado em função do efeito de Jahn-Teller. Este efeito no íon de Cu(II) impõe a maior abertura na cadeia triazenídica.

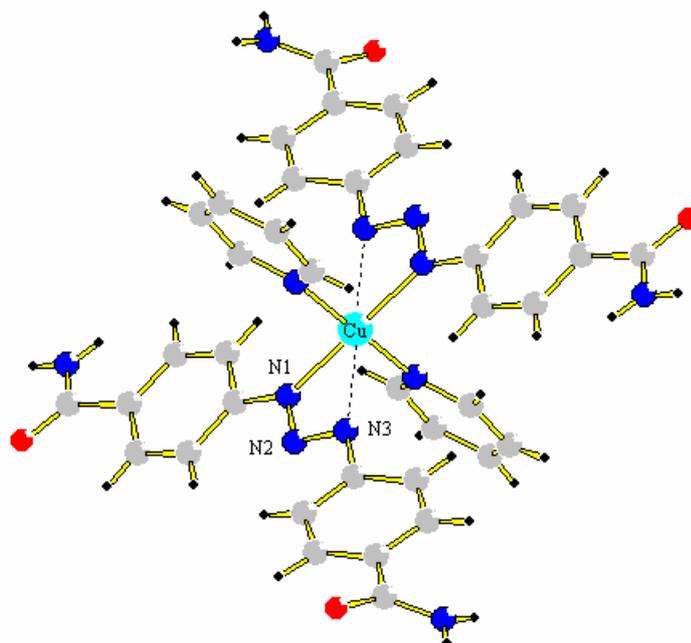


Figura 42 – Projeção⁷¹ da estrutura molecular do complexo [Cu(H₂N(CO)C₆H₄NNN(CO)NH₂)₂(C₅H₅N)₂·2C₅H₅N]³¹. Os solvatos de cristalização (piridina) foram omitidos para maior clareza.

Como consequência do modo de coordenação bidentado do ligante triazenido, os comprimentos das ligações N(11)-N(12) [1,306(4) Å] e N(12)-N(13) [1,308(4) Å] são praticamente equivalentes. Os comprimentos das ligações N(11)-N(12) e N(12)-N(13) são menores que o valor característico para uma ligação simples N-N (1,44 Å)⁶⁷ e, maiores que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)⁶⁷. Por outro lado, as ligações N(11)-C(11) [1,394(4) Å] e N(13)-C(21) [1,396(5) Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²)⁶⁸. Os comprimentos de ligação N-N e C-N acima observados implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N=N=N desprotonada na direção dos substituintes 2-nitrofenila terminais.

Os comprimentos de ligação observados entre os átomos N(11)-N(12) e N(12)-N(13) no complexo (**2**) são semelhantes ao encontrado no complexo [Cu(H₂N(CO)C₆H₄NNN-(CO)NH₂)₂(C₅H₅N)₂·2C₅H₅N]³¹ N(1)-N(2) = 1,319(2) Å – caráter de ligação simples N-N encurtada), lembrando que no complexo o ligante triazenídico atua parcialmente como monodentado (ligação N(2)-N(3) = 1,299(2) Å – caráter de ligação dupla N=N alongada).

A Figura 43 mostra a projeção do ligante [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂]⁻ isolado do ambiente de coordenação do íon Cu(I). O ligante representado na Figura 43 apresenta os grupos -C₆H₄- terminais formando um ângulo interplanar de 11,7(2)°. Os nitrogrupo O(12), N(01), O(11) desvia apreciavelmente da coplanaridade com o correspondente anel fenila C(11)-C(16) [ângulo interplanar 16,2(6)°], enquanto que o nitrogrupo O(22), N(02), O(21) aproxima-se da coplanaridade com o correspondente anel fenila C(21)-C(26) [ângulo interplanar 5,1(6)°]. Os ângulos interplanares observados impõem um apreciável desvio da planaridade por parte do ligante global (r.m.s. = 0,1383 Å). Estes valores observados para o ligante [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂]⁻ coordenado demonstram de forma muito interessante, aspectos geométricos bem diferenciados para com a molécula 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno neutra³⁸. Ao contrário do ânion ligante, a molécula neutra é praticamente plana (r.m.s. = 0,0061 Å) com um ângulo entre os grupos -C₆H₄- terminais de 5,7(1)° e o maior desvio da coplanaridade observada entre o grupo nitro de um dos substituintes arilas terminais de apenas 8,8(3)°.

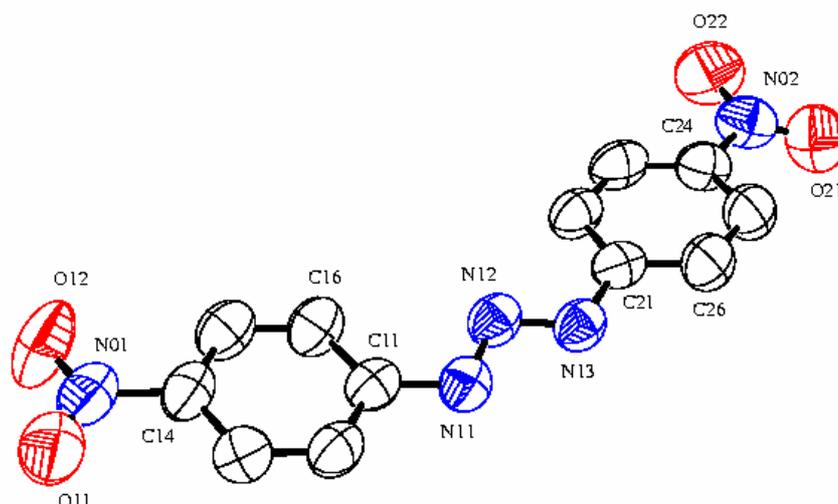


Figura 43 - Projeção⁶⁴ do íon triazenido ligante $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ separado do íon Cu(I) em **(2)** indicando o desvio da planaridade global.

Na estrutura molecular de **(2)** destacam-se interações intermoleculares através de ligações de hidrogénio não-clássicas do tipo C–H...O [$\text{C63}\cdots\text{O12}^{\text{i}} = 3,089(6)$ Å e $\text{C63-H63}\cdots\text{O12}^{\text{i}} = 122^\circ$; código de simetria: (i) $1-x, 1-y, -z$], [$\text{C53}\cdots\text{O22}^{\text{ii}} = 3,171(6)$ Å e $\text{C53-H53}\cdots\text{O22}^{\text{ii}} = 137^\circ$; código de simetria: (ii) $x, 3/2-y, 1/2+z$], [$\text{C54}\cdots\text{O11}^{\text{iii}} = 3,279(6)$ Å e $\text{C54-H54}\cdots\text{O11}^{\text{iii}} = 150^\circ$; código de simetria: (iii) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$]. A Figura 44 demonstra que estas interações intermoleculares conduzem a formação de cadeias centrossimétricas entre si, nas quais as moléculas do complexo **(2)** são operadas por um eixo axial de rotação-translação 2_1 paralelo à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Na Figura 45 observa-se um corte localizado do conteúdo da cela elementar com o objetivo de esclarecer a nomenclatura dos átomos envolvidos nas interações intermoleculares envolvidas no complexo **(2)**.

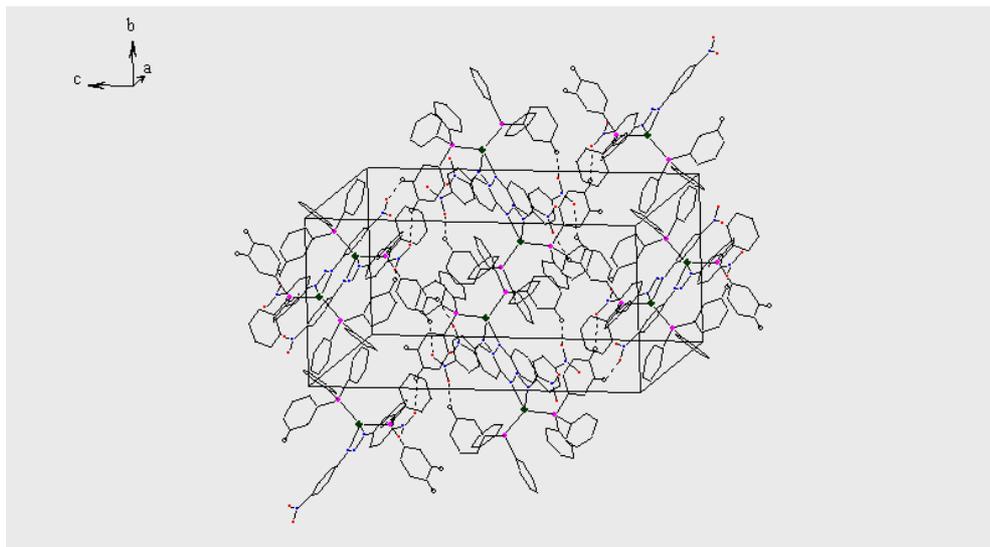


Figura 44: Projeção⁷¹ da cela elementar de cadeias de moléculas do complexo (2) paralelas à direção cristalográfica [0 1 0]. Linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio não clássicas do tipo C–H...O.

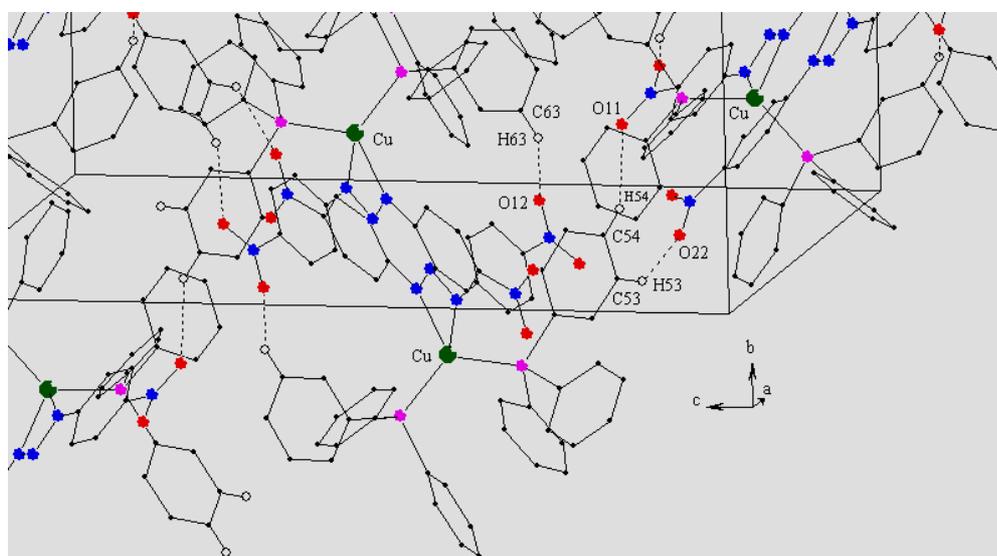


Figura 45 – Projeção⁷¹ com detalhe de interações intermoleculares do complexo (2) com a formação de cadeias paralelas à direção [0 1 0], destacando-se a nomenclatura dos átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas do tipo C–H...O.

Detalhes adicionais sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na Tabela 4.

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2).

Cu-N(13)	2,092(3)
Cu-N(11)	2,237(3)
Cu-P(2)	2,2494(10)
Cu-P(1)	2,2525(10)
C(11)-N(11)	1,394(4)
C(21)-N(13)	1,396(5)
N(11)-N(12)	1,306(4)
N(12)-N(13)	1,308(4)
N(13)-Cu-N(11)	58,06(11)
P(2)-Cu-P(1)	121,47(4)
C(26)-C(21)-N(13)	116,5(3)
N(11)-N(12)-N(13)	107,3(3)
N(12)-N(13)-C(21)	114,9(3)
O(12)-N(01)-O(11)	122,7(4)
O(22)-N(02)-O(21)	123,8(4)

5.2.2 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

O complexo (2) foi isolado na forma de cristais com forma de placas vermelhas, à partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol. Um monocristal com as dimensões de 0,20 x 0,15 x 0,10 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C com um difratrômetro Nonius KappaCCD com detector de área⁵³.

Os parâmetros da cela elementar foram determinados baseado no refinamento de 2997 reflexões obtidas em diferentes quadrantes da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular $\theta = 0,989^\circ - 26,795^\circ$ e refinadas pelo método dos mínimos quadrados⁷¹. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ e ω .

As 14725 intensidades coletadas foram submetidas às correções de polarização e de Lorentz com o programa *HKL DENZO*⁷³ resultando 7562 reflexões independentes índice de discordância interno $R_{int} = 0,0501$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

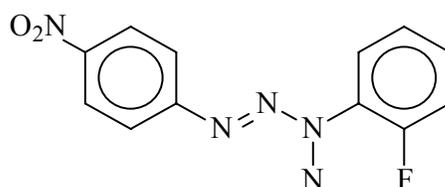
Tabela 5: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parêntesis.

Fórmula Molecular	C ₄₈ H ₃₈ N ₅ O ₄ P ₂ Cu
Peso Molecular	874,31
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/c</i>
Radiação Utilizada	0,7103 Å / Mo-Kα
Temperatura da Coleta dos Dados	293(2) K
Parâmetros de Cella	<i>a</i> = 15,8852(3) Å <i>b</i> = 11,9539(3) Å <i>c</i> = 23,2094(6) Å <i>β</i> = 94,6460(10)°
Volume da Cella Elementar	4392,75(18) Å ³
Cor	vermelho
Fórmulas Elementares na Cella	<i>Z</i> = 4
Densidade (calculada)	1,322 mg/m ³
Região de Varredura	3,14° a 24,89°
Índices de Varredura	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflexões Coletadas	14725
Reflexões Independentes	7562 [<i>R</i> _{int} = 0,0501]
Coeficiente de Extinção	0,0022 (11)
F(000)	1808
Método de Refinamento	Matriz completa mínimos quadrados em <i>F</i> ²
Dados/Restrições/Parâmetros Refinados	7562/0/542
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,001
Critério de Observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Índice de Discordância	<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ 0,0446/0,1080
Densidade Eletrônica Residual	1,274 e -2,254 e. Å ³

5.3 – Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pró-Ligante 1-(3-Nitrofenil)-3-(2-Fluorofenil)Triazeno e do Complexo (1)

Os espectros de infravermelho do pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (1) foram registrados na faixa entre 4000-400 cm^{-1} , e ambos estão representados nas figuras 46 e 47, respectivamente. Os dados da análise estão dispostos na Tabela 6.

Analogamente, DAHMER⁶ fez uma discussão detalhada no espectro de infravermelho do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno com as atribuições dos modos vibracionais às respectivas bandas de absorção.



A análise por espectroscopia no infravermelho do pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno, cujo o espectro no infravermelho encontra-se na Figura 46, pode ser feita pela identificação dos estiramentos de valência $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N=N})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$, como descritos na Tabela 6, página 66.

Tabela 6 – Comparação da análise do espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno e do complexo (1).

Atribuição	Pró-ligante			Complexo(1)		
	Frequência (cm^{-1}) Trabalho Atual	Frequência (cm^{-1}) /Dahmer ⁶	Intensidade relativa	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade relativa
$\nu(\text{N-H})$	3301,59	3296	MF	---	---	---
$\nu(\text{C=C})$	1619,94	1596	F	$\nu(\text{C=C})$	1610,30	m
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1521,58	1531	MF	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1525,44	MF
$\nu(\text{N=N})$	1417,45	1416	F	---	---	---
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1353,81	1324	F	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1348,2	MF
$\nu(\text{F-C}_{\text{ar}})$	1268,95	1254	F	$\nu(\text{F-C}_{\text{ar}})$	1268,95	F
				$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	1348,02	F
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1159,03	1162	F	---	---	---
$\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	885,18	848	f	$\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	894,082	f

Onde: MF= muito forte, F= forte, m = médio, f= fraco.

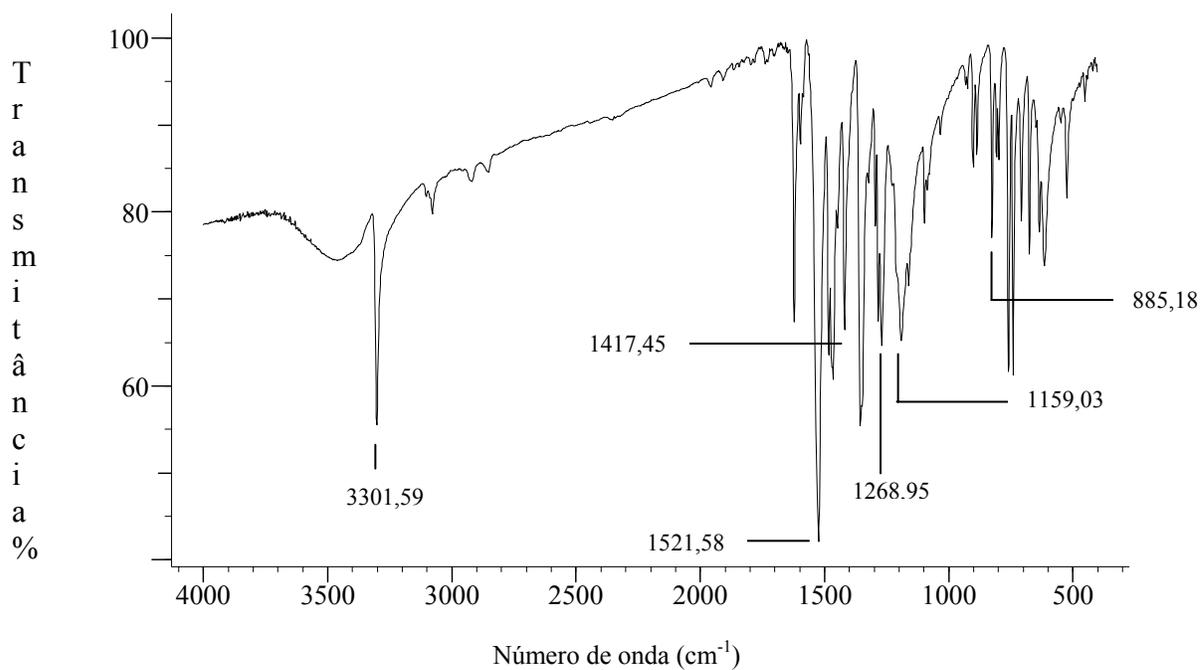


Figura 46 – Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno.

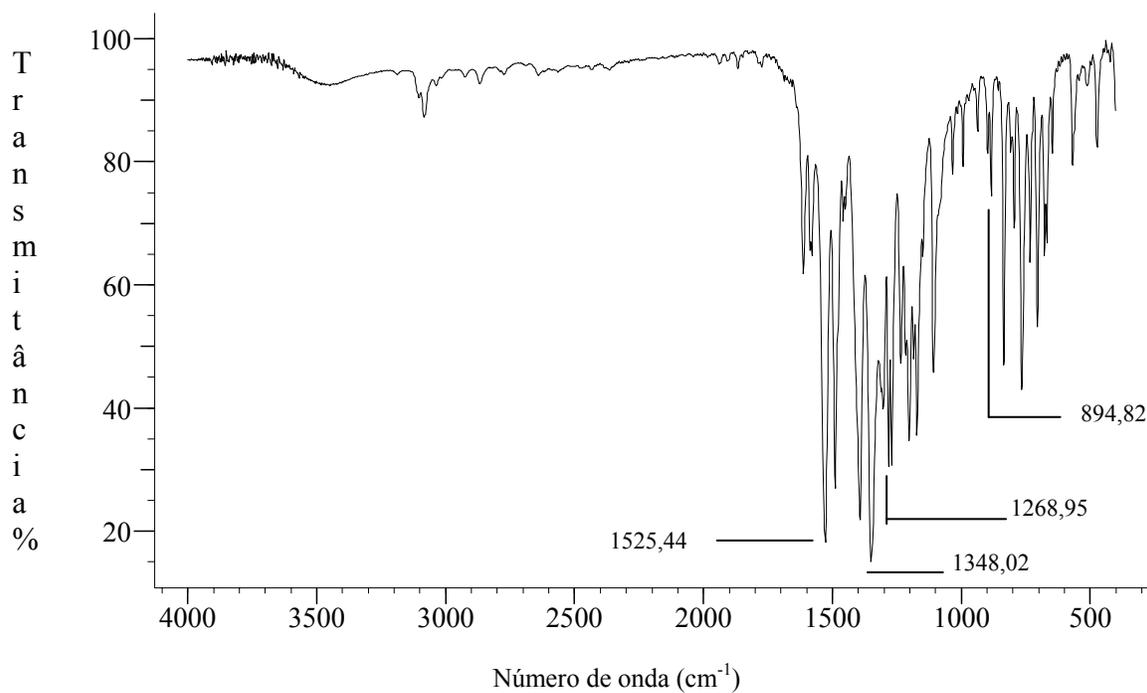


Figura 47 – Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do complexo (1).

Segundo **DAHMER**⁶, os grupamentos substituintes NO₂ e F exercem efeitos -M e -I sobre os anéis aromáticos, removendo parcialmente a densidade eletrônica da cadeia triazenídica aumentando a acidez do hidrogênio imínico. Deste modo, os estiramentos $\nu_{N=N}$ e ν_{N-N} , são deslocados para uma região de menor frequência no espectro de absorção.

A banda de absorção da ligação N-H é de grande interesse, pois a presença ou ausência da mesma no espectro de infravermelho de um complexo contendo ligante triazeno, indica se o ligante quando complexado ao íon metálico se apresenta desprotonado ou na forma neutra.

Em relação ao espectro do complexo (**1**), o desaparecimento da banda característica da ligação N-H, na região de 3301,59 cm⁻¹, comprova a desprotonação do pró-ligante e conseqüentemente a deslocalização da densidade eletrônica na cadeia de nitrogênio, fato este que pode ser confirmado com a análise das distâncias de ligação entre os nitrogênios N(11)-N(12) = 1,322(5) Å e N(12)-N(13) = 1,276 Å que apresentam valores intermediários entre os valores característicos para ligações simples e duplas.

As vibrações atribuídas às ligações N-N e N=N no pró-ligante são perturbadas na formação do complexo. As distâncias entre os nitrogênios são muito próximas e a banda no infravermelho terá um valor intermediário daquelas que caracterizam as ligações N-N e N=N, porém com uma intensidade maior na região de 1348,02cm⁻¹ que caracteriza a formação do complexo (N-N-N) $\nu_{(as)}$.

Como efeito da coordenação com o centro metálico temos também o deslocamento das bandas atribuídas ao grupo nitro e aos anéis aromáticos para uma região de frequência menor. Este fato deriva da polarização da densidade eletrônica do ligante para os íons metálicos.

5.4 – Discussão dos Espectros no Infravermelho do Pró-Ligante 1,3-bis(4-Nitrofenil) - Triazeno e do Complexo (2).

Os espectros de infravermelho do complexo (2) e do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno foram registrados de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros estão reproduzidos nas Figuras 48 e 49 respectivamente, a seguir.

Também OLIVEIRA⁵², fez uma discussão detalhada do espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, com atribuição dos modos vibracionais às respectivas bandas de absorção.

Na molécula do pró-ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, os modos vibracionais de maior interesse são aqueles relativos aos estiramentos de valência das cadeias nitrogenadas, porque as bandas atribuídas aos estes modos vibracionais serão modificadas no espectro quando as cadeias de N_3 interagirem com íons metálicos. O estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$ aparece em uma banda em 1405,87 cm^{-1} , o $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N})$ absorve na região de 1162,88 cm^{-1} e o estiramento da ligação N-H, $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$, aparece no espectro em 3282,30 cm^{-1} . A presença desta banda em 3282,30 cm^{-1} caracteriza a existência de cadeias N_3 neutras na estrutura molecular do complexo.

No espectro no infravermelho do complexo (2) observa-se o surgimento de uma banda de absorção em 1224,6 cm^{-1} . Esta banda que localiza-se em uma frequência intermediária àquelas relacionadas aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N})$, a qual é atribuída ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N}-\text{N})$, indica que as cadeias N_3 encontram-se desprotonadas e coordenadas aos íons metálicos. A retirada do próton faz com que haja uma densidade eletrônica distribuída na cadeia N_3 , alternando a ordem de ligação das ligações N-N. Desta forma, a banda média em 1224,6 cm^{-1} reflete uma ordem de ligação intermediária entre 1 e 2 nas cadeias nitrogenadas.

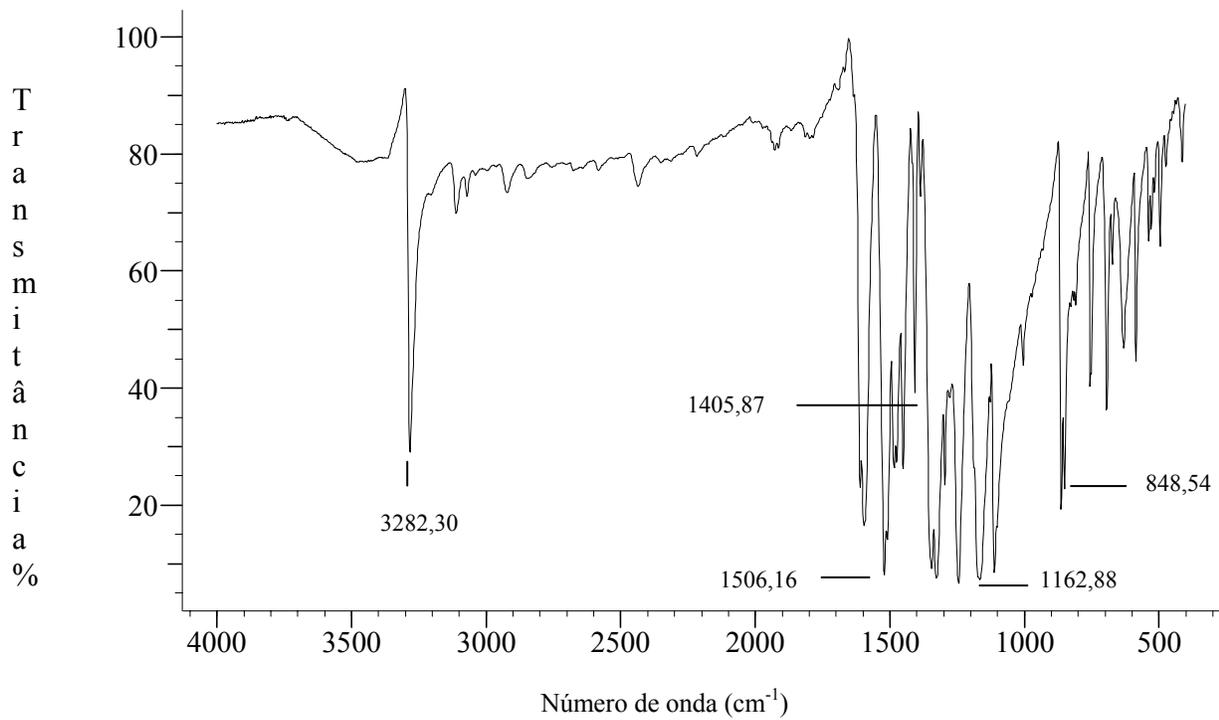


Figura 48 – Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do pró-ligante 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno.

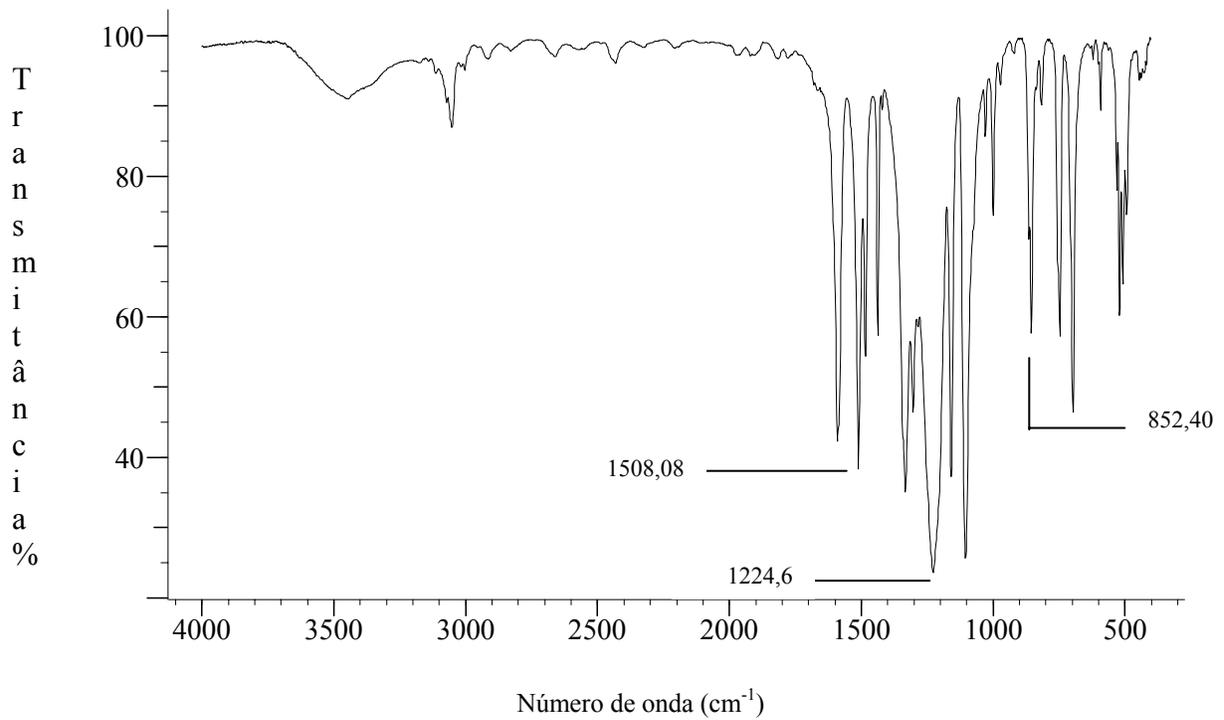


Figura 49 – Espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm⁻¹ do complexo (2).

Tabela 7- Comparação da análise do espectro no infravermelho na região de 4000-400 cm^{-1} do pró-ligante 1-3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno e do complexo (2).

Atribuição	Pró-ligante			Complexo(2)		
	Frequência (cm^{-1})	Frequência (cm^{-1}) /Oliveira ⁵²	Intensidade relaiva	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade relaiva
v (N-H)	3282,30	3296	MF	---	---	---
v (C=C)	1592,94	1596	MF	v (C=C)	1589,08	F
ν_{as} (NO ₂)	1517,73	1531	MF	ν_{as} (NO ₂)	1508,08	MF
v (N=N)	1405,87	1416	F	---	---	---
ν_{s} (NO ₂)	1344,16	1324	MF	ν_{s} (NO ₂)	1330,66	MF
				ν_{as} (NNN)	1224,6	MF
ν_{s} (N-N)	1162,88	1162	F	---	---	---
δ (C _{ar} -N)	848,54	848	F	δ (C _{ar} -N)	852,40	F

Onde: MF= muito forte, F= forte.

6 – CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos na introdução deste trabalho sobre a síntese e a cristaloquímica de compostos de coordenação com os íons cobre(I) e mercúrio(II) com triazenos monocatenados, conclui-se:

1- a síntese do pró-ligante assimétrico 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno é descrito pela primeira vez neste trabalho. Para a síntese do outro pró-ligante foi utilizadas metodologias já descritas na literatura;

2- os dois complexos constituídos respectivamente pelo íon cobre(I) e mercúrio(II) são inéditos, sendo que suas sínteses e estruturas foram descritas pela primeira vez neste trabalho;

3- o íon metálico Cu(I) coordenado pelo 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno e pelo co-ligante trifenilfosfina, apresenta geometria de coordenação tetraédrica, onde o pró-ligante está preso ao centro metálico de maneira quelante. Já o íon metálico Hg(II) coordenado pelo 1-(3-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido, apresenta geometria de coordenação linear;

4- os grupamentos substituintes da cadeia de triazeno, nos complexos (1) e (2), influenciam as características geométricas destes compostos;

5- o complexo (1) desperta grande interesse, já que este apresenta uma estrutura diferenciada, onde composto de coordenação só é constituído por moléculas de pró-ligantes e o centro metálico;

6- a permanência da trifenilfosfina na esfera de coordenação do íon Cu(I) no complexo (2), favorece a geometria de coordenação tetraédrica do respectivo centro metálico.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- LEE, J.D; **Química Inorgânica não tão Concisa**; São Paulo, 4ª edição; E. Blücher, 1996.
- 2- SHREVE, R. N.; BRINK, J.A . J. **Indústrias de Processos Químicos**; Rio de Janeiro, 4ª edição, Editora Guanabara, 1997.
- 3- SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W.. **Química Inorgânica**, Brasil, Editora Bookman,, 3ª edição; 2003.
- 4- BARRIÈRE, F.. **Department of Chemistry**, National University of Ireland, Ireland, 2002.
- 5- COTTON, F.A.; WILKINSON, G.. **Advanced Inorganic Chemistry**, NY, Fifth edition, John Wiley and Sons, Inc, 1998.
- 6- DAHMER, M.. Síntese, Caracterização e Cristalquímica de Complexos Co(II) com Ligantes Triazenos, Santa Maria, **Dissertação de Mestrado**; DQ-UFSM; 2002.
- 7- MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.. **Adv. Inorg. Chem. And Rad.**, (30), p.1-68, 1986.
- 8- GRIESS, P.. **Proc. Roy. Soc. London**, (9), p.594, 1859.
- 9- LEMAN, J.T.; ROMAN, H.A.; BARROW, A. R.; **J. Chem. Soc.**, Dalton Trans., p. 2183-2191, 1992.
- 10- HARTMAN, W.W.; Dickey, J. B.. **Org. Synth.**; (Coll 2), 163, 1943.
- 11- VERNIN, G.; SIV. C.; METZGER, J.. **Synth**; (691), 1977.
- 12- JANG, S. ; SEEFELDET, L. C.; PETERS, J. W.. **Biochem.**, (39), p.14745-14752, 2000.
- 13- HÖRNER, M. et al. **Acta Cryst.**; (C58), p. 286-287, 2002.
- 14- CASAGRANDE, I. C.. Síntese e Cristalquímica de Complexos de Pd(II) e Au(I) com o Ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, Santa Maria, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFSM, 2000.
- 15- HARTMANN,E; STRÄHLE, J.. **Z. Naturforsch.**, (44b), p.778-7853, 1989.
- 16- CARRATU, V. S.. Síntese e Cristalquímica de Complexos nos Sistemas 1,3-bis(4-nitro - fenil)triazeno/Ag(I)/Cd(I) e 1,3-bis(feniltriazeno)benzeno/Cd(II), Santa Maria, **Dissertação de Mestrado**, DQ - UFSM, RS, 2000.
- 17- HÖRNER, M. et al. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, (622), p.1177-1181, 1996.

- 18- SECCIA, M.; PERUGINI, C.; BELLOMO, G. **Biochem. And Biophys. Res. Comm.**, (232), 613-617, 1997.
- 19- ONO, N. et al. **Eur. J. Pharm.**, (359), p.171-184, 1998.
- 20- ISHIDA, K. **Eur. J. Pharm.**, (371), p.179-185, 1999.
- 21- JULLIARD, M.; VERNIN, G. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 20 (2), p.287-296, 1981.
- 22- RAJSKI, S. R.; WILLIAMS, R. M. **Chem. Rev.**, 98 (8), p. 2723-2795, 1998.
- 23- SIEH, D. H.; ANDREWS, A. W.; MICHEJDA, C. J. **Mutat. Res.** (73), 227-235; 1980.
- 24- FARRELL, N. et al. **Inorg. Chem.**, 26 (9), p. 1426-1429, 1987.
- 25- CLARKE, D. A. et al. **Proc. Soc. Exp. Biol. Med.**, 90, p. 484, 1955.
- 26- SHEALY, F. Y.; KRAUTH, C. A.; MONTGOMERY, J. A. **J. Org. Chem.**, (27), 2150, 1962.
- 27- SHEALY, F. Y.; MONTGOMERY, J. A.; LASTER, W. R. **Biochem. Pharmacol.**, 11, 674, 1962.
- 28- BAIRD, G. M.; WILLOUGHBY, M. L. N. **Lancet.**, 681, 1978.
- 29- WILMAN, D. E. V.; GODDARD, P. M. **J. Med. Chem.**, 23, p.1052, 1980.
- 30- HÖRNER, R.; **Tese de Doutorado**; Universidade Federal de Santa Catarina-SC; 2003.
- 31- BRESOLIN, L. Síntese, Estrutura e Propriedades de Complexos de Cu(II) e Tl(I) com Ligantes Triazenos. **Tese de Doutorado**, Santa Maria, UFSM – DQ, 2003.
- 32- Cambridge Crystallographic Data Centre – *CCDC* – Banco de Dados, 2005.
- 33- KONDRASHEV, Y. D. **Zh. Strukt. Khim.**, 15(3), p.517-522, 1974.
- 34- LEMAN, J.T. et al. **Inorg. Chem.**, 32, 4336, p. 24-43, 1993.
- 35- ANULEWICZ, R. **Acta Cryst.**, C53, 53, p. 345-346, 1997.
- 36- ZHANG, D. et al. **Acta Cryst.**, C55, 102, 1999.
- 37- HÖRNER, M. et al. **Acta Cryst.**, C59, p. 426-427, 2003.
- 38- CECCHI, P. et al. **Polyedron**, 14, p.2441-2449, 1995.
- 39- SCHWACH, M.; HAUSEN, H. D.; KAIM, W. **Inorg. Chem.**, 38, p.2242-2243, 1999.

- 40- LEMOS, S. et al. **Polyedron.**, 20, p.849-854, 2001.
- 41- GLÖCKLE, M. et al.. **Inorg. Chem.**, 40, p.2263-2269, 2001.
- 42- OLIVEIRA, J. S.. Síntese e Estrutura Cristalina e Molecular de Complexos de Cu(I), Ni(II), Co(II) e Co(III) com 3-(*p*-nitrofenil)-1-Metiltriazeno 1-Óxido, **Tese de Doutorado**, Santa Maria, UFSM – DQ, 2002.
- 43- LI, D.; et al. **Inorg. Chem. Commun.**, 6, p.469-473, 2003.
- 44- DANET, A. F.; DAVID, V.. **Talanta**, 39 (10), p.1299-1306, 1992.
- 45- SHITI, C.; XU, L.. **Talanta**, 39 (10), p.1395-1398, 1992.
- 46- POPA, Gr; DANET, A .F.; POPESCU, M.. **Talanta**, 25, p. 546, 1978.
- 47- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W.. **Química Nova**, 27, 4, p.593-600, 2004.
- 48- WANQUAN, J.; YURUI, Z.; GU, J.; GUOHUA, W. U.. **Anal. Lett.**, 29 (12), p. 2221, 1996.
- 49- NAUE, J. A.. Complexos de Mercúrio(II) com Ligantes Triazenos e Hidrazonas: Síntese, Caracterização e Cristalografia, **Dissertação de Mestrado**, Santa Maria, UFSM-DQ, 2001.
- 50- LEDESMA, G.. Síntese e Cristalografia de Complexos Monucleares de Cu(II) e Hg(II) com 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, **Dissertação de Mestrado**, Santa Maria, UFSM-DQ, 2000.
- 51- OLIVEIRA, A. B.. Síntese, Cristalografia e Bioinorgânica de Compostos Triazenos, **Dissertação de Mestrado**, Santa Maria, UFSM-DQ, 2000.
- 52- Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, Nicoletti – Magna IR 760, Instituto de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- 53- Nonius, COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997-2000.
- 54- Enraf-Nonius, **CAD4-EXPRESS**, Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- 55- HARTMANN, E.. **Tese de Doutorado**; Universität Tübingen-Alemanha, 1989.
- 56- MANN, P.; WELLS, J.; 1936, 1503, Cass, Coates, and Hayter, J., 1955,4007, Ahrland and Chatt, Chem. And Ind., 1955,96; Ahrland, Chatt, Davies and Willians, J., 276, 1958.
- 57- SACCO,GAZETTA, 85, 939,1955.
- 58- KLAGES, MÖNKEMEYER, AND HEINLE; **Chem. Ber.**, 85, 109, 1952.

- 59- NYHOLM and his co-workers J., 1951, 38; 1956, 4375; 1959, 3447; FOSS and GILSON, J.; 1949,3063; MALATESTA and SACCO, Z.; **Anorg. Chem.**; 373,248,1953.
- 60- FARRUGIA, L.J. *J. Appl. Cryst.* WinGX – **An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data**, Vers. 1.64.04., 32, p. 837-838, 1999.
- 61- HAHN, T.. **International Tables for Crystallography**, Space-Group Symmetry, 2^d Ed., The International Union of Crystallography, Vol. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
- 62- SHELDRIK, G. M.. **SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution**, University of Göttingen, Germany, 1990.
- 63- SHELDRIK, G. M. **SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement**, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 64- SPEK, A. L.. **Acta Cryst.**, A36, C-34, 1990.
- 65- FARRUGIA, L. J.. **J. Appl. Cryst.** 30, p. 565, 1997.
- 66- HÖRNER, M.; Bortoluzzi, A. J.; Beck, J.; Serafin, M.. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 628, p. 1104 – 1107, 2002
- 67- **International Tables for X-ray Crystallography**, Vol. III, 270, 1985.
- 68- ORPEN, G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson.. **D. G. & Taylor, R. J. Chem. Soc. Dalton Trans**, p. S1-83, 1989.
- 69- HÖRNER, M. et al. **Acta Cryst.**, C58, m286 – m287, 2002.
- 70- HÖRNER, M. et al..**Acta Cryst.**, C59, m424 – m426, 2003.
- 71- BRANDENBURG, K.. **DIAMOND**. Version 1.1A. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1996.
- 72- HÖRNER, M. et al. **Acta Cryst**, C60, m140 – m142, 2004.
- 73- OTWINOWSKI, Z. & Minor, W.. **Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography**, New York, Academic Press, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, Vol. 276, Part A, p. 307-326, 1997.

DADOS CRISTALOGRÁFICOS (2)

Tabela 11 - Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (2). Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão - $2\pi^2 [h^2 (\mathbf{a}^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk (\mathbf{a}^*) (\mathbf{b}^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	72(1)	64(1)	54(1)	2(1)	2(1)	8(1)
C(1)	74(3)	65(2)	54(2)	-5(2)	-2(2)	10(2)
C(2)	80(3)	82(3)	64(3)	6(2)	1(2)	17(2)
C(3)	87(3)	81(3)	70(3)	5(2)	-3(2)	22(2)
C(4)	67(3)	82(3)	68(3)	-16(2)	-3(2)	18(2)
C(5)	77(3)	73(3)	86(3)	-4(2)	7(1)	1(2)
C(6)	74(3)	66(3)	84(3)	3(2)	3(2)	15(2)
C(7)	79(3)	58(2)	57(2)	-2(2)	-6(2)	6(2)
C(8)	77(3)	76(3)	97(3)	23(2)	-10(2)	-10(2)
C(9)	75(3)	78(3)	98(3)	19(2)	-3(2)	3(2)
C(10)	86(3)	64(3)	66(3)	8(2)	-7(2)	-2(2)
C(11)	75(3)	60(2)	74(3)	12(2)	-10(2)	15(2)
C(12)	80(3)	66(3)	73(3)	1(2)	-7(2)	16(2)
N(1)	67(2)	74(2)	59(2)	-3(2)	-1(2)	7(2)
N(2)	73(2)	69(2)	64(2)	-2(2)	-3(2)	12(2)
N(3)	69(2)	67(2)	63(2)	0(2)	-3(2)	10(2)
N(4)	89(3)	89(3)	93(3)	-14(2)	8(2)	21(2)
N(5)	107(3)	78(3)	77(3)	12(2)	-4(2)	-9(2)
O(1)	107(3)	104(3)	179(4)	16(3)	51(3)	13(2)
O(2)	117(3)	147(3)	125(3)	28(3)	31(2)	74(2)
O(3)	108(3)	126(3)	113(3)	27(2)	15(2)	-4(2)

Continuação da **Tabela 11**

O(4)	145(3)	92(2)	134(3)	47(2)	3(2)	2(2)
P(1)	37(2)	64(1)	51(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(13)	61(2)	72(3)	55(2)	4(2)	-2(2)	3(2)
C(14)	91(3)	87(3)	68(3)	-6(2)	10(2)	-20(2)
C(15)	121(4)	101(4)	74(3)	-1(3)	2(3)	-41(3)
C(16)	85(3)	125(5)	97(4)	31(3)	9(3)	-23(3)
C(17)	91(3)	115(4)	132(5)	24(4)	46(3)	4(3)
C(18)	89(3)	82(3)	106(4)	-1(3)	34(3)	7(3)
C(19)	67(2)	73(2)	50(2)	-6(2)	4(2)	5(2)
C(20)	69(3)	109(3)	87(3)	11(3)	14(2)	8(3)
C(21)	69(3)	156(5)	107(4)	7(4)	10(3)	15(3)
C(22)	83(4)	140(5)	94(4)	-14(3)	-7(3)	34(3)
C(23)	93(3)	105(3)	74(3)	0(2)	-6(3)	30(3)
C(24)	78(3)	81(3)	62(3)	2(2)	8(2)	11(2)
C(25)	68(2)	69(2)	53(2)	-4(2)	12(2)	-5(2)
C(26)	105(3)	74(3)	62(3)	-10(2)	-2(2)	-1(2)
C(27)	110(3)	96(3)	67(3)	-21(3)	-1(2)	-6(3)
C(28)	100(3)	75(3)	89(4)	-23(3)	20(3)	-9(3)
C(29)	109(4)	71(3)	94(4)	-2(2)	12(3)	10(2)
C(30)	95(3)	75(3)	64(3)	-8(2)	-1(2)	10(2)
P(2)	59(1)	68(1)	52(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(31)	53(2)	71(2)	55(2)	-2(2)	1(2)	9(2)
C(32)	66(2)	75(3)	68(3)	10(2)	10(2)	11(2)
C(33)	81(3)	87(3)	76(3)	16(2)	16(2)	6(2)
C(34)	66(2)	103(3)	70(3)	6(2)	12(2)	4(2)
C(35)	71(3)	93(3)	76(3)	5(2)	19(2)	19(2)
C(36)	75(3)	73(3)	68(3)	2(2)	12(2)	10(2)

Continuação da Tabela 11

C(37)	67(2)	64(2)	50(2)	-5(2)	8(2)	6(2)
C(37)	67(2)	64(2)	50(2)	-5(2)	8(2)	6(2)
C(38)	81(3)	73(3)	62(2)	-2(2)	8(2)	14(2)
C(39)	103(3)	101(4)	64(3)	0(3)	3(2)	36(3)
C(40)	132(4)	83(4)	89(4)	23(3)	19(3)	23(3)
C(41)	126(4)	81(3)	97(4)	10(3)	21(3)	-11(3)
C(42)	89(3)	76(3)	78(3)	3(2)	12(2)	-3(2)
C(43)	64(2)	75(3)	57(2)	-2(2)	4(2)	-1(2)
C(44)	67(3)	93(3)	95(3)	-19(2)	-2(2)	1(2)
C(45)	65(3)	127(4)	126(5)	-23(4)	-11(3)	-1(3)
C(46)	89(4)	160(5)	86(4)	-3(4)	-20(3)	-20(3)
C(47)	95(4)	193(6)	77(4)	-42(4)	1(3)	-30(4)
C(48)	76(3)	158(5)	80(3)	-32(3)	2(3)	-5(3)

Tabela 12 - Comprimentos da ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (2).

Cu-N(3)	2,092(3)
Cu-N(1)	2,237(3)
Cu-P(2)	2,2495(10)
Cu-P(1)	2,2525(10)
C(1)-C(6)	1,385(5)
C(1)-N(1)	1,394(4)
C(1)-C(2)	1,400(5)
C(2)-C(3)	1,372(5)
C(2)-H(2)	0,9300
C(3)-C(4)	1,359(5)
C(3)-H(3)	0,9300
C(4)-C(5)	1,400(5)
C(4)-N(4)	1,469(5)
C(5)-C(6)	1,364(5)
C(5)-H(5)	0,9300
C(6)-H(6)	0,9300
C(7)-C(8)	1,391(5)
C(7)-N(3)	1,396(5)
C(7)-C(12)	1,397(5)
C(8)-C(9)	1,376(5)
C(8)-H(8)	0,9300
C(9)-C(10)	1,373(5)
C(9)-H(9)	0,9300
C(10)-C(11)	1,373(5)
C(10)-N(5)	1,466(5)
C(11)-C(12)	1,374(5)
C(11)-H(11)	0,9300
C(12)-H(12)	0,9300
N(1)-N(2)	1,306(4)
N(2)-N(3)	1,308(4)
N(4)-O(2)	1,201(4)
N(4)-O(1)	1,214(5)
N(5)-O(4)	1,212(4)
N(5)-O(3)	1,218(4)
P(1)-C(19)	1,817(4)
P(1)-C(25)	1,825(4)
P(1)-C(13)	1,827(4)
C(13)-C(18)	1,380(5)
C(13)-C(14)	1,389(5)
C(14)-C(15)	1,377(6)
C(14)-H(14)	0,9300

Continuação da **Tabela 12**

C(15)-C(16)	1,349(6)
C(15)-H(15)	0,9300
C(16)-C(17)	1,368(7)
C(16)-H(16)	0,9300
C(17)-C(18)	1,88(6)
C(17)-H(17)	0,9300
C(18)-H(18)	0,9300
C(19)-C(24)	1,379(5)
C(19)-C(20)	1,400(5)
C(20)-C(21)	1,384(6)
C(20)-H(20)	0,9300
C(21)-C(22)	1,365(7)
C(21)-H(21)	0,9300
C(22)-C(23)	1,371(6)
C(22)-H(22)	0,9300
C(23)-C(24)	1,381(5)
C(23)-H(23)	0,9300
C(24)-H(24)	0,9300
C(25)-C(30)	1,376(5)
C(25)-C(26)	1,377(5)
C(26)-C(27)	1,385(5)
C(26)-H(26)	0,9300
C(27)-C(28)	1,362(6)
C(27)-H(27)	0,9300
C(28)-C(29)	1,361(6)
C(28)-H(28)	0,9300
C(29)-C(30)	1,386(6)
C(29)-H(29)	0,9300
C(30)-H(30)	0,9300
P(2)-C(37)	1,816(4)
P(2)-C(43)	1,818(4)
P(2)-C(31)	1,823(4)
C(31)-C(36)	1,380(5)
C(31)-C(32)	1,389(5)
C(32)-C(33)	1,384(5)
C(32)-H(32)	0,9300
C(33)-C(34)	1,367(5)
C(33)-H(33)	0,9300
C(34)-C(35)	1,370(5)
C(34)-H(34)	0,9300
C(35)-C(36)	1,387(5)

Continuação da Tabela 12

C(35)-H(35)	0,9300
C(36)-H(36)	0,9300
C(37)-C(42)	1,377(5)
C(37)-C(38)	1,384(5)
C(38)-C(39)	1,383(6)
C(38)-H(38)	0,9300
C(39)-C(40)	1,363(6)
C(39)-H(39)	0,9300
C(40)-C(41)	1,352(6)
C(40)-H(40)	0,9300
C(41)-C(42)	1,389(6)
C(41)-H(41)	0,9300
C(42)-H(42)	0,9300
C(43)-C(44)	1,380(5)
C(43)-C(48)	1,384(5)
C(44)-C(45)	1,385(6)
C(44)-H(44)	0,9300
C(45)-C(46)	1,346(7)
C(45)-H(45)	0,9300
C(46)-C(47)	1,360(7)
C(46)-H(46)	0,9300
C(47)-C(48)	1,389(6)
C(47)-H(47)	0,9300
C(48)-H(48)	0,93
N(3)-Cu-N(1)	58,06(11)
N(3)-Cu-P(2)	116,58(9)
N(3)-Cu-P(1)	119,07(9)
N(1)-Cu-P1	104,67(8)
P(2)-Cu-P(1)	121,47(4)
C(6)-C(1)-C(2)	118,2(4)
C(6)-C(1)-N(1)	116,6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	125,2
C(3)-C(2)-C(1)	120,4(4)
C(3)-C(2)-H(2)	119,8
C(1)-C(2)-H(2)	119,8
C(4)-C(3)-C(2)	119,7(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120
C(2)-C(3)-H(3)	120,1
C(3)-C(4)-C(5)	121,7(4)
C(3)-C(4)-N(4)	120,1(4)
C(5)-C(4)-N(4)	118,2(4)

Continuação da **Tabela 12**

C(6)-C(5)-C(4)	117,8(4)
C(6)-C(5)-H(5)	121,1
C(4)-C(5)-H(5)	121,1
C(5)-C(6)-C(1)	122,1(4)
C(5)-C(6)-H(6)	118,9
C(1)-C(6)-H(6)	118,9
C(39)-C(40)	136,3(6)
C(8)-C(7)-N(3)	116,5(3)
C(8)-C(7)-C(12)	118,3(4)
N(3)-C(7)-C(12)	125,1(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121,2(4)
C(9)-C(8)-H(8)	119,4
C(7)-C(8)-H(8)	119,4
C(10)-C(9)-C(8)	119,0(4)
C(10)-C(9)-H(9)	120,5
C(8)-C(9)-H(9)	120,5
C(9)-C(10)-C(11)	121,2(4)
C(9)-C(10)-N(5)	118,3(4)
C(11)-C(10)-N(5)	120,5(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119,7(4)
C(10)-C(11)-H(11)	120,1
C(12)-C(11)-H(11)	120,1
C(11)-C(12)-C(7)	120,5(4)
C(11)-C(12)-H(12)	119,8
C(7)-C(12)-H(12)	119,8
N(2)-N(1)-C(1)	114,4(3)
N(2)-N(1)-Cu	93,9(2)
C(1)-N(1)-Cu	151,4(3)
N(1)-N(2)-N(3)	107,3(3)
N(2)-N(3)-C(7)	114,9(3)
N(2)-N(3)-Cu	100,8(2)
C(7)-N(3)-Cu	144,2(3)
O(2)-N(4)-O(1)	122,7(4)
O(2)-N(4)-C(4)	118,0(4)
O(1)-N(4)-C(4)	119,3(4)
O(4)-N(5)-O(3)	123,8(4)
O(4)-N(5)-C(10)	117,7(4)
O(3)-N(5)-C(10)	118,5(4)
C(19)-P(1)-C(25)	102,01(17)

Continuação da **Tabela 12**

C(19)-P(1)-C(13)	105,58(17)
C(25)-P(1)-C(13)	103,02(16)
C(19)-P(1)-Cu	118,07(12)
C(25)-P(1)-Cu	117,82(13)
C(13)-P(1)-Cu	108,74(12)
C(18)-C(13)-C(14)	117,6(4)
C(18)-C(13)-P(1)	123,3(3)
C(14)-C(13)-P(1)	118,9(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120,2(4)
C(15)-C(14)-H(14)	119,9
C(13)-C(14)-H(14)	119,9
C(16)-C(15)-C(14)	121,4(5)
C(16)-C(15)-H(15)	119,3
C(14)-C(15)-H(15)	119,3
C(15)-C(16)-C(17)	119,9(5)
C(15)-C(16)-H(16)	120,0
C(17)-C(16)-H(16)	120,0
C(16)-C(17)-C(18)	119,3(5)
C(16)-C(17)-H(17)	120,3
C(18)-C(17)-H(17)	120,3
C(13)-C(18)-C(17)	121,5(5)
C(13)-C(18)-H(18)	119,2
C(17)-C(18)-H(18)	119,2
C(24)-C(19)-C(20)	118,0(4)
C(24)-C(19)-P(1)	125,1(3)
C(20)-C(19)-P(1)	116,9(3)
C(21)-C(20)-C(19)	120,5(4)
C(21)-C(20)-H(20)	119,7
C(19)-C(20)-H(20)	119,7
C(22)-C(21)-C(20)	119,8(5)
C(22)-C(21)-H(21)	120,1
C(20)-C(21)-H(21)	120,1
C(21)-C(22)-C(23)	120,9(5)
C(21)-C(22)-H(22)	119,5
C(23)-C(22)-H(22)	119,5
C(22)-C(23)-C(24)	119,4(5)
C(22)-C(23)-H(23)	120,3
C(24)-C(23)-H(23)	120,3
C(19)-C(24)-C(23)	121,3(4)

Continuação da **Tabela 12**

C(19)-P(1)-C(13)	105,58(17)
C(19)-C(24)-H(24)	119,3
C(23)-C(24)-H(24)	119,3
C(30)-C(25)-C(26)	118,7(4)
C(30)-C(25)-P(1)	119,7(3)
C(26)-C(25)-P(1)	121,6(3)
C(25)-C(26)-C(27)	120,7(4)
C(25)-C(26)-H(26)	119,7
C(27)-C(26)-H(26)	119,7
C(28)-C(27)-C(26)	119,6(4)
C(28)-C(27)-H(27)	120,2
C(26)-C(27)-H(27)	120,2
C(29)-C(28)-C(27)	120,7(4)
C(29)-C(28)-H(28)	119,6
C(27)-C(28)-H(28)	119,6
C(28)-C(29)-C(30)	119,7(4)
C(28)-C(29)-H(29)	120,1
C(30)-C(29)-H(29)	120,1
C(25)-C(30)-C(29)	120,6(4)
C(25)-C(30)-H(30)	119,7
C(29)-C(30)-H(30)	119,7
C(37)-P(2)-C(43)	104,74(17)
C(37)-P(2)-C(31)	104,35(16)
C(43)-P(2)-C(31)	101,70(16)
C(37)-P(2)-Cu	113,98(11)
C(43)-P(2)-Cu	114,94(13)
C(31)-P(2)-Cu	115,64(12)
C(36)-C(31)-C(32)	118,5(3)
C(36)-C(31)-P(2)	124,3(3)
C(32)-C(31)-P(2)	117,2(3)
C(33)-C(32)-C(31)	121,1(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119,5
C(31)-C(32)-H(32)	119,5
C(34)-C(33)-C(32)	119,6(4)
C(34)-C(33)-H(33)	120,2

Continuação da **Tabela 12**

C(33)-C(34)-C(35)	120,2(4)
C(33)-C(34)-H(34)	119,9
C(35)-C(34)-H(34)	119,9
C(34)-C(35)-C(36)	120,5(4)
C(34)-C(35)-H(35)	119,8
C(36)-C(35)-H(35)	119,8
C(31)-C(36)-C(35)	120,2(4)
C(31)-C(36)-H(36)	119,9
C(35)-C(36)-H(36)	119,9
C(42)-C(37)-C(38)	117,8(4)
C(42)-C(37)-P(2)	123,7(3)
C(38)-C(37)-P(2)	118,2(3)
C(39)-C(38)-C(37)	120,9(4)
C(39)-C(38)-H(38)	119,6
C(37)-C(38)-H(38)	119,6
C(40)-C(39)-C(38)	120,1(5)
C(40)-C(39)-H(39)	120,0
C(38)-C(39)-H(39)	120,0
C(41)-C(40)-C(39)	120,1(5)
C(41)-C(40)-H(40)	119,9
C(39)-C(40)-H(40)	119,9
C(40)-C(41)-C(42)	120,2(5)
C(40)-C(41)-H(41)	119,9
C(42)-C(41)-H(41)	119,9
C(37)-C(42)-C(41)	120,8(4)
C(37)-C(42)-H(42)	119,6
C(41)-C(42)-H(42)	119,6
C(44)-C(43)-C(48)	117,5(4)
C(44)-C(43)-P(2)	119,8(3)
C(48)-C(43)-P(2)	122,7(3)
C(43)-C(44)-C(45)	121,1(4)
C(43)-C(44)-H(44)	119,5
C(45)-C(44)-H(44)	119,5
C(46)-C(45)-C(44)	120,2(5)

Continuação da **Tabela 12**

C(46)-C(45)-H(45)	119,9
C(44)-C(45)-H(45)	119,9
C(45)-C(46)-C(47)	120,6(5)
C(45)-C(46)-H(46)	119,7
C(47)-C(46)-H(46)	119,7
C(46)-C(47)-C(48)	119,7(5)
C(46)-C(47)-H(47)	120,2
C(48)-C(47)-H(47)	120,2
C(43)-C(48)-C(47)	120,9(4)
C(43)-C(48)-H(48)	119,5
C(47)-C(48)-H(48)	119,5

Tabela 13 - Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, $U_{(eq)}$ ($\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$) do complexo (2). O $U_{(eq)}$ é definido como 1/3 do tensor U_{ij} ortogonalizado – Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	$U_{(eq)}$
Cu	7318(1)	3026(1)	1001(1)	63(1)
C(1)	5274(2)	4180(3)	982(2)	65(1)
C(2)	4790(3)	5108(3)	795(2)	76(1)
C(3)	3969(3)	5210(4)	932(2)	80(1)
C(4)	3624(2)	4400(4)	1251(2)	73(1)
C(5)	4081(3)	3447(3)	1436(2)	79(1)
C(6)	4893(2)	3356(3)	1291(2)	75(1)
C(7)	7743(2)	5413(3)	348(2)	66(1)
C(8)	8611(3)	5241(4)	370(2)	84(1)
C(9)	9126(3)	5935(3)	82(2)	85(1)
C(10)	8771(3)	6809(3)	-236(2)	73(1)
C(11)	7921(3)	7032(3)	-246(2)	80(1)
C(12)	7406(3)	6333(3)	37(2)	74(1)
N(1)	6121(2)	4016(3)	889(1)	67(1)
N(2)	6473(2)	4858(3)	642(1)	69(1)
N(3)	7272(2)	4612(3)	619(1)	67(1)
N(4)	2753(2)	4515(4)	1413(2)	90(1)
N(5)	9319(3)	7491(3)	-574(2)	88(1)
O(1)	2475(2)	3824(3)	1731(2)	128(1)
O(2)	2349(2)	5304(4)	1228(2)	128(1)
O(3)	10014(2)	7129(3)	-661(2)	115(1)
O(4)	9045(2)	8379(3)	-758(2)	124(1)
P(1)	7599(1)	2887(1)	1966(1)	59(1)
C(13)	6749(2)	2101(3)	2264(2)	63(1)
C(14)	6585(3)	1016(4)	2072(2)	82(1)
C(15)	5907(3)	435(4)	2255(2)	99(2)
C(16)	5381(3)	901(5)	2615(2)	103(2)
C(17)	5523(3)	1968(5)	2811(2)	111(2)
C(18)	6212(3)	2558(4)	2639(2)	91(1)

Continuação da Tabela 13

C(19)	8571(2)	2195(3)	2235(2)	64(1)
C(20)	9317(3)	2564(4)	2015(2)	88(1)
C(21)	10085(3)	2088(5)	2201(2)	111(2)
C(22)	10114(3)	1241(5)	2597(2)	106(2)
C(23)	9392(3)	860(4)	2817(2)	92(1)
C(24)	8627(3)	1349(3)	2640(2)	73(1)
C(25)	7639(2)	4177(3)	2388(2)	63(1)
C(26)	8042(3)	4225(3)	2936(2)	81(1)
C(27)	8046(3)	5205(4)	3254(2)	92(1)
C(28)	7648(3)	6130(4)	3023(2)	87(1)
C(29)	7242(3)	6100(4)	2484(2)	91(1)
C(30)	7240(3)	5121(3)	2164(2)	78(1)
P(2)	7494(1)	1565(1)	412(1)	60(1)
C(31)	8322(2)	1724(3)	-82(2)	60(1)
C(32)	8354(2)	2733(3)	-376(2)	69(1)
C(33)	8946(3)	2913(4)	-772(2)	81(1)
C(34)	9515(2)	2091(4)	-871(2)	79(1)
C(35)	9486(2)	1085(4)	-591(2)	79(1)
C(36)	8890(2)	896(3)	-198(2)	72(1)
C(37)	7750(2)	263(3)	790(2)	60(1)
C(38)	8488(2)	213(3)	1149(2)	72(1)
C(39)	8681(3)	-720(4)	1486(2)	90(1)
C(40)	8138(4)	-1604(4)	1472(2)	101(2)
C(41)	7412(4)	-1575(4)	1124(2)	101(2)
C(42)	7219(3)	-649(4)	777(2)	81(1)
C(43)	6583(2)	1234(3)	-84(2)	66(1)
C(44)	5804(2)	1685(4)	6(2)	86(1)
C(45)	5103(3)	1466(5)	-372(3)	107(2)
C(46)	5169(3)	791(5)	-830(2)	113(2)
C(47)	5926(3)	339(5)	-937(2)	122(2)
C(48)	6634(3)	555(5)	-562(2)	105(2)

ANEXO 1

DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO (1)

Tabela 8 - Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \cdot 10^{-3}$) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (1). Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão - $2\pi^2 [h^2 (\mathbf{a}^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk (\mathbf{a}^*) (\mathbf{b}^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Hg	34(1)	49(1)	28(1)	-6(1)	4(1)	-14(1)
F	77(2)	105(3)	35(2)	-12(2)	8(1)	-58(2)
O(11)	74(3)	143(5)	49(2)	-20(3)	14(2)	-50(3)
O(12)	95(3)	101(3)	33(2)	1(2)	2(2)	-30(3)
N(01)	68(3)	69(3)	34(2)	-11(2)	9(2)	-21(2)
N(11)	37(2)	49(2)	30(2)	-7(2)	-1(1)	-16(2)
N(12)	36(2)	42(2)	32(2)	-7(2)	1(1)	-14(1)
N(13)	35(2)	43(2)	32(2)	-10(1)	1(1)	-14(1)
C(11)	41(2)	47(2)	31(2)	-6(2)	-4(2)	-13(2)
C(12)	39(2)	50(2)	36(2)	-12(2)	2(2)	-13(2)
C(13)	55(3)	51(2)	32(2)	-7(2)	-2(2)	-14(2)
C(14)	75(4)	83(4)	34(2)	-5(2)	-14(2)	-33(3)
C(15)	67(4)	100(4)	42(3)	-8(3)	-12(3)	-45(3)
C(16)	52(3)	75(3)	39(3)	-5(2)	-5(2)	-33(3)
C(21)	33(2)	38(2)	36(2)	-12(2)	-1(2)	-6(2)
C(22)	45(2)	52(2)	33(2)	-10(2)	6(2)	-19(2)
C(23)	58(3)	64(3)	37(2)	-17(2)	-3(2)	-23(2)
C(24)	48(3)	60(3)	50(3)	-19(2)	-3(2)	-25(2)
C(25)	41(2)	50(2)	48(3)	-11(2)	7(2)	-20(2)
C(26)	37(2)	45(2)	34(2)	11(2)	5(2)	-12(2)

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

Hg-N(11)	2,077(4)
Hg-N(11)#1	2,077(4)
F-C(22)	1,345(6)
O(11)-N(01)	1,221(7)
O(12)-N(01)	1,230(7)
N(01)-C(13)	1,448(7)
N(11)-N(12)	1,322(5)
N(11)-C(11)	1,406(6)
N(12)-N(13)	1,276(5)
N(13)-C(21)	1,413(5)
C(11)-C(12)	1,373(7)
C(11)-C(16)	1,398(7)
C(12)-C(13)	1,393(6)
C(12)-H(12)	0,9300
C(13)-C(14)	1,375(8)
C(14)-C(15)	1,361(9)
C(14)-H(14)	0,9300
C(15)-C(16)	1,385(7)
C(15)-H(15)	0,9300
C(16)-H(16)	0,9300
C(21)-C(26)	1,386(6)
C(21)-C(22)	1,394(6)
C(22)-C(23)	1,369(7)
C(23)-C(24)	1,367(8)
C(23)-H(23)	0,9300
C(24)-C(25)	1,395(7)
C(24)-H(24)	0,9300
C(25)-C(26)	1,386(6)
C(25)-H(25)	0,9300
C(26)-H(26)	0,9300
N(11)-Hg-N(11)#1	180,0(2)
O(11)-N(01)-O(12)	122,5(5)
O(11)-N(01)-C(13)	118,9(5)
O(12)-N(01)-C(13)	118,6(5)
N(12)-N(11)-C(11)	111,4(3)
N(12)-N(11)-Hg	115,5(3)
C(11)-N(11)-Hg	126,2(3)
N(13)-N(12)-N(11)	111,4(3)
N(12)-N(13)-C(21)	113,4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120,5(4)

Continuação da **Tabela 9**

C(12)-C(11)-N(11)	123,0(4)
C(16)-C(11)-N(11)	116,5(4)
C(11)-C(12)-C(13)	117,6(4)
C(11)-C(12)-H(12)	121,2
C(13)-C(12)-H(12)	121,2
C(14)-C(13)-C(12)	122,8(5)
C(14)-C(13)-N(01)	118,2(4)
C(12)-C(13)-N(01)	119,0(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118,5(5)
C(15)-C(14)-H(14)	120,7
C(13)-C(14)-H(14)	120,7
C(14)-C(15)-C(16)	120,9(5)
C(14)-C(15)-H(15)	119,6
C(16)-C(15)-H(15)	119,6
C(15)-C(16)-C(11)	119,7(5)
C(15)-C(16)-H(16)	120,2
C(11)-C(16)-H(16)	120,2
C(26)-C(21)-C(22)	117,0(4)
C(26)-C(21)-N(13)	126,0(4)
C(22)-C(21)-N(13)	117,0(4)
F-C(22)-C(23)	118,2(4)
F-C(22)-C(21)	119,0(4)
C(23)-C(22)-C(21)	122,8(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119,7(5)
C(24)-C(23)-H(23)	120,2
C(22)-C(23)-H(23)	120,2
C(23)-C(24)-C(25)	119,3(4)
C(23)-C(24)-H(24)	120,4
C(25)-C(24)-H(24)	120,4
C(26)-C(25)-C(24)	120,5(4)
C(26)-C(25)-H(25)	119,8
C(24)-C(25)-H(25)	119,8
C(25)-C(26)-C(21)	120,7(4)
C(21)-C(26)-H(26)	119

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

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

	x	y	z	$U_{(eq)}$
Hg	0	5000	0	38(1)
F	3930(6)	6001(5)	2396(3)	69(1)
O(11)	4373(8)	8958(9)	-5722(4)	87(2)
O(12)	1937(9)	9420(7)	-6978(4)	80(1)
N(01)	2676(8)	8842(6)	-5933(4)	57(1)
N(11)	1423(6)	6497(5)	-1494(3)	39(1)
N(12)	2940(5)	7105(5)	-1206(3)	37(1)
N(13)	3201(5)	6655(4)	-33(3)	36(1)
C(11)	953(7)	6872(6)	-2755(4)	40(1)
C(12)	2128(7)	7662(6)	-3701(4)	41(1)
C(13)	1482(8)	7993(6)	-4914(4)	47(1)
C(14)	-248(10)	7546(8)	-5191(5)	64(2)
C(15)	-1370(10)	6736(9)	-4238(5)	69(2)
C(16)	-795(8)	6382(8)	-3017(5)	55(1)
C(21)	4824(6)	7260(5)	317(4)	35(1)
C(22)	5157(7)	6889(6)	1586(4)	43(1)
C(23)	6699(8)	7375(7)	2048(5)	51(1)
C(24)	7983(8)	8267(7)	1249(5)	50(1)
C(25)	7701(7)	8663(6)	-28(5)	46(1)
C(26)	6132(6)	8167(6)	-484(4)	39(1)