



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DO
1-(4-ACETILAMIDOFENIL)-3-(4-CARBOXIFENIL)TRIAZENO E
COMPLEXOS DE COBRE(I), PRATA(I) E OURO(I) COM O LIGANTE
1-(4-NITROFENIL)-3-(4-ETOXICARBOXIFENIL)TRIAZENIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Carlos Henrique Oliveira do Amaral

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DO
1-(4-ACETILAMIDOFENIL)-3-(4-CARBOXIFENIL)TRIAZENO E
COMPLEXOS DE COBRE(I), PRATA(I) E OURO(I) COM O LIGANTE
1-(4-NITROFENIL)-3-(4-ETOXICARBOXIFENIL)TRIAZENIDO**

Por

Carlos Henrique Oliveira do Amaral

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

2007

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

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DO
1-(4-ACETILAMIDOFENIL)-3-(4-CARBOXIFENIL)TRIAZENO E
COMPLEXOS DE COBRE(I), PRATA(I) E OURO(I) COM O LIGANTE
1-(4-NITROFENIL)-3-(4-ETOXICARBOXIFENIL)TRIAZENIDO**

Elaborada por
Carlos Henrique Oliveira do Amaral

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner (Orientador – Presidente)
UFSM

Prof. Dr. Carlos Roberto de Menezes Peixoto
UNIJUÍ

Prof. Dr. Herton Fenner
UFSM

Santa Maria, 05 de dezembro de 2007.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela confiança em mim depositada.
Pela amizade e incentivo

Dedico este trabalho aos meus pais Artur e Margarida.
Pelo apoio compreensão e base moral.

AGRADECIMENTOS

ÁS PESSOAS QUE DE ALGUMA FORMA CONTRIBUÍRAM, AUXILIARAM E INCENTIVARAM A CONFEÇÃO DESTE TRABALHO, EM PARTICULAR:

- Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela orientação e confiança.
- À Profª Drª Vanessa Santana Carratú
- Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin
- Ao Prof. Dr. Herton Fenner
- A Profª Maria Amélia de Melo
- Ao Prof. André Bilibio Westphalen
- Ao Prof. Derli Virgílio Padilha Beck
- A Danieli pelo apoio, compreensão e ajuda nos momentos mais difíceis e nos melhores.
- A professora Carmen Eismann pela oportunidade que um dia me deu para poder estudar.
- Aos colegas Leandro, Fernanda, Bernardo, Renato, Duco, Estela, Mariana, Vinicius, Maria de Fátima, Aline e Juliana.
- Aos meus alunos da UNICRUZ, pela compreensão
- Aos amigos que sempre incentivaram na busca dos ideais
- Aos meus pais
- Aos meus irmãos

RESUMO

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DO
1-(4-CARBOXIFENIL)-3-(4-ACETILAMIDOFENIL)TRIAZENO E
COMPLEXOS DE COBRE(I), PRATA(I) E OURO(I) COM O LIGANTE
1-(4-NITROFENIL)-3-(4-ETOXICARBOXIFENIL)TRIAZENIDO**

Autor: Carlos Henrique Oliveira do Amaral
Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner
Santa Maria, 05 de Dezembro de 2007.

Este trabalho apresenta a determinação da estrutura cristalina e molecular de quatro complexos sendo um com ouro(I), outro com cobre(I) e dois complexos de prata(I), adicionalmente incluindo a estrutura cristalina e molecular de um composto triazeno livre.

O composto 1-(4-carboxifenil)-3-(4-acetilamidofenil)triazeno(**1**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, com parâmetros de cela $a = 7,7723(10)$ Å, $b = 9,7365(2)$ Å, $c = 19,355(3)$ Å, $\beta = 93,4350(10)^\circ$, $V = 1462,09(4)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0,0394$, $wR_2 = 0,1093$. A estrutura cristalina do pró-ligante (**1**) revela que a molécula não é planar (r.s.m. 0,3148Å) e que, as moléculas unem-se por ligações de hidrogênio na direção cristalográfica [010]. As ligações de hidrogênio são do tipo clássicas N–H...O, O–H...O e O–H...N, que se relacionam por operações de simetria formando um arranjo bidimensional. O composto (**3**) cristaliza do sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ com parâmetros de cela $a = 9,8837(2)$ Å, $b = 12,6159(2)$ Å, $c = 13,0948(2)$ Å; $\alpha = 79,1600(10)^\circ$, $\beta = 78,4110(10)^\circ$, $\gamma = 73,7310(10)^\circ$; $V = 1520,32(5)$ Å³; $Z = 2$. O refinamento desta estrutura conduziu aos índices de discordância $R_1 = 0,0271$, $wR_2 = 0,0588$. A esfera de coordenação do íon ouro(I) é formada por um ligante triazeno desprotonado e uma moléculas de trifenilfosfina. O composto (**4**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ com parâmetros de cela $a = 10,9853(2)$ Å, $b = 14,6006(3)$ Å, $c = 16,0638(3)$ Å, $\alpha = 97,1150(10)^\circ$, $\beta = 102,9530(10)^\circ$, $\gamma = 110,8030(10)^\circ$; $V = 2287,95(8)$ Å³; $Z = 2$. O refinamento desta estrutura conduziu aos índices de discordância $R_1 = 0,0370$, $wR_2 = 0,0996$. A esfera

de coordenação do íon cobre(I) é formada por um ligante triazeno desprotonado e duas moléculas de trifenilfosfina. O composto **(5)** binuclear cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ com parâmetros de cela $a = 9,3123(4) \text{ \AA}$, $b = 11,1234(5) \text{ \AA}$, $c = 11,1914(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,165(3)^\circ$, $\beta = 68,723(3)^\circ$, $\gamma = 89,530(3)^\circ$; $V = 1014,56(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$. O refinamento desta estrutura demonstrou os índices de discordância $R_1 = 0,0383$, $wR_2 = 0,0856$. A esfera de coordenação do íon prata(I) é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e duas moléculas de piridina. O composto **(6)** polímero cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ com parâmetros de cela $a = 9,3174(4) \text{ \AA}$, $b = 22,9314(14) \text{ \AA}$, $c = 16,1513(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99,759(3)^\circ$; $V = 3401,0(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$. O refinamento desta estrutura atingiu os índices de discordância $R_1 = 0,0526$, $wR_2 = 0,1337$. A esfera de coordenação do íon prata(I) é formada por dois ligantes trifenilfosfina e dois cianetos.

Palavras-chave: Triazeno, estrutura cristalina e molecular, complexo triazenido, complexo de cobre(I), complexo de prata(I), complexo de ouro(I).

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CRYSTALCHEMISTRY OF 1-(4-CARBOXYPHENYL)-3-(4-ACETYLAMIDOPHENYL)TRIAZENE AND COMPLEXES OF COPPER(I), SILVER(I) AND GOLD(I) WITH 1-(4-ETHOXYCARBONYLPHENYL)-3-(4-NITROPHENYL)TRIAZENIDE LIGAND

AUTHOR: Carlos Henrique Oliveira do Amaral
ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner
Santa Maria, December 05, 2007.

This work deals with the determination of the single crystal structure analysis of four triazenido complexes including gold(I), copper(I), silver(I), and the crystal structure of a free triazene molecule.

Crystal data and refinement indices of 1-(4-carboxyphenyl)-3-(4-acetylamidophenyl)triazene (**1**) are: monoclinic system, space group $P2_1/n$, cell parameters $a = 7.772(1)$, $b = 9.7365(2)$, $c = 19.55(3)$ Å, $\beta = 93.435(1)^\circ$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.0632$. The crystal structure show that the molecule deviates significantly from planarity (*r.m.s.* 0.342 Å). The molecules of (**1**) are associated to a bi-dimensional supramolecular array in form of helix chains including classic hydrogen bonding in the [010] crystallographic direction.

Crystal data and refinement indices of 1-(4-ethoxycarbonylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazenide(triphenylphosphine)gold(I) (**3**) are: triclinic system, space group $P(-1)$, cell parameters $a = 9.8837(2)$, $b = 12.6159(2)$, $c = 13.0948(2)$ Å, $\alpha = 79,160(1)^\circ$, $\beta = 78,411(1)^\circ$, $\gamma = 73,731(1)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0588$. One deprotonated triazenido ligand and one triphenylphosphine molecule built the linear coordination geometry of gold(I).

Crystal data and refinement indices of 1-(4-ethoxycarbonylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-bis-(triphenylphosphine)copper(I) (**4**) are: triclinic system, space group $P(-1)$, cell parameters $a = 10.9853(2)$, $b = 14.6006(3)$, $c = 16.0638(3)$ Å, $\alpha =$

$79.160(1)^\circ$, $\beta = 78.411(1)^\circ$, $\gamma = 73.731(1)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0996$. One deprotonated triazenido ligand and three neutral triphenylfosfine molecules complete the distorted tetrahedral coordination sphere of copper(I).

Crystal data and refinement indices of *trans*-bis-1-(4-ethoxycarbonylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazenide-bis-(pyridine)silver(I) (**5**) are: triclinic system, space group $P(-1)$ with cell parameters $a = 9.3123(4)$, $b = 11.1234(5)$, $c = 11.1914(5)$ Å, $\alpha = 71.165(3)^\circ$, $\beta = 68.723(3)^\circ$, $\gamma = 89.530(3)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0383$, $wR_2 = 0.0856$. Two deprotonated monodentate triazenido ligands and two pyridine molecules in *trans* position relative to each other in a eight-membered Ag_2N_6 fragment, perform the T-coordination geometry of each silver(I) ion.

Crystal data and refinement indices of Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(triphenilfosfine)-di-silver(I)] (**6**) are: monoclinic system, space group $P2_1/n$ with cell parameters $a = 9.3174(4)$, $b = 22.931(1)$, $c = 16.1513(8)$ Å, $\beta = 99.759(3)^\circ$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1337$. Two neutral triphenilfosfine molecules and two cyanide ligands support the distorted tetrahedral coordination geometry of the silver(I) ion in a open catenated coordination polymer.

Keywords: Triazene, X-ray single crystal structure analysis, triazenide complex of copper(I), silver(I), and gold(I), triazenide ligand.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	vi
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	06
3 REVISÃO DA LITERATURA	07
3.1 Compostos triazenos	07
3.2 Complexos Triazenidos	08
4 PARTE EXPERIMENTAL	14
4.1 Materiais e Métodos	14
4.2 Procedimentos Experimentais	15
4.2.1 Síntese do pré-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (1)	15
4.2.2 Síntese do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (2)	16
4.2.3 Síntese do Triazenido complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)Triazeno-(trifenilfosfina)ouro(I) (3)	17
4.2.4 Síntese do Triazenido complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)-bis-(trifenilfosfina)cobre(I) (4)	19
4.2.5 Síntese do complexo com trans-bis-1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)triazeno-(PI) ₂ prata(I) (5)	20
4.2.6 Síntese do Triazenido complexo Catena-[bis(μ ₂ -ciano)-bis(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)	21
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	23
5.1 Espectroscopia na região do Infravermelho	22
5.1.1 Espectro de Infravermelho do Pré-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (1)	23

5.2 Espectro de Infravermelho do Pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4- etoxicarboxifenil)triazeno (2)	25
5.3 Espectro de Infravermelho para o complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4- etoxicarbonil)Triazeno-(trifenilfosfina)ouro(I) (3)	27
5.4 Espectro de Infravermelho para o complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4- etoxicarbonil)-bis-(trifenilfosfina)cobre(I) (4).....	28
5.5 Espectro de Infravermelho para o complexo trans-bis-1-(4-nitrofenil)-3-(4- etoxicarbonil)triazeno-(Py) ₂ prata(I) (5)	31
5.6 Espectro de Infravermelho para o polímero do complexo Catena-[bis(μ ₂ - ciano)-bis(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)	33
5.7 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do pré- ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-caboxifenil)triazeno (1).....	34
5.7.1 Determinação do grupo espacial do composto (1).....	34
5.7.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (1)	35
5.8 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo com <i>Trans-bis</i> [1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido](trife- nilfosfina)-ouro (3).....	39
5.8.1 Determinação do grupo espacial do complexo (3)	39
5.8.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (3)	40
5.9 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [1-(3-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)triazenido- bis(trifenilfosfina) cobre (I)(4).....	44
5.9.1 Determinação do grupo espacial do complexo (4)	45
5.9.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (4)	45
5.10 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo <i>Trans-Bis</i> [1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-bis- (piridina)Ag(I) (5).....	51
5.10.1 Determinação do grupo espacial do complexo (5)	51
5.10.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (5)	52
5.11 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do polímero do complexo Catena-[bis(μ ₂ -ciano)-bis(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)....	55
5.11.1 Determinação do grupo espacial do complexo (6)	57

5.11.2 Solução da estrutura molecular do complexo (6)	57
6 CONCLUSÃO.....	60
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula geral de trizenos monocatenados.....	01
Figura 2 - Fórmula do 1,3-difeniltriazenido.....	01
Figura 3 – Representação esquemática de compostos trizenos.....	03
Figura 4 – Representação genérica dos modos de coordenação de ligantes trizenos e trizenidos frente a um íon metálico genérico M^{n+} (a) monodentada terminal sem ocorrer desprotonação, (b) em ponte (c) coordenação monodentada, (d) quelante (e) coordenação simultânea como ponte μ_2L-M^{n+} e ponte $L(M^{n+})_2$	04
Figura 5 – Equação de síntese do triazeno 3-acetil-1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.....	04
Figura 6 – Espectro de absorção das mudanças de cores correspondentes quando o 3-acetil-1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno é tratado com os ânions SCN^- , ClO_4^- , HSO_4^- , Cl^- , $H_2PO_4^-$, AcO^- , F^- e CN^- , todos na forma de sais de sódio dissolvidos em acetonitrila.....	05
Figura 7 - Equação de síntese do pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno(1)	15
Figura 8 - Equações de síntese do pró-ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno	16
Figura 9 – Equações de síntese do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil) Triazeno-(trifenilfosfina)ouro(I) (3).....	18
Figura 10 – Equações de síntese do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)-bis-(trifenilfosfina)cobre(I) (4).....	19
Figura 11 – Equações de síntese do complexo trans-bis-1-(4-nitrofenil)-3(4-etoxicarboxifenil)triazeno-(Pi) ₂ prata(I) (5).....	20
Figura 12 – Equações de síntese do complexo Catena-[bis(μ_2 -ciano)-bis(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6).....	21
Figura 13 – Espectro de Infravermelho do 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno na região de 4000 a 400 (cm^{-1}).....	23
Figura 14 – Espectro de Infravermelho do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno na região de 4000 a 400 (cm^{-1}).....	25

Figura 15 – Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (3)	27
Figura 16 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm^{-1} do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido-(trifenilfosfina)-ouro(I) (3)	28
Figura 17 – Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (4)	29
Figura 18 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm^{-1} do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno- <i>bis</i> (trifenilfosfina)cobre(I) (4)	31
Figura 19 – Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (5)	32
Figura 20 – Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do polímero complexo Catena- <i>[bis</i> (μ_2 -ciano)- <i>bis</i> (trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)	33
Figura 21 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm^{-1} do complexo Catena- <i>bis</i> (μ_2 -ciano)- <i>bis</i> (trifenilfosfina)-di-prata(I) (6)	34
Figura 22 – Projeção do corte do arranjo bidimensional na direção cristalográfica [100], evidenciando as ligações de hidrogênio entre as moléculas de pró-ligante (1) . N11–H1....N13, código de simetria 1-x, 1-y, -z, O2–H2....O3 código de simetria 3/2-x, 1/2-y, 1/2 -z, N4 – H3....O1 código de simetria 2-x, -y, -z.....	36
Figura 23 – Projeção mostrando o desvio da planaridade dos anéis fenílicos terminais para os substituintes, nitro e acetilamido.....	37
Figura 24 – Projeção da estrutura molecular do pró-ligante (1)	37
Figura 25 – Projeção do ângulo de ligação P-Au-N11 do composto (3)	41
Figura 26 – Projeção da estrutura molecular do composto (3) os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	43
Figura 27 – Projeção da estrutura molecular do composto (4) . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	43

Figura 28 – Projeção do composto (4) na direção [010] da cadeia unidimensional formada por interações intermoleculares C21–H21····O4, as quais estão representadas por linhas pontilhadas, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	49
Figura 29 – Projeção da estrutura molecular do composto (5) mostrando a posição das moléculas de piridina na esfera de coordenação.....	53
Figura 30 – Projeção da estrutura molecular do composto (5) . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	54
Figura 31 – Estrutura polimérica do catena- <i>[bis(μ₂-ciano)-bis(trifenilfosfina)-di-prata(I)]</i>	59
Figura 32 – Projeção da estrutura molecular do composto (6) os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados referentes à revisão da literatura dos pró-ligantes triazenos.....	08
Tabela 2 - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de ouro(I)	10
Tabela 3 - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de cobre(I)	12
Tabela 4 - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de prata(I)	14
Tabela 5 – Bandas de infravermelho obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (1).....	24
Tabela 6 – Bandas de infravermelho obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (2).....	26
Tabela 7 – Comparação das bandas de infravermelho do ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (2) e do composto 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazenido-(trifenilfosfina)ouro(I) (3).....	28
Tabela 8 - Comparação entre as principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (2) e do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno- <i>bis</i> (trifenilfosfina)cobre(I) (4).....	30
Tabela 9 – Comparação das bandas de absorção no espectro de infravermelho do composto (4) com o 1-3-bis(4-nitrofenil)-triazenido bis(trifenilfosfina)cobre(I).....	30
Tabela 10 – Comparação entre as principais bandas de absorção do pró-ligante (2) e do composto (5). Os números nos espectros representam as bandas relacionadas na tabela abaixo.....	32
Tabela 11 – Comportamento espectroscópico característico para o complexo – (4) onde estão evidenciadas as principais bandas.....	33
Tabela 12 - Ângulo interplanar e desvio médio do plano das fenilas.....	36
Tabela 13 – Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no pró-ligante (1) desvio padrão entre parêntese.....	38

Tabela 14 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do pró-ligante (1) . Desvio padrão entre parênteses.....	39
Tabela 15 – Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no composto (3) . Desvio padrão entre parêntese.....	42
Tabela 16 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (3) . Desvio padrão entre parênteses.....	44
Tabela 17 - Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no composto (4) . Desvio padrão entre parênteses.....	49
Tabela 18 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (4) . Desvio padrão entre parênteses.....	50
Tabela 19 – Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] selecionados no composto (5) . Desvio padrão entre parênteses.....	55
Tabela 20 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (5) . Desvio padrão entre parênteses.....	55
Tabela 21- Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3) . Desvio padrão entre parênteses.....	59
Tabela 22 - Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] selecionados no composto (6) . Desvio padrão entre parênteses.....	60
Tabela 23 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (6) . Desvio padrão entre parênteses.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

R	Índice de discordância
R _w	Índice de discordância ponderado
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos Cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph, Ø	Grupo Fenila
py	Piridina
THF	Tetraidrofurano
Å	Angstrom (= 10 ⁻¹⁰ m)
°	Graus
v	Estiramento
v _s	Estiramento simétrico
v _{as}	Estiramento assimétrico
IV	Infravermelho
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
L	Pró-ligante
P. A	Para Análise

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 40 anos a química de coordenação com ligantes catenados de nitrogênio incluindo derivados de trizenos, tetrazenos, tetrazadienos e pentazadienos apresentou um apreciável crescimento.

Compostos trizenos são formados basicamente por cadeias de três nitrogênios¹, como mostra a Figura 1.

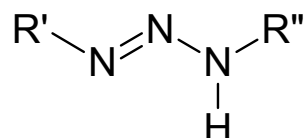


Figura 1 - Fórmula geral de trizenos monocatenados

Griess² e colaboradores, em 1859, sintetizaram o 1,3-difeniltriazeno (Figura 2) e derivados como as primeiras moléculas incluindo uma cadeia com três átomos de nitrogênio em seqüência.

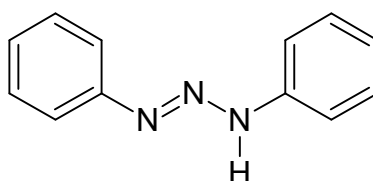
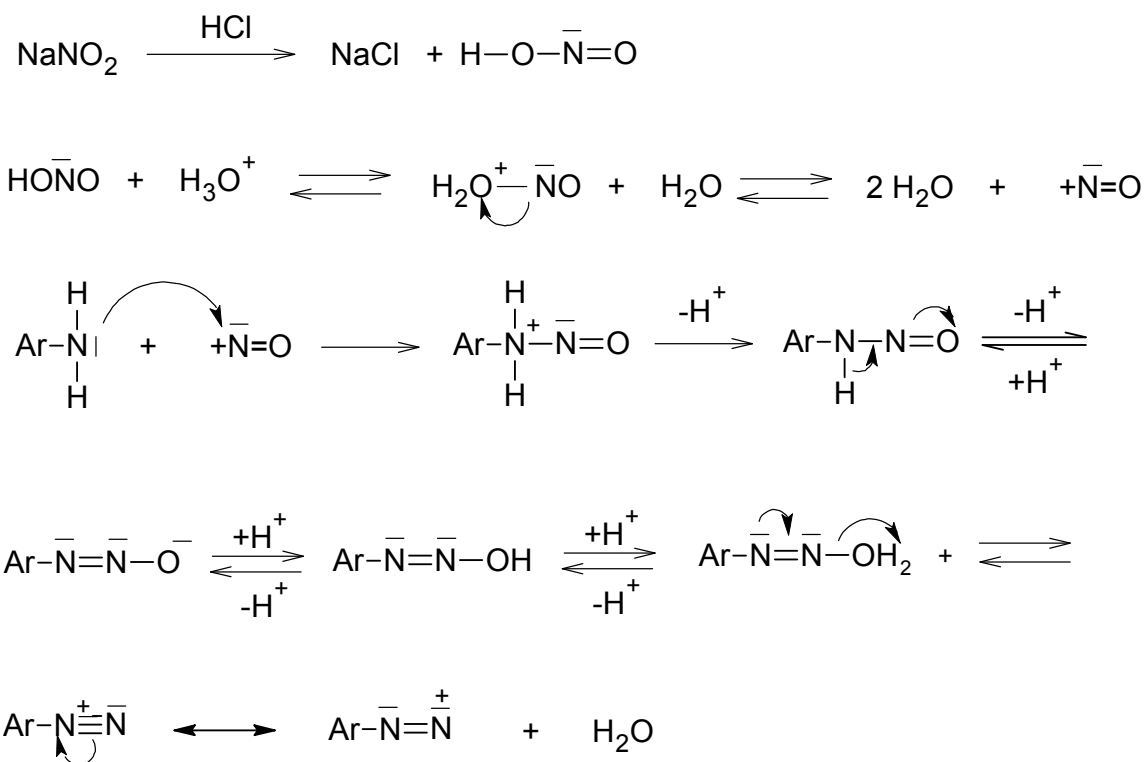


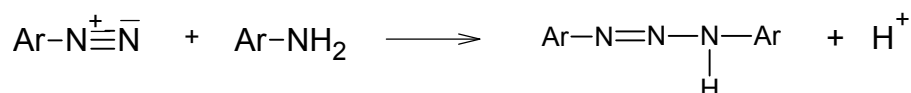
Figura 2 - Fórmula do 1,3-difeniltriazeno.

Estes compostos podem ser sintetizados através do acoplamento de um sal de diazônio em meio ácido com uma amina primária ou secundária aromática ou não aromática a baixa temperatura. Esta rota de síntese pode gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas³. O mecanismo da reação é mostrado no **Esquema 1**, onde a diazotação ocorre através de uma seqüência de etapas. Na presença de ácido forte, o ácido nitroso se dissocia e produz ${}^+\text{NO}$. Estes íons então reagem com o nitrogênio para formar íons N-nitrosamônio como intermediários. Este intermediário perde um próton e forma N-nitrosamina que, por sua vez forma um diazoidróxido. Então na presença de ácido, o diazoidróxido perde água para formar sal de diazônio¹².



Esquema 1 - Mecanismo da diazotação.

Após a geração do íon diazônio, adiciona-se a amina que se deseja acoplar ao íon diazônio obtendo-se assim o composto triazeno.



Esquema 2 - Equação geral de formação de um triazeno a partir de uma reação de diazotação.

Mudando-se os grupamentos R' e R'' pode-se chegar a várias estruturas de compostos triazenos, principalmente com anéis fenílicos utilizados como grupos substituintes orto, meta e para.

Substituintes aromáticos contribuem para a estabilização da cadeia nitrogenada, através de efeitos indutivos e mesoméricos. Também constam na literatura substituintes alifáticos⁴ e heteroátomos⁵ como está representado na **Figura 3**.

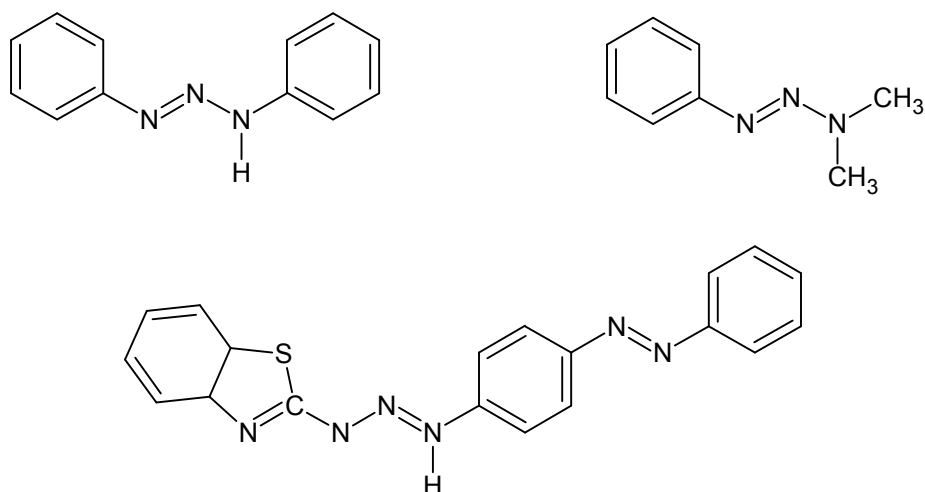
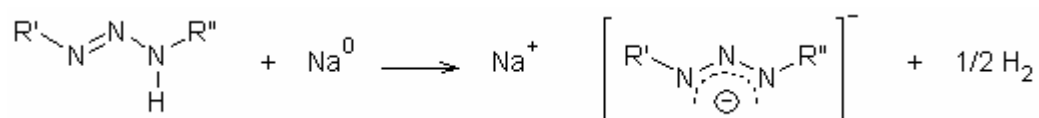


Figura 3 - Representação esquemática de compostos trizenos.

Na química de coordenação, verifica-se que os compostos trizenos apresentam destacada importância por atuarem como ligantes coordenados a centros metálicos, agindo assim com doadores de pares eletrônicos formando um número expressivo de diferentes complexos com diferentes cátions metálicos. A retirada do próton da cadeia nitrogenada por meio de uma base aumenta a capacidade elétron doadora do ligante³⁷. A desprotonação de um pró-ligante triazeno utilizando sódio metálico esta representada no **Esquema 3**.



Esquema 3 - Representação esquemática de compostos trizenos.

Estes compostos catenados possuem habilidade de impor a centros metálicos determinadas geometrias de coordenação⁶ em função da especificidade de sua estrutura eletrônica, das possibilidades de derivação dos substituintes dos nitrogênios terminais⁷. Na **Figura 4** são observados os principais modos de coordenação que trizenos neutros e trizenos desprotonados (íons triazenidos) podem apresentar frente a um íon metálico genérico M^{n+} .

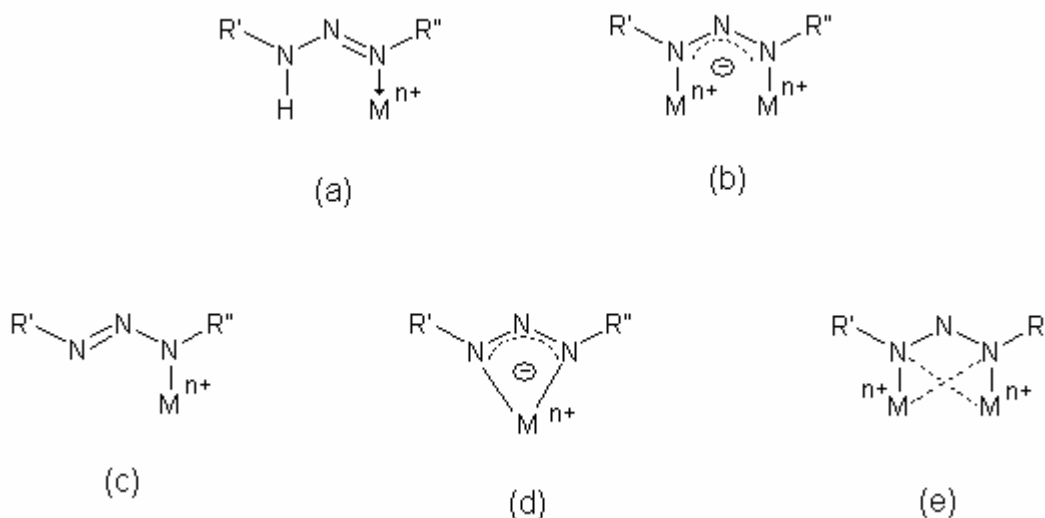


Figura 4 - Representação genérica dos modos de coordenação de ligantes triazenos e triazenidos frente a um íon metálico genérico M^{n+} (a) monodentada terminal sem ocorrer desprotonação, (b) em ponte^{8, 9}, (c) coordenação monodentada²⁰, (d) quelante¹⁰, (e) coordenação simultânea como ponte μ_2L-M^{n+} e ponte $L(M^{n+})_2$.

A utilização de compostos triazenos é ampla e bastante estudada, como alguns triazenos que mostram atividade biológica¹¹, e outros que são aplicados em química analítica, como os N-acil-triazenos sintetizados em 2006 por Yunmi¹² e colaboradores, obtido a através da reação do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno dissolvido em diclorometano e desprotonado com trietilamina, e então tratado com cloreto de acetila, resultando em um sólido amarelo (**Figura 5**). Este sólido amarelo é purificado por cromatografia em coluna utilizando uma fase móvel hexano:acetato de etila 8:1.

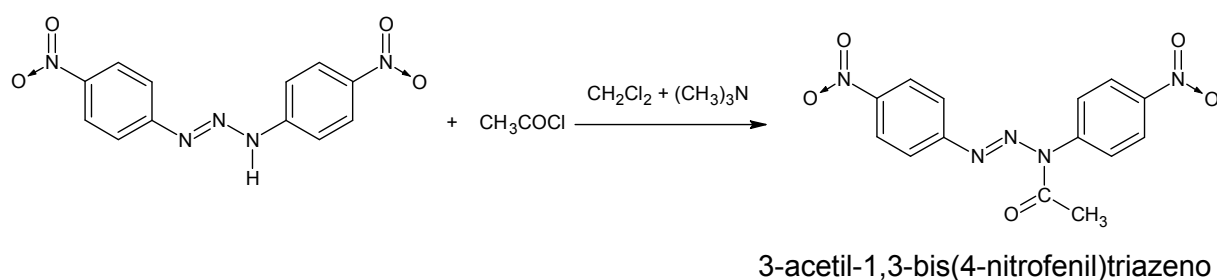


Figura 5 - Equação de síntese do triazeno 3-acetil-1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno.

Quando 3-acetil-1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno é tratado com os ânions CN^- , F^- , Cl^- , AcO^- , H_2PO_4^- , SCN^- , ClO_4^- e HSO_4^- em acetonitrila, estas soluções apresentam significativas mudanças na absorção de púrpura forte a incolor. Os ânions CN^- e o F^- apresentam grande absorção (púrpura forte), já nos casos de AcO^- e H_2PO_4^- a intensidade da absorção diminui.

A **Figura 6** mostra os espectros de absorção e as mudanças de cores correspondentes para cada um dos íons.

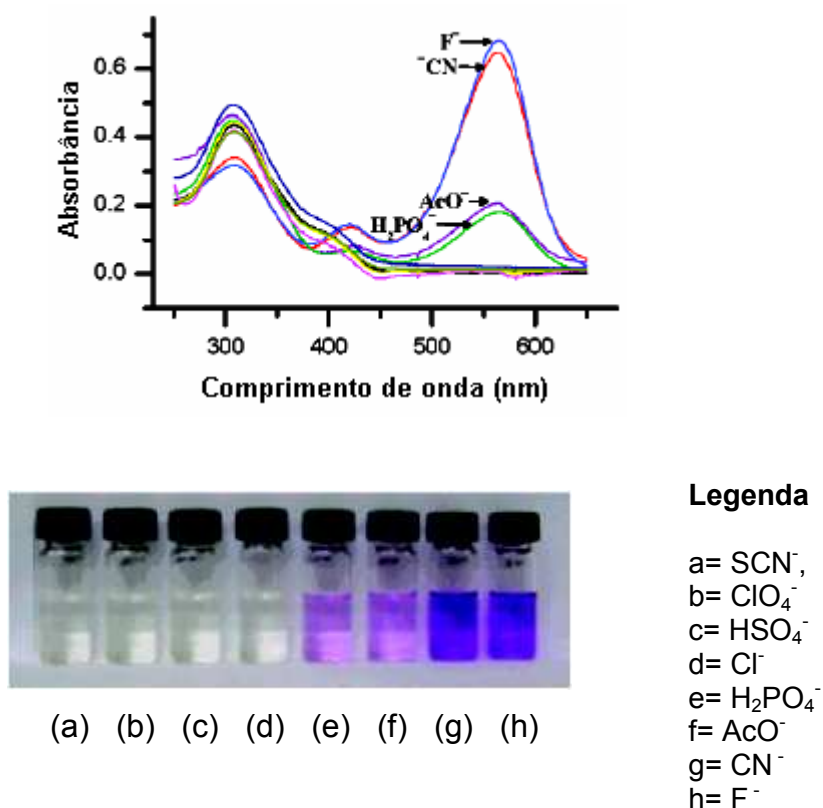


Figura 6 - Espectro de absorção e mudanças de cores correspondentes quando o 3-acetil-1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno é tratado com os ânions SCN^- , ClO_4^- , HSO_4^- , Cl^- , H_2PO_4^- , AcO^- , F^- e CN^- , todos na forma de sais de sódio dissolvidos em acetonitrila¹³.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- 1- Síntese de uma molécula inédita na forma de um triazeno monocatenado incluindo substituintes 4-acetilamidofenil e 4-carboxifenil;
- 2- Síntese de novos complexos triazenidos com fragmentos $(PPh_3)_nM(I)$ [$M(I) = Cu(I), Ag(I)$ e $Au(I)$];
- 3- Avaliação das propriedades estruturais, cristalina e molecular dos complexos, principalmente sob a ótica do efeito estérico do ligante trifenilfosfina;
- 4- Avaliação da competição de coordenação entre os ligantes piridina e trifenilfosfina na síntese de complexos com $Ag(I)$, e o ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido;
- 5- Identificação da viabilidade da auto-associação de entidades moleculares dos complexos e triazeno livre e a geração de arranjos supramoleculares.

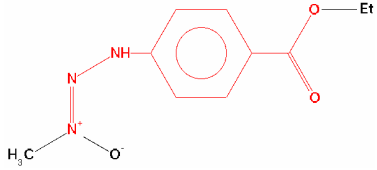
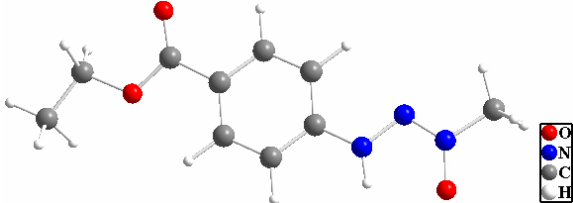
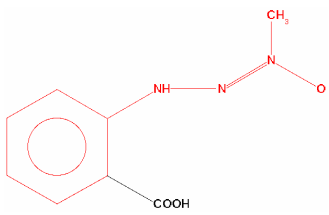
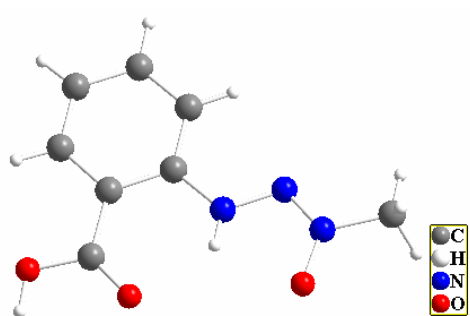
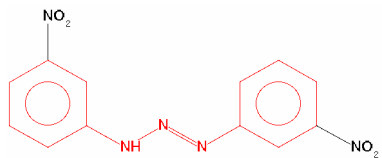
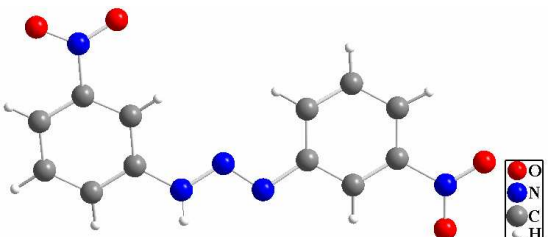
3. REVISÃO DA LITERATURA

O propósito deste trabalho não é apresentar todos os compostos trizenos livres e complexos contidos na literatura, mas sim citar alguns que apresentem características pertinentes aos compostos sintetizados e inéditos descritos neste trabalho.

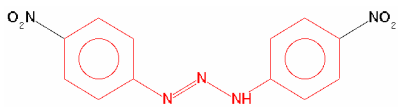
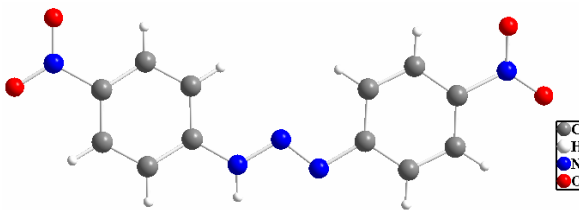
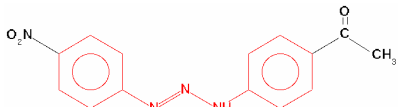
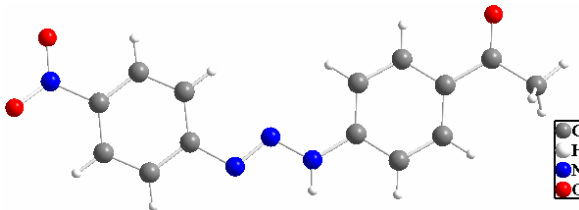
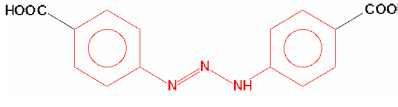
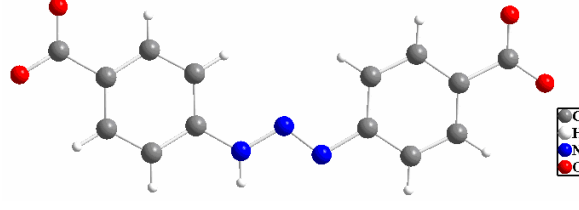
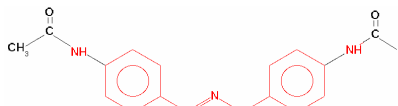
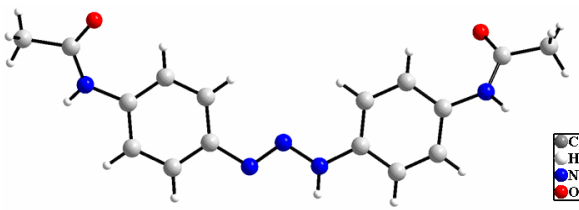
3.1 Compostos trizenos livres

Na **Tabela 1** estão representados trizenos livres que possuem alguma semelhança com os pró-ligantes descritos nesta dissertação.

Tabela 1- Dados referentes à revisão da literatura dos pró-ligantes trizenos, ano de publicação, referência, estrutura e representação espacial.

Nº	Ano	Ref.	Fórmula Estrutural	Representação Espacial
1	1992	13		
2	1997	14		
3	1999	15		

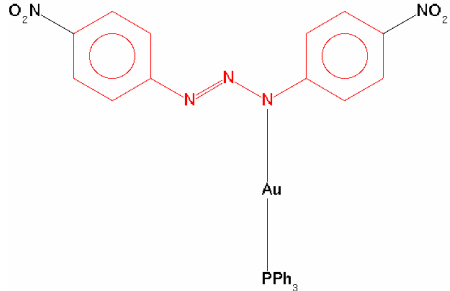
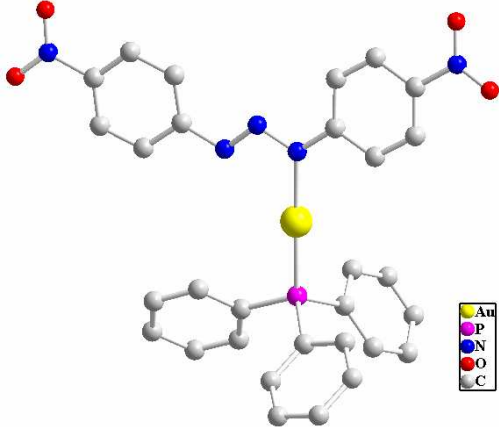
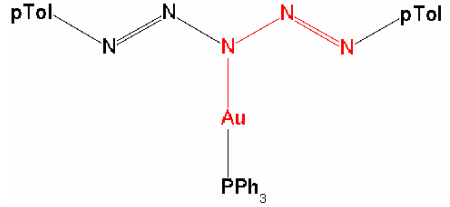
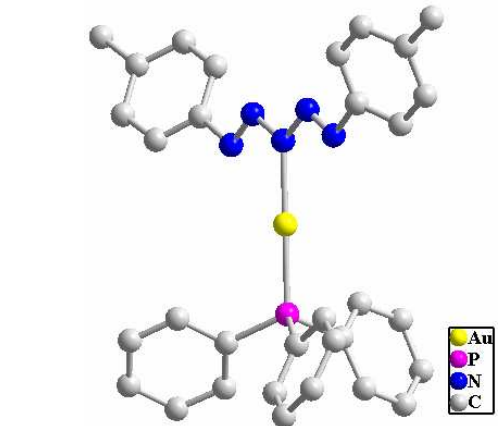
Continuação da Tabela 1

4	2003	16		
5	2004	17		
6	2005	31		
7	2007	18		

3.2 – Complexos triazenidos

Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão dispostos os exemplos de complexos triazenidos de ouro, cobre e prata encontrados na literatura.

Tabela 2: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de ouro(I).

Nº	Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante	Número de Coordenação do íon Au	Fórmula Estrutural	Representação Espacial
1	1988	19	Monodentado	2		
2	1988	21	Monodentado	2		

Continuação da Tabela 2

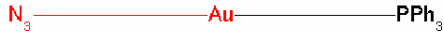
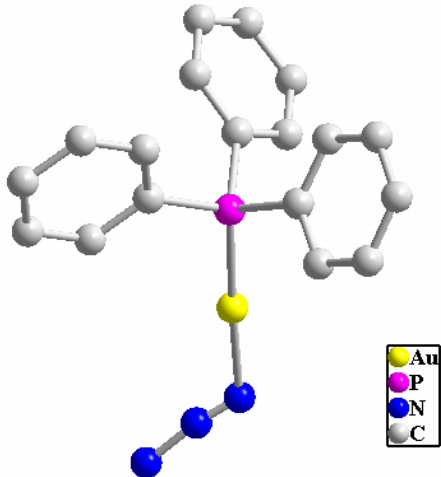
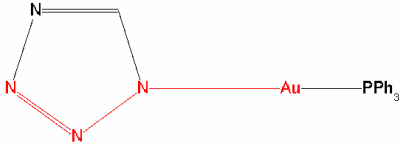
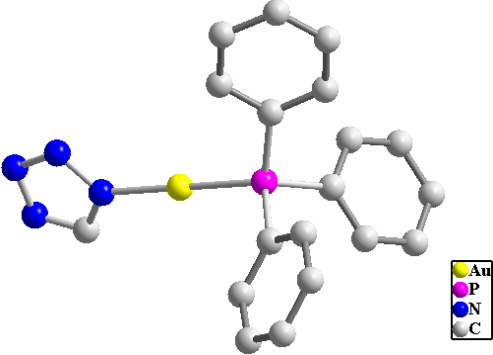
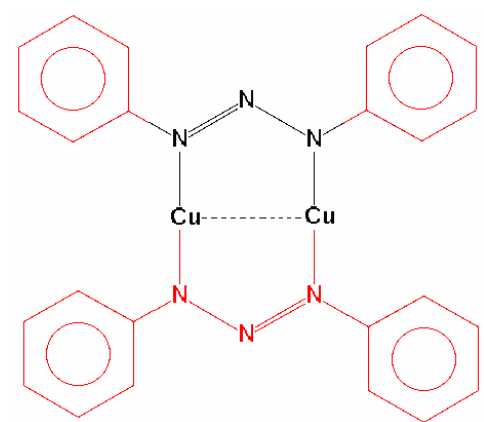
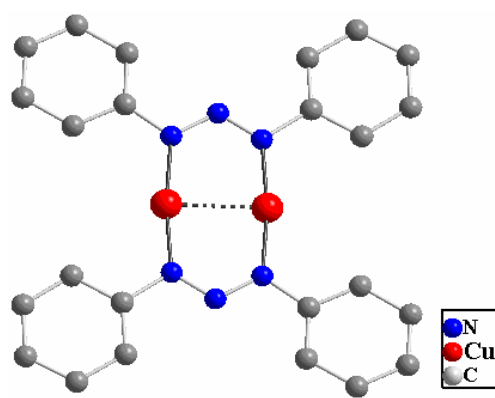
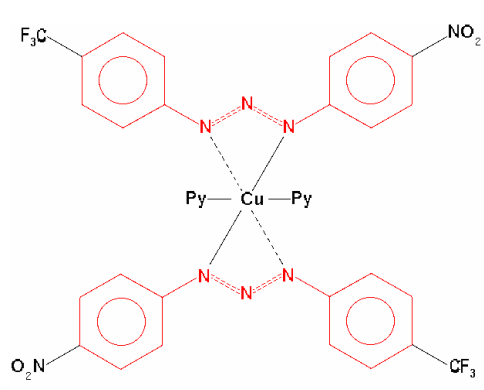
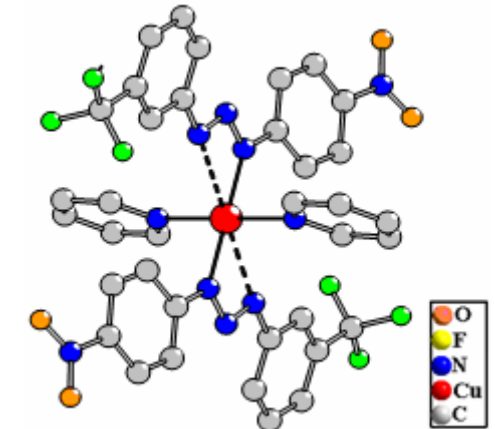
3	2001	20	Monodentado	2		
4	2006	20	Monodentado	2		

Tabela 3: Dados referentes a revisão da bibliografia de complexos triazenidos de cobre(I).

Nº	Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante	Número de Coordenação do íon Cu	Fórmula Estrutural	Representação Espacial
1	1961	23	em ponte	2		
2	1961	43	bidentado	4		

Continuação da tabela 3

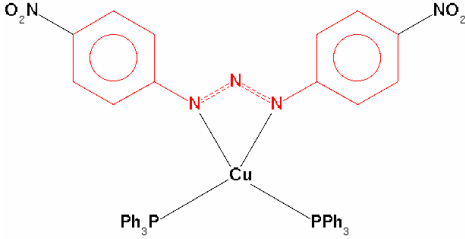
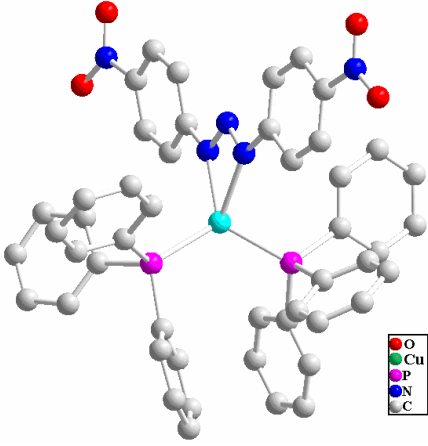
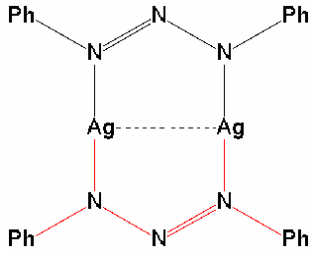
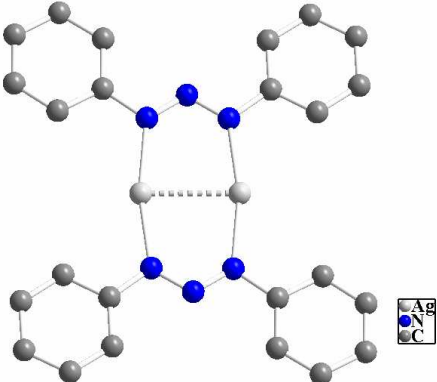
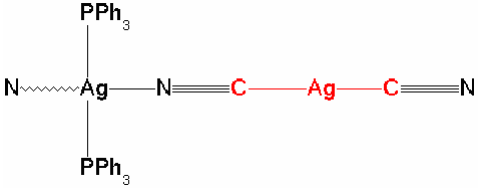
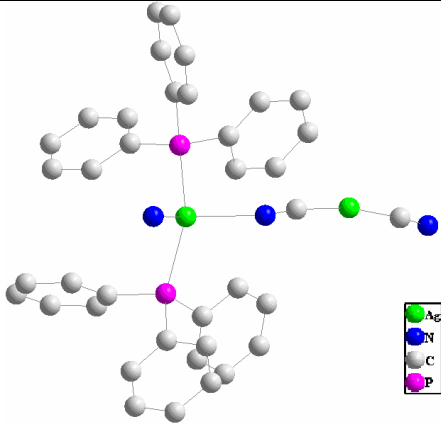
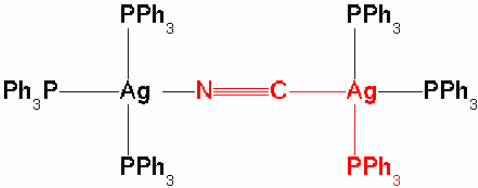
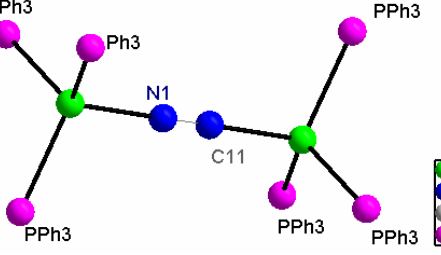
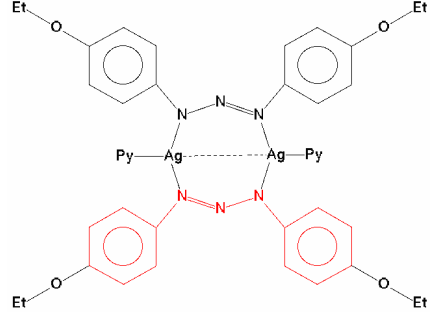
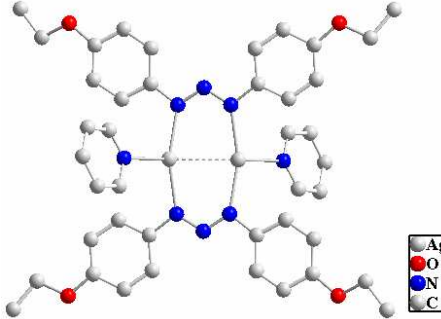
3	2003	26	quelante	4		
---	------	----	----------	---	--	---

Tabela 4: Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de prata(I).

Nº	Ano	Ref.	Modo de coordenação do ligante	Número de Coordenação do íon Ag	Fórmula Estrutural	Representação Espacial
1	1986	25	em ponte	2		

Continuação da tabela 4

2	1998	26	tetraédrica	4		
3	1998	27	tetraédrica	4		
4	1998	24	em ponte	3		

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Solventes e Reagentes

Todos os solventes utilizados apresentavam padrão P.A. sem tratamento prévio.

Metanol (Nuclear), Acetonitrila (Nuclear), Tetraidrofurano (Nuclear), Piridina (Synti), Acetona (Synti), Etanol (Nuclear).

Ácido 4-aminobenzoico (Merck), 4-aminoacetanelida (Merck), 4-etoxicarboxifenilamina (Merck), Nitrato de Prata (Merck), Cloreto de cobre (Merck), trifenilfosfina (Reagen), Nitrito de sódio (Vetec). Ácido Clorídrico (vetec) Ácido acético (Vetec), Carbonato de sódio (Nuclear).

4.1.2 Ponto de fusão

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, utilizando-se um aparelho Mel-Temp II, pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados na forma de solução sólida em KBr em um espectrômetro Bruker Tensor-27, utilizando-se de 2 a 4 mg de amostra por 100 mg de KBr, pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1.4 Difração de raios-X em monocristal

Para elucidação das estruturas moleculares do pró-ligante triazeno e complexos triazenidos, foi utilizado o método de difração de raios-X em monocristais, onde os dados de difração dos complexos foram coletados à temperatura ambiente, através do Difractômetro Bruker X8 Kappa Apex II, pertencente a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2 Procedimentos Experimentais

4.2.1 Síntese do pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)-triazeno (1)

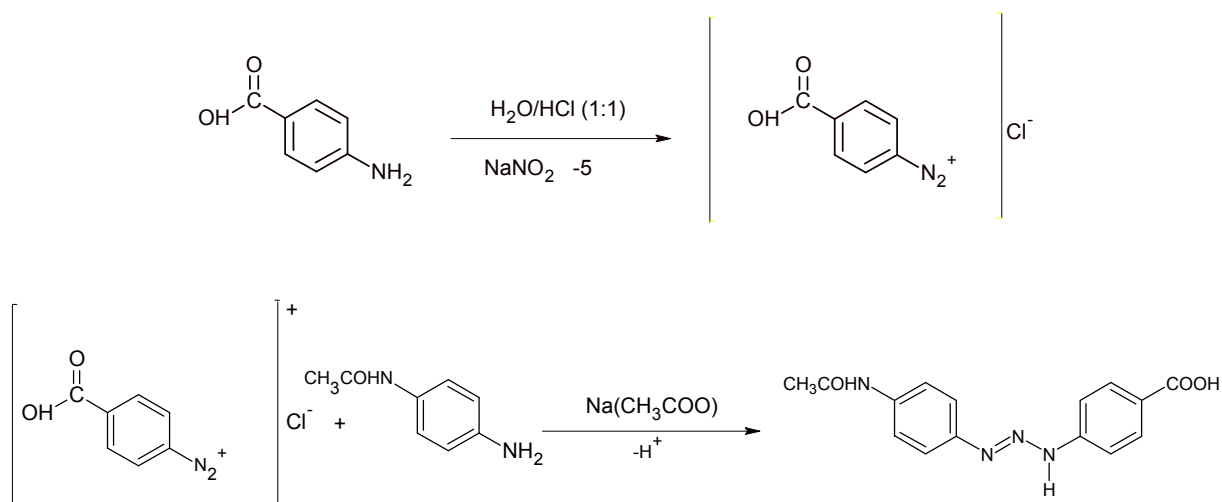


Figura 7 - Equação de síntese do pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno(1)

Procedimento

Dissolve-se 0,5g (3,65 mmol) de 4-carboxifenilamina em 30 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (50% v/v) e resfria-se esta solução até -5°C . Em seguida adiciona-se ao de reação sob agitação, uma solução de nitrito de sódio 0,3g (4,38 mmol) em 20 mL de água para promover a diazotação da amina. Após 45 minutos de agitação contínua, adiciona-se uma solução de 0,55g (3,65 mmol) 4-aminoacetanilida dissolvida em 30 mL de ácido acético (50% v/v). Deixa-se agitando um tempo de 30 minutos a -5°C para ocorrer o acoplamento. A mistura é então neutralizada até pH próximo de 7,0 com uma solução aquosa a 10% de hidrogeno carbonato de sódio. O precipitado castanho claro é então separado por filtração a vácuo, lavado e purificado com várias porções de água destilada resfriada. O produto então é seco em dessecador, a vácuo, com pentóxido de fósforo apresentando rendimento de 85% em relação a 4-carboxifenilamina, e recristalizado em metanol/acetona (1:1). Os monocristais são obtidos após a evaporação lenta do solvente, e apresentam coloração vermelho escuro.

Caracterização

Ponto de Fusão= 146 -148 °C

Solubilidade = acetona, metanol

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: ν (N-H) 3360 cm^{-1} (F), $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})1404\text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{N})1238$ (MF), ν (C=O) 1707 cm^{-1} (MF), ν (N-H)amida 3076 cm^{-1} (F), ν (C_{ar}-N) 860 cm^{-1} (m) pág. 23 e 24.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 35

4.2.2 Síntese do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (2)

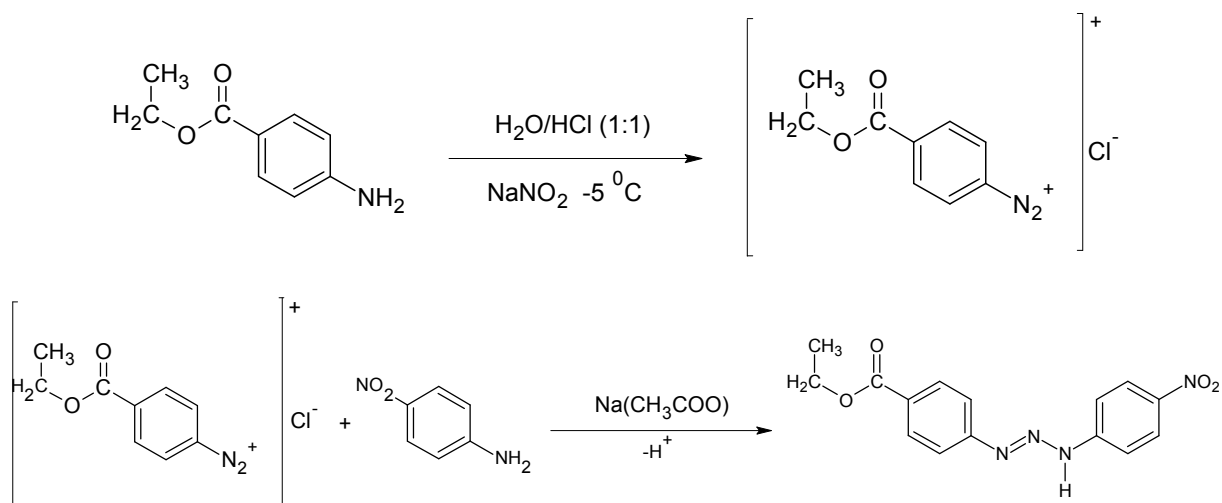


Figura 8 - Equações de síntese do pró-ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (2)

Procedimento

Dissolve-se 0,5g (3,03 mmol) de 4-etoxicarboxifenilamina em 30 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (50% v/v) e resfria-se esta solução até -5°C . Em seguida adiciona-se ao meio de reação sob agitação, uma solução de nitrito de sódio 0,209g (3,03 mmol) em 20 mL de água para promover a diazotização da amina.

Após 45 minutos de agitação contínua, adiciona-se uma solução de 4-nitroanilina preparada a partir de 0,414g (3,03 mmol), dissolvida em 30 mL de ácido acético (50% v/v), deixa-se agitando um tempo de 30 minutos a -5 °C para ocorrer o acoplamento. A mistura é então neutralizada até pH próximo de 7,0 com uma solução aquosa a 10% de hidrogeno carbonato de sódio. O precipitado amarelo claro é então separado por filtração a vácuo, lavado e purificado com várias porções de água destilada resfriada. O produto então é seco em dessecador a vácuo com pentóxido de fósforo apresentando rendimento de 70% em relação a 4-etoxicarboxifenilamina.

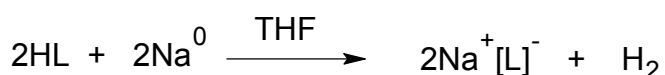
Caracterização

Ponto de fusão = 108 -110 °C

Solubilidade = acetona, tetraidrofurano, acetonitrila, metanol

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: $\nu(\text{N-H})$ 3363 cm^{-1} (MF), $\nu_{\text{as}}(\text{N=N})$ 1443 cm^{-1} (F), $\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$ 1191 (F), $\nu(\text{C=O})$ 1687 cm^{-1} (m), $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ 1517 cm^{-1} (F), $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1328 cm^{-1} (MF), $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$ 847 cm^{-1} (F) pág. 25 e 26.

4.2.3 Síntese do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)Triazenido-(trifenilfosfina)ouro(I) (3)



Siglas:

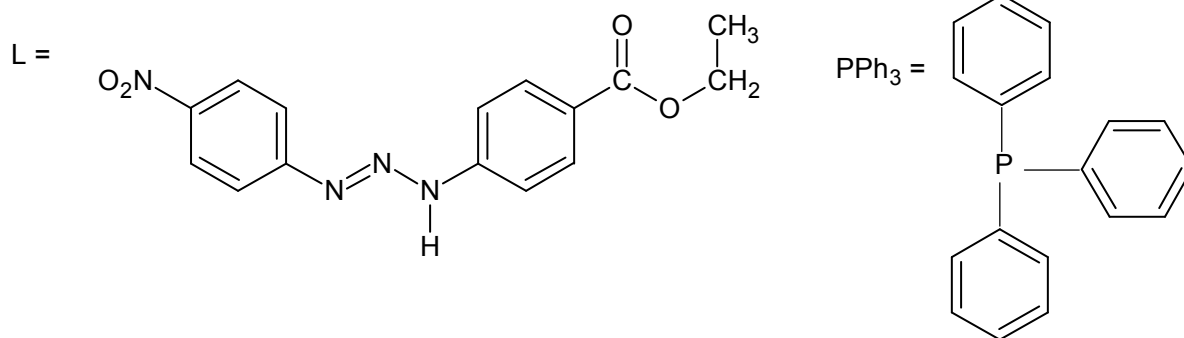


Figura 9 - Equações de síntese do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil) Triazeno-(trifenilfosfina)ouro(I) (**3**)

Procedimento

Dissolve-se 0,3g (0,606 mmol) de cloreto de trifenilfosfina de ouro em acetonitrila, adiciona-se esta solução lentamente em 10 mL de acetonitrila contendo (0,103g 0,606 mmol) de nitrato de prata. Após 2 minutos se forma um precipitado branco de cloreto de prata. O sistema então é filtrado e coletada a solução mãe que contem o nitrato de trifenilfosfina de ouro. Esta solução é adicionada a 10 mL de uma solução contendo 0,180g (0,606 mmol) do pró-ligante dissolvido em THF e desprotonado com sódio metálico. No meio de reação observa-se um precipitado laranja escuro do complexo então é adicionado 1 mL de piridina a solução se torna límpida. Após 72 horas observa-se a presença de cristais amarelos adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 37% em relação a trifenilfosfina de ouro.

Caracterização

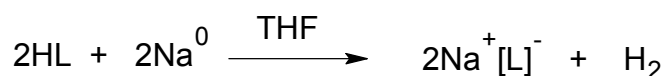
Ponto de fusão = 201 – 203°C

Solubilidade= Metanol, THF, Acetonitrila, Piridina

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: $\nu_{as}(N=N)$ 1435 cm^{-1} (F), $\nu_s(N-N)$ 1195 (MF), $\nu_{as}(-NO_2)$ 1509 cm^{-1} (F), $\nu_s(NO_2)$ 1195 cm^{-1} (MF), pág. 27 e 28.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 39

4.2.4 Síntese do Triazenido complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)-bis-(trifenilfosfina)cobre(I) (4)



Siglas

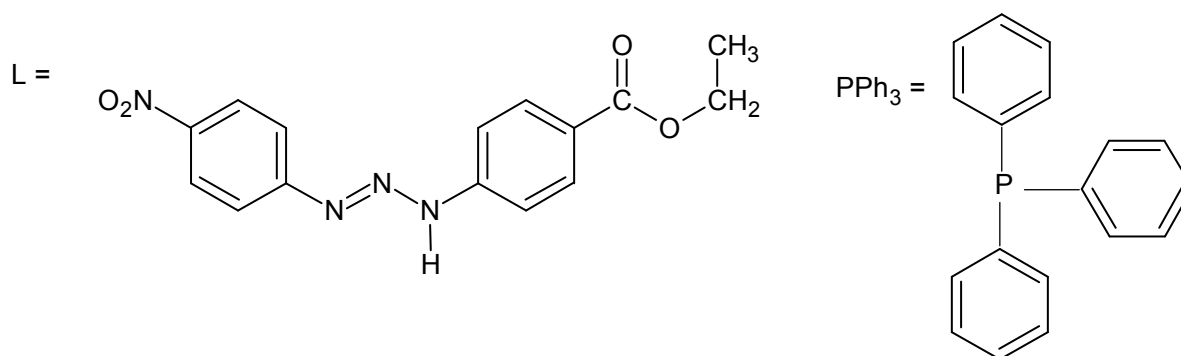


Figura 10 - Equações de síntese do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)-bis-(trifenilfosfina)cobre(I) (4)

Procedimento

Dissolve-se 0,060g (0,19 mmol) do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)-triazeno em 30 mL de metanol. A esta solução adiciona-se raspas de sódio metálico e deixa-se agitar até que ocorra o aparecimento da coloração vermelha.

Adiciona-se 0,156g (0,19 mmol) do precursor $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ dissolvido em 20 mL de acetonitrila, sobre a solução do ligante desprotonado e observa-se a formação de um precipitado laranja escuro o qual é lavado com várias porções de etanol. Adiciona-se 1 mL de piridina para dissolver o precipitado, filtra-se transferindo-se o precipitado para um copo de béquer, onde o mesmo é evaporado lentamente a temperatura ambiente. Após 48 horas verifica-se a presença de monocristais alaranjados escuros adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 25% em relação a trifenilfosfina de cobre.

Caracterização

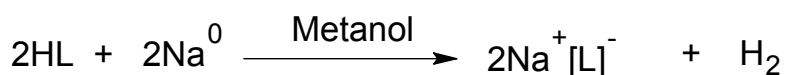
Ponto de fusão = 189 – 190 °C

Solubilidade= THF, Acetonitrila, Piridina

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: $\nu_{as}(\text{N-N-N}) 1268 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_{as}(-\text{NO}_2) 1513 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_s(\text{NO}_2) 1324 \text{ cm}^{-1}$ (F), pág. 29 e 30.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 45

4.2.5 Síntese do Triazenido complexo com *trans*-bis-1-(4-nitrofenil)-3(4-etoxi carboxifenil) triazeno-(piridina)₂prata(I) (5)



L =

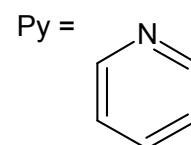
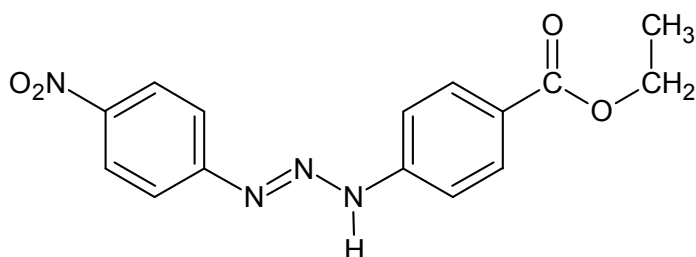


Figura 11 - Equações de síntese do complexo *trans*-bis-1-(4-nitrofenil)-3(4-etoxicarboxifenil)triazeno-(piridina)₂prata(I) (5)

Procedimento

Dissolve-se 0,040g (0,127 mmol) do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)-triazeno em 20 mL de metanol. A esta solução adiciona-se raspas de sódio metálico e deixa-se agitar até que ocorra o aparecimento da coloração

vermelha. Adiciona-se esta solução, lentamente, em 15 mL de acetonitrila contendo 0,021g (0,127mmol) de nitrato de prata. Por fim é adicionado 1mL de piridina e a solução adquire uma coloração alaranjado escuro. Filtra-se o filtrado e é colocado para cristalizar. Após dois dias observa-se a presença de cristais de cor laranja, adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 23% em relação ao pró-ligante.

Caracterização

Ponto de fusão = 213 – 215 °C

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: $\nu_{as}(\text{N-N-N}) 1269 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_{as}(\text{-NO}_2) 1510 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_s(\text{NO}_2) 1340 \text{ cm}^{-1}$ (F), pág. 31 e 32.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 51

4.2.6 Síntese do Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)

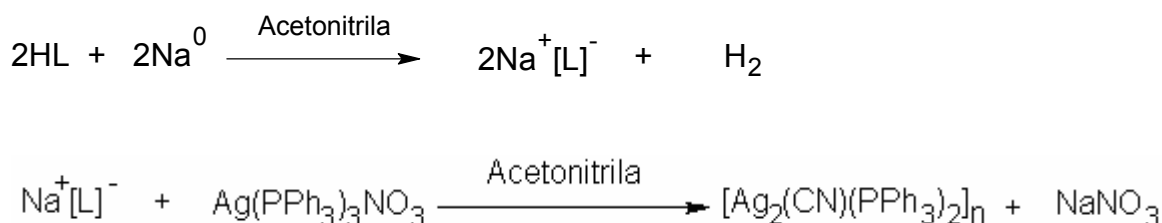


Figura 12 - Equações de síntese do complexo Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)

Procedimento

Dissolve-se 0,05g (0,159 mmol) de pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)triazeno em 15 mL de acetonitrila. Após é desprotonado com raspas de sódio metálico e a solução se torna violeta intensa. Esta solução é então gotejada em 0,11g (0,159 mmol) de trifetilfosfina de prata dissolvida em acetonitrila. A solução adquire uma coloração laranja devido a formação do complexo. Filtra-se e

lava-se o resíduo com etanol, redissolve-se em acetitrila e coloca-se para cristalizar. Após 48 horas aparecem os primeiros monocristais adequados para análise por difração de raios-X. Rendimento de produto puro 45% em relação a trifenilfosfina de prata.

Caracterização

Ponto de fusão = 126 – 128 °C

Solubilidade= Acetonitrila, Piridina

Espectroscopia de Infravermelho: Em KBr, as principais bandas encontradas foram: $\nu_{as}(C=C)$ 1602 cm^{-1} (F), $\nu(C\equiv N)$ 2131 cm^{-1} (m), $\nu_s(P-Ar)$ 1145 cm^{-1} (MF), pág. 33 e 34.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 57

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro de infravermelho é uma ferramenta muito valiosa e bastante utilizada na caracterização de compostos triazenos, a região de maior interesse para o estudo destes compostos esta situada entre 4000 e 400 cm^{-1} ²⁸.

5.1.1 Espectro de Infravermelho do Pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3(4-carboxifenil)triazeno (1)

O espectro de infravermelho representado na **Figura 13**, para o pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3(4-carboxifenil)triazeno na região de 4000 à 400 cm^{-1} , as bandas intensas características dos grupos substituintes que determinam a estrutura do pró-ligante, são observadas e podem ser comparadas com as descritas na literatura ²⁸.

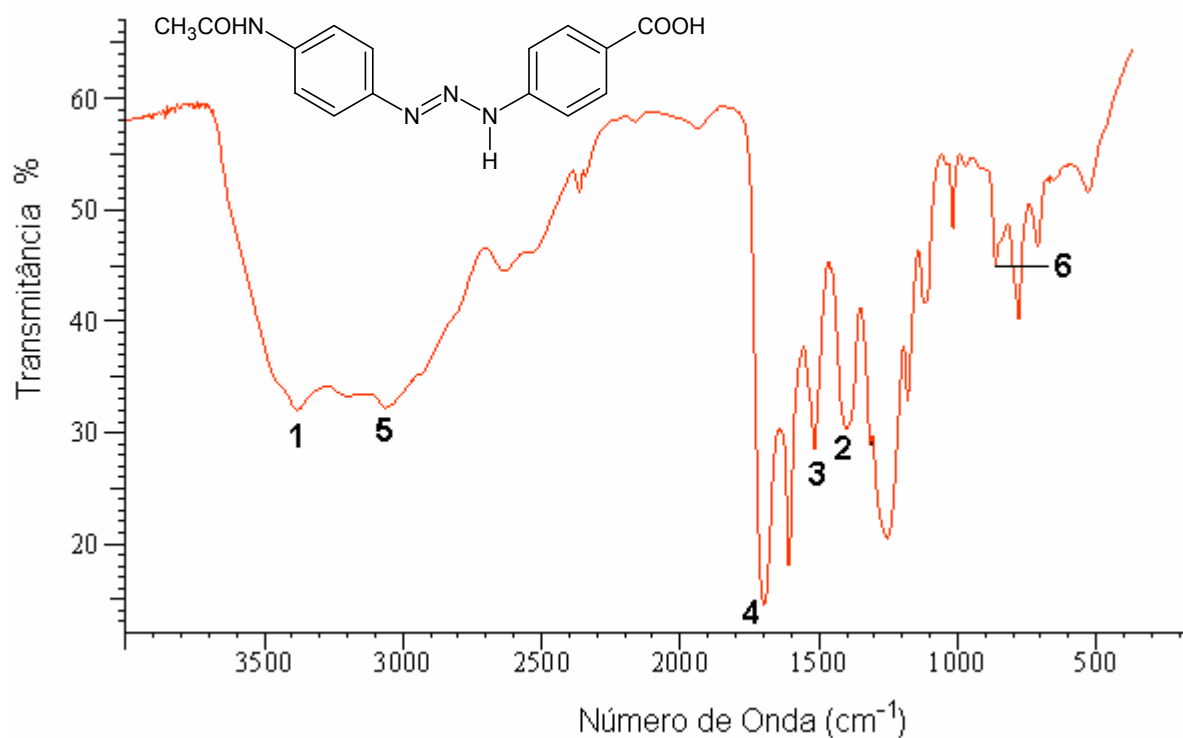


Figura 13 - Espectro de Infravermelho do 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Na **Tabela 5** é feita atribuição das bandas representadas por números para o pró-ligante **(1)**.

Tabela 5 - Bandas de infravermelho obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3(4-carboxifenil)triazeno **(1)**.

Pró-ligante (1)			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *
1	v (N-H)	3360	F
2	v _s (N-N)	1238	F
3	v _{as} (N=N)	1404	F
4	v (C=O)	1707	MF
5	v (N-H)amida	3076	F
6	v (C _{ar} -N)	860	m

*Na qual: MF=muito forte, F=forte, m=média

As bandas utilizadas na caracterização de compostos triazenos pela espectroscopia de infravermelho são as que correspondem aos estiramentos N=N e N-N da cadeia nitrogenada, para o pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3(4-carboxifenil)triazeno, essas bandas ocorrem em 1404 cm⁻¹ v (N=N) e 1238 cm⁻¹ v_s (N-N).

Os estiramentos e deformações angulares da ligação N-H também são observadas pois através destas é possível certificar-se se houve ou não desprotonação do ligante quando coordenado a um centro metálico. O pró-ligante descrito acima apresenta estiramento v (N-H) cm⁻¹ a 3360 cm⁻¹.

As bandas no espectro de infravermelho que caracterizam o pró-ligante **(1)** são muito parecidas com as encontradas em outras literaturas como WOHLMUTH²⁹ e COLTTHUP³⁰.

5.2 Espectro de Infravermelho do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (2).

O espectro de infravermelho representado na **Figura 14**, para o pró-ligante 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno³¹ na região de 4000 à 400 cm^{-1} , as bandas intensas características dos grupos substituintes que determinam a estrutura do pró-ligante são observadas e apresentam bandas muito parecidas com as encontradas nos compostos 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno⁴⁷ e 1,3-bis(4-etóxicarboxifenil)triazeno¹⁸.

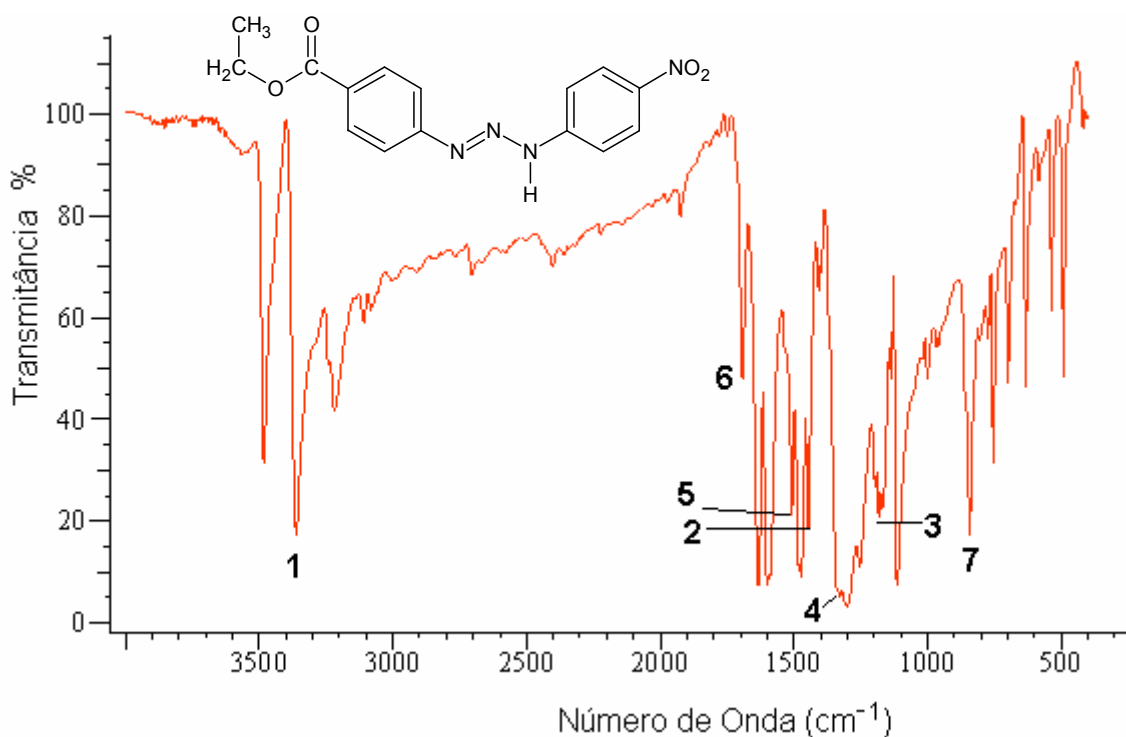


Figura 14 – Espectro de Infravermelho do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno na região de 4000 a 400 (cm^{-1}).

Na **Tabela 6** observa-se um comparativo das bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e as bandas obtidas descritas na literatura.

Tabela 6 - Bandas de infravermelho obtidas experimentalmente para o pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (**2**).

Pró-ligante (2)			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa*
1	ν (N-H)	3363	MF
2	ν (N=N)	1443	F
3	ν_s (N-N)	1191	F
4	ν_s (-NO ₂)	1328	MF
5	ν_{as} (-NO ₂)	1517	F
6	ν (C=O)	1687	m
7	δ (C _{ar} -N)	847	F

*Na qual: MF=muito forte, F=forte, m=média

As bandas utilizadas na caracterização de compostos triazenos pela espectroscopia de infravermelho, são as que correspondem aos estiramentos N=N e N-N da cadeia nitrogenada, para o pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno, essas bandas ocorrem em 1443 cm⁻¹ ν (N=N) e 1191 cm⁻¹ ν_s (N-N).

Os estiramentos e deformações angulares da ligação N-H também são observadas pois através destas é possível certificar-se se houve ou não desprotonação do ligante na coordenação ao centro metálico. O pró-ligante descrito acima apresenta estiramento ν N-H cm⁻¹ a 3363 cm⁻¹, banda esta muito parecida quando comparada ao 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno que é de ν N-H 3360 cm⁻¹.

Segundo DAHMER³² o grupamento NO₂ provoca um deslocamento eletrônico nos anéis aromáticos, que acaba promovendo uma remoção parcial da densidade eletrônica da cadeia triazenídica e um aumento da acidez do hidrogênio imínico³³. Assim, os estiramentos ν N=N e ν_s N-N sofrem diminuição na freqüência de absorção no espectro, isso fica claro quando comparados a triazenos como o 1,3-bis(feniltriazeno)¹, que apresenta, por exemplo, banda de estiramento ν_s N-N em

1202 cm^{-1} enquanto que o pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (**2**) a banda aparece em $\nu_s(\text{N-N})$ 1191 cm^{-1} .

As bandas no espectro de infravermelho que caracterizam o pró-ligante **2** são muito parecidas com as encontradas em outras literaturas como SKOOG³⁴, SILVERSTEIN³⁵, CARRATÚ³⁶.

5.3 Espectro de Infravermelho para o composto 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido-(trifenilfosfina)-ouro(I) (**3**)

No espectro de Infravermelho do composto (**3**) observa-se a banda $\nu(\text{N=N})$ em 1432 cm^{-1} que não desapareceu o que evidencia o modo de coordenação do pró-ligante triazenido ao íon ouro(I) ser monodentado, ao mesmo tempo que desaparece a banda de estiramento $\nu(\text{N-H})$ 3363 cm^{-1} **Figura15**.

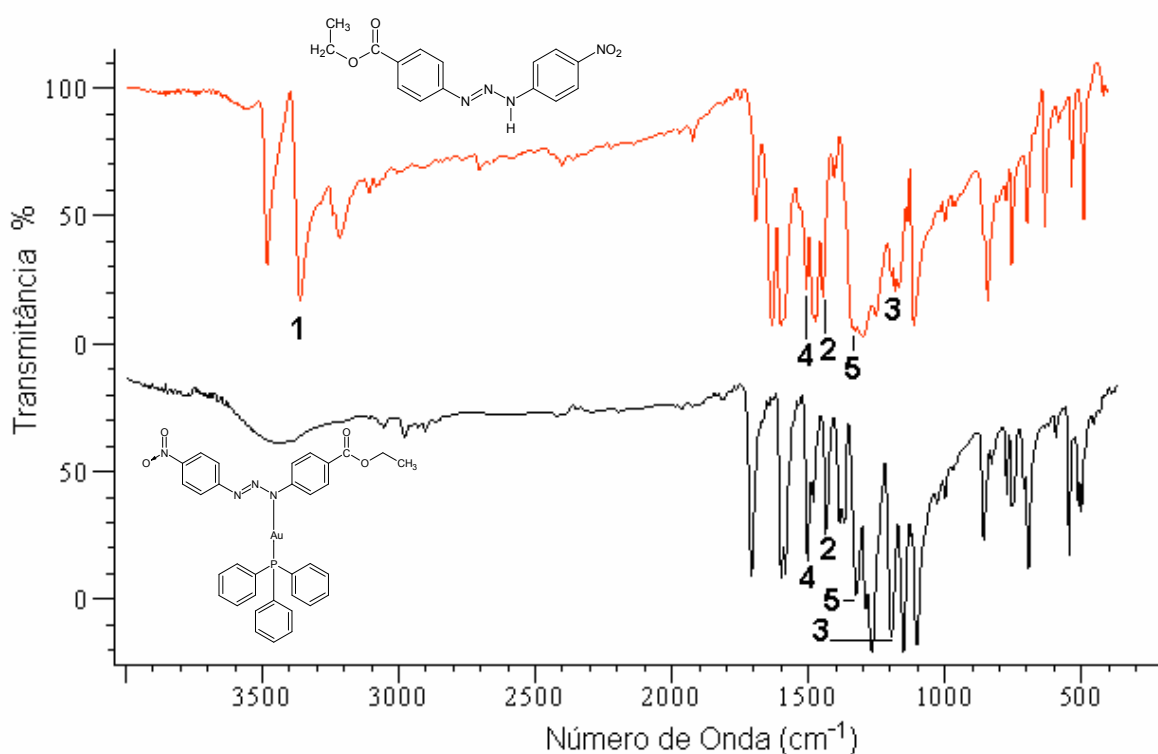


Figura 15 – Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (**3**).

Na **Tabela 7** observa-se um comparativo das bandas de absorção na região do infravermelho do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto **(3)**.

Tabela 7 - Comparação das bandas de infravermelho do ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno **(2)** e do composto 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido-(trifenilfosfina)ouro(I) **(3)**.

Ligante (2)				Composto (3)			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *	Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *
1	v (N-H)	3363	MF	1	v (N-H)	-----	-----
2	v (N=N)	1443	F	2	v (N=N)	1435	F
3	v _s (N-N)	1191	F	3	v _s (N-N)	1195	MF
4	v _{as} (-NO ₂)	1517	F	4	v _{as} (-NO ₂)	1509	F
5	v _s (-NO ₂)	1328	F	5	v _s (-NO ₂)	1328	F

Onde: MF=muito forte, F=forte

As bandas referentes a ligação P-C_{fenila} são observadas na região de (500 – 600 cm⁻¹)³¹, ligação esta que pode ser observada no espectro do 1-(4-etoxicarboxifenil)-3-(4-nitrofenil)triazenido(trifenilfosfina)ouro(I) **(3)** P-C_{fenila} (542 cm⁻¹) **Figura 16**.

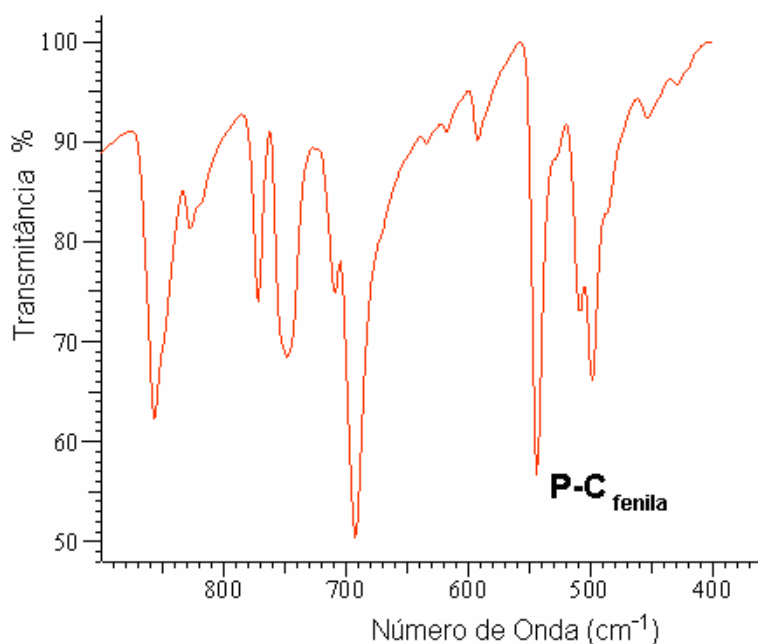


Figura 16 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm⁻¹ do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido-(trifenilfosfina)-ouro(I) **(3)**

5.4 Espectro de Infravermelho para o complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno-*bis*-(trifenilfosfina)cobre(I)(4).

As principais bandas do composto (4) são características para complexos triazenidos e podem ser observadas na **Figura 17**, sendo que a banda referente ao estiramento $\nu_{as}(N-N-N)$ em 1268 cm^{-1} é a mais importante, pois mostra a deslocalização dos elétrons na cadeia nitrogenada. Isso evidencia que o pró-ligante foi desprotonado e está coordenado como quelante bidentada ao centro metálico.

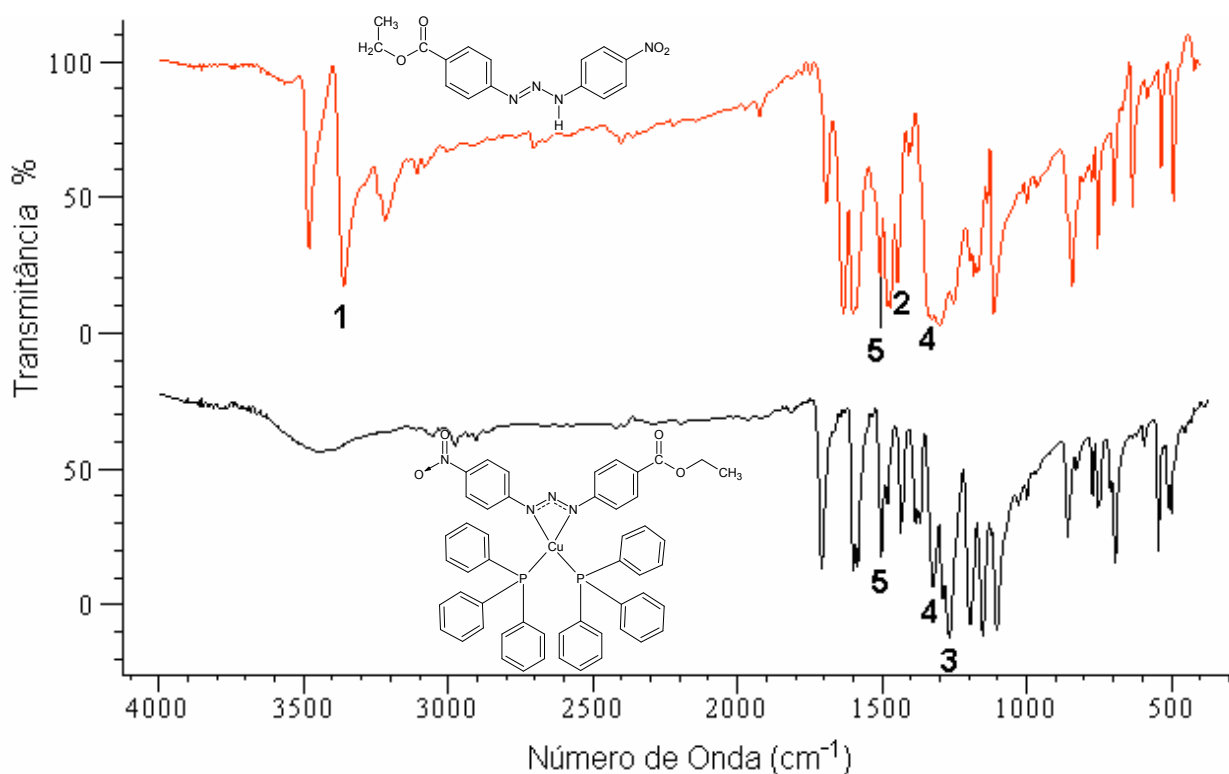


Figura 17 - Espectro no Infravermelho na região de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (4).

A **Tabela 8** mostra uma comparação entre os dados espectroscópicos do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (2) e do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxilfenil)triazenido-*bis*(trifenilfosfina)cobre(I) (4).

Tabela 8 - Comparação entre as principais bandas de absorção do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno **(2)** e do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno -bis(trifenilfosfina)cobre(I) **(4)**

Ligante (2)				Composto (4)			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *	Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *
1	v (N-H)	3360	MF	1	v (N-H)	-----	-----
2	v (N=N)	1443	F	2	v (N=N)	-----	-----
3	v (N -N)	1191	F	3	v _{as} (N-N-N)	1268	MF
4	v _s (-NO ₂)	1328	F	4	v _s (-NO ₂)	1324	F
5	v _{as} (-NO ₂)	1517	F	5	v _{as} (-NO ₂)	1513	F

Onde: MF=muito forte, F=forte

Na **Tabela 9** estão representas as bandas de absorção do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno-bis(trifenilfosfina)cobre(I) **(4)** que podem ser comparadas com o 1-3-bis(4-nitrofenil)-triazenido bis(trifenilfosfina)cobre(I)⁴⁷

Tabela 9 - Comparação das bandas de absorção no espectro de infravermelho do composto **(4)** com o 1-3-bis(4-nitrofenil)-triazenido bis(trifenilfosfina)cobre(I).

1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno-bis(trifenilfosfina)cobre(I) (4)				1-3-bis(4-nitrofenil)-triazenido bis(trifenilfosfina)cobre(I) ⁴⁷			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *	Nº	Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	Intensidade Relativa *
1	v _{as} (N-N-N)	1268	MF	1	v _{as} (N-N-N)	1224	MF
2	v _s (-NO ₂)	1328	F	2	v _s (-NO ₂)	1324	F
3	v _{as} (-NO ₂)	1517	F	3	v _{as} (-NO ₂)	1513	F

*Na qual: MF=muito forte, F=forte

As bandas referente a ligação P-C_{fenila} são observadas na região de (500 – 600 cm⁻¹)³⁷, ligação esta que pode ser observada no espectro do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno-bis(trifenilfosfina)cobre(I) **(4)** P-C_{fenila} (543 cm⁻¹) **Figura 18**.

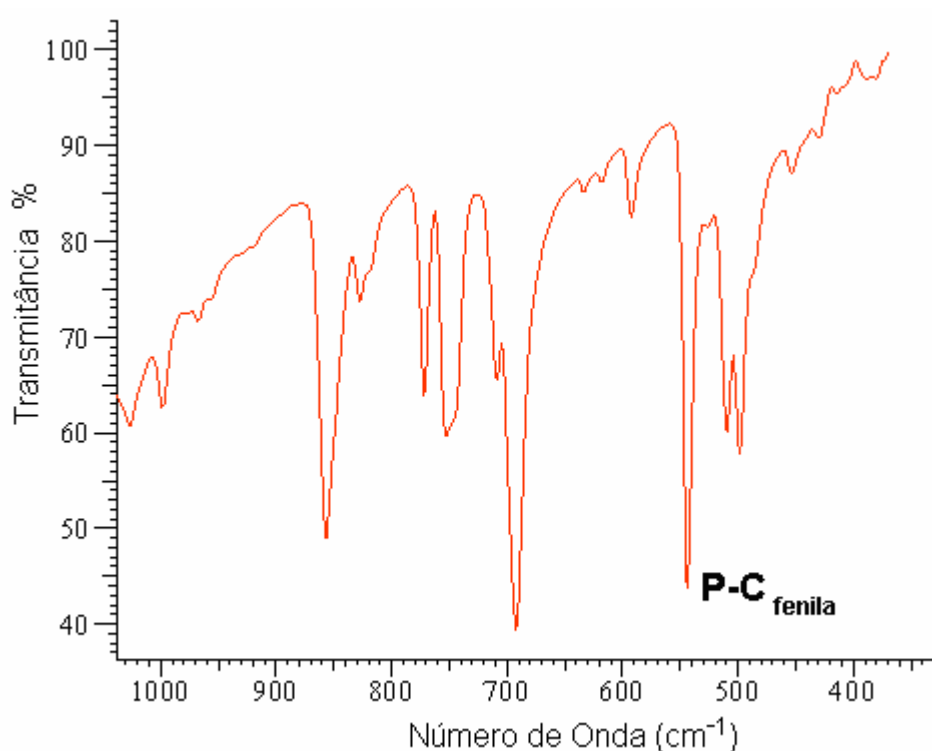


Figura 18 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm⁻¹ do 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno -*bis*(trifenilfosfina)cobre(I) (**4**)

5.5 Espectro de Infravermelho para o composto *bis*-[1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido]-*bis*-(piridina)Ag(I) (**5**)

As principais bandas do composto (**5**) são características para complexos triazenidos sendo que a banda referente ao estiramento $\nu_{as}(N-N-N)$ em 1269 cm⁻¹ é uma das mais importantes, pois mostra a deslocalização dos elétrons na cadeia nitrogenada, isso caracteriza a coordenação do pró-ligante com o íon metálico

Figura 19.

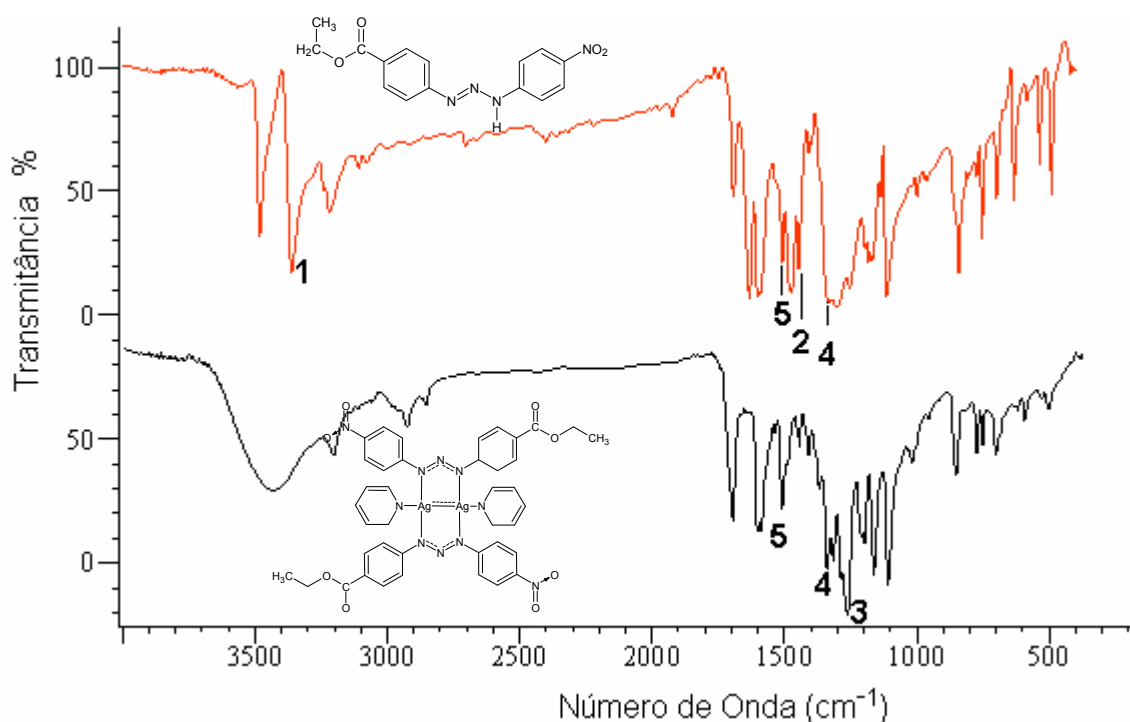


Figura 19 - Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e do composto (5).

A **Tabela 10** mostra uma comparação entre os dados espectroscópicos do pró-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno (2) e do *bis*-[1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido]-*bis*-(piridina)Ag(I) (5).

Tabela 10 - Comparação entre as principais bandas de absorção do pró-ligante (2) e do composto (5). Os números nos espectros representam as bandas relacionadas na tabela abaixo.

Pró-Ligante (2)				Composto (5)			
Nº	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Intensidade Relativa *	Nº	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Intensidade Relativa *
1	v (N-H)	3363	MF	1	v (N-H)	-----	-----
2	v (N=N)	1443	F	2	v (N=N)	-----	-----
3	v (N -N)	1191	F	3	ν_{as} (N-N-N)	1269	MF
4	ν_{s} (-NO ₂)	1328	F	4	ν_{s} (-NO ₂)	1340	F
5	ν_{as} (-NO ₂)	1517	F	5	ν_{as} (-NO ₂)	1510	F

*Na qual: MF=muito forte, F=forte

5.6 Espectro de Infravermelho para o polímero complexo catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)

O espectro de infravermelho para o composto Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6) esta representado na **Figura 20**, pode-se observar bandas intensas consideradas características das ligações que determinam a estrutura do polímero, em GRAHAM⁵² a frequência da ligação (-C≡N) 2135 cm^{-1} é bem próxima da apresentada no complexo (6) que é de (-C≡N) 2131 cm^{-1} .

Tabela 11 - Comportamento espectroscópico característico para o complexo – (6) na qual estão evidenciadas as principais bandas.

Complexo (6)			
Nº	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade Relativa *
1	ν (C=C)	1602	F
2	ν (C≡N)	2131	m
3	ν_s (P-Ar)	1145	MF

Onde: MF=muito forte, F=forte, m=média

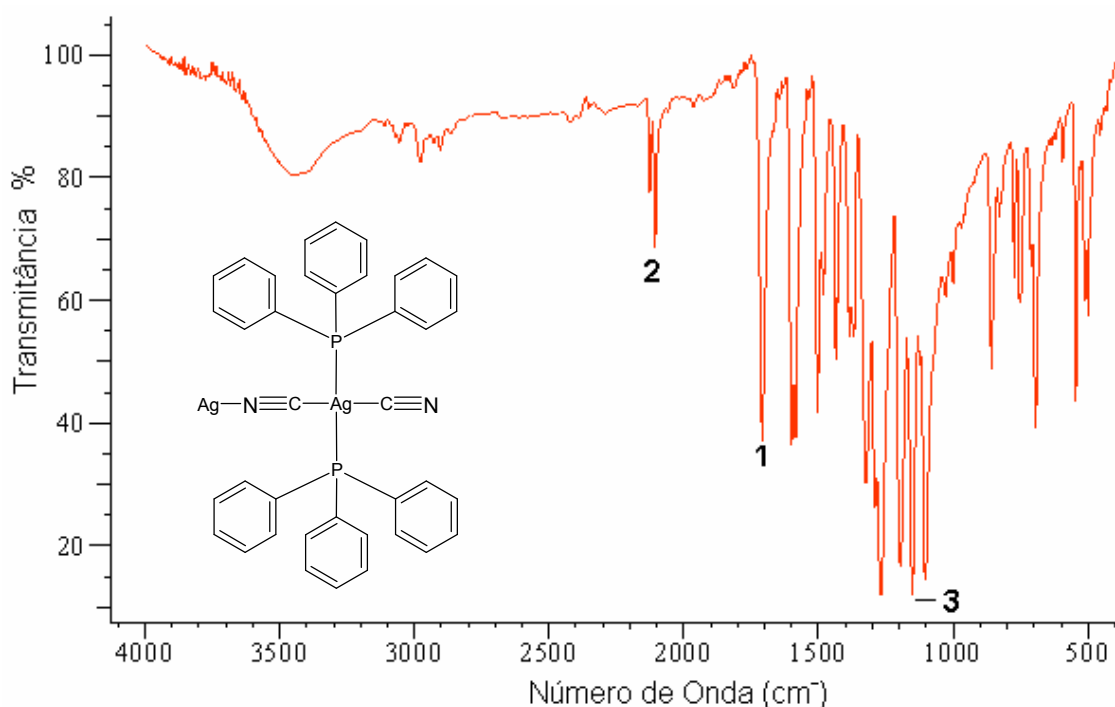


Figura 20 - Espectro no Infravermelho na região de 4000 – 400 cm^{-1} do polímero complexo Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6).

As bandas no espectro de infravermelho que caracterizam o composto **(6)** são muito parecidas com as encontradas em outras literaturas como NAKAMOTO³⁸ e SILVERSTEIN³⁹

As bandas referentes a ligação P–C_{fenila} são observadas na região de (500 – 600 cm⁻¹), ligação esta que pode ser observada no espectro do complexo [Catena-*bis*(μ₂-ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] **(6)** P–C_{fenila} (545 cm⁻¹) **Figura 21**.

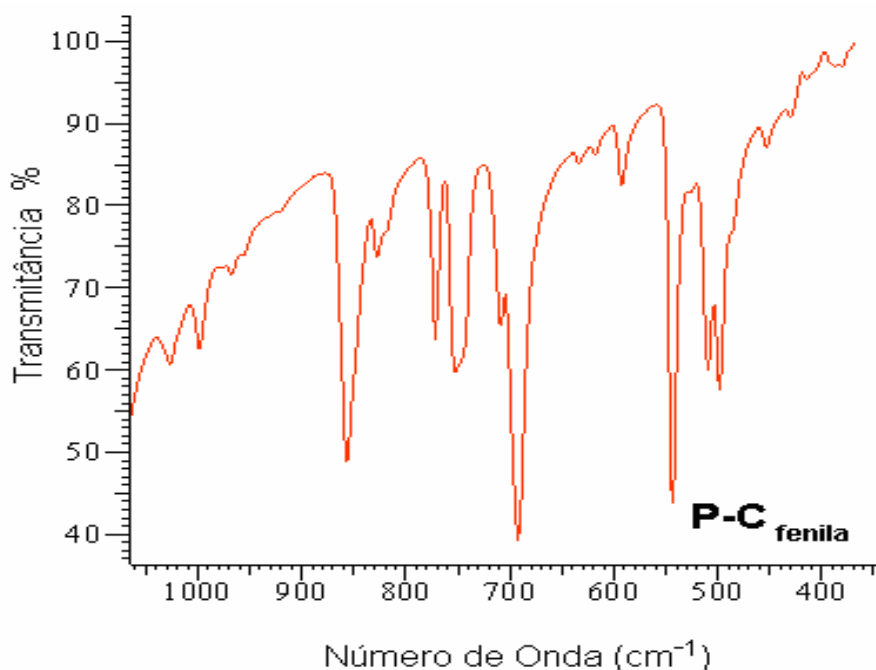


Figura 21 – Espectro no Infravermelho na região de 1000 – 400 cm⁻¹ do complexo Catena-*bis*(μ₂-ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I) **(6)**.

5.7 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3(4-caboxifenil)triazeno (**1**)

5.7.1 Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal, correspondentes a uma rede cristalina recíproca $P2_1/n$, foram submetidas a redução, resultando em um arquivo contendo 17293 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 3283 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*⁴¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como $P2_1/n$ (nº. 14 – *International Tables for Crystallography*⁴²). O tipo de Bravais P resultou da inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl

5.7.2 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (1)

Este é uma opção transformada do grupo espacial $P2_1/c$ em função da opção pelo menor ângulo monoclinico em comparação ao grupo espacial padrão $P2_1/c$, adicionalmente à observação da condição de reflexão zonal $h0l$ ($h+l = 2n$). Esta condição de reflexão-translação diagonal entre os eixos cristalográficos a e c no sistema monoclinico quando o eixo cristalográfico b é considerado como direção cristalográfica de referência (único).

Observou-se ausência de qualquer regularidade nas condições gerais de reflexões para a observação de reflexões para a classe integral dos índices hkl . Desta ausência sistemática na condição para a observação de reflexões com índices específicos para redes diferentes de uma primitiva, resulta o tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

A molécula é centrossimétrica em função da simetria de Laue $2/m$ e possui um eixo de rotação 2_1 ao longo da direção $[010]$ sendo que cada molécula individualmente forma um dímero através de ligações clássicas de hidrogênio intermoleculares do tipo $N11-H1 \cdots N13$, código de simetria $1-x, 1-y, -z$, este conjunto é repetido tridimensional pelo operador de simetria $2_1/m$ por ligações intermoleculares clássicas $O2-H2 \cdots O3$ ao longo da direção $[100]$ código de simetria $3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$, e $N4-H3 \cdots O1$ código de simetria $2-x, -y, -z$, **Figura 22**.

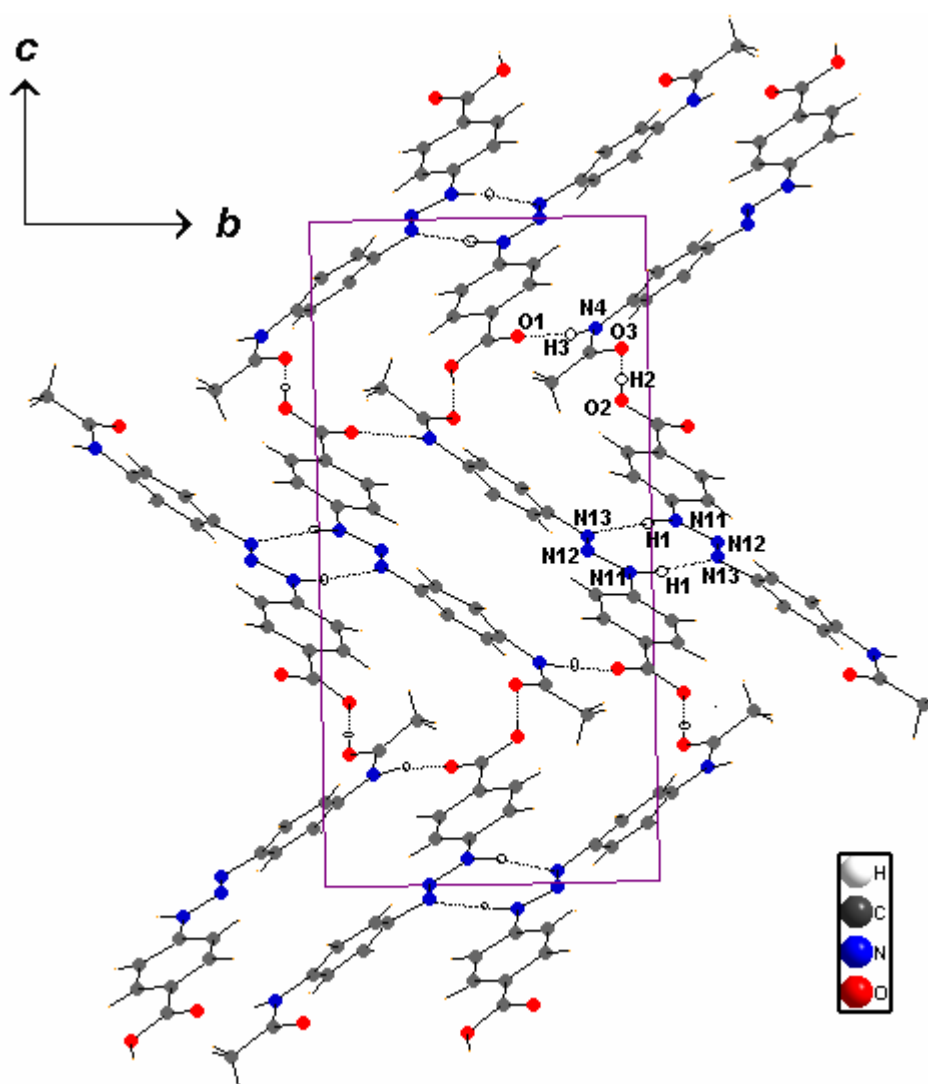


Figura 22 – Projeção do corte do arranjo bidimensional na direção cristalográfica [100], evidenciando as ligações de hidrogênio entre as moléculas de pró-ligante (**1**). N11–H1...N13, código de simetria 1-x, 1-y, -z, O2–H2...O3 código de simetria 3/2-x, 1/2-y, 1/2 -z, N4 – H3...O1 código de simetria 2-x, -y, -z,.

No que diz respeito à planaridade do composto (**1**) pode-se dizer que a molécula é planar com um desvio médio do plano do pró-ligante de apenas $r.m.s = 0,0084 \text{ \AA}$ indicado na **Tabela 12**, comprovando o pequeno desvio da planaridade global do mesmo.

Tabela 12 Ângulo interplanar e desvio médio do plano das fenilas.

Fragmento	<i>r.m.s</i>	Ângulo Interplanar
C11- C16/C21 – C26	0,0084 Å	36,68(6)°

A **Figura 23** mostra o desvio da planaridade dos anéis fenílicos terminais a cadeia de triazeno.

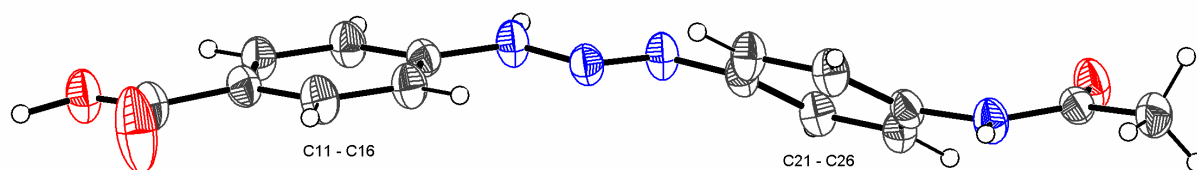


Figura 23 - Projeção mostrando o desvio da planaridade dos anéis fenílicos terminais para os substituintes, nitro e acetilamido.

A **Figura 24** mostra a projeção do composto 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (1) com a numeração dos principais átomos.

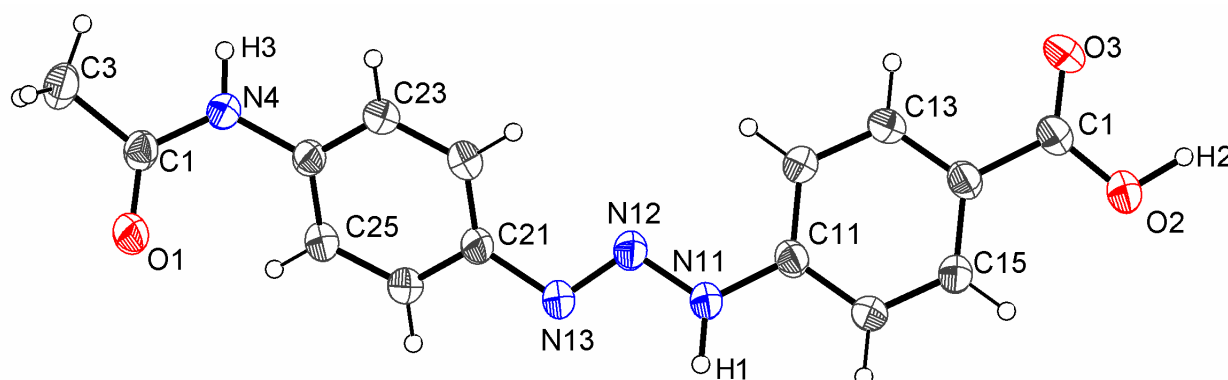


Figura 24 - Projeção da estrutura molecular do pró-ligante (1).

Na **Tabela 13** estão representados os comprimentos e os ângulos das ligações N11–N12 [1,336(0) Å] e N12=N13 [1,266(0) Å] do pró-ligante (1) são distâncias de ligação muito próximas das encontradas no pró-ligante 1,3-*bis*-(4-carboxifenil)triazeno que são respectivamente N11–N12 [1,322(3) Å] e N12=N13 [1,271(3) Å]²⁸.

O ângulo de ligação dos grupos triazenidos, N11–N12–N13 [112,46(0)°] e N12–N11–H1 [119,18(0)°] do pró-ligante (1) são semelhantes aos ângulos equivalentes observados nos composto 1,3-*bis*-(4-carboxifenil)triazeno1-óxido³¹ N11–N12–N13 [113,9 (2)° N12–N11–H1 [125,00(2)°]. E 1,3-*bis*-(4-acetilamidofenil)

triazeno¹⁸ N11–N12–N13 [112,19(14)°].

Tabela 13 - Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no pró-ligante (**1**) desvio padrão entre parêntese.

Ligações	(Å)
N(11)-N(12)	1,336(0)
N(12)-N(13)	1,266(0)
N(11)-C(11)	1,392(1)
N(13)-C(21)	1,429(0)
Ângulos	(°)
N(13)-N(12)-N(11)	112,46(0)
N(12)-N(11)-H(1)	119,18(10)

Os dados do refinamento da estrutura cristalina e molecular para o composto (**1**) estão representados na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do pró-ligante (**1**). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-(4-acetilamidofenil)-3(4-carboxifenil)triazeno	
formula empirica	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	
Massa molecular	298,30g	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /n	
Parâmetros da cela unitária	a = 7,77230(10) Å	
	b = 9,7365(2) Å	β = 93,4350(10) °.
	c = 19,3554(3) Å	
Volume	1462,09(4) Å ³	
Z	4	
Densidade calculada	1,355(1) g/m ³	
Coeficiente de absorção	0,098 mm ⁻¹	

Continuação da **Tabela 14**

F(000)	624,0
A coleta de dados	2,89 to 25,5°
Regiões de índices	$-7 \leq h \leq 9, -8 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 10$
Reflexões coletadas	17293
Reflexões Independentes	3283 [R(int) = 0,0209]
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Dados / restrições / parâmetros	3283 / 0 / 276
S, índice de confiança incluindo F ²	1,038
Índices finais de discordância (Todas as reflexões)	R1 = 0,0394, wR ₂ = 0,1093
Densidade eletrônica residual (Max. e min.)	0,227 and -0,207 e.Å ⁻³

5.8 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *trans - bis* [1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido] (trifenilfosfina)-ouro(I), (3)

5.8.1 Determinação do grupo espacial

Obeve-se o composto (3) na forma de cristais amarelo-vítreos com forma de paralelepípedos, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de acetonitrila/THF. Um monocristal com as dimensões de 0,45 x 0,13 x 0,04 mm³ colado em um fio de vidro foi submetido a coleta dos dados pelo Difratorômetro Bruker Kappa ApexII⁴⁰, a temperatura de 22 °C.

Os dados coletados correspondem a uma rede cristalina recíproca triclinica, foram submetidas à redução, resultando em um arquivo contendo 35036 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste

número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 7711 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*⁴¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como *P* (-1) (nº. 2 – *International Tables for Crystallography*⁴²). O tipo de Bravais *P* resultou da inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices *hkl*.

5.8.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (3)

Aplicando a fórmula geral e empírica

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

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

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *P* (-1) e assim, um número de formulas 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 correspondente:

$$N_{AM} = 1520,32 \text{ \AA}^3 / 2.18$$

$$N_{AM} = 42,23 \text{ átomos}$$

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 $C_{33}AuN_4O_4P$.

A geometria de coordenação do íon Au(I) é linear, destacando-se a as ligações Au – N_{Triazenido} = [2,080(2) Å] (ligação monodentada) → N11 e Au – P = [2,237(3) Å] (ligação monodentada) → P.

O comprimento das ligações N11–N12 [1,323(3) Å] e N12–N13 [1,277(4) Å] são distâncias de ligação muito próximas das encontradas no complexo {Au(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)[P(C₆H₅)₃]} correspondendo as indicadas pela literatura²⁰ que são respectivamente N1–N2 [1,324(3) Å] e N2–N3 [1,290(3) Å].

O ângulo de ligação dos grupos triazenidos, N11–N12–N13 [112.4(2)°] do complexo é semelhante a ângulos equivalentes observados em outros complexos como {Au(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)[P(C₆H₅)₃]}²⁰ [110,4 (5)°, nos quais o ligante triazenido atua de forma monodentada.

O efeito estérico imposto pelo ligante trifenilfosfina sobre o ligante triazenido reflete o ângulo de ligação N(11) – Au – P 173,18(7)° distorcido frente ao ângulo ideal que é de 180° para uma geometria de coordenação linear, **Figura 25**.

Este valor é comparado com o fragmento observado no complexo [Au(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂){P(C₆H₅)₃]}²⁰ que é de N1-Au-P 178,70(13)°.

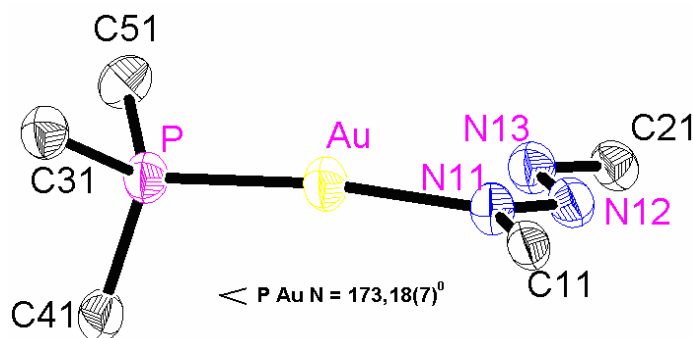


Figura 25 - Projeção do ângulo de ligação P-Au-N11 do composto (3).

O comprimento da ligação N11–N12 [1,323(3) Å] é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å)⁴³, enquanto que o comprimento da ligação N12–N13 [1,277(3) Å] é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å)¹⁴. Por outro lado as ligações N11–C11 [1,392(4) Å] e N13–C21 [1,420(4) Å] são mais curtas do que as ligações

esperadas para N–C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂ com R envolvendo carbono com hibridização sp²)⁴⁴. Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N–N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, reforçam o argumento da deslocalização dos elétrons π na cadeia triazênica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes *p*-nitrofenil e *p*-etoxicarbonil terminais da cadeia N₃ desprotonada.

Na **Tabela 15** encontram-se alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do composto (**3**).

Tabela 15 - Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no composto (**3**). Desvio padrão entre parêntese.

Ligações	(Å)
Au-N(11)	2,080(2)
Au-P	2,2370(8)
N(11)-N(12)	1,323(3)
N(12)-N(13)	1,277(3)
P-C(31)	1,817(3)
P-C(41)	1,813(3)
P-C(51)	1,829(3)
N(11)-C(11)	1,392(4)
N(13)-C(21)	1,420(4)
Ângulos	(°)
N(11)-Au-P	173,18(7)
N(12)-N(11)-Au	118,52(18)
N(13)-N(12)-N(11)	112,4(2)
C(31)-P-Au	115,40(10)
C(41)-P-Au	109,66(11)
C(51)-P-Au	112,52(12)

A estrutura molecular do composto (**3**) corresponde a um complexo mononuclear de Au(I) com número de coordenação dois. Um ânion obtido pela desprotonação da molécula 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno que atua como ligante monodentado. A geometria de coordenação linear do íon Au(I) se

completa com um ligante trifenilfosfina monodentada e neutra, como pode se observar na **Figura 26**.

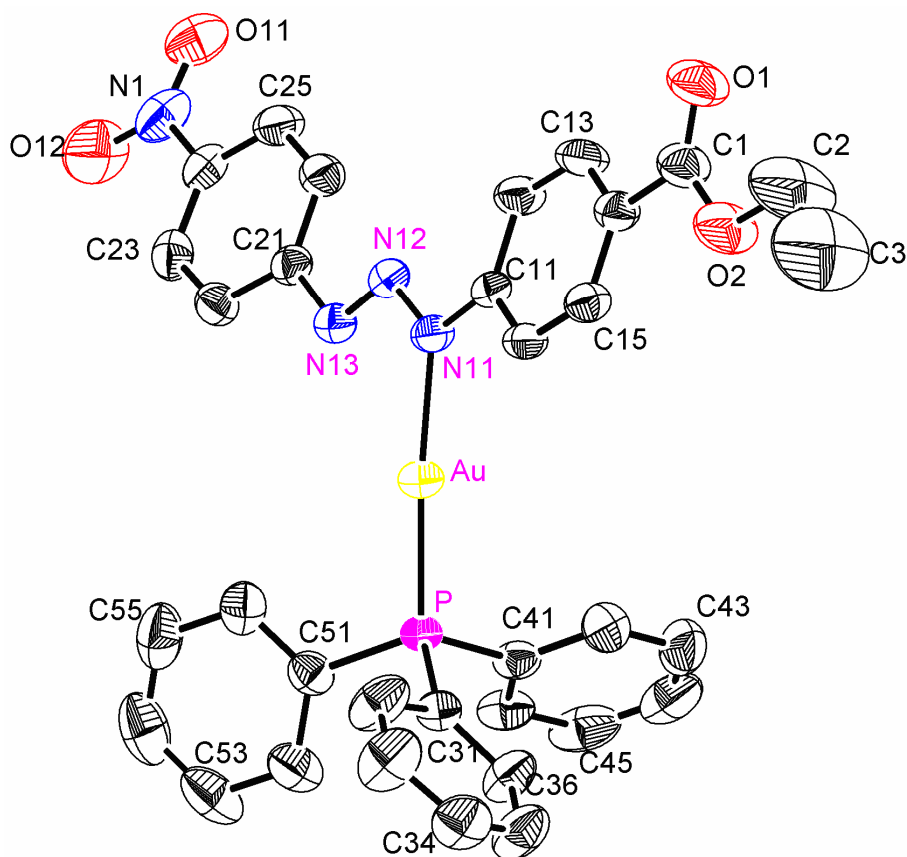


Figura 26 – Projeção da estrutura molecular do composto **(3)** os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Os dados do refinamento da estrutura cristalina e molecular para o composto **(3)** estão representados na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(3)**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil - triazenido)-(trifenilfosfina)ouro(I)
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₂₈ AuN ₄ O ₄ P
Massa molecular	772.53 g
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å

Continuação da **Tabela 16**

Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P (-1)$	
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,8837(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 79,1600(10)^\circ$
	$b = 12,6159(2) \text{ \AA}$	$\beta = 78,4110(10)^\circ$
	$c = 13,0948(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 73,7310(10)^\circ$
Volume	1520,32(5) \AA^3	
Z	2	
Densidade calculada	1,688 mg/m^3	
Coeficiente de absorção	4,935 mm^{-1}	
F(000)	760	
Região angular de varredura para A coleta de dados	0,45 x 0,13 x 0,04 mm^3 2,17 to 28,63°.	
Regiões de índices	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$	
Reflexões coletadas	35036	
Reflexões Independentes	7711 [R(int) = 0,0307]	
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	
Dados / restrições / parâmetros	7711 / 0 / 389	
Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0271, wR2 = 0,0588	
S, índice de confiança incluindo F^2	1,031	
Índices finais de discordância (Todas as reflexões)	R1 = 0,0405, wR2 = 0,0632	
Densidade eletrônica residual (Max. e min.)	0,759 and -0,532 e. \AA^{-3}	

5.9 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido-bis-(trifenilfosfina) cobre (I) (4).

5.9.1 Determinação do grupo espacial do composto (4)

A estrutura molecular do composto (4) corresponde a um complexo mononuclear de Cu(I) com número de coordenação quatro. Um ânion obtido pela desprotonação da molécula 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno que atua como ligante bidentado. A geometria de coordenação tetraédrica distorcida do íon Cu(I) se completa com dois ligante trifenilfosfina monodentados e neutros, como pode se observar na **Figura 27**.

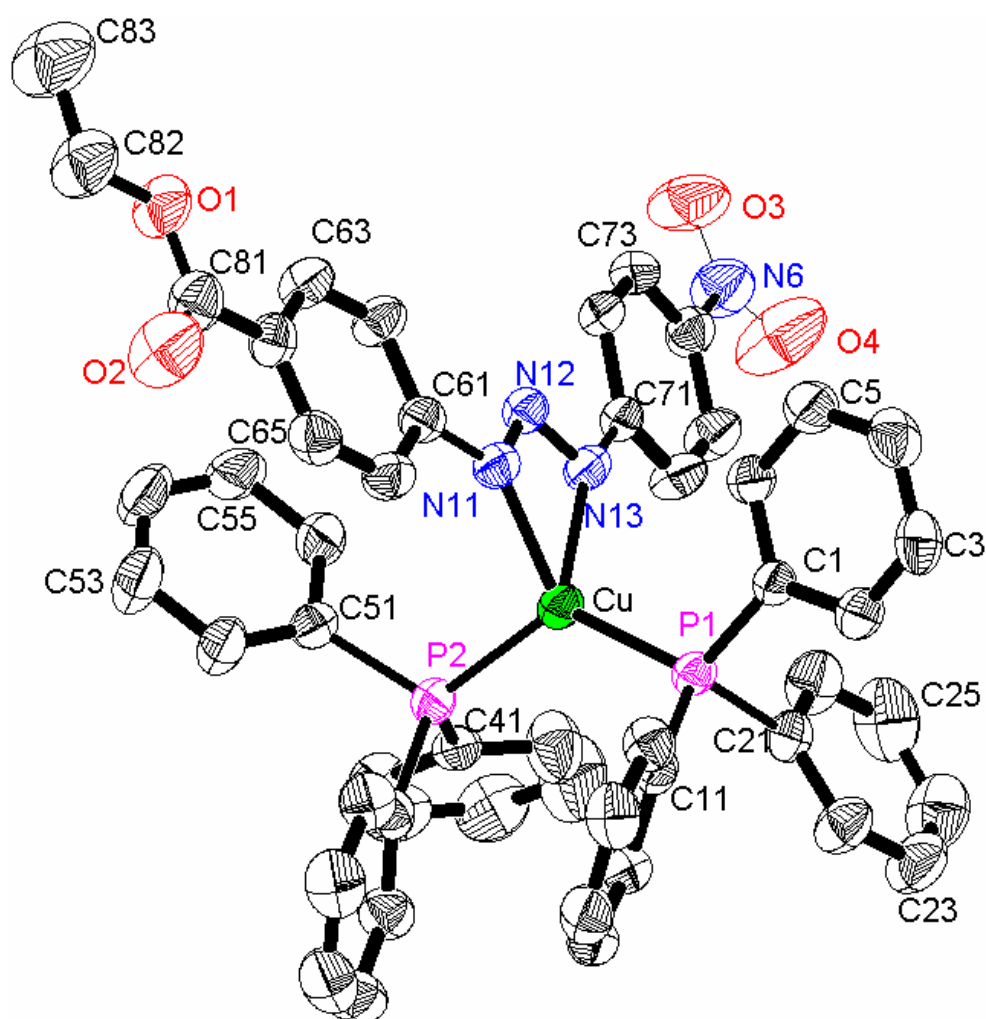


Figura 27 – Projeção da estrutura molecular do composto (4). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal, correspondentes a uma rede cristalina recíproca triclinica, foram submetidas a redução, resultando em um arquivo contendo 48304 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 8486 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*⁴¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como *P* (-1) (nº. 2 – *International Tables for Crystallography*⁴²). O tipo de Bravais *P* resultou da inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices *hkl*.

5.9.2 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do composto (4)

A inexistência de sistemática na condição de reflexão para a classe integral corresponde a uma rede primitiva, portanto do tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional.

Aplicando a fórmula geral e empírica

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

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

$$N_{AM} = 2287,95/2.18$$

$$N_{AM} = 63,55 = 62 \text{ átomos}$$

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 $C_{51}CuN_4O_4P_2$.

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos, incluindo 48304 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 8486 reflexões coletadas e o grupo espacial $P(\bar{1})$. A solução e refinamento foram obtidos através dos programas SHELXS97⁴⁵ e SHELXS97⁴⁶ respectivamente inclusos no pacote de programas do *WinGX*⁴¹.

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon cobre(I) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar foram obtidas a partir da validação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo considerado 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.

$$X = 0,6595$$

$$Y = 0,1738$$

$$Z = 0,2539$$

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

Destacam-se as principais ligações na esfera de coordenação do íon cobre do composto 1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonil)triazenido-bis(trifenilfosfina)cobre(I) (4) $\text{Cu} - \text{N}_{\text{Triazenido}} = 2,0501 \text{ \AA}$ (ligação monodentada), $\text{Cu} - \text{N}_{\text{Triazenido}} = 2,2762 \text{ \AA}$ (ligação polarizada), $\text{Cu} - \text{P1} = 2,2193 \text{ \AA}$ (ligação monodentada), $\text{Cu} - \text{P2} = 2,2502 \text{ \AA}$ (ligação monodentada).

O comprimento da ligação N1–N2 [1,393(3) Å] é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N2–N3 [1,3163(17) Å] é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å). Por outro lado as ligações N1–C61 [1,404(2)Å] e

N3-C71 [1,393(2) Å] são mais curtas do que as ligações esperadas para N-C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂ com R envolvendo carbono com hibridização sp²). Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N-N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, reforçam o argumento da deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N=N desprotonada na direção dos substituintes *p*-nitrofenil e *p*-etoxicarbonil terminais da cadeia N₃ desprotonada.

No fragmento [Cu(PPh₃)₂]⁺, do íon Cu(I) destacam-se as ligações Cu – P(1) [2,2193 Å] e Cu – P(2) [2,2502 Å], incluindo um ângulo de ligação P(1)-Cu(1)-P(2) de 124,119(18)°. Valores estes que são semelhantes àqueles encontrados no complexo {[Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)[P(C₆H₅)₂]}⁴⁷.

Os diferentes comprimentos das ligações Cu-N(1) [2,0501(13) Å] e Cu-N(3) [2,2762(13) Å] demonstram uma coordenação assimétrica do íon triazenido. Embora o comprimento da ligação Cu-N(3) ser maior que o comprimento da ligação Cu-N(1), o ligante triazenido atua como bidentado. O comprimento da ligação Cu-N(1) [2,0501(13) Å] assemelha-se a soma dos raios covalentes dos elementos Cu-N [1,98 Å]⁴⁸ correspondendo a uma ligação covalente simples.

O ângulo de ligação da cadeia triazenídica N(1)-N(2)-N(3) [107.98(13)°] é característico, diferenciando-se pouco do complexo Cu(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)[P(C₆H₅)₂]⁴⁸.

Além das ligações de hidrogênio intramoleculares, a estrutura cristalina do composto (**4**) apresenta também ligações intermoleculares⁴⁹ C21–H21...O4 [C21...H21 = 0,93(1) Å; código de simetria x, y, z], [H21...O4 2,389(1) Å código de simetria 2-x, 1-y, -z], formando um dímero com ligações de hidrogênio não clássicas orientadas na direção cristalográfica [010], como mostra a **Figura 28**.

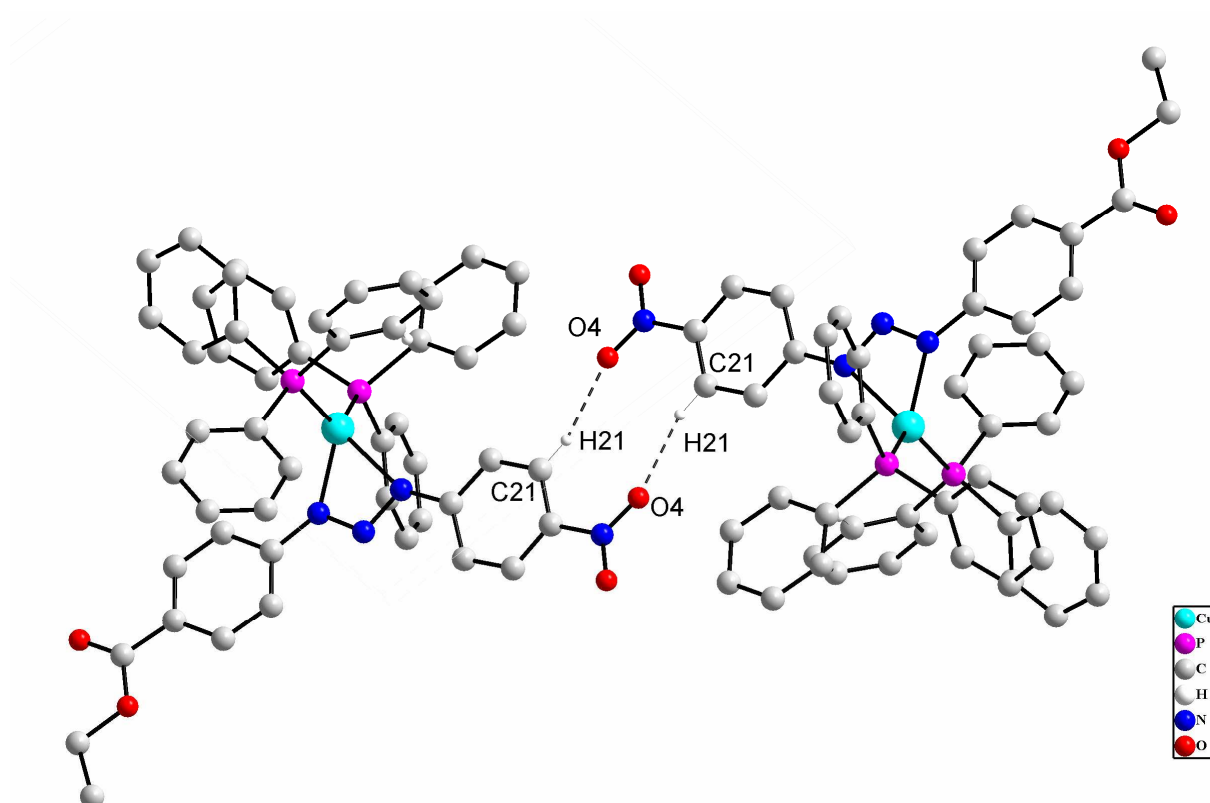


Figura 28 – Projeção do composto **(4)** na direção [010] da cadeia unidimensional formada por interações intermoleculares C21–H21...O4, as quais estão representadas por linhas pontilhadas, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Na **Tabela 17** encontram-se alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do composto **(4)**.

Tabela 17 - Comprimento das ligações (Å) e ângulos [°] selecionados no composto **(4)**. Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	(Å)
Cu(1)-N(1)	2,0501(13)
Cu(1)-N(3)	2,2762(13)
Cu(1)-P(1)	2,2193(5)
Cu(1)-P(2)	2,2502(5)
N(1)-C(61)	1,404(2)

Continuação da **Tabela 17**

N13-C71	1,393(2)
N11-N12	1,393(2)
N12-N13	1,3163(17)
Ângulos	(°)
N11-Cu-N13	58,38(5)
P(1)-Cu-P(2)	124,119(18)
N(11)-N(12)-N(13)	107,98(13)

Os dados do refinamento da estrutura cristalina e molecular para o composto **(4)** estão representados na **Tabela 18**.

Tabela 18 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(4)**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-(4-etoxicarboxifenil)-3(4-nitrofenil) Triazenido- <i>bis</i> -(trifenilfosfina)cobre(I)	
Fórmula empírica	C ₅₁ H ₄₃ CuN ₄ O ₄ P ₂	
Massa molecular	901,37g	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> -(1)	
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 10,9853(2) Å	<i>α</i> = 97,115(1)°
	<i>b</i> = 14,6006(3) Å	<i>β</i> = 102,953(1)°
	<i>c</i> = 16,0638(3) Å	<i>γ</i> = 110,803(1)°
Volume	2287,95(8) Å ³	
Z	2	
Densidade calculada	1,308 mg/m ³	
Coefficiente de absorção	0,596 mm ⁻¹	
F(000)	936	
Região angular de varredura para		

Continuação da **Tabela 18**

a coleta de dados	1,33 to 30,12°.
Regiões de índices	$-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 19$
Reflexões coletadas	48304
Reflexões Independentes	8486 [R(int) = 0,0483]
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Dados / restrições / parâmetros	8486 / 0 / 560
Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0370, wR2 = 0,0996
S, índice de confiança incluindo F ²	0,973
Índices finais de discordância (Todas as reflexões)	R1 = 0,0733, wR2 = 0,1261
Densidade eletrônica residual (Max. e min.)	0,269 and -0,391 e.Å ⁻³

5.10 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *bis*-[1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*-(piridina)Ag(I) (5)

5.10.1 Determinação do grupo espacial do composto (5)

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal e condizentes com uma rede cristalina recíproca triclínica, após o tratamento de redução, conduziram a um arquivo contendo 14478 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização com o programa WinGX . Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 2428 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 WinGX⁴¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria

componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como $P(-1)$ (nº. 2 – *International Tables for Crystallography*⁴²).

5.10.2 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (5)

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P(-1)$ e assim, um número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo pela fórmula $[N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18]$ é de 29 átomos. Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão de um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a $C_{20}AgN_5O_4$.

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos⁵⁰, incluindo 14478 reflexões (simetricamente independentes) das 2428 reflexões coletadas e o grupo espacial $P(-1)$.

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon prata(I) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar foram obtidas a partir da validação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo considerado 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.

$$X = 1,0000$$

$$Y = 0,5000$$

$$Z = 0,5000$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Ag(I), com um fator de ocupação 1 no grupo $P(-1)$. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico e os átomos de nitrogênio da piridina e dos nitrogênios do ligante que compõem a estrutura do complexo.

Destacam-se as principais ligações na esfera de coordenação do íon prata do composto **(5)** *bis*-[1-(4-nitrofenil)-3-(4-etoxicarboxifenil)triazenido]-*bis*-(piridina)Ag(I) $\text{Ag} - \text{N}_{\text{Triazenido}} = 2,174(4) \text{ \AA} \rightarrow \text{N11}$, $\text{Ag} - \text{N}_{\text{Triazenido}} = 2,203(4) \text{ \AA} \rightarrow \text{N13}$, $\text{Ag} - \text{N}_{\text{piridina}} = 2,414(5) \text{ \AA} \rightarrow \text{N31}$.

O comprimento da ligação N11–N12 [1,293(6) Å] é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N12–N13 [1,297(5) Å] é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å). Por outro lado as ligações N11–C11 [1,421(6)Å] e N13–C21 [1,424(6)Å] são mais curtas do que as ligações esperadas para N–C_{aril} (1,452 Å para aminas secundárias, NHR₂ com R envolvendo carbono com hibridização sp²). Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N–N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, reforçam o argumento da deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes *p*-nitrofenil e *p*-etoxicarbonil terminais da cadeia N₃ desprotonada.

Na **Figura 29** mostra o íon prata(I) com uma geometria T distorcida devido ao efeito estérico causado pelas duas moléculas de piridina, onde pode-se observar nesta projeção as piridinas coordenadas aos centros metálicos em posições opostas

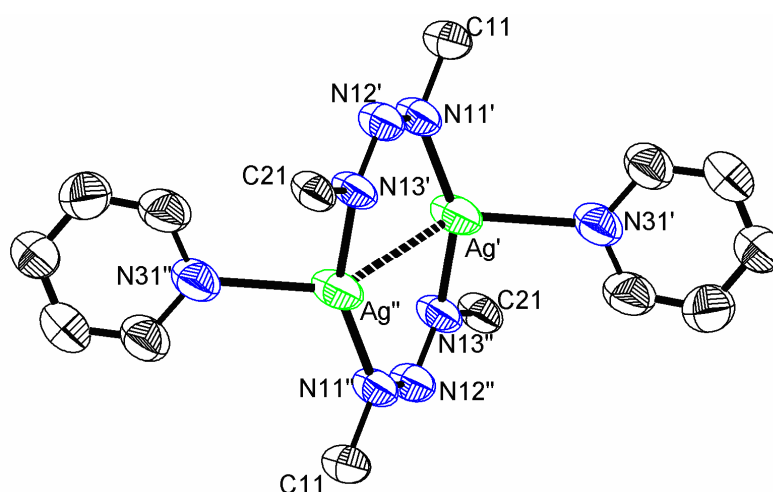


Figura 29 - Projeção da estrutura molecular do composto **(5)** mostrando a posição das moléculas de piridina na esfera de coordenação.

A estrutura molecular do composto **(5)** corresponde a um complexo binuclear onde pode-se observar o pró-ligante 1,3-(4-nitro-4-etoxicarbonil)triazeno desprotonado coordenado em ponte à dois íons Ag(I) admitindo-se uma interação $d^{10} - d^{10}$ entre os íons Ag' e Ag'' formando um anel de oito membros. Duas moléculas de piridina ligadas a cada um dos íons prata em posições opostas determina uma geometria de coordenação T - distorcida⁵¹ **Figura 30**. O complexo apresenta coloração laranja escuro.

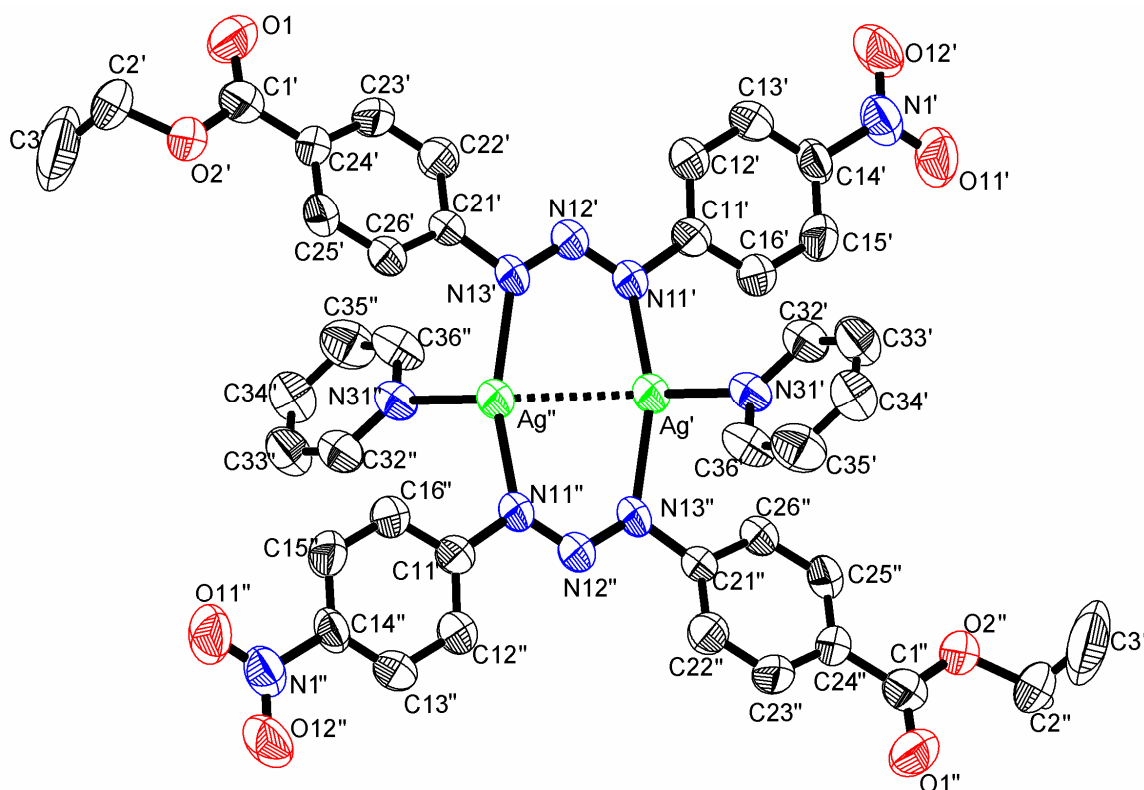


Figura 30 - Projeção da estrutura molecular do composto **(5)**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Na **Tabela 19** encontram-se alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do composto **(5)**.

Tabela 19 - Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] selecionados no composto **(5)** .
Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	(Å)
Ag'-Ag''	2,7462(8)
N(11)'-Ag'	2,174(4)
N(13)'-Ag'	2,203(4)
N(31)'-Ag'	2,414(5)
N(11)-N(12)	1,293(6)
N(12)-N(13)	1,297(5)
C(11)-N(11)	1,421(6)
C(21)-N(13)	1,424(6)
Ângulos	(°)
N(11)-Ag-N(13)	154,98(16)
N(11)-Ag'-N(31)	111,13(16)
N(13)-Ag'-N(31)	93,87(16)
N(11)-N(12)-N(13)	115,9(4)
N(11)-Ag'-Ag''	82,44(12)
N(13)-Ag'-Ag''	80,23(12)
N(31)-Ag'-Ag''	135,63(12)
N(12)-N(13)-Ag'	127,10(4)
N(12)-N(11)-Ag'	126,40(3)

Os dados do refinamento da estrutura cristalina e molecular para o composto **(5)** estão representados na **Tabela 20**.

Tabela 20 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(5)**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-(4-nitrofenil)-3(4-etoxifenil)triazenido-prata(I)
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₈ AgN ₅ O ₄
Massa molecular	500,26 g
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å

Continuação da **Tabela 20**

Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico P(-1)	
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,3123(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 71,165(3)^\circ$
	$b = 11,1234(5) \text{ \AA}$	$\beta = 68,723(3)^\circ$
	$c = 11,1914(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 89,530(3)^\circ$
Volume	1014,56(8) \AA^3	
Z	2	
Densidade calculada	1,638 mg/m^3	
Coeficiente de absorção	1,031 mm^{-1}	
F(000)	504	
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,30 a 21,86°.	
Regiões de índices	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -11 \leq l \leq 11$	
Reflexões coletadas	14478	
Reflexões Independentes	2428 [R(int) = 0,0667]	
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2	
Dados / restrições / parâmetros	2428 / 0 / 273	
Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0383, wR2 = 0,0856	
S, índice de confiança incluindo F^2	1,021	
Índices finais de discordância (Todas as reflexões)	R1 = 0,0595, wR2 = 0,0921	
Coeficiente de extinção	0,0028(9)	
Densidade eletrônica residual (Max. e min.)	0,524 e -0,462 e \AA^{-3}	

5.11 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo Catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (6)

5.11.1 Determinação do grupo espacial (6)

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X para monocristal, correspondentes a uma rede cristalina recíproca monoclinica, após o tratamento de redução, conduziram a um arquivo contendo 28332 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização com o programa WinGX⁴¹. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas as simetricamente dependentes, resultando 6359 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 WinGX⁴¹) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial identificou-se como $P2_1/n$ (nº. 14 – *International Tables for Crystallography*⁴²).

5.11.2 Discussão da estrutura molecular do composto (6)

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P2_1/n$ e assim, 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 pela fórmula $[N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18]$ é de 47,23 átomos. Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão de um complexo mononuclear com a parte assimétrica da fórmula elementar empírica mais próxima a $C_{28}Ag_2N_8O_4P_4$.

Este é uma opção transformada do grupo espacial $P2_1/c$ em função da opção pelo menor ângulo monoclinico em comparação ao grupo espacial padrão $P2_1/c$, adicionalmente à observação da condição de reflexão zonal $h0l$ ($h+l = 2n$). Esta

condição de reflexão-translação diagonal entre os eixos cristalográficos *a* e *c* no sistema monoclinico quando o eixo cristalográfico *b* é considerado como direção cristalográfica de referência (único).

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Ag(I) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar foram obtidas a partir da validação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de 50 conjuntos de ângulos de fase. O modelo considerado 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.

$$X = 1,2453$$

$$Y = 0,2450$$

$$Z = 0,0675$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Ag(I), com um fator de ocupação 1 no grupo $P2_1/n$. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico e os átomos de fósforo da trifenilfosfina e dos nitrogênios e carbonos que compõem a estrutura polimérica do complexo.

$$\text{Ag} - \text{P}_{\text{trifenilfosfina}} = 2,4559 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Ag} - \text{P}_{\text{trifenilfosfina}} = 2,4609 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Ag1} - \text{N1} = 2,130 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

$$\text{Ag2} - \text{N2} = 2,119 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)}$$

Pode-se observar os seguintes dados para a Ag1 na primeira esfera de coordenação os diferentes comprimentos das ligações Ag1– P1 [2,4559(18)Å] e Ag1–P2 [2,4609(18)Å] e Ag1 - N1 [2,130(10)Å] e Ag1–N2 [2,119(11)Å] isso demonstra uma coordenação assimétrica do íon prata(I) no polímero(6).

A estrutura polimérica do catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] cresce unidimensionalmente na direção das ligações N2-Ag2-N1 que não apresentam geometria linear pois o ângulo da ligação N(2)-Ag(2)-N(1) é de

172,3(3)°, distorcido quando comparação com o ângulo ideal para geometria linear que é de 180°. O polímero apresenta apenas um operador de simetria que é um eixo de rotação 2_1 ao longo das ligações Ag2 – N1 – C1 – Ag1 – C2 – N2, com duas moléculas de trifetilfosfina ligadas a Ag1 que possui geometria de coordenação tetraédrica e é semelhante a descrita pela literatura⁵², **Figura 31**.

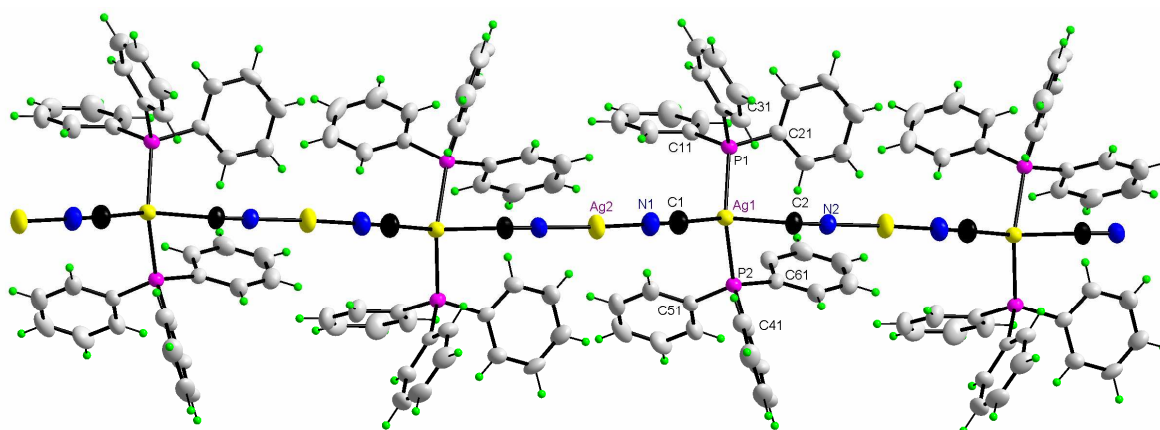


Figura 31 - Estrutura polimérica do catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)]

A **Tabela 22** mostra os ângulos de ligação entre o P1-Ag1-P2 129,92(6)° e C(1)-Ag(1)-C(2) 104,82° que se aproximam dos ângulos encontrados na literatura no composto catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)]⁵² que é de 123,45(6)° para P1-Ag1-P2 e 115,7(2)° para C(1)-Ag(1)-C(2).

A **Figura 32** mostra a projeção do polímero complexo catena-[*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I)] (**6**) com a numeração dos principais átomos.

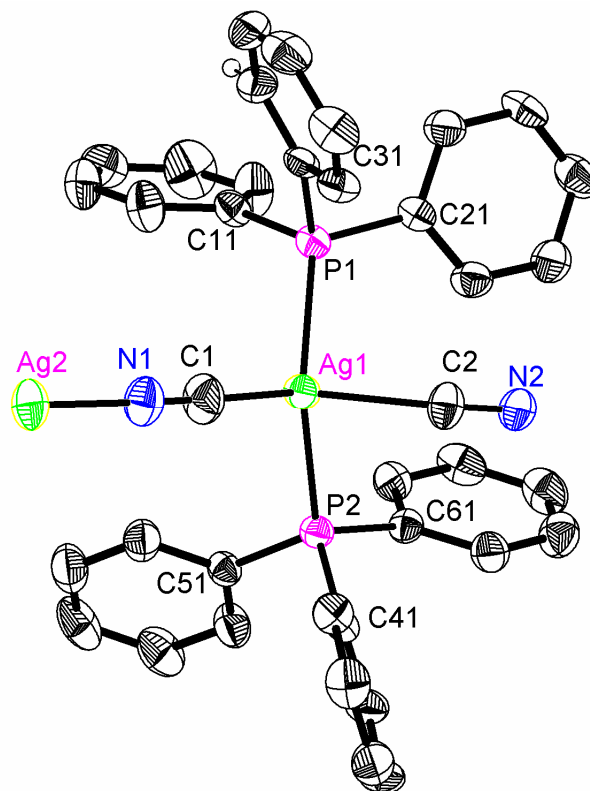


Figura 32 - Projeção da estrutura molecular do composto **(6)** os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Na **Tabela 22** encontram-se alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados do composto catena-*bis*(μ_2 -ciano)-*bis*(trifenilfosfina)-di-prata(I) **(6)**.

Tabela 22 - Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] selecionados no composto **(6)**.
Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	(Å)
Ag(1)-P(1)	2,4559(18)
Ag(1)-P(2)	2,4609(18)
Ag(1)-C(1)	2,438(7)
Ag(1)-C(2)	2,252(7)
Ag(2)-N(1)	2,130(10)
N(2)-Ag(2)#2	2,119(11)
P(1)-C(11)	1,817(6)
P(2)-C(41)	1,823(7)
N(1)-C(1)	1,101(10)
C(2)-N(2)	1,106(12)

Continuação da **Tabela 22**

Ângulos	(°)
P(1)-Ag(1)-P(2)	129,92(6)
N(2)-Ag(2) #2-N(1)	172,3(3)
C(1)-Ag(1)-C(2)	104,82(1)
C(1)-Ag(1)-P(2)	100,73(17)
C(11)-P(1)-Ag(1)	109,7(2)
C(21)-P(1)-Ag(1)	117,2(2)
C(31)-P(1)-Ag(1)	115,4(2)
C(51)-P(2)-Ag(1)	109,9(2)
C(61)-P(2)-Ag(1)	117,1(2)
C(1)-Ag(1)-P(1)	92,40(16)
C(2)-Ag(1)-P(2)	111,8(2)

Os dados do refinamento da estrutura cristalina e molecular para o composto **(5)** estão representados na **Tabela 23**.

Tabela 23 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(6)**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	Catena-[<i>bis</i> (μ_2 -ciano)- <i>bis</i> (trifenilfosfina)-di-prata(I)]	
Fórmula empírica	$C_{28}H_{16}Ag_2N_8O_4P_4$	
Massa molecular	868,11 g	
Temperatura	293 (2) K	
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico $P2_1/n$	
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,3174 (4) \text{ \AA}$	$\beta = 99,759 (3)^\circ$
	$b = 22,9314 (5) \text{ \AA}$	
	$c = 16,1513 (5) \text{ \AA}$	
Volume	$3401,0(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidade calculada	$1,695 \text{ mg/m}^3$	

Continuação da **Tabela 23**

Coefficiente de absorção	1,385 mm ⁻¹
F(000)	1704
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,56 a 25,56°.
Regiões de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexões coletadas	28332
Reflexões Independentes	6359 [R(int) = 0,0838]
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ²
Dados / restrições / parâmetros	6359 / 0 / 397
Índices finais de discordância [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0526, wR2 = 0,1337
S, índice de confiança incluindo F ²	1,005
Índices finais de discordância (Todas as reflexões)	R1 = 0,1062, wR2 = 0,182
Coefficiente de extinção	0,0028(9)
Densidade eletrônica residual (Max. e min.)	0,653 e -0,916 e.Å ⁻³

6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos para esta dissertação envolvendo a síntese e cristalografia do 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno e complexos com os metais ouro(I), cobre(I) e prata(I) com o pró-ligante 1-(4-nitrofenil)3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno pode-se concluir que:

- 1- A síntese do pró-ligante 1-(4-acetilamidofenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno (**1**) é descrita pela primeira vez neste trabalho e foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, A difração de difração de raios-X em monocristal, o pró-ligante (**1**) possibilita a visualização de ligações de hidrogênio intermoleculares que resultam na formação de dímeros através de ligações clássicas de hidrogênio intermoleculares do tipo N11–H1...N13 e O2–H2...O3 e esse conjunto de ligações se repete tridimensionalmente.
- 2- O composto (**3**) possui um íon trizenido $[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4COOCH_2CH_3]^-$ ligado ao íon Au(I) coordenado em ponte a uma molécula de trifenilfosfina e apresenta geometria de coordenação linear apresentando distorção do ângulo ideal de 180° , efeito este observado devido a demanda estérica da trifenilfosfina.
- 3- O composto (**4**) é formado por um íon metálico Cu(I) coordenado pelo 1-(4-nitrofenil)3-(4-etoxicarboxifenil)triazeno e por dois co-ligantes trifenilfosfina apresentando geometria de coordenação tetraédrica distorcida, onde o pró-ligante esta ligado ao centro metálico de na forma de um quelante. Observam-se ainda ligações de hidrogênio clássicas intermoleculares C – H...O entre os ligantes.
- 4- O composto (**5**) envolve duas moléculas do ligante $(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4COOCH_2CH_3)$ coordenados em ponte a dois íons Ag(I) com duas moléculas de piridina na posição *trans* uma em relação a outra. A geometria de coordenação linear da prata se estende para T-distorcida, devido ao efeito causado pelos ligantes piridina.

- 5- Na estrutura do composto **(6)** um polímero complexo observa-se o íon prata(I) ligado a duas moléculas de trifenilfosfina, e uma cadeia formada por dois íons cianetos com uma prata ligada em ponte formando uma estrutura polimérica unidimensional, com geometria de coordenação tetraédrica distorcida para a Ag1, e geometria linear distorcida causada pelo efeito estérico das moléculas de trifenilfosfina para Ag2.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1 - 68, **1986**.
- 2 – GRIESS, P., *Proc. Roy. Soc. London*, 1859, 9, 594; *Ann. Chim. Paris*, 1861, 117, 1; *Ann. Chim. Paris*, 121 - 257 **1862** .
- 3 – HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.. *Org. Synth.*; (Coll 2), 163, **1943**.
- 4 - LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A. J.; BARRON, A. R.; *Inorg. Chem.*; 32, 4324, **1993**.
- 5 - ZHAO, S. XIA, X. KONGX., LIU T.; *Talanta*, 45, 13-17 **1997**.
- 6 - COTTON, F. A.; WILKSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry a comprehensive Text Ed. Interscience Publication* p.87 e 217 **1980**.
- 7 - JANG, S. ; SEEFELDET, L. C.; PETERS, J. W. *Biochem.*, 39, .14745-14752, **2000**.
- 8 - RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F. WALSH, P. J.; *Polyhedron*; 18, 3051, **1999**.
- 9 - PEREGUIDOV, A. S.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 597, p. 164-174, **2000**.
- 10 - HÖRNER, M., CARRATU, V. S., HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 628, 1, **2002**.
- 11- GIGLIO, F. V.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2006**.
- 12 – YUNMI, C.; HANNA, L.; *Journal Organic Chemistty.*, 71, 9470 – 9474, **2006**.
- 13 - VAUGHAN, K.; CAMERON, I. M.; CHRISTIE, S.; and ZAWOROTKO, M, J.; *Acta Crystallog.; Sect. C*; 48, 1985 - 1988, **1992**.
- 14 – SANTANA, C.; SAHA, S. C.; end MUKHERJEE, A. K.; *Acta Crystallog.; Sect. C*; 53, 1657 – 1658, **1997**.
- 15 – ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG.; T.; ZHANG.; Y, k.; *Acta Crystallog.; Sect. C*; 55, 102, **1999**.
- 16 - HÖRNER, M.; BRESOLIN, L., BORDINHÃO, J.; HARTMANN, E.; STRAHLE, J.; *Acta Cryst. Sect. C*59, 426 – 427, **2003**.

-
- 17 - HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M., *Acta Cryst. Sect. C.*; C60, o303 – o304, **2004**.
- 18 - WESTPHALEN, A. B. *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2007**.
- 19 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; HERTON, F.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Cryst. Sect. C*59, 424 – ,426, **2003**.
- 20 - BECK W.; KLAPOTKE, T.M.; KLUFERS, P.; KRAMER, G.; RIENACKER, C.M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627; 1669; **2001**.
- 21 - BECK, J.; *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.*; - 1219 - 43; **1988**.
- 22 – HÖRNER, M.; BONINI, J. S.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *The Japan Society for Analytical Chemistry.*; 129, **2006**.
- 23 – BROWN, I.D.; DUNITZ, J.D.; *Acta Crystallographica Section (C14)*, .480-482. **1961**.
- 24 - HARTMANN, E.; STRAHLE, J.; *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.* 525; - 43; **1988**.
- 25 – BECK, J.; STRAHLE, J.; *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.*; – 41; 4; **1986**.
- 26 – BOWMAKER, G.A.; EFFENDY, J.C.; REID, C.E.; RICKARD, F.; SKELTON, B. W.; WHITE A. H.; *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 2139, **1998**.
- 27–BOWMAKER, G.A.; EFFENDY, J.C.; JUNK, P. C. A.; WHITE A. H.; *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 2131, **1998**.
- 28 - KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; *Zeitschrift für Elektrochememie* (64), p.650. **1960**
- 29 – WOHLMUTH. A. J.; *Disseratação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
- 30 - COLTTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E.; *Introd. To Infrared and Spectros.*; third Edition; Academic Press, Inc.; USA, **1990**.

-
- 31 - BROCK. F. *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2008** não publicado.
- 32 - DAHMER. M.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2002**.
- 33 – CRESPLAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
- 34- SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental.*; Artmed S.A, 5º edição, São Paulo, **2002**.
- 35-SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Identificação . Espectroscópica de Compostos Orgânicos.*; 5º edição, LTC, São Paulo, **1991**.
- 36 - CARRATÚ, V. S., *Tese de Doutorado*; PPGQ-UFSM; **2004**.
- 37 – KUBICKHADJIKATKOU, S. K.; XANTHOPOLOULOU, M. N.; *Polyedron*; 20, 2179-2185, **2001**.
- 38 - NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 5th Edition in Canada, 1997
- 39 – SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER F. X.; *Identificação Espectroscópica.de Compostos. Orgânicos.*; 6º edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, **1998**.
- 40 - BRUKER. *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2004**.
- 41 – FARRUGIA, L.,J.; *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programa for Solution, Refinement and Analysis of Simple Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers, 1.64.04, **1999**.
- 42 – HAHN, T. , *International Tables for Crystallography*, vol. A Spec-Group Symmetry, 2^d Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Doedrecht, Holland, **1987**.

-
- 43 – HAHN, T. , *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol III, Spec-Group Symmetry, 2^d Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Doedrecht, Holland, 270, **1985**.
- 44 – ORPEN, G.; BRAMER, L.; ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, p. S1-83, 1989.
- 45 - SHELDRIK, G. M. *SHELXS97, Program for Crystlal Struture Solution*, University of Göttingen, Germany; **1993**.
- 46 - SHELDRIK, G. M. *SHELXS97, Program for Crystlal Struture Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany; **1997**.
- 47 – BONINI, S. J.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
- 48 - BRESOLIN, L., *Tese de Doutorado*, Santa Maria, UFSM – DQ, **2003**.
- 49 – SPEK, A. L. PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
- 50 – SHELDRIK, G. M. *SHELXS86, Program for Crystlal Struture Solution*, University of Göttingen, Germany; **1990**.
- 51 - HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; CARRATU, V. S.; BECK, J.; *síntese e estrutura do bis[1,3-bis(4-nitrofenil)triazeneto]prata(I)](etilenodiamina.)* **2003**.
- 52 - GRAHAM A.; BOWMAKER, E.; JASON. B.; REID, C.; CLIFTON, E. F. R.; BRIAN W. S.; ALLAN, H. W. J.; *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2139 – 2146, **1998**.