

UFSM

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES NO ESTADO SÓLIDO DE TRIAZENOS
SIMÉTRICOS 1,3-DIARILSUBSTITUÍDOS E COMPLEXOS COM Co(III) E Cu(II)
COM O LIGANTE 1,3-BIS(4-METOXICARBONILFENIL)TRIAZENIDO**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

ANDRÉ BILIBIO WESTPHALEN

Santa Maria, RS – BRASIL

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES NO ESTADO SÓLIDO DE TRIAZENOS
SIMÉTRICOS 1,3-DIARILSUBSTITUÍDOS E COMPLEXOS COM Co(III) E Cu(II)
COM O LIGANTE 1,3-BIS(4-METOXICARBONILFENIL)TRIAZENIDO**

por

André Bilibio Westphalen

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química – área de concentração Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção grau de **MESTRE EM QUÍMICA.**

Santa Maria, RS – Brasil
2007

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

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES NO ESTADO SÓLIDO DE TRIAZENOS
SIMÉTRICOS 1,3-DIARILSUBSTITUÍDOS E COMPLEXOS COM Co(III) E Cu(II)
COM O LIGANTE 1,3-BIS(4-METOXICARBONILFENIL)TRIAZENIDO

ELABORADA POR

André Bilibio Westphalen

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner – Orientador – UFSM

Prof. Dr. Carlos Roberto de Menezes Peixoto
Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul
Departamento de Biologia e Química

Prof. Dr. Herton Fenner – CCNE, Depto de Química/UFSM

Santa Maria, 13 de agosto de 2007.

*Para Liliane e Luís Fernando, minha família,
pelo amor e incentivo.*

*Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner pela sua
orientação.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradecer a DEUS por tudo que consegui realizar nestes anos de estudo.

Agradeço ao Prof. Manfredo, pela sua dedicação, auxílio e amizade.

Ao Prof. Dr. Herton Fenner pelo valoroso auxílio.

Ao Prof. Dr. Jairo Bordinhão pelas análises de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Carlos Peixoto pelas valiosas sugestões na qualificação.

Ao meu grande amigo Leandro Bresolin pela paciência, orientação e dedicação.

Ao Prof. Ladermir D'ávila Cruspeire, pessoa que me incentivou nessa nova caminhada, e pela amizade desde a graduação.

A todos os meus professores da graduação.

A Maria de Fátima e Rosângela pela amizade e ajuda.

Aos meus colegas Vinicius, Estela, Mariana, Angela, Aline, Juliana, Bernardo, Carlos Henrique, Eduardo, Leandro, Paulo Villis e André.

A toda minha família, em especial minha esposa Liliane, meu filho Luís Fernando e minha avó Zulmira, pois sem vocês não conseguiria alcançar meus objetivos.

A Vó Josefa, a minha querida Irene e o meu grande amigo Biduca por ter estado junto a vocês quando tudo isso começou.

RESUMO

“Investigação de propriedades no estado sólido de triazenos simétricos 1,3-diarilsubstituídos e complexos com Co(III) e Cu(II) com o ligante 1,3-bis(4-metoxicarbonilfenil)triazenido”

Autor: André Bilibio Westphalen

Orientador: Prof.Dr. Manfredo Hörner

Neste trabalho sintetizou-se e determinou-se a estrutura cristalina/ molecular de dois pré-ligantes triazenos simétricos: 1,3-*bis*-(4-acetilamidofenil)triazeno [$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{O})\text{CCH}_3$] (**1**) e o 1,3-*bis*-(4-etóxicarbonilfenil)triazeno [$\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$] (**2**), um complexo de cobre(II)(**3**) e um complexo de Co(III)(**4**), sendo que os dois complexos envolvem o ligante 1,3-bis(4-metoxicarbonilfenil)triazenido previamente desprotonado. Também apresentou-se a síntese do referido pré-ligante.

O composto [$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{O})\text{CCH}_3$] (**1**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, com parâmetros de cela $a=16,0434(8)\text{Å}$, $b=13,0914(6)\text{Å}$, $c=13,0914(6)\text{Å}$, $\beta=91,595(2)^\circ$, $V=3207,2(3)\text{Å}^3$; $Z=8$. O refinamento dessa estrutura convergiu para os índices de discordância $R_1=0,0707$ e $wR_2=0,1621$.

O composto [$\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$] (**2**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$, com parâmetros de cela $a=7,65300(10)\text{Å}$, $b=13,4633(2)\text{Å}$, $c=18,0173(3)\text{Å}$, $\alpha=74,6550(10)^\circ$, $\beta=82,3950(10)^\circ$, $\gamma=79,0350(10)^\circ$, $V=1748,5(14)\text{Å}^3$; $Z=4$. O refinamento dessa estrutura convergiu para os índices de discordância $R_1=0,1299$ e $wR_2=0,1708$.

O complexo $\{\text{Cu}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\}$ (**3**) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ com parâmetros de cela $a=7,91600(10)\text{Å}$, $b=9,1596(2)\text{Å}$, $c=13,4476(2)\text{Å}$, $\alpha=105,4130(10)^\circ$, $\beta=96,6370(10)^\circ$, $\gamma=96,1510(10)^\circ$, $V=923,96(3)\text{Å}^3$; $Z=2$. O refinamento dessa estrutura convergiu aos seguintes índices de discordância $R_1=0,0433$, $wR_2=0,1293$. A esfera de coordenação do íon cobre(II) é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e duas moléculas de dimetilamina. O efeito característico da distorção de Jahn-Teller expande a geometria de coordenação do íon Cu(II) para octaédrica distorcida axialmente.

O complexo $\{\text{Co}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_3\}$ (**4**) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, com parâmetros de cela $a=13,4346(7)\text{Å}$, $b=29,5701(17)\text{Å}$, $c=13,8951(7)\text{Å}$, $\beta=107,274(2)^\circ$, $V=5271,0(5)\text{Å}^3$; $Z=4$. O refinamento dessa estrutura convergiu para os seguintes índices de discordância $R_1=0,1081$ e $wR_2=0,2278$. A estrutura deste complexo apresenta três ligantes triazenidos bidentados. A geometria de coordenação do íon Co^{3+} é octaédrica, ela é distorcida conferindo uma assimetria local para a molécula, onde esta converge em última análise para uma geometria de coordenação rômbrica distorcida.

ABSTRACT

“Inquiry of properties in the solid state of 1,3-diarilsubstitute and symmetrical triazene complex with Co (III) and Cu (II) bind with 1,3-bis (4-methoxycarbonylphenyl) triazenide”

Author: André Bilibio Westphalen

Advisor Professor: Prof.Dr. Manfredo Hörner

In this work it was synthesized and determinate the crystalline/molecular structure of two pré ligands triazene simetric: 1,3-*bis*-(4-acethylamidephenyl)triazene [$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{O})\text{CCH}_3$] (**1**) e o 1,3-*bis*-(4-ethoxycarbonylphenyl)triazene [$\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$] (**2**), one Cu(II) complex (**3**) and one Co(III) complex (**4**), being that the two complexes involve the ligand 1,3-*bis*(4-methoxycarbonylphenyl)triazene ligands previously deprotonated. Also it was presented the synthesis of pré ligand.

The compound [$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{O})\text{CCH}_3$] (**1**) crystallizes in monoclinic system, space group $C2/c$, with cell parameters $a=16,0434(8)\text{Å}$, $b=13,0914(6)\text{Å}$, $c=13,0914(6)\text{Å}$, $\alpha=91,595(2)^\circ$, $V=3207,2(3)\text{Å}^3$; $Z=8$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $wR_1=0,0707$ e $wR_2=0,1621$.

The compound [$\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$] (**2**) crystallizes in triclinic system, space group $P(-1)$, with cell parameters $a=7,65300(10)\text{Å}$, $b=13,4633(2)\text{Å}$, $c=18,0173(3)\text{Å}$, $\alpha=74,6550(10)^\circ$, $\beta=82,3950(10)^\circ$, $\gamma=79,0350(10)^\circ$, $V=1748,5(14)\text{Å}^3$; $Z=4$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $wR_1=0,1299$ e $wR_2=0,1708$.

The complex $\{\text{Cu}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\}$ (**3**) crystallizes in triclinic system, space group $P(-1)$ with cell parameters $a=7,91600(10)\text{Å}$, $b=9,1596(2)\text{Å}$, $c=13,4476(2)\text{Å}$, $\alpha=105,4130(10)^\circ$, $\beta=96,6370(10)^\circ$, $\gamma=96,1510(10)^\circ$, $V=923,96(3)\text{Å}^3$; $Z=2$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $wR_1=0,0433$, $wR_2=0,1293$. The sphere of coordination of Cu(II) ion is formed by two deprotonated triazene ligands and two molecules of dimethylamine. The characteristic effect of Jahn-Teller's distortion expands the coordination geometry of Cu(II) ion to octahedral axially distorted.

The complex $\{\text{Co}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_3\}$ (**4**) crystallizes in triclinic system, space group $C2/c$, with cell parameters $a=13,4346(7)\text{Å}$, $b=29,5701(17)\text{Å}$, $c=13,8951(7)\text{Å}$, $\beta=107,274(2)^\circ$, $V=5271,0(5)\text{Å}^3$; $Z=4$. The refinement of this structure converge to the follow discordance indexes $wR_1=0,1081$ e $wR_2=0,2278$. The structure of this complex presents three ligands triazenides double-toothed. The coordination geometry of the ion Co^{3+} is octaedric, being distorted and conferring a local asymmetry for the molecule, where it is converges in last analysis to geometry of distorted rombic coordination.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| RESUMO..... | vii |
| ABSTRACT..... | viii |
| Índice de Figuras..... | xii |
| Índice de Tabelas..... | xv |
| Lista de Abreviaturas..... | xvii |
| 1-INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1-Triazenos..... | 1 |
| 1.2- Aplicação Tecnológica..... | 2 |
| 1.3- Química de Coordenação..... | 4 |
| 1.4-Objetivos..... | 8 |
| 2-REVISÃO DA LITERATURA..... | 10 |
| 2.1-Compostos Triazenos | 11 |
| 2.2-Compostos de coordenação envolvendo ligantes triazenos e íons cobalto(II) e cobalto(III)..... | 13 |
| 2.3-Compostos de coordenação envolvendo ligantes triazenos e íons cobre..... | 21 |
| 3- PARTE EXPERIMENTAL..... | 28 |
| 3.1-Síntese de Pré-ligantes Triazenos..... | 28 |
| 3.1.1- Síntese do Pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-acetilamidofenil)triazeno (1)..... | 28 |
| 3.1.2- Síntese do Pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-etóxicarbonilfenil)triazeno (2)..... | 29 |
| 3.1.3- Síntese do Pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazeno..... | 31 |
| 3.2- Síntese de Compostos de Coordenação envolvendo ligantes triazenos..... | 32 |
| 3.2.1-Síntese do <i>trans</i> - { <i>Bis</i> [1,3- <i>bis</i> - (4-metóxicarbonilfenil) triazenido (dimetilamino)cobre(II)}, {Cu[H ₃ COC(O)C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ C(O)OCH ₃] ₂ [(CH ₃) ₂ N] ₂ }(3)... | 32 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2-Síntese do <i>Tris</i> [1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazenido]cobalto(III), {Co[H ₃ COC(O)C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ C(O)OCH ₃] ₃ } (4)..... | 34 |
| 4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 36 |
| 4.1- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular dos pré-ligantes (1 e 2) e dos complexos (3 e 4)..... | 36 |
| 4.1.1- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1,3- <i>bis</i> -(4-acetilamidofenil)triazeno (1)..... | 37 |
| 4.1.1.1-Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (1)..... | 39 |
| 4.1.2- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1,3- <i>bis</i> -(4-etóxicarbonilfenil)triazeno(2)..... | 42 |
| 4.1.2.1- Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Composto (2).... | 44 |
| 4.1.3- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do <i>trans</i> -{ <i>Bis</i> [<i>bis</i> -1,3-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido](dimetilamino)cobre(II)}(3).... | 48 |
| 4.1.3.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (3)..... | 50 |
| a-Determinação do grupo espacial..... | 50 |
| b-Solução da estrutura molecular..... | 50 |
| c-Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (3)..... | 51 |
| 4.1.4- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do <i>Tris</i> [<i>bis</i> -1,3-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido]cobalto(III) (4)..... | 55 |
| 4.1.4.1 – Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo (4)..... | 57 |
| a-Determinação do grupo espacial..... | 57 |
| b-Solução da estrutura molecular..... | 57 |
| c-Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (4)..... | 58 |
| 4.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho Vermelho | 61 |
| 4.2.1- Espectro IV do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(acetilamidofenil)triazeno(1)..... | 61 |
| 4.2.2- Espectro IV do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-etóxicarbonilfenil)triazeno (2)..... | 62 |
| 4.2.3- Espectro IV do 1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazeno e dos seus respectivos complexos(3 e 4)..... | 63 |

| | |
|--|-----------|
| 5 – CONCLUSÕES..... | 67 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 68 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 1- | Síntese de um composto triazeno (difeniltriazeno)..... | 1 |
| Figura 2- | Síntese de triazenos simétricos com nitrito isoamílico..... | 1 |
| Figura 3- | Esquema da aplicação dos triazenos como “ <i>Linkers</i> ”..... | 3 |
| Figura 4- | Esquema da aplicação dos triazenos na obtenção de carbazóis..... | 4 |
| Figura 5- | Esquemas de desprotonação dos pré-ligantes triazeno..... | 4 |
| Figura 6- | Modos de coordenação dos ligantes triazenos. (a) monodentado, (b) quelante, e (c) (d) ponte..... | 5 |
| Figura 7- | Projeção da Estrutura do Complexo $[Pd(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]^{14}$. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza..... | 5 |
| Figura 8- | Projeção da Estrutura do Complexo $[Co(C_6H_5NNNC_6H_5)_3]^{15}$ | 6 |
| Figura 9- | Projeção da Estrutura do Complexo $[Cd(C_{12}H_8F_2N_3)_2(C_5H_5N)_2]^{16}$ | 7 |
| Figura 10- | Projeção da estrutura cristalina do complexo $\{[Ti^I(RC_6H_4NNNC_6H_4R)]_2\}_n[R=p-NO_2]$ na qual o ligante triazeno esta atuando como ponte entre os dois centros metálicos ¹⁷ . Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza..... | 8 |
| Figura 11- | Projeção do 1,3- <i>bis</i> (4-(2-dimetilamino)etoxicarbonilfenil)triazeno ²¹ | 11 |
| Figura 12- | Projeção do composto 3-(4-Acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno ²² | 12 |
| Figura 13- | Projeção do composto 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metil triazeno 1-óxido ²³ | 12 |
| Figura 14- | Projeção do composto 3-(2-etoxicarbonilfenil)-1-metil triazeno 1-óxido ²³ | 13 |
| Figura 15- | Projeção do Complexo $[Co(C_6H_5NNNC_6H_5)_3]^{15}$ | 14 |
| Figura 16 | Projeção do Complexo $[Co(C_6H_5NNNC_6H_5)_3] \cdot C_7H_8^{26}$ | 15 |
| Figura 17- | Projeção da estrutura do $[Co(C_6H_5NNNC_6H_5)_2(C_6H_5N)_2]^{27}$ | 16 |
| Figura 18- | Projeção da estrutura do composto $\{Co_2[(4-CH_3C_6H_4)NNN(4-C_6H_4CH_3)]_4\}^{28}$ | 17 |
| Figura 19- | Projeção da estrutura do complexo $[Co(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]^{29}$ | 18 |
| Figura 20- | Projeção da estrutura complexo $[Co(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]^{29}$ | 19 |
| Figura 21- | Projeção da estrutura complexo $[Co(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)_2(C_5H_5N)_2]^{29}$... | 20 |
| Figura 22- | Projeção da Estrutura do $[Cu (C_6H_5NNNC_6H_5)]_2^{32}$ | 21 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 23- | Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)]^{33}$ | 22 |
| Figura 24- | Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]^{34}$ | 23 |
| Figura 25- | Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5\text{CF}_3)_2]^{35}$ | 24 |
| Figura 26- | Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{FC}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5\text{F})_2]^{36}$ | 25 |
| Figura 27- | Projeção da Estrutura do Complexo $[\text{Cu}(\text{Batt})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}^{37}$ | 25 |
| Figura 28- | Estrutura do $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{38}$ | 26 |
| Figura 29- | Projeção do complexo $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}^{38}$ | 27 |
| Figura 30- | Projeção do complexo $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}^{38}$ | 27 |
| Figura 31- | Projeção do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-acetilamidofenil)triazeno (1)..... | 40 |
| Figura 32- | Projeção do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-acetilamidofenil)triazeno, demonstrando sua planaridade | 42 |
| Figura 33- | Projeção do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-etóxicarbonilfenil)triazeno (2). | 45 |
| Figura 34- | Projeção da molécula 1 do composto (2) demonstrando sua planaridade | 47 |
| Figura 35- | Projeção da molécula 2, do composto (2) demonstrando que não há planaridade com relação aos grupos funcionais..... | 48 |
| Figura 36- | Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza. Átomos com símbolos subscritos correspondem ao código de simetria 1-x, 1-y, 1-z..... | 51 |
| Figura 37- | Destaque do Efeito de Jahn-Teller e da distensão axial no íon Cu(II) no complexo (3). | 53 |
| Figura 38- | Projeção isolada do íon ligante triazenido $[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]^-$, indicando sua distorção da planaridade global..... | 54 |
| Figura 39- | Diagrama da estrutura molecular do complexo (4)..... | 58 |
| Figura 40- | Projeção da estrutura molecular do complexo (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de 50%. Operação de simetria ($\bar{1}$) 1-x, y, 3/2-z | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 41- Espectro de IV na região 4000 – 400 cm ⁻¹ do ligante 1,3- <i>bis</i> - (acetilamidofenil)triazeno(1)..... | 62 |
| Figura 42- Espectro de IV na região de 4000 – 400 cm do 1,3- <i>bis</i> - (4-etóxicarbonilfenil)triazeno(2)..... | 63 |
| Figura 43- Espectro de IV na região 4000 – 400 cm ⁻¹ do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazeno..... | 64 |
| Figura 44- Espectro IV na região de 4000 – 400 cm ⁻¹ do complexo (3)..... | 64 |
| Figura 45- Espectro IV na região de 600 – 300 cm ⁻¹ do complexo (3)..... | 65 |
| Figura 46- Espectro IV na região de 4000 – 400 cm ⁻¹ do complexo (4)..... | 65 |
| Figura 47- Espectro IV na região de 600 – 300 cm ⁻¹ do complexo (4)..... | 66 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabela 1- | Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (1). Desvio padrão entre parênteses..... | 38 |
| Tabela 2- | Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no composto (1). Desvio padrão estão entre parênteses..... | 41 |
| Tabela 3- | Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N ₃ do composto (1). Desvio padrão entre parênteses..... | 41 |
| Tabela 4- | Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais do composto (1)..... | 41 |
| Tabela 5- | Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (2). Desvio padrão entre parênteses | 43 |
| Tabela 6- | Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no composto (2). Desvio padrão entre parênteses..... | 46 |
| Tabela 7- | Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais da molécula 1 com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N ₃ no composto (2) .Desvio padrão entre parênteses..... | 46 |
| Tabela 8- | Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais no composto (2)..... | 46 |
| Tabela 9- | Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais da molécula 2 com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N ₃ do composto (2). Desvio padrão entre parênteses..... | 47 |
| Tabela 10- | Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais do composto (2)..... | 47 |
| Tabela 11- | Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses | 49 |
| Tabela 12- | Comprimentos de ligação (Å) e seus ângulos (°) selecionados para o complexo (3). Desvio padrão entre parênteses..... | 52 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabela 13- | Comparação dos comprimentos de ligação Cu-N _{triazeno} do complexo (3) para os complexos encontrados na literatura..... | 54 |
| Tabela 14- | Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses..... | 56 |
| Tabela 15- | Comprimentos de ligação (Å) e seus ângulos (°) selecionados para o complexo (4). Desvio padrão entre parênteses..... | 60 |
| Tabela 16- | Principais bandas de absorção do composto <i>bis</i> -1,3-(acetilamidofenil)triazeno (1)..... | 62 |
| Tabela 17- | Principais bandas de absorção do composto 1,3- <i>bis</i> -(4-etóxicarbonilfenil)triazeno | 63 |
| Tabela 18- | Principais Bandas de Absorção do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazeno e seus complexos (3) e (4)..... | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Ar | Grupo arila |
| IV | Infravermelho |
| Et | Radical etila |
| Py | Piridina |
| ν | Vibração |
| δ | Deformação |
| a, b, c | Eixos cristalográficos |
| R | Índice de discordância não ponderado |
| wR | Índice de discordância ponderado |
| M | Centro metálico |
| Z | Nº de fórmulas na cela elementar |
| P | Tipo de bravais primitivo |
| R | Radical alquila |
| ° | Grau radiano |
| Å | Angstrom |
| α, β, γ | Ângulos dos eixos cristalográficos |
| hkl | Índices de Müller |
| Ph | Radical fenila |

1- INTRODUÇÃO

1.1- Triazenos

O estudo dos compostos triazenos teve seu início em 1859, quando GRIESS¹ sintetizou o 1,3 difeniltriazeno empregando a rota de síntese representada na **Figura 1**.

O primeiro passo consiste na reação de diazotação da anilina, utilizando nitrito de sódio em meio ácido. O sal de diazônio, gerado no primeiro passo, reage com uma molécula de anilina, resultando então o composto triazeno.

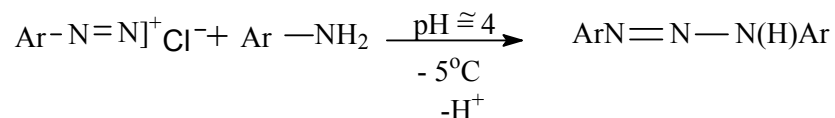
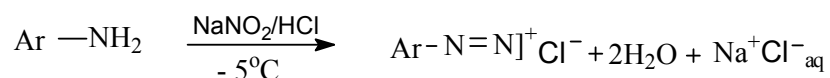


Figura 1 – Síntese de um composto triazeno (difeniltriazeno).

Outro método usado na síntese de triazenos simétricos foi desenvolvido por VERNIN² que consiste no acoplamento do sal de diazônio e a amina correspondente, utilizando nitrito isoamílico (*i* - C₅H₁₁O₂) como agente de nitroação como mostra a **Figura 2**.

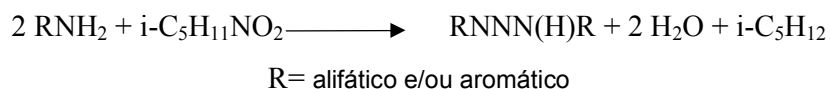


Figura 2 – Síntese de triazenos simétricos com nitrito isoamílico².

Triazenos são compostos nitrogenados de cadeia aberta contendo três átomos de nitrogênio ligados em sequência³.

Dependendo dos substituintes ligados na cadeia nitrogenada, teremos trizenos alifáticos e/ou aromáticos. Sabe-se que esses compostos aromáticos apresentam maior estabilidade devido a deslocalização de cargas e formas de ressonância.

A análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X confirma a conformação preferencial “*trans*”^{4,5} de moléculas livres de trizenos e complexos envolvendo os respectivos ligantes triazenídicos.

Na atualidade os trizenos são estudados devido a atividade biológica, química de coordenação e aplicações tecnológicas, como está descrito a seguir.

Os trizenos constituem uma classe de compostos com amplo espectro de propriedades terapêuticas. Vários compostos desta classe manifestam atividade antitumoral, antitripanossômica, e antilinfoma^{6,7}. Também são encontradas na literatura informações sobre a capacidade mutagênica⁸, carcinogênica⁹ e teratogênica¹⁰ desses compostos.

1.2- Aplicação Tecnológica

Na atualidade é grande o número de trabalhos que utilizam os trizenos nas áreas de novos materiais e síntese orgânica.

LAZNY e colaboradores¹¹ afirmam que, recentemente, os trizenos ganharam grande importância na síntese orgânica, em fase sólida, obtendo uma série de compostos entre os quais podem-se citar as amidas, tiouréias, uréias, hidrazinas, álcoois, ésteres, guanidinas, sulfoximas, haletos de alquila e ainda como protetores de amino grupos.

Em 2004, KÖBBERLING e colaboradores¹², estudaram a aplicação dos trizenos como “*Linker*” para a síntese em estado sólido, utilizando a resina de *Merrifield*.

Esta resina é quimicamente denominada cloropoliestirenodivinilbenzeno. Trata-se de um polímero altamente hidrofóbico, e devido a essa característica, a resina é solvatada adequadamente apenas com solventes apolares e apróticos. A

metodologia tem como principal objetivo a proteção do grupo $-NH_2$ de aminoácidos e derivados. O método encontra-se dividido em duas etapas. A primeira consiste na reação de uma amina (*meta* aminofenol) com a resina de *Merrifield*, onde ocorre a retirada do átomo de cloro da mesma e posterior diazotação com a formação do triazeno. Já na segunda etapa envolve o processo de fotólise conforme mostra o esquema representado na **Figura 3**:

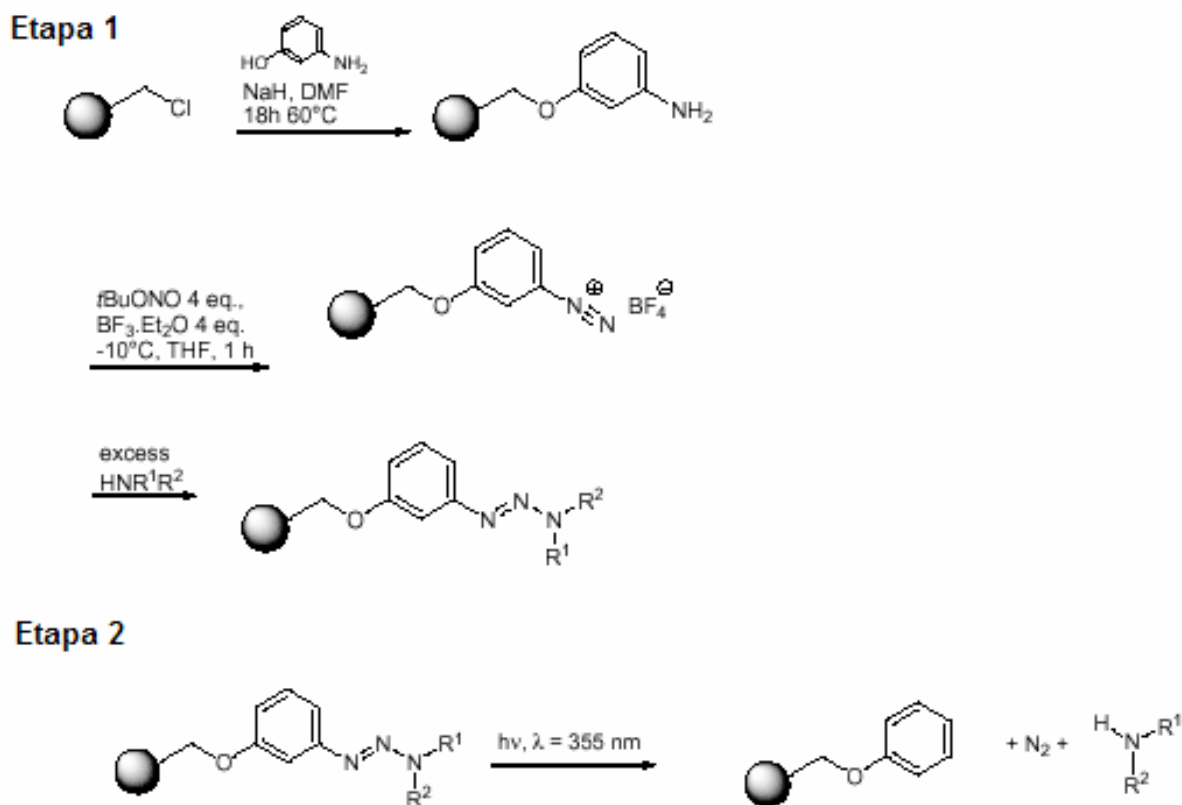


Figura 3- Esquema da aplicação dos trizenos como “*Linkers*”¹².

Um exemplo importante da aplicação dos trizenos na síntese orgânica é a preparação de carbazóis conforme o método desenvolvido por LIU e KNOCHEL¹³ em 2005. Conforme se observa na **Figura 4**, é necessária a preparação de um triazeno contendo funções haleto de arila ($-Br$ e $-I$) e a transformação destes em reagente de Grignard para o posterior fechamento do anel carbazólico.

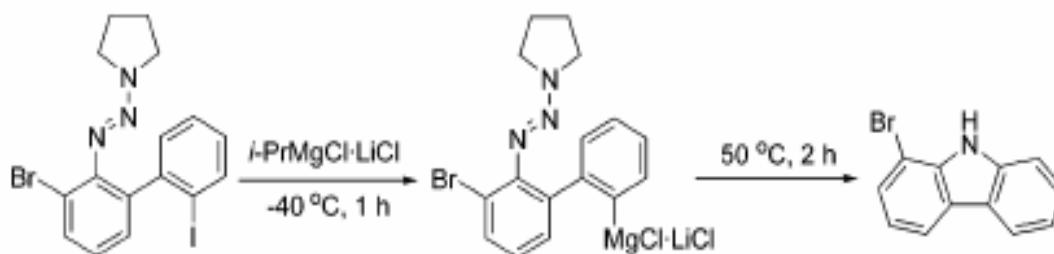


Figura 4- Esquema da aplicação dos triazenos na obtenção de carbazóis¹³.

1.3- Química de Coordenação

No que tange a capacidade complexante dos triazenos, esta se encontra relacionada com a perda do próton ligado a cadeia nitrogenada, gerando assim, uma espécie aniônica conforme mostra as equações da **Figura 5**. Os agentes que causam a perda do próton podem ser bases inorgânicas, como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, e o sódio metálico.

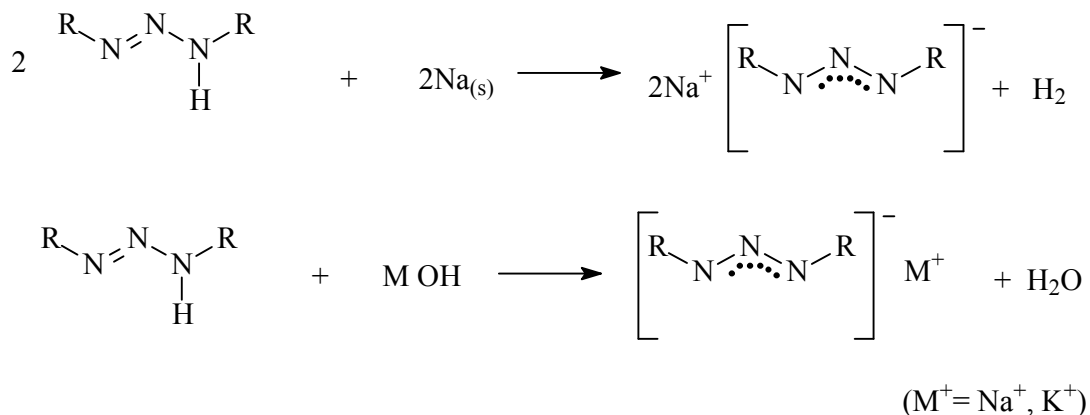


Figura 5- Esquemas de desprotonação dos pré-ligantes triazeno.

Os triazenos apresentam grande afinidade, principalmente, pelos íons metálicos do bloco d. Os principais modos de coordenação são monodentado, quelante e em ponte, conforme mostra a **Figura 6**.

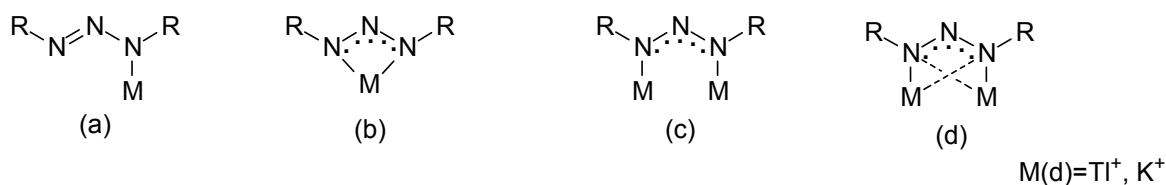


Figura 6 – Modos de coordenação dos pré-ligantes trizenos. (a) monodentado, (b) quelante, e (c) (d) ponte.

Como um exemplo de modo de coordenação monodentada dos trizenos, podemos citar o complexo publicado em 2002 por HÖRNER e colaboradores¹⁴, podemos observar na **Figura 7**, que se trata de um complexo mononuclear onde a esfera de coordenação do íon paládio(II) é formada por dois ligantes triazenídicos e duas moléculas de piridina.

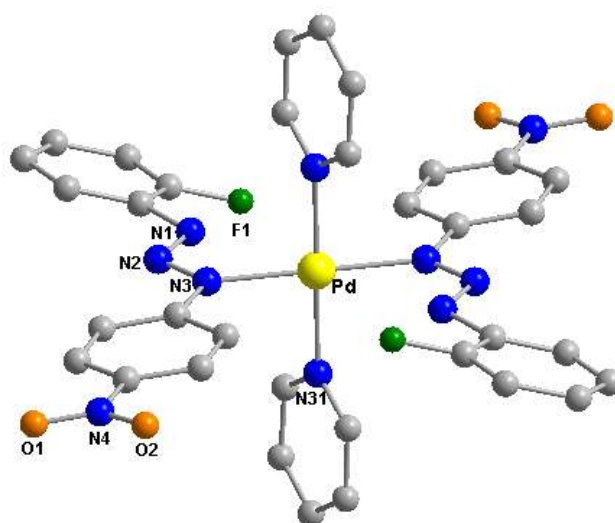


Figura 7- Projeção da Estrutura do Complexo $[\text{Pd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ¹⁴. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

Quanto a forma de coordenação quelante, essa foi descrita pela primeira vez em 1967 por CORBETT e colaboradores¹⁵, através da estrutura do $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3]$, como mostra a **FIGURA 8**.

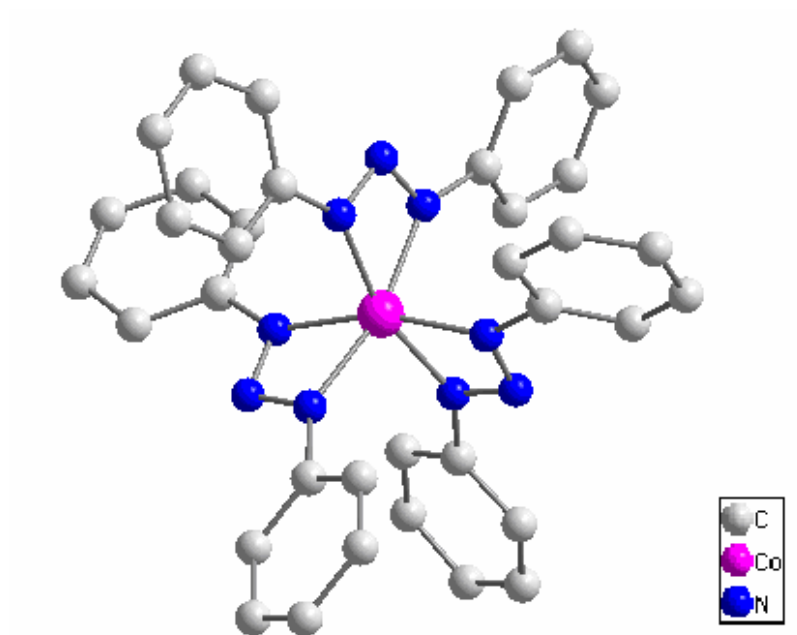


Figura 8- Projeção da Estrutura do Complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3]^{15}$.

Observa-se a predominância de ligantes triazenidos atuarem como quelantes, originando um anel de quatro membros N_3M com íons de metais de transição. Esta observação se explica pela estrutura eletrônica do ligante triazenido em função dos substituintes terminais da cadeia triazenídica e pela estrutura eletrônica de íon metálico coordenado em função dos modos de coordenação preferenciais, também demonstrado na **Figura 9**.

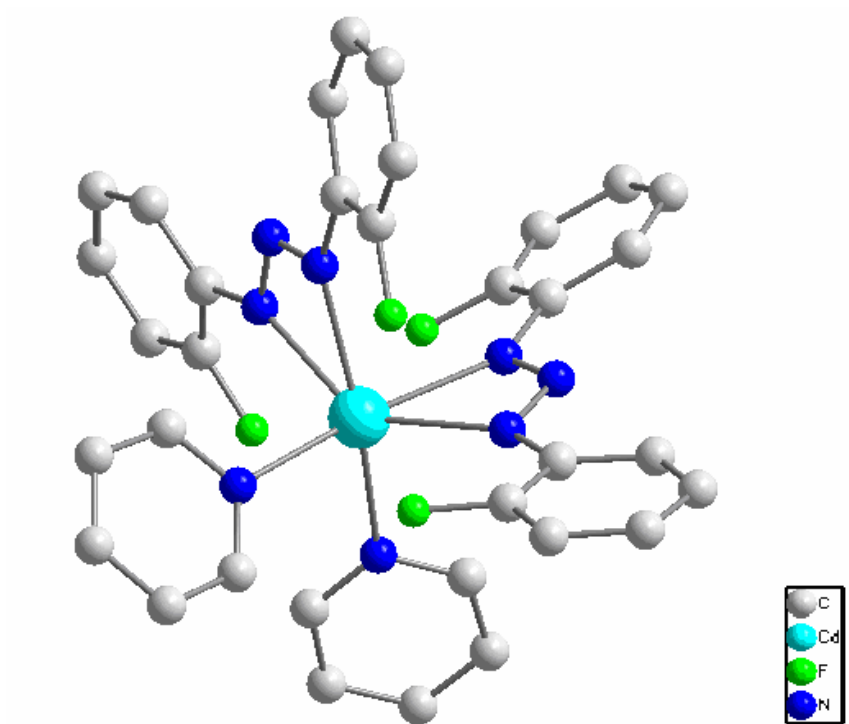


Figura 9- Projeção da Estrutura do Complexo $[Cd(C_{12}H_8F_2N_3)_2(C_5H_5N)_2]^{16}$.

A coordenação em ponte é foco de grande atenção dentro do contexto da química de coordenação dos ligantes triazenos, como exemplo temos os íons tálio (I) e potássio (I) sendo os únicos complexos que apresentam o modo de coordenação em ponte, como está demonstrado na **Figura 6 – (d)**, pois esta propicia a formação de estruturas binucleares¹⁷ conforme mostra a **Figura 10**.

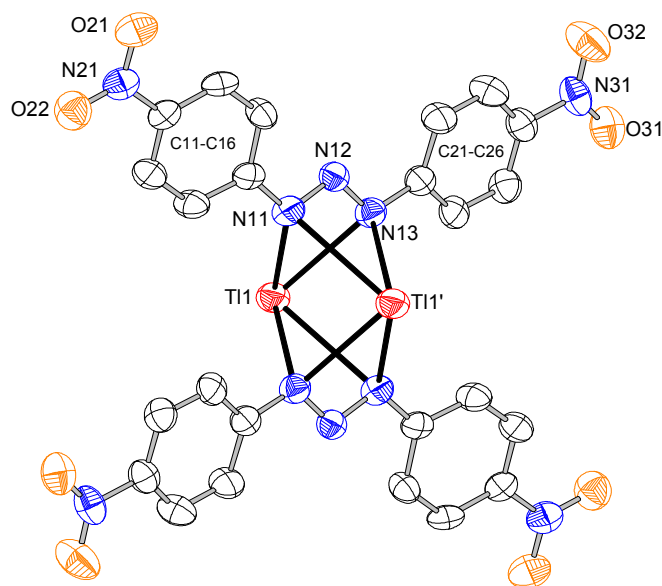


Figura 10 - Projeção da estrutura cristalina do complexo $\{[Ti^I(RC_6H_4NNNC_6H_4R)]_2\}_n[R=p\text{-NO}_2]$ na qual o ligante triazeno está atuando como ponte entre os dois centros metálicos¹⁷. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

O composto de coordenação representado na **Figura 10** demonstra o ligante triazeno atuando simultaneamente como quelante e como ponte através dos nitrogênios da cadeia nitrogenada, porém, esta forma de coordenação de ligantes triazenidos é rara.

1.4-Objetivos

Esse trabalho encontra-se inserido no estudo da síntese inorgânica e química de coordenação dos triazenos, tendo a análise cristalina/molecular por difração de raios X, em monocristal, como principal ferramenta analítica.

Os objetivos deste trabalho são:

I – síntese e caracterização por difração de raios-X, em monocristal, de trizenos simétricos contendo os grupos funcionais éster (-COOR) e amida (-NHCOR), no qual R = etila e metila;

II – síntese e caracterização de complexos de coordenação com íons cobre(II) e cobalto(III) com o ligante 1,3-*bis*(4-metóxicarbonilfenil)triazenido;

III – análise da estrutura cristalina e molecular dos compostos: 1,3-*bis*-(4-acetilamidofenil)triazeno(**1**) e 1,3-*bis*-(4-etóxicarbonilfenil)triazeno(**2**), e dos complexos:

trans-{*bis*[1,3-*bis*-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido](dimetilamino)cobre(II)}(**3**) e *tris*[1,3-*bis*-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido]cobalto(III)(**4**) por difração de raios-X em monocristal.

2- REVISÃO DA LITERATURA

A química de coordenação envolvendo pré-ligantes triazenos iniciou com a complexação do 1,3 difeniltriazeno com íons cobre(II) e íons prata(I)¹⁸.

Já complexos com íons mercúrio(II) foram obtidos em 1998¹⁹, sendo que, a partir de 1960, a química de coordenação dos triazenos ganha um grande impulso com as primeiras estruturas determinadas por difração de raios X em monocristal.

Neste item mostram-se estruturas cristalinas/moleculares de triazenos e também de complexos metálicos envolvendo essa classe de ligantes, com especial atenção para os íons cobalto(II), cobalto(III) e cobre(II) que são pertinentes aos objetivos deste trabalho.

Em pesquisa realizada no *Cambridge Crystallographic Data Centre-CCDC*²⁰, tendo como tema de busca: “compostos triazenos com substituintes amida e éster e seus respectivos complexos com íons cobre(II), cobalto(II) e cobalto(III)”, encontrou-se um número reduzido de estruturas cristalinas de compostos triazenos contendo os substituintes já citados e também um baixo número de estruturas de complexos envolvendo os íons metálicos em questão.

Em alguns compostos triazenos que mostramos a seguir não encontra-se representado os átomos de hidrogênio das cadeias triazenídicas devido a ausência dos parâmetros térmicos e geométricos no banco de dados (*Cambridge Crystallographic Data Centre-CCDC*)²⁰. Já os hidrogênios ligados aos anéis aromáticos e substituintes alifáticos foram omitidos para facilitar a visualização e compreensão destas moléculas.

2.1- Compostos Triazenos

Neste tópico, o propósito é mostrar a estrutura de compostos triazenos que apresentam substituintes com grupos funcionais éster, amida e carboxilas ligados nos anéis aromáticos.

Em 1991, WALTON e colaboradores²¹, sintetizaram e caracterizaram o pré-ligante 1,3-bis(4-(2-dimetilamino)etoxicarbonilfenil)triazeno, contendo o grupo funcional éster como mostra a **Figura 11**.

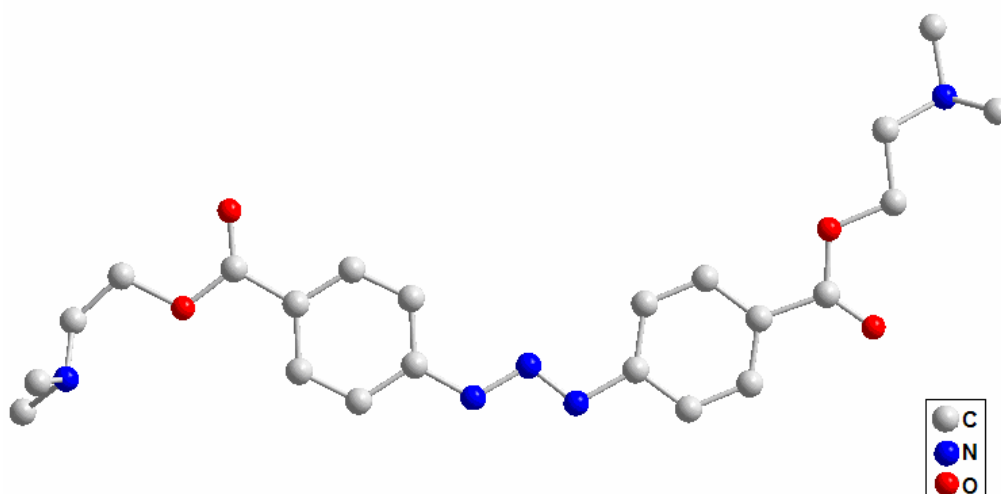


Figura 11 – Projeção do composto 1,3-bis(4-(2-dimetilamino)etoxicarbonilfenil)triazeno²¹.

Em 2004, HÖRNER e colaboradores²² relataram a síntese e a elucidação por difração de raios-X, em monocristal, do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno, que está representado na **Figura 12**.

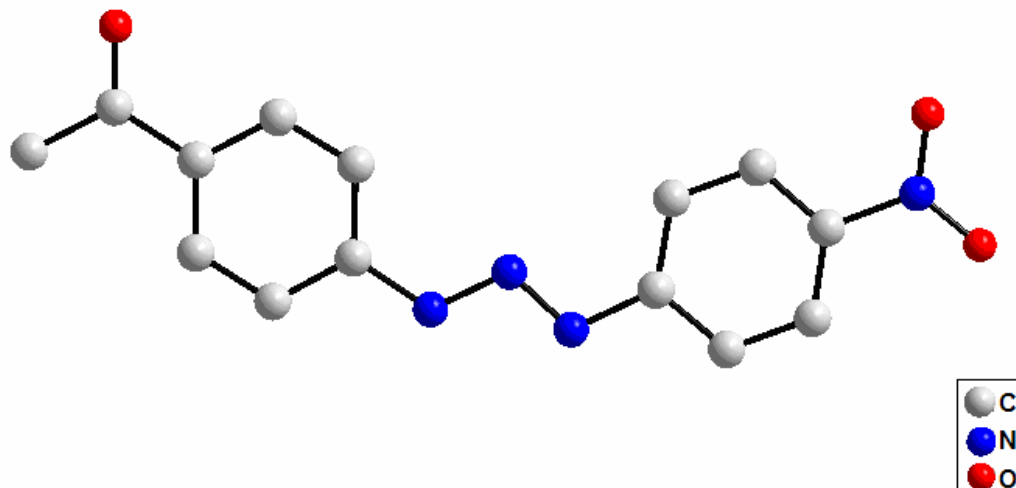


Figura 12 – Projeção do composto 3-(4-Acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno²².

No ano de 1992, VAUGHAN e colaboradores²³ sintetizaram e caracterizaram as estruturas de compostos isômeros de ligantes triazenos óxidos, como mostram as **Figura 13 e 14**, respectivamente.

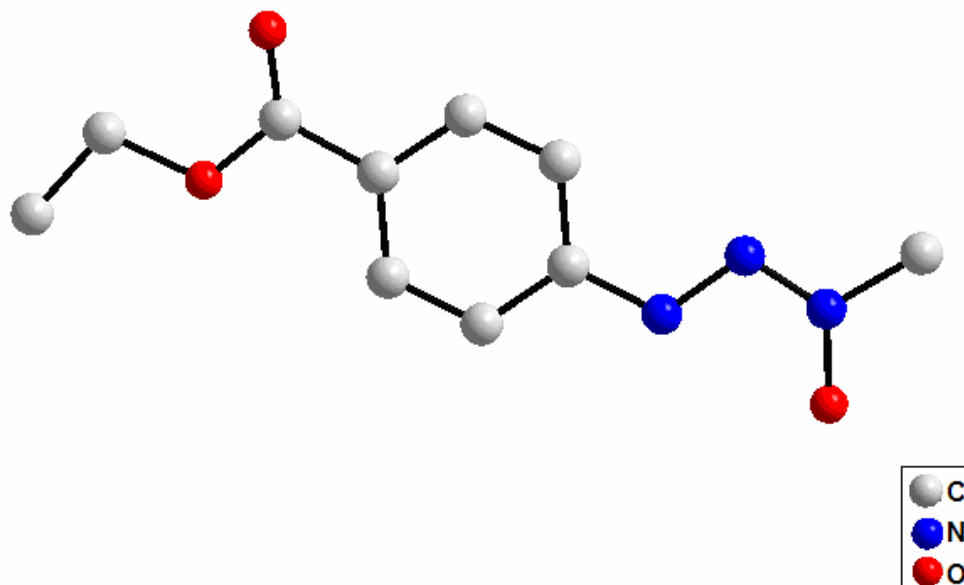


Figura 13 – Projeção do composto 3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metil triazeno 1-óxido²³.

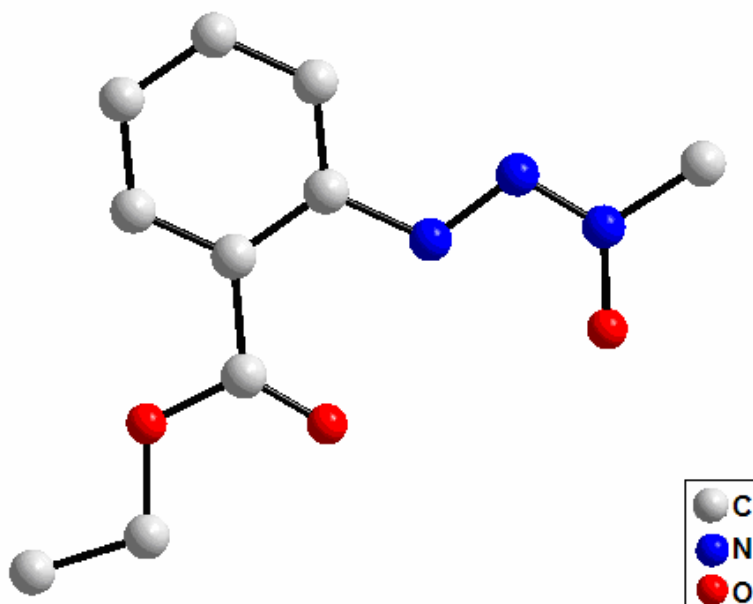


Figura 14 – Projeção do composto 3-(2-etoxicarbonilfenil)-1-metil triazeno 1-óxido²³.

2.2- Compostos de coordenação envolvendo ligantes trizenos e íons cobalto(II) e cobalto(III)

Em 1887 MELDOLA e colaboradores²⁴ sintetizaram o complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$, partindo de uma solução amoniacal do ligante triazeno e nitrato de cobalto (II).

Em 1908, HOFMANN e colaboradores²⁵ relataram a síntese de um complexo triazeno com íons cobalto (III) que apresenta a seguinte fórmula molecular $[\text{Co}(4\text{-tol-NNN-tol-4})_2](\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$.

A primeira estrutura cristalina de complexo envolvendo o íon cobalto com triazeno foi determinada por difração de raios-X, em monocristal, em 1967 por CORBETT e colaboradores¹⁵. Esse complexo apresenta a fórmula molecular $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3]$ e sua estrutura molecular encontra-se representada na **Figura 15**. Esse composto cristaliza no sistema monoclinico.

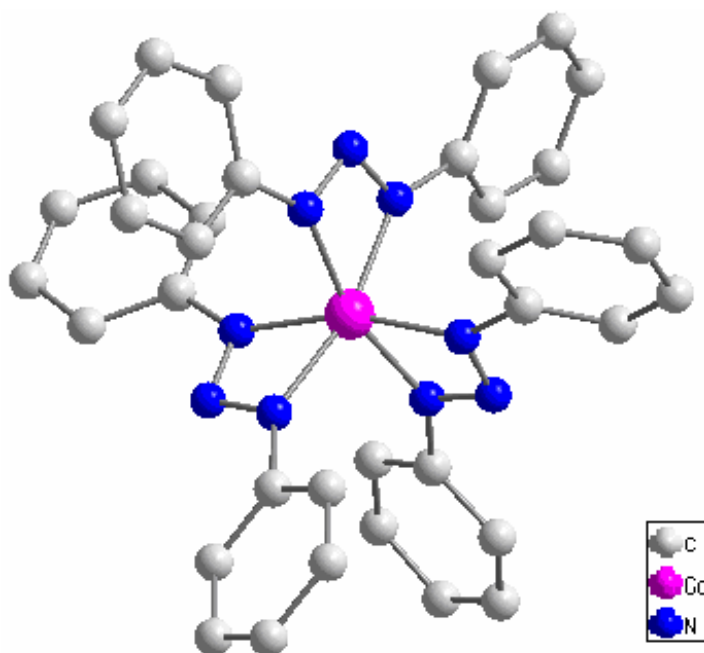


Figura 15- Projeção do Complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3]^{15}$.

Neste complexo o centro metálico apresenta geometria de coordenação octaédrica distorcida constituída por três ligantes trizenos desprotonados que se coordenam ao íon cobalto (III) na forma quelato, formando anéis de quatro membros. Os ângulos das ligações envolvendo a cadeia nitrogenada e o centro metálico são de 105° e 65° , respectivamente, que indica uma tensão considerável no interior do anel quelato. Estes valores são diferentes dos ângulos N-N-N encontrados nos complexos com ligantes trizenos coordenados no modo monodentado (114°) e ponte (117°).

O mesmo caso foi relatado em 1975 no trabalho de CORBETT e colaboradores²⁶, onde a estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ está ilustrada na **Figura 16**.

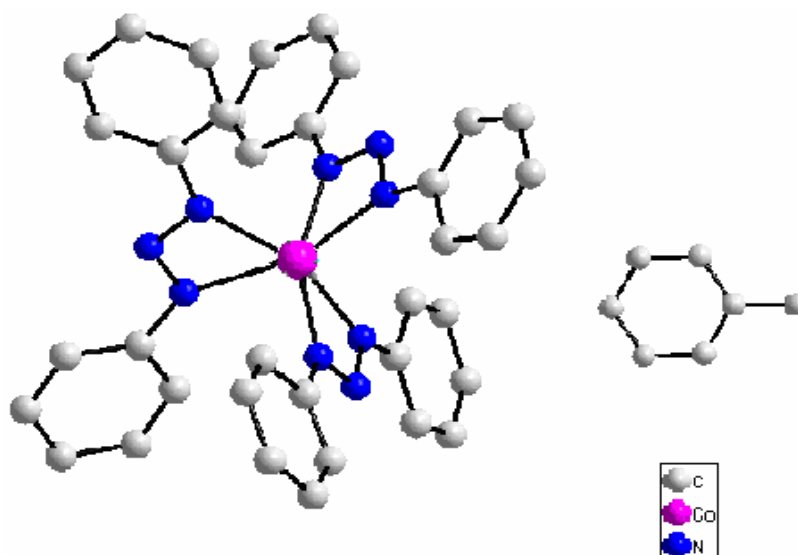


Figura 16 – Projeção do Complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ²⁶

Em 1985, PENG e colaboradores²⁷ obtiveram o complexo $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]$, onde dois ligantes trizenos e duas moléculas de piridina coordenadas *cis*, uma em relação a outra, completa a esfera de coordenação do íon de cobalto (II). Os ligantes trizenos coordenam-se ao centro metálico no modo quelato bidentado, onde há formação de anéis de quatro membros. A estrutura está representada na **Figura 17**.

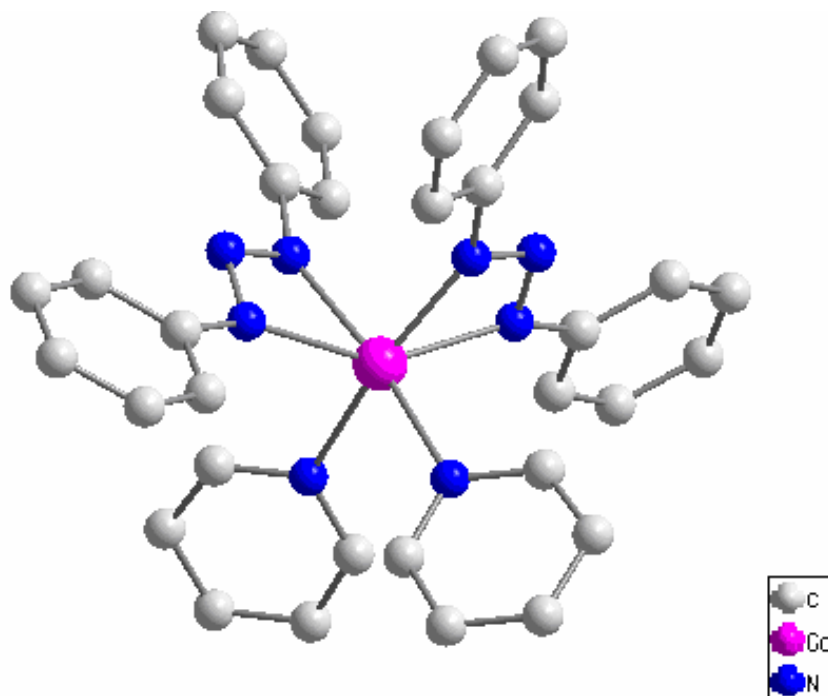


Figura 17 – Projeção da estrutura do $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]^{27}$

Em 1987, COTTON e colaboradores²⁸ sintetizaram o complexo dinuclear $\{\text{Co}_2[(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_4\}$ onde este possui quatro ligantes trizenos desprotonados coordenados em ponte a dois íons metálicos cobalto (II). A **Figura 18** representa essa estrutura.

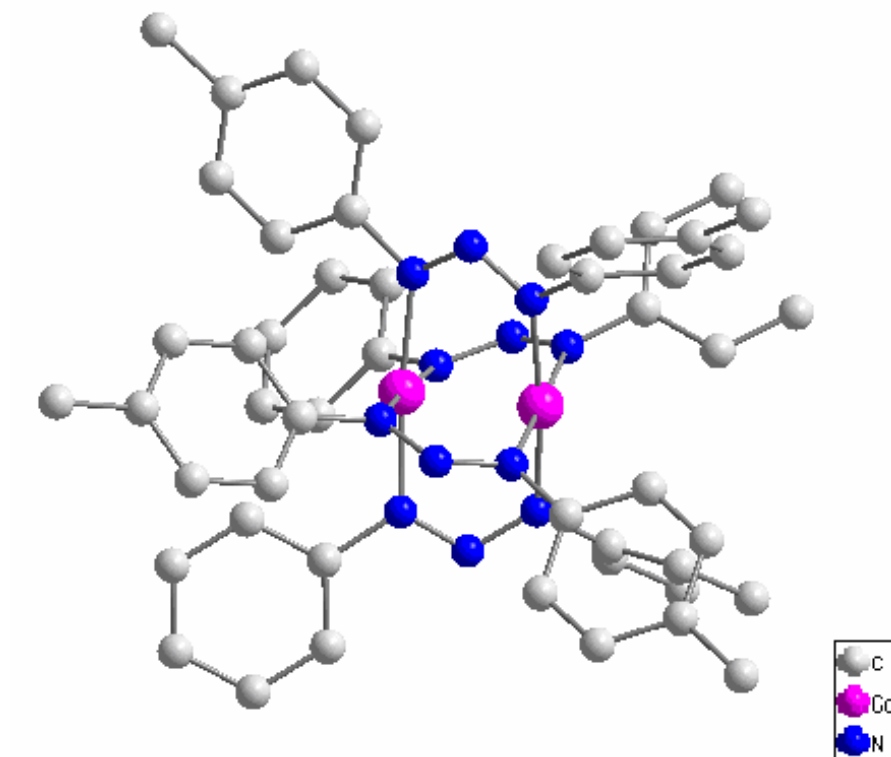


Figura 18 – Projeção da estrutura do composto $\{Co_2[(4-CH_3C_6H_4)NNN(4-C_6H_4CH_3)]_4\}^{28}$.

Em 2002, DAHMER²⁹, em sua dissertação de mestrado, obteve três complexos de cobalto (II) com ligantes trizenos que são mostrados a seguir:

O complexo $[Co(FC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2]$ foi obtido através da reação entre o ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno com cloreto de cobalto (II), usando piridina como co-ligante. A esfera de coordenação do centro metálico cobalto (II) é composta por dois ligantes trizenos desprotonados e duas moléculas de piridina com estereoquímica *cis* uma em relação a outra. Os ligantes trizenos coordenam-se ao íon metálico de modo quelante bidentado, onde há formação de anéis de quatro membros, como mostra a **Figura 19**.

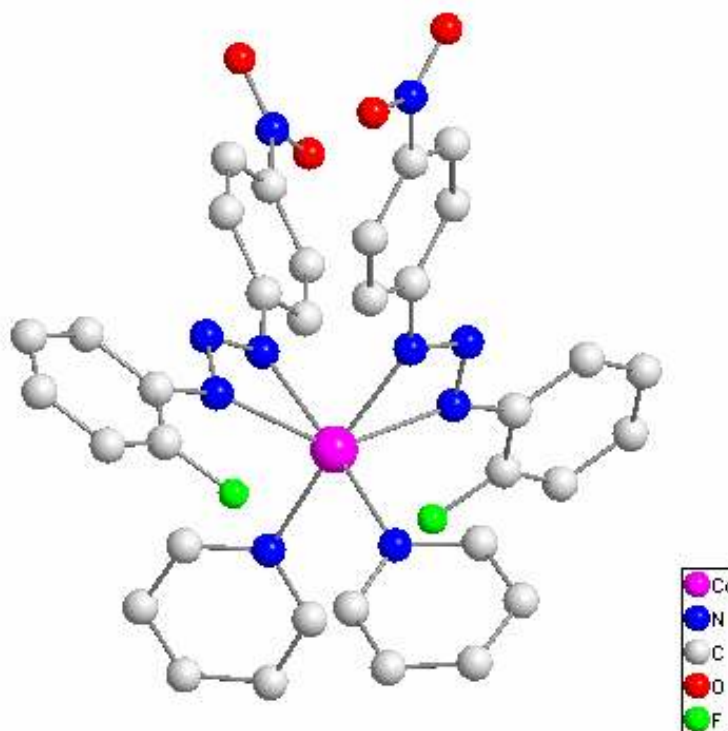


Figura 19 – Projeção do complexo $[\text{Co}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{29}$.

O complexo $[\text{Co}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ foi sintetizado através da reação entre o ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno e cloreto de cobalto (II) usando piridina como co-ligante. Este complexo apresenta na esfera de coordenação dois ligantes triazenos desprotonados e duas molécula de piridina, *trans* uma em relação a outra. Os dois ligantes triazenos se coordenam de modo bidentado ao centro metálico, formando anéis de quatro membros. Nota-se que a molécula possui um centro de inversão localizado no átomo de cobalto(II). A **Figura 20** mostra a estrutura deste complexo.

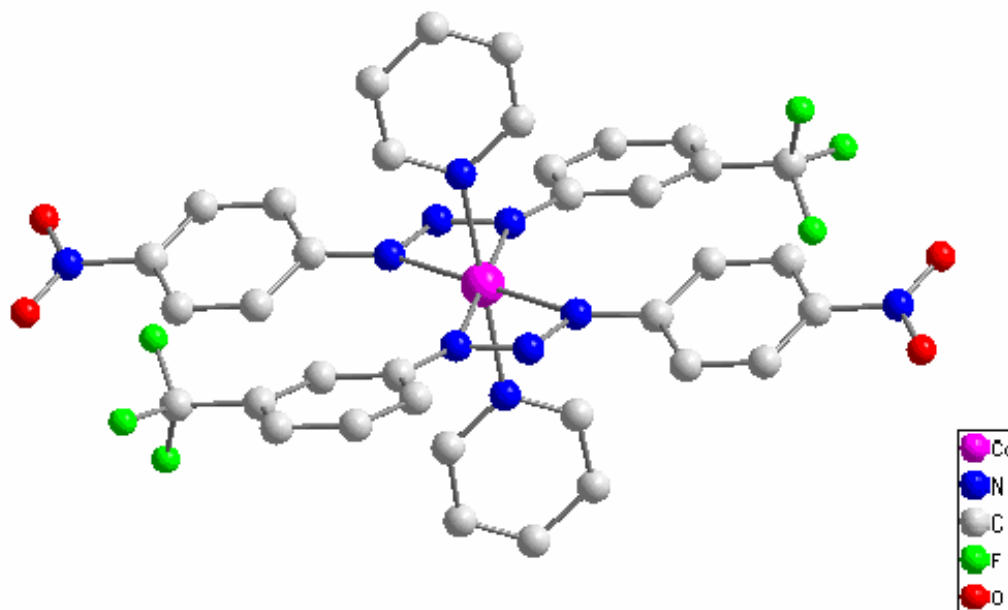


Figura 20 – Projeção do complexo $[\text{Co}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{29}$.

O complexo $[\text{Co}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ foi sintetizado de maneira semelhante aos demais aqui relatados. Este complexo apresenta dois ligantes triazenos e duas moléculas de piridina coordenadas *trans* uma em relação a outra, na esfera de coordenação do íon cobalto(II). Estes ligantes triazenos coordenam-se no modo bidentado, formando anéis de quatro membros, conforme está demonstrado na **Figura 21**.

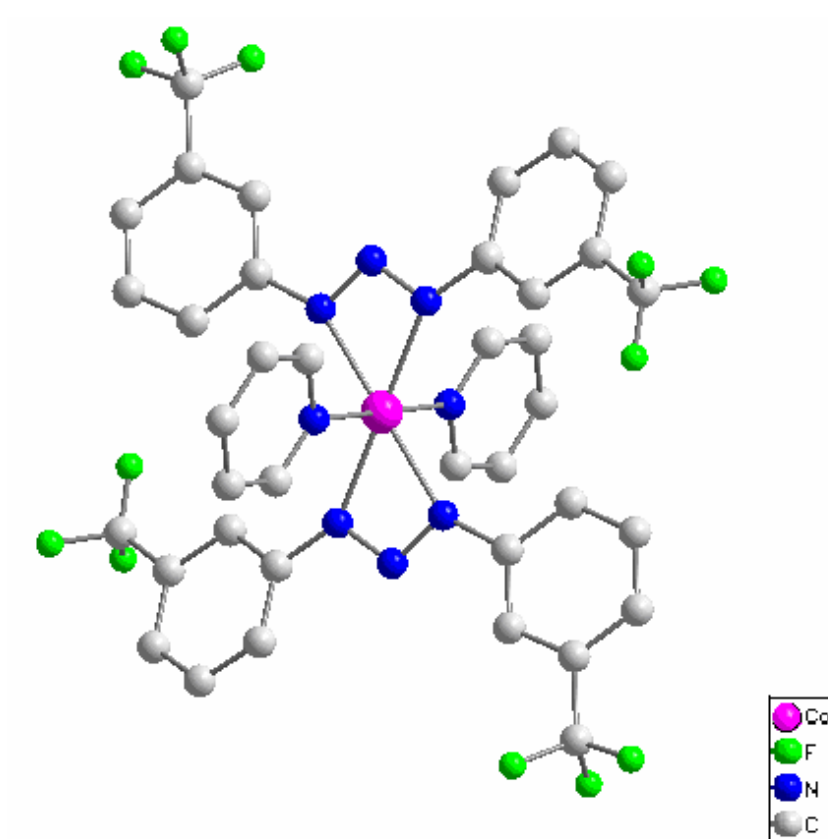


Figura 21 – Projeção do complexo $[\text{Co}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{29}$.

Chama atenção no trabalho de Dahmer²⁹ a estereoquímica dos complexos sendo que, um complexo é *cis* e os outros dois *trans*. Esse fato é explicado através da equação apresentada por KEPERT³⁰, onde $b=2\text{sen}\{(\hat{\text{ângulo}} \text{ do ligante bidentado})/2\}$ for inferior a 1,414 (octaédro ideal), cujo o fato se deve a uma ligação de retrodoação $p\pi-d\pi$, entre o metal e o ligante bidentado, mais eficiente. Para os dois complexos *trans* foram encontrados valores na ordem de 0,98 para o fator de normalização do ângulo de quelação (b). Isto se deve a coordenação do centro metálico a um ligante com maior impedimento estérico, o que possibilita uma reorientação espacial dos ligantes nitrogenados e uma redistribuição da densidade eletrônica nas cadeias nitrogenadas.

2.3- Compostos de coordenação envolvendo ligantes triazenos e íons cobre

O primeiro complexo de cobre (II) envolvendo ligantes triazenos foi obtido por MELDOLA e STREATFEILD²⁴, em 1887, partindo de uma solução amoniacal de sulfato de cobre (II) penta hidratado e o ligante diariltriazeno.

Em 1941, DWYER³¹ desenvolveu um novo método de síntese de complexos de cobre(II) baseado na adição de acetato de cobre (II) a uma solução empregando metanol como solvente. O complexo é isolado através de filtração e recristalizado em vários solventes entre os quais pode-se citar benzeno e éter de petróleo.

Em 1961, BROWN e DUNITZ³² sintetizaram e caracterizaram por difração de raios X o complexo dímero de cobre(I) cujo ligante 1,3-diariltriazeno atua como ponte conforme está ilustrado na **Figura 22**. O complexo é centrossimétrico onde os átomos apresentam uma geometria linear. Outro aspecto relevante desta estrutura é que os comprimentos da ligação Cu-Cu são da ordem de 2,45Å. Esse valor é menor que o encontrado no metal puro caracterizando assim uma interação intermetálica.

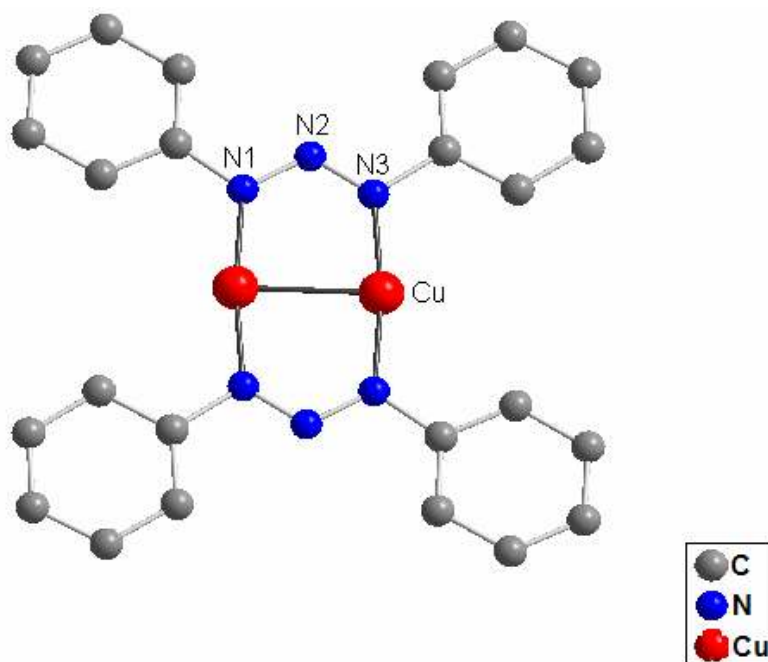


Figura 22 - Projeção da Estrutura do [Cu (C₆H₅NNNC₆H₅)₂]³².

No ano de 1999, RODRIGUEZ e colaboradores³³ apresentam a estrutura cristalina/molecular de um complexo dímero de cobre(II) formado por um ligante triazeno onde a cadeia nitrogenada estabelece uma coordenação em ponte com os átomos de cobre. As funções ésteres presentes na posição *orto* dos anéis aromáticos também fazem parte da esfera de coordenação dos íons cobre(II) através de ligações envolvendo o oxigênio carbonílico. Também podemos observar a presença de ligantes acetatos na forma de pontes na esfera de coordenação dos íons cobre(II). A estrutura deste complexo encontra-se representada na **Figura 23**.

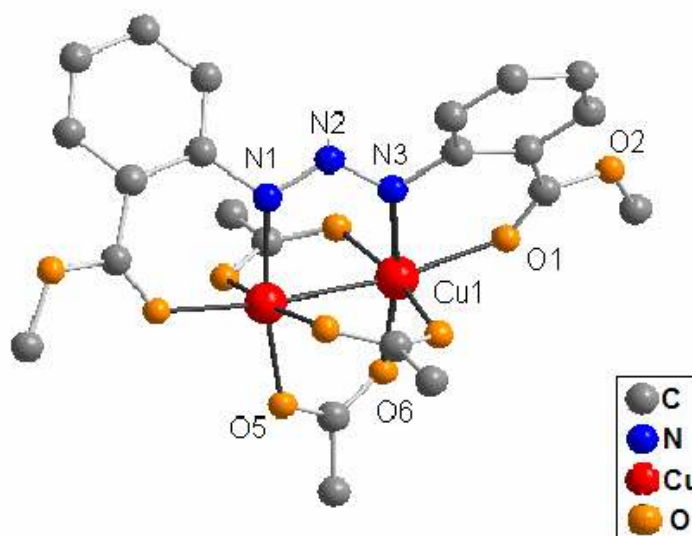


Figura 23- Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)]^{33}$.

O complexo dímero formado por dois íons cobre(II) e quatro ligantes 1,3-diariltriazenos atuando como ponte foi sintetizado e caracterizado por CORBETT e colaboradores³⁴ no ano de 1975 . A estrutura deste complexo encontra-se representada na **Figura 24**.

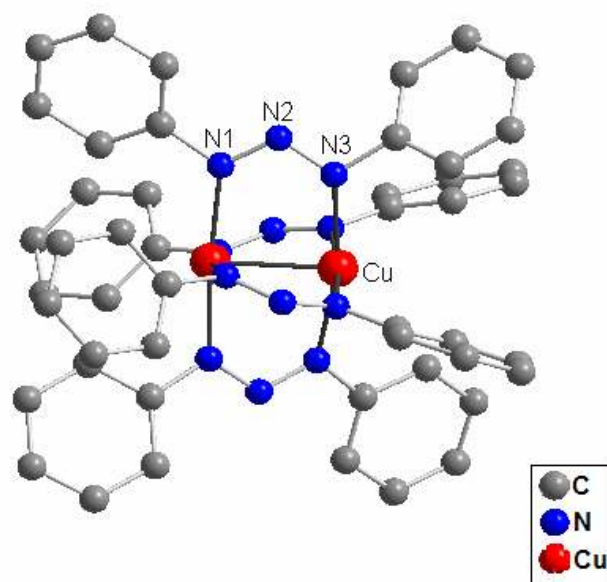


Figura 24- Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]_2$ ³⁴.

Em 1988, HARTMANN e STRÄHLE³⁵ obtiveram o complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]_4$ que se caracteriza por possuir unidades tetraméricas, com os quatro átomos de cobre formando um losango. Os ligantes triazenos atuam em ponte favorecendo a formação de ligações intermetálicas Cu-Cu. A **Figura 25** mostra a estrutura deste complexo.

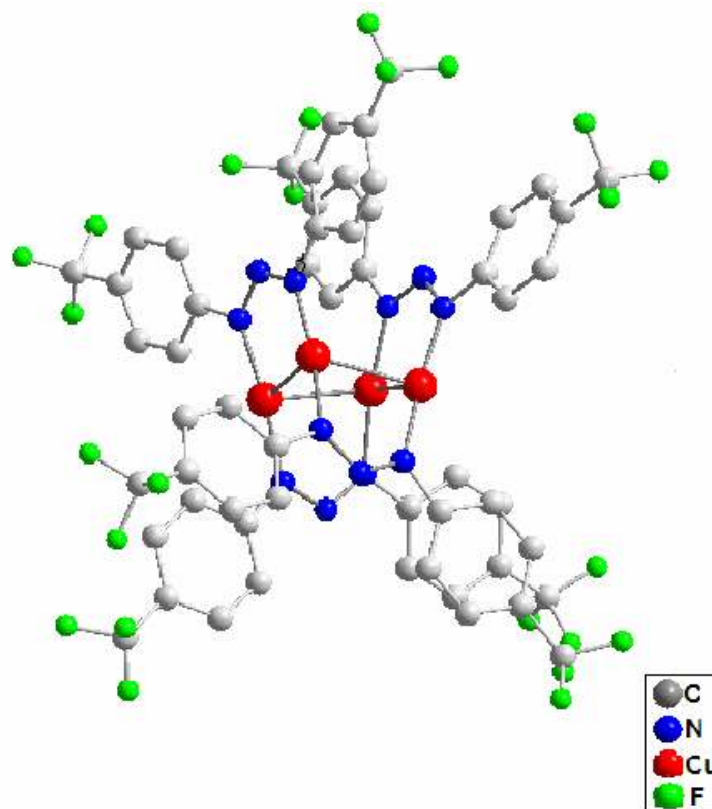


Figura 25- Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2 (\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5\text{CF}_3)_2]_2$.³⁵

Em 1990, HARTMANN e STRÄHLE³⁶ relataram a síntese e a caracterização por difração de raios X em monocristal do $[\text{Cu} (\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})]_4$. O complexo se apresenta na forma de um tetrâmero, onde os átomos de cobre (I) são coordenados pelos ligantes triazenos em ponte conforme mostra a **Figura 26**. A presença de interações intermetálicas Cu-Cu também é um aspecto relevante deste complexo.

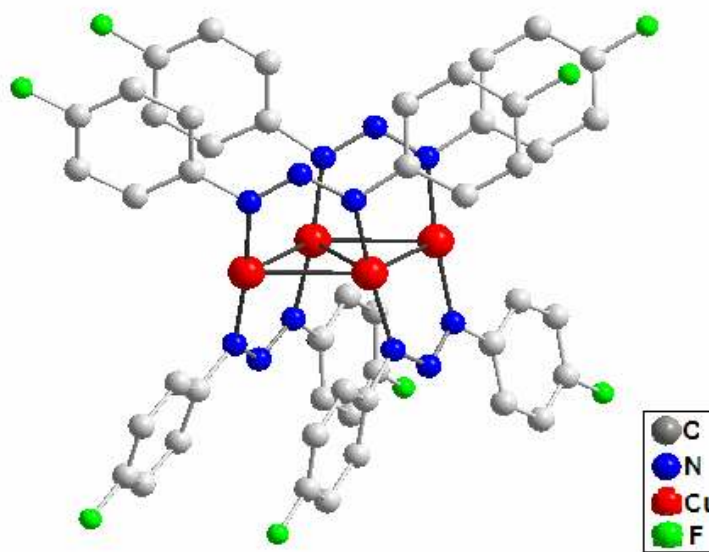


Figura 26- Projeção da Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{FC}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5\text{F})_2]^{2+}$.³⁶

Em 1997, HANOT e colaboradores³⁷ evidenciaram a capacidade coordenante do nitrogênio central da cadeia triazenídica que pode ser observada na estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{Batt})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ envolvendo o ligante [3-(5-amino-1,2,4-triazolil)]triazeno (Batt) que está demonstrada na **Figura 27**. Os dois substituintes triazolil contribuem de maneira significativa na quelação do íon cobre (II) no qual o nitrogênio central da cadeia triazenídica liga-se ao íon metálico formando dois anéis pentagonais condensados.

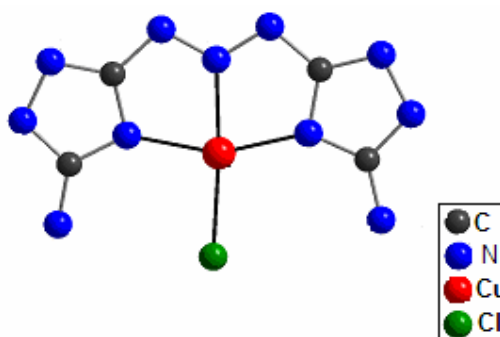


Figura 27- Projeção da Estrutura do Complexo $[\text{Cu}(\text{Batt})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.³⁷

No trabalho de doutorado de BRESOLIN³⁸, defendido em 2003, encontra-se descritas três estruturas cristalinas/moleculares de complexos de cobre (II) com ligantes triazenos que serão apresentadas a seguir.

O primeiro complexo $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ no qual a esfera de coordenação do íon cobre(II) é formada por dois ligantes triazenos desprotonados e dois co-ligantes piridina. O íon cobre (II) apresenta uma geometria de coordenação quadrática-plana, porém, considerando a distorção de Jahn-Teller essa evolui para octaédrica conforme mostra a **Figura 28**. As interações Cu-N_{triazeno} estão representadas pelos traços pontilhados.

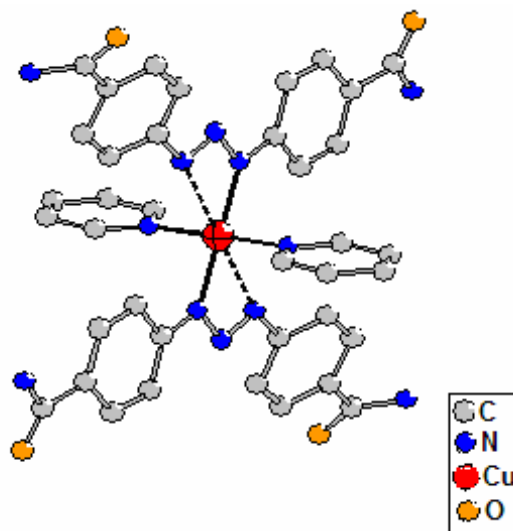


Figura 28 - Estrutura do $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ³⁸.

O segundo complexo descrito por BRESOLIN³⁸ apresenta a fórmula molecular $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$. Esse complexo também se caracteriza pela presença da distorção de Jahn-Teller na esfera de coordenação do íon cobre (II). A **Figura 29** mostra a estrutura deste complexo.

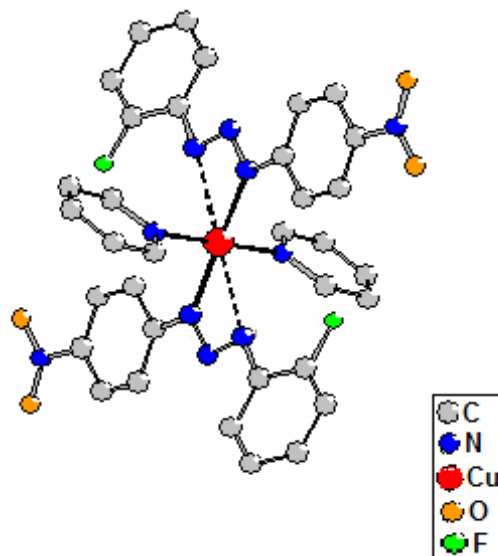


Figura 29- Projeção do complexo $\{Cu[O_2NC_6H_4NNNC_6H_4F]_2(C_5H_5N)_2\}^{38}$.

O terceiro complexo apresenta a fórmula molecular $\{Cu[F_3C-C_6H_4NNNC_6H_4CF_3]_2(C_5H_5N)_2\}$ e o ambiente de coordenação do íon cobre (II) é formado por dois ligantes triazenos desprotonados e duas moléculas de piridina. Observa-se também a distorção de Jahn-Teller na esfera de coordenação do centro metálico. A **Figura 30** representa a estrutura deste complexo.

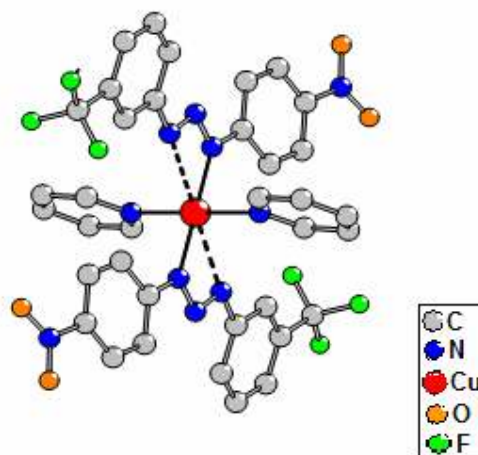


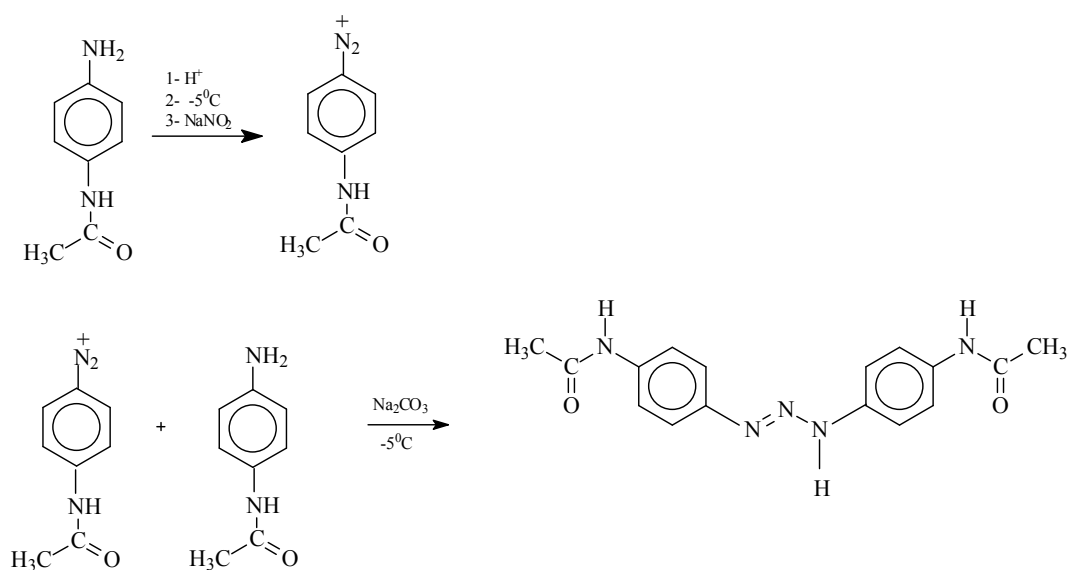
Figura 30 - Projeção do complexo $\{Cu[F_3C-C_6H_4NNNC_6H_4CF_3]_2(C_5H_5N)_2\}^{38}$.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Síntese de Pré-ligantes Trizenos

3.1.1-Síntese do Pré-ligante 1,3- bis- (4-acetilamidofenil)triazeno (1)

A síntese desse pré-ligante está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho. O pré-ligante 1,3- bis- (4-acetilamidofenil)triazeno foi obtido a partir da diazotação da *p*-aminocetoanilida com nitrito de sódio na proporção estequiométrica de 2:1. O controle de pH é efetuado utilizando uma solução aquosa de carbonato de sódio a 10%.



Procedimento Experimental

Prepara-se uma solução contendo 3,182g (20,66 mmol) de *p*-aminocetoanilida em 60 mL de ácido acético glacial à qual adiciona-se, lentamente, sob agitação em banho de gelo e sal (-5°C), uma solução de nitrito de sódio 0,713g (10,34 mmol) em 20 mL de água destilada gelada. Observa-se a formação de um precipitado laranja. Após trinta minutos e neutraliza-se o meio em $\text{pH} = 7,0$ com uma

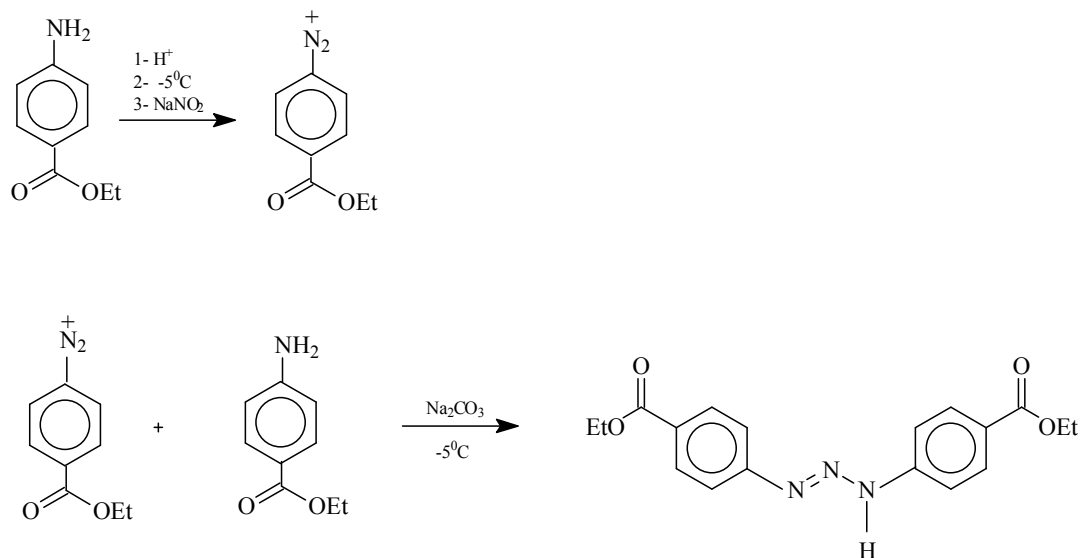
solução de carbonato de sódio a 10%. Separa-se o produto por filtração a vácuo, lavando-o repetidas vezes com água destilada gelada. Seca-se o produto sob vácuo. O rendimento da reação foi de 88%. Obteve-se monocristais com coloração laranja e forma prismática, adequados para a análise estrutural por difração de raios-X, em uma mistura de acetona e tolueno 1:1, após total evaporação dos solventes. O monocristal foi isolado e colocado em um fio de vidro sendo adequado para a análise estrutural por difração de raios-X.

Caracterizações

- Ponto de Fusão: 194°C
- Espectroscopia de Infravermelho: as principais absorções encontradas foram: 831 cm^{-1} , 1203 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1434 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1525 $\text{cm}^{-1}(\delta)$, 1664 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 3241 $\text{cm}^{-1}(\nu)$.

3.1.2-Síntese do Pré-ligante 1,3-*bis*-(4-etóxicarbonilfenil)triazeno (2)

O pré-ligante 1,3-*bis*-(4-etóxicarbonilfenil)triazeno foi sintetizado conforme a metodologia descrita por BRESOLIN³⁸ em 2003, na qual a descrição do procedimento experimental é semelhante a descrição anterior. O reagente de partida é o *p*-aminobenzoato de etila que é diazotado com nitrito de sódio com relação estequiométrica 2: 1.



Procedimento Experimental

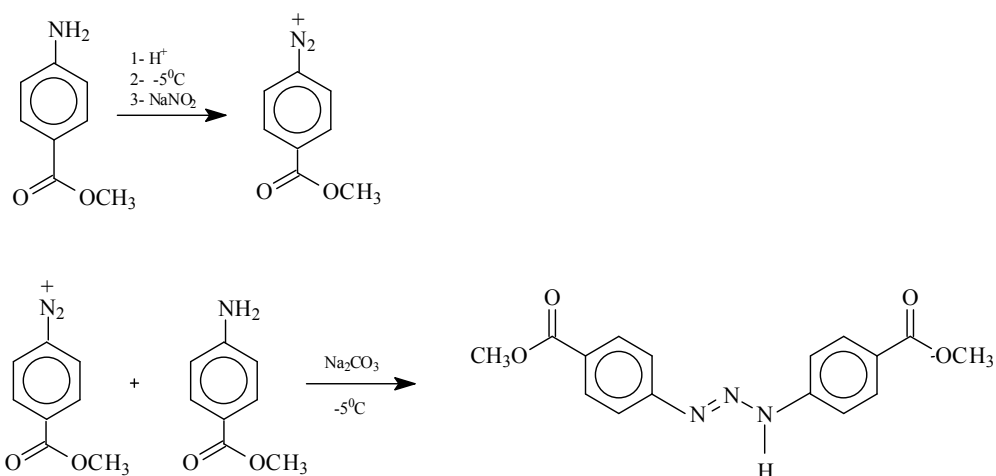
Prepara-se uma solução contendo 4,114g (29,60 mmol) de ácido p-aminobenzoato de etila, dissolvido em 60 mL de ácido acético glacial à qual adiciona-se lentamente, sob agitação em banho de gelo e sal (-5°C), uma solução de nitrito de sódio com 1,020 g (14,80 mmol) em 20 mL de água destilada gelada. Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição da solução de nitrito de sódio, neutraliza-se o meio de reação com uma solução de carbonato de sódio a 10%. Separa-se o produto por filtração a vácuo e o precipitado é lavado, repetidas vezes, com água destilada gelada. Por fim, seca-se o produto na linha de vácuo. O rendimento da reação foi de 81%. Cristalizou-se o produto com uma solução de acetona e tolueno na proporção de 1:1 até total evaporação do solvente. O monocristal foi isolado e colocado em um fio de vidro sendo adequado para a análise estrutural por difração de raios-X.

Caracterizações:

- Ponto de Fusão: 154°C
- Espectroscopia de Infravermelho: as principais bandas encontradas no espectro foram: $850\text{ cm}^{-1}(\nu)$, $1195\text{ cm}^{-1}(\nu)$, $1447\text{ cm}^{-1}(\nu)$, $1529\text{ cm}^{-1}(\delta)$, $1713\text{ cm}^{-1}(\nu)$, $3228\text{ cm}^{-1}(\nu)$.

3.1.3-Síntese do Pré-ligante 1,3- bis- (4-metóxicarbonilfenil)triazeno

O pré-ligante 1,3- bis- (4-metóxicarbonilfenil)triazeno foi sintetizado de maneira semelhante ao 1,3- bis- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno. O reagente de partida é o *p*-aminobenzoato de metila que é diazotado com nitrito de sódio com relação estequiométrica 2: 1.



Procedimento Experimental

Prepara-se uma solução contendo 4,00 g (26,49 mmol) de ácido *p*-aminobenzoato de metila, dissolvido em 75 mL de ácido acético glacial à qual adiciona-se, lentamente, sob agitação em banho de gelo e sal (-5°C), uma solução de nitrito de sódio com 0,92 g (13,24 mmol) em 25 mL de água destilada gelada. Observa-se a formação de um precipitado amarelo claro. Ao final da adição da solução de nitrito de sódio, neutraliza-se o meio de reação com uma solução de carbonato de sódio a 10%. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lavam o precipitado repetidas vezes com água destilada gelada. Por fim, seca-se o produto

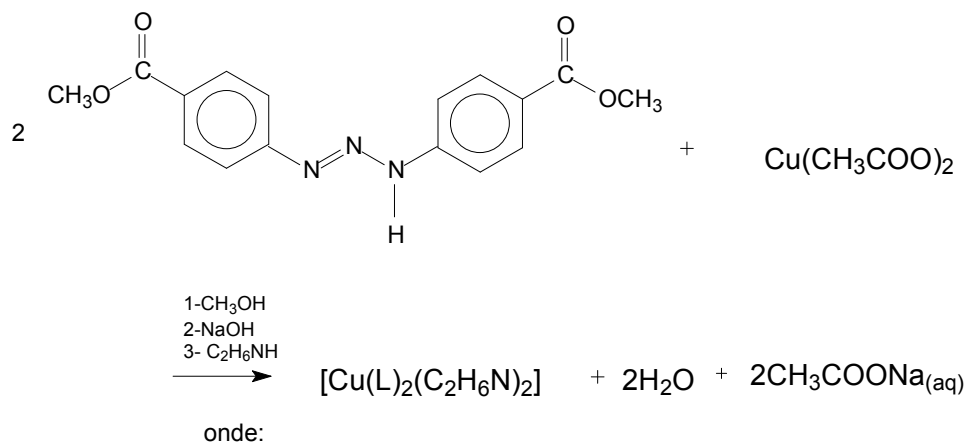
na linha de vácuo. O rendimento da reação foi de 75% . Não obteve-se cristais, deste composto, aptos para análise estrutural por difração de raios-X.

Caracterizações:

- Ponto de Fusão: 154°C
- Espectroscopia de Infravermelho: as principais bandas encontradas no espectro foram: 850 cm^{-1} (ν), 1201 cm^{-1} (ν), 1443 cm^{-1} (ν), 1534 cm^{-1} (ν), 1716 cm^{-1} (ν), 3229 cm^{-1} (ν).

3.2- Síntese de Compostos de Coordenação envolvendo ligantes triazenos

3.2.1-Síntese do *trans*-{Bis[1,3-bis-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido] (dimetilamino)cobre(II)}, {Cu[H₃COC(O)C₆H₄NNNC₆H₄C(O)OCH₃]₂[(CH₃)₂N]₂}(3)



Procedimento Experimental

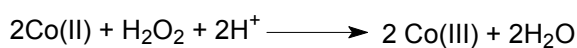
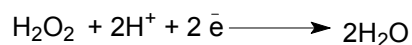
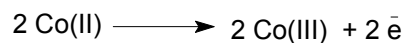
Dissolve-se 0,50g (1,55 mmol) do pré-ligante 1,3-bis(4-metóxicarbonilfenil)triazeno em 30 mL de metanol. Adiciona-se uma pastilha de hidróxido de sódio para a desprotonação do pré-ligante. O meio adquire uma coloração laranja. Adiciona-se sob constante agitação, uma solução de 0,141g (0,778 mmol) de acetato de cobre(II) diidratado dissolvido em 25 mL de dimetilamina. Mantém-se a agitação por 24 horas. O meio gradualmente adquire uma coloração marrom, formando-se um precipitado com a mesma coloração, separado por filtração. O rendimento da reação foi de 88% da massa teoricamente esperada em relação ao pré-ligante. Obtiveram-se monocristais prismáticos com coloração azul-escura, adequados para a análise estrutural por difração de raios-X, a partir da evaporação total da solução-mãe (8 dias). Os cristais são solúveis em acetona, metanol e clorofórmio.

Caracterizações:

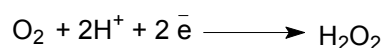
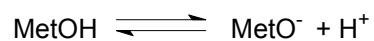
- Ponto de fusão: não houve alteração até 300 °C.
- Espectroscopia de Infravermelho: as principais bandas encontradas no espectro foram: 353 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 886 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1214 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1265 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1716 $\text{cm}^{-1}(\nu)$.

3.2.2-Síntese do *Tris*[1,3- *bis*- (4-metóxicarbonilfenil)triazenido]cobalto(III), $\{\text{Co}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_3\}$ (4)

Oxidação - Redução



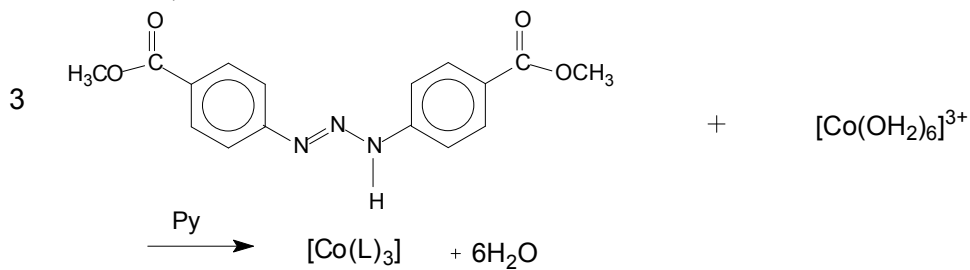
Formação da água oxigenada na reação:



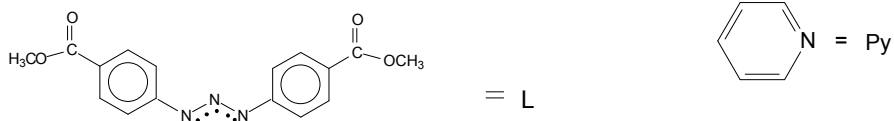
Formação do cátion hexaaquocobaltato(III)



Efeito Quelato:



onde:



Procedimento Experimental

Dissolve-se 0,50g (1,55 mmol) do pré-ligante *bis*-1,3-(4-metóxicarbonilfenil)triazeno em 20 mL de metanol. Adiciona-se hidróxido de sódio até que ocorra a desprotonação do ligante, pois o meio adquire uma coloração alaranjada. Paralelamente, prepara-se uma solução de 0,137 g (0,778 mmol) de acetato de cobalto(II) em 25 mL de piridina.

Misturam-se as duas soluções e deixa-se agitando por 12 horas. Observa-se que o meio adquire uma coloração marrom escuro que se intensifica com o passar do tempo. Filtra-se a solução. Logo após adiciona-se mais 10 mL de piridina.

Os monocristais de coloração marron acinzentado, adequados para a análise estrutural por difração de raios-X, são obtidos na solução mãe depois de 20 dias da realização da reação após total evaporação do solvente.

Os cristais obtidos são solúveis em acetona e clorofórmio.

O rendimento da reação foi de 50%.

Caracterizações:

- Ponto de fusão: não houve alteração até 300 °C
- Espectroscopia de Infravermelho: as principais bandas encontradas no espectro foram: 341 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 858 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1206 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1249 $\text{cm}^{-1}(\nu)$, 1704 $\text{cm}^{-1}(\nu)$.

4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular dos pré–ligantes (1 e 2) e dos complexos (3 e 4)

Um monocristal da amostra foi fixado em um fio de vidro e este foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22 °C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K α monocromatizada com monocromador de grafite³⁹. A coleta de intensidades envolveu a técnica de varredura Φ e Ω . A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT*³⁹ e *SADABS*⁴⁰, respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos⁴¹ e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado (F^2) e matrizes completas, empregando–se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não–hidrogenóides⁴². As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidos geometricamente (C–H = 0,93 Å para os átomos Csp²) e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{iso}(H)$ relacionados a $1,2U_{eq}Csp^2$.

Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*⁴³.

As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*⁴⁴.

Os dados cristalográficos das estruturas dos compostos (1), (2), (3) e (4), foram depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

4.1.1 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1,3- *bis*- (4-acetilamidofenil)triazeno (1)

Obteve-se o pré-ligante 1,3- *bis*- (acetilamidofenil)triazeno, na forma de cristais na cor laranja, com hábito prismático à partir da evaporação lenta da mistura de solventes, contendo acetona e tolueno. Um monocristal com as dimensões de 0,45 x 0,20 x 0,20 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração com um difratômetro Bruker APEX II CCD.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos baseados na indexação das reflexões reunidas em conjunto de 36 imagens obtidas pela reorientação aleatória do monocristal, incluindo a região de varredura angular de 2,39° a 25,23° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados³⁹.

Um conjunto de 5552 intensidades reduzidas incluindo correções de polarização e de Lorentz e de absorção^{39, 40} foram utilizadas para a identificação do grupo espacial e a solução da estrutura⁴¹. A **Tabela 1** apresenta a coleta de dados do composto (1).

TABELA 1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (1). Desvio padrão entre parênteses

| | | |
|--|--|--|
| Nome do Complexo | 1,3- bis- (4-acetilamidofenil)triazeno | |
| Fórmula empírica | C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₂ | |
| Massa Molecular | 311,35 g | |
| Temperatura | 296(2) K | |
| Comprimento de onda/Radiação | 0,71073 Å | |
| Sistema cristalino /Grupo Espacial | Monoclínico, C2/c | |
| Parâmetros da cela unitária | $a = 16,0434(8) \text{ \AA}$ $b = 13,0914(6) \text{ \AA}$ $\beta = 91,595(2)^\circ$. $c = 15,2760(8) \text{ \AA}$ | |
| Volume | 3207,2(3) Å ³ | |
| Número de fórmulas elementares (Z) | 8 | |
| Densidade (calculada) | 1,290 mg/m ³ | |
| Coefficiente de absorção | 0,089 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1312 | |
| Dimensões do cristal | 0,45 x 0,20 x 0,20 mm ³ | |
| Reflexões coletadas | 14279 | |
| Reflexões independentes | 2981 [$R_{(int)} = 0,0257$] | |
| Reflexões observadas | 5552 | |
| Critério de observação | $I > 2\sigma(I)$ | |
| Transmissão, máxima e mínima | 0,9829 and 0,9803 | |
| Região Angular de varredura para a coleta de dados | 2,39° a 25,23° | |
| Região de índices | $-17 \leq h \leq 19, -15 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$ | |
| Método de refinamento | Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F ² | |
| Solução primária | Métodos diretos | |
| Dados/ restrições/ parâmetros | 2981 / 0 / 212 | |
| Índices finais de R [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0538, wR_2 = 0,1530$ | |
| Índices finais de discordância para todas as reflexões | $R_1 = 0,0707, wR_2 = 0,1621$ | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1,087 | |
| Densidade eletrônica residual (máxima e mínima) | 0,340 and -0,410 e.Å ⁻³ | |

4.1.1.1- DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPOSTO (1)

O composto 1,3-*bis*-(4-acetilamidofenil)triazeno (1), **Figura 31**, apresenta grupos amidas em posição *para* nos anéis fenila terminais. Trata-se de um composto triazeno simétrico que adota uma configuração *trans* conforme outros exemplos da literatura.

Os dados coletados com o difratômetro de raios-X para monocristal, referentes às reflexões componentes da rede cristalina recíproca monoclínica, foram reduzidos resultando um arquivo incluindo reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número total de reflexões foi submetido à uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁴³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser C2/c (n°. 15 - *International Tables for Crystallography*⁴⁵), uma vez que não foi observada nenhuma regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices *hkl*.

O efeito da deslocalização eletrônica sobre o pré-ligante *bis*-1,3-(4-acetilamidofenil)triazeno pode ser observado com base no comprimento da ligação entre os nitrogênios N12-N13 [1,325(1)Å], que se apresenta mais curto que o característico para uma ligação simples (1,44Å), enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,275(1)Å] apresenta-se como mais longo que o característico para uma ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (1,24Å, *International Tables for X-ray Crystallography, 1985, Vol.III, p.270*)⁴⁵.

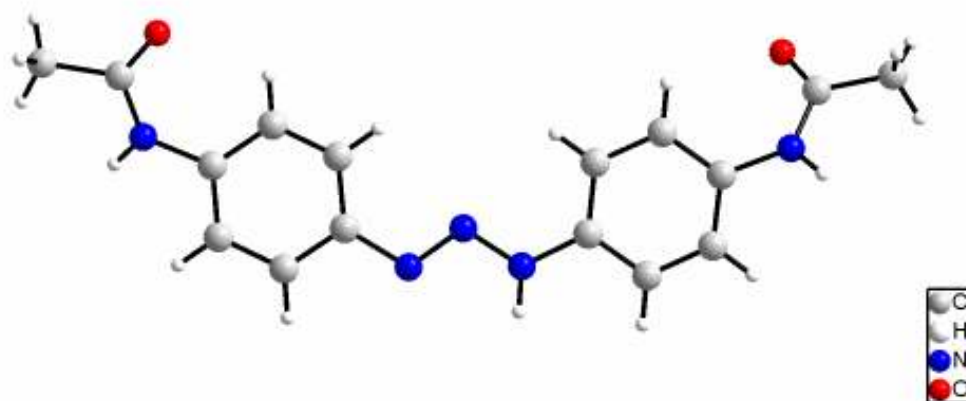


Figura 31- Projeção da estrutura do pré-ligante 1,3- *bis*- (4-acetilamidofenil)triazeno (1).

A deslocalização eletrônica sobre o pré-ligante 1,3- *bis*- (4-acetilamidofenil)triazeno é evidenciada pelos comprimentos de ligação observados entre os átomos de carbono e nitrogênio: N11-C11 [1,421(2) Å] e N13-C21 [1,400(1) Å], que são mais curtos que o comprimento de ligação esperado para uma ligação simples C_{ar} -N. Os comprimentos de ligação observados na estrutura do *bis*-1,3-(4-acetilamidofenil)triazeno encontram concordância com os valores entre átomos análogos encontrados na estrutura do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno²²(Figura12,pág.12) N11=N12 =1,267(2) Å, N12-N13=1,321(2) Å. A **Tabela 2** apresenta os ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o composto (1).

TABELA 2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no composto (1). Desvio padrão estão entre parênteses.

| | |
|-------------------|-----------|
| N(11)-N(12) | 1,275(1) |
| N(11)-C(11) | 1,421(2) |
| N(12)-N(13) | 1,325(1) |
| N(13)-C(21) | 1,400(1) |
| N(12)-N(11)-C(11) | 113,72(0) |
| N(13)-N(12)-N(11) | 111,76(0) |
| N(12)-N(13)-C(21) | 121,17(1) |

A coplanaridade do pré-ligante foi analisada com base nos ângulos interplanares mostrados na **Tabela 3**.

TABELA 3 - Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N₃ do composto (1). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|------------------------|----------|
| C11-C16 / C3-C1(O1)-N1 | 25,60(1) |
| C21-C26 / C4-C2(O2)-N2 | 37,22(1) |
| C11-C16 / C21-C26 | 2,4(1) |
| C11-C16 / N11-N12-N13 | 6,48(2) |
| C21-C26 / N11-N12-N13 | 4,2(3) |

Com relação aos anéis aromáticos e aos grupos funcionais nota-se uma planaridade no âmbito do erro experimental, pois os valores do desvio médio de cada átomo do anel aromático demonstram valores baixos, onde estes estão citados na **Tabela 4**, mostrando com isso uma molécula praticamente plana, com relação aos anéis e a cadeia triazenídica, como mostra a **Figura 32**.

TABELA 4 - Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais do composto (1).

| | |
|--------------|----------|
| C11-C16 | 0,0085 Å |
| C21-C26 | 0,0085 Å |
| C3-C1(O1)-N1 | 0,0065 Å |
| C4-C2(O2)-N2 | 0,0028 Å |

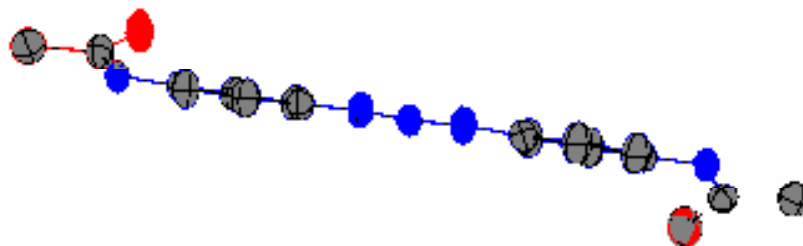


Figura 32 – Projeção da estrutura do pré-ligante 1,3- *bis*- (4-acetilamidofenil)triazeno, demonstrando sua planaridade

O desvio médio significativo de 0,1677 Å dos átomos do pré ligante relativo ao plano global do mesmo, demonstra que a molécula como um todo, apresenta apreciável distorção conformacional, pois o nitrogênio do grupo amida possui um nitrogênio com hibridação sp^3 .

4.1.2 -Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno(2)

Obteve-se o pré-ligante 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno, na forma de cristais na cor laranja, com hábito prismático à partir da evaporação lenta da mistura de solventes, contendo acetona e tolueno. Um monocristal com as dimensões de 0,58 x 0,11 x 0,08 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração com um difratômetro Bruker APEX II CCD.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos baseados na indexação das reflexões reunidas em conjunto de 36 imagens obtidas pela reorientação aleatória do monocristal, incluindo a região de varredura angular de 2,72° a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados³⁹.

Um conjunto de 3009 intensidades reduzidas incluindo correções de polarização e de Lorentz e de absorção^{39, 40} foram utilizadas para a identificação do grupo espacial e a solução da estrutura⁴¹. A **Tabela 5** apresenta a coleta de dados do composto (2).

TABELA 5 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (2). Desvio padrão entre parênteses

| | |
|--|---|
| Nome do Complexo | 1,3- bis- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno |
| Fórmula empírica | C ₃₆ H ₃₈ N ₆ O ₈ |
| Massa Molecular | 682,72 g |
| Temperatura | 293(2) K |
| Comprimento de onda/Radiação | 0,71073 Å |
| Sistema cristalino /Grupo Espacial | Triclínico, <i>P</i> (-1) |
| Parâmetros da cela unitária | $a = 7,65300(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 74,6550(10)^\circ$ $b = 13,4633(2) \text{ \AA}$ $\beta = 82,3950(10)^\circ$ $c = 18,0173(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 79,0350(10)^\circ$ |
| Volume | 1748,5(14) Å ³ |
| Número de fórmulas elementares (Z) | 2 |
| Densidade (calculada) | 1,297 mg/m ³ |
| Coefficiente de absorção | 0,093 mm ⁻¹ |
| <i>F</i> (000) | 720 |
| Dimensões do cristal | 0,58 x 0,11 x 0,08 mm ³ |
| Reflexões coletadas | 26580 |
| Reflexões independentes | 6457 [<i>R</i> _(int) = 0,0554] |
| Reflexões observadas | 3009 |
| Critério de observação | $I > 2\sigma(I)$ |
| Região Angular de varredura para a coleta de dados | 2,72° a 25,50° |
| Região de índices | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 |
| Método de refinamento | Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ² |
| Solução primária | Métodos diretos |
| Transmissão, máxima e mínima | 0,9922 e 0,9482 |
| Dados/ restrições/ parâmetros | 6457 / 0 / 452 |
| Índices finais de R [$I > 2\sigma(I)$] | <i>R</i> ₁ = 0,0554, <i>wR</i> ₂ = 0,1470 |
| Índices finais de discordância para todas as reflexões | <i>R</i> ₁ = 0,1299, <i>wR</i> ₂ = 0,1708 |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> ² | 0,967 |
| Densidade eletrônica residual (máxima e mínima) | 0,307 e - 0,355 e. Å ³ |

4.1.2.1- DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPOSTO (2)

O composto 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno, **Figura 33**, apresenta grupos ésteres em posição *para* nos anéis fenila terminais, tendo duas moléculas independentes na Cella Elementar. Trata-se de um composto triazeno simétrico que adota uma configuração *trans* conforme outros exemplos da literatura.

Os dados coletados com o difratômetro de raios-X para monocristal, referentes às reflexões componentes da rede cristalina recíproca triclinica, foram reduzidos resultando um arquivo incluindo reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número total de reflexões foi submetido à uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁴³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser *P*(-1) (n°. 2 - *International Tables for Crystallography*⁴⁵), uma vez que não foi observada nenhuma regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices *hkl*.

O efeito da deslocalização eletrônica sobre o pré-ligante 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno pode ser observado nas duas moléculas independentes com base no comprimento da ligação entre os nitrogênios N12 e N13 [1,333(1)Å](molécula 1) e N22 e N23 [1,330(1)Å](molécula 2), que se apresenta mais curto que o característico para uma ligação simples (1,44Å), enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,270(1)Å](molécula 1) e N21-N22 [1,268(1)Å](molécula 2) apresenta-se como mais longo que o característico para uma ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (1,24Å, *International Tables for X-ray Crystallography, 1985, Vol.III, p.270*)⁴⁵.

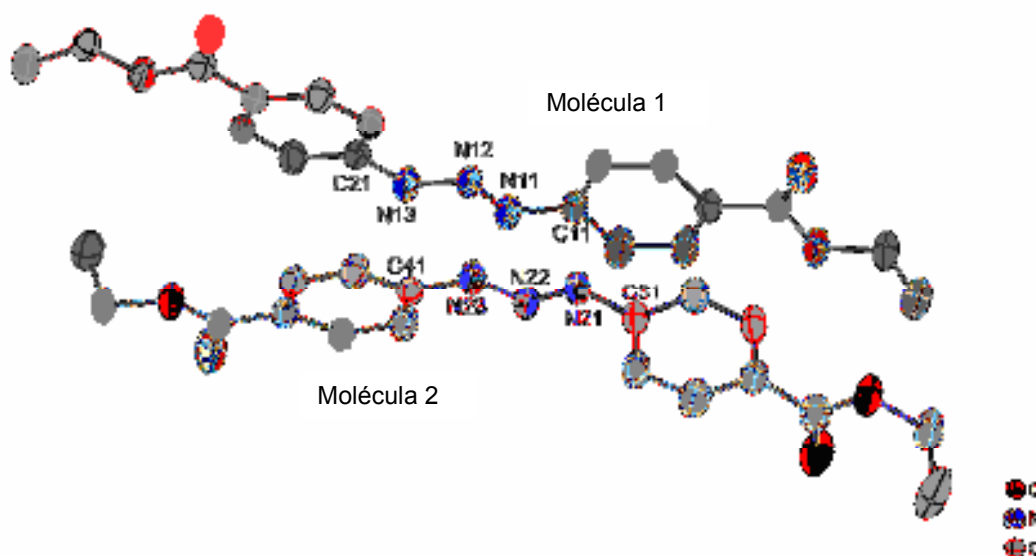


Figura 33- Projeção da estrutura do pré-ligante 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno (**2**).

A deslocalização eletrônica sobre o pré-ligante 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno é sublinhada pelos comprimentos de ligação observados entre os átomos de carbono e nitrogênio: N11-C11 [1,416(2) Å] e N13-C21 [1,394(1) Å] na molécula 1, e N21-C31 [1,419(2) Å] e N23-C41 [1,393(1) Å] na molécula 2, que são mais curtos que o comprimento de ligação esperado para uma ligação simples C_{ar} -N. Os comprimentos de ligação observados na estrutura do 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno encontram concordância com os valores entre átomos análogos encontrados na estrutura do 1,3-*bis*(4-(2-dimetilamino)etóxicarbonilfenil)triazeno²¹ (Figura 11) [N11=N12 =1,279(2) Å, N12-N13=1,354(1) Å]. A **Tabela 6** apresenta os ângulos e comprimentos de ligação, selecionados, para o composto (**2**).

TABELA 6 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados no composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|-------------------|------------|
| N(11)-N(12) | 1,270(1) |
| N(11)-C(11) | 1,416(2) |
| N(12)-N(13) | 1,333(1) |
| N(13)-C(21) | 1,394(1) |
| N(12)-N(11)-C(11) | 112,29(13) |
| N(13)-N(12)-N(11) | 112,19(14) |
| N(12)-N(13)-C(21) | 120,41(14) |

A coplanaridade das moléculas independentes do pré-ligante foi analisada com base nos ângulos interplanares mostrados na **Tabela 7**.

TABELA 7 - Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais da molécula 1 com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N₃ no composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|--------------------------------|---------|
| C11-C16 / C19-C18-O12-C17(O11) | 2,6(1) |
| C21-C26 / C29-C28-O22-C27(O21) | 3,9(1) |
| C11-C16 / C21-C26 | 10,4(1) |
| C11-C16 / N11-N12-N13 | 10,4(1) |
| C21-C26 / N11-N12-N13 | 2,4(1) |

Com relação à molécula 1, nota-se uma planaridade no âmbito do erro experimental, pois os valores do desvio médio de cada átomo do anel aromático e no grupo funcional demonstram valores baixos, citados na **Tabela 8**, mostrando com isso uma molécula praticamente plana, como mostra a **Figura 34**.

TABELA 8 - Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais no composto (2).

| | |
|----------------------|----------|
| C11-C16 | 0,0105 Å |
| C21-C26 | 0,0010 Å |
| C19-C18-O12-C17(O11) | 0,0011 Å |
| C29-C28-O22-C27(O21) | 0,0146 Å |

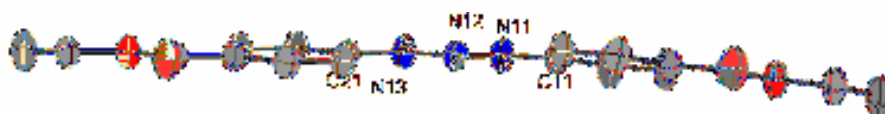


Figura 34 – Projeção da estrutura da molécula 1 do composto (2), demonstrando sua planaridade.

Os ângulos interplanares dos grupos funcionais em relação aos anéis aromáticos e estes em relação a cadeia N₃ da molécula independente 2 está demonstrado na **Tabela 9**.

TABELA 9 - Ângulos interplanares (°) dos grupos funcionais da molécula 2 com respeito aos anéis aromáticos, entre os anéis aromáticos e a cadeia N₃ do composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|--------------------------------|----------|
| C31-C36 / C39-C38-O32-C37(O31) | 52,26(2) |
| C41-C46 / C49-C48-O42-C47(O41) | 49,93(2) |
| C31-C36 / C41-C46 | 20,43(7) |
| C31-C36 / N21-N22-N23 | 15,26(1) |
| C41-C46 / N21-N22-N23 | 6,64(1) |

Já na molécula 2, nota-se que a mesma não possui uma planaridade, pois os valores do desvio médio de cada átomo do anel aromático é baixo, mas no grupo funcional são elevados com relação a molécula 1, como demonstra a **Tabela 10**. A projeção desta molécula está demonstrada na **Figura 35**.

TABELA 10 - Desvios médios quadráticos dos átomos componentes dos anéis aromáticos e dos grupos funcionais do composto (2).

| | |
|----------------------|----------|
| C31-C36 | 0,0090 Å |
| C41-C46 | 0,0010 Å |
| C39-C38-O32-C37(O31) | 0,2603 Å |
| C49-C48-O42-C47(O41) | 0,3556 Å |

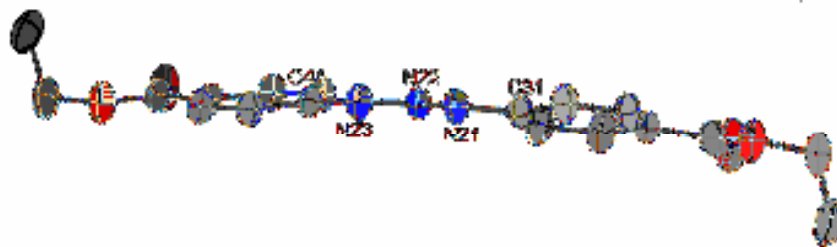


Figura 35 - Projeção da estrutura da molécula 2, do composto (2) demonstrando que não há planaridade com relação aos grupos funcionais.

O desvio médio significativo de 0,0244 Å dos átomos da molécula independente 1 do pré-ligante relativo ao plano global da mesma, demonstra uma leve distorção conformacional, já o desvio médio de 0,3980 Å dos átomos da molécula independente 2 do pré-ligante relativo ao plano global, demonstra uma considerável distorção na mesma, resultando com isso uma apreciável distorção no composto como um todo.

4.1.3-Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do *trans*-{*Bis*[*bis*-1,3-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido](dimetilamino)cobre(II)}(3)

O complexo (3) foi obtido na forma de cristais azul escuros com hábito prismático a partir da lenta evaporação da solução-mãe da reação, contendo metanol e dimetilamina. Um monocristal com as dimensões de 0,35 x 0,10 x 0,03 mm, fixado em um fio de vidro e foi submetido à coleta de dados de difração com um difratrômetro Bruker APEX II CCD.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, incluindo a região de varredura angular 1,6° a 25,5° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades³⁹. A coleta de intensidades envolveu a técnica de varredura Ω .

As intensidades coletadas (11578) foram reduzidas (correções de polarização e de Lorentz) com o programa WinGX e então avaliadas na sua totalidade quanto a identificação das condições de reflexão/extinção para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura⁴¹. A **Tabela 11** apresenta a coleta de dados do complexo (3).

TABELA 11 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses

| | |
|---|--|
| Nome do Complexo | <i>trans</i> -{ <i>bis</i> [<i>bis</i> -1,3-(4-metóxicarbonilfenil) triazenido] (dimetilamino)cobre(II)} |
| Fórmula empírica | C ₃₆ H ₄₂ CuN ₈ O ₈ |
| Massa molecular | 778,32 g |
| Temperatura | 293(2) K |
| Comprimento de onda/Radiação | 0,71073 Å |
| Sistema cristalino /Grupo Espacial | Triclínico, <i>P</i> (-1) |
| Parâmetros da cela unitária | <i>a</i> = 7,91600(10) Å <i>α</i> = 105,4130(10)° <i>b</i> = 9,1596(2) Å <i>β</i> = 96,6370(10)° <i>c</i> = 13,4476(2) Å <i>γ</i> = 96,1510(10)° |
| Volume | 923,96(3) Å ³ |
| Número de fórmulas elementares (Z) | 2 |
| Densidade (calculada) | 1,399 mg/m ³ |
| Coefficiente de absorção | 0,653 mm ⁻¹ |
| <i>F</i> (000) | 407 |
| Dimensões do cristal | 0,35 x 0,10 x 0,03 mm ³ |
| Reflexões coletadas | 11578 |
| Reflexões independentes | 3430 [<i>R</i> _(int) = 0,021] |
| Reflexões observadas | 3093 |
| Critério de observação | <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) |
| Transmissão, máxima e mínima | 0,9807 e 0,8036 |
| Região Angular de varredura para a coleta de dados | 1,6° a 25,5° |
| Região de índices | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Método de refinamento | Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ² |
| Solução primária | Métodos diretos |
| Dados/ restrições/ parâmetros | 3430 / 0 / 240 |
| Índices finais de <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0,0352, <i>wR</i> ₂ = 0,1128 |
| Índices finais de discordância para todas as reflexões | <i>R</i> ₁ = 0,0433, <i>wR</i> ₂ = 0,1293 |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> ² | 1,175 |
| Densidade eletrônica residual (máxima e mínima) | 0,408 e -0,434 e. Å ³ |

4.1.3.1 – DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO (3)

a- Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com o difratômetro de raios-X para monocristal, referentes às reflexões componentes da rede cristalina recíproca triclinica, foram reduzidos resultando um arquivo incluindo reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número total de reflexões foi submetido a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁴³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial resultou ser $P(-1)$ (n°. 2 - *International Tables for Crystallography*⁴⁵), uma vez que não foi observada nenhuma regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices hkl .

b- Solução da estrutura molecular

De acordo com a fórmula geral e empírica:

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

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

$$N_{AM} = 923,96 \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 25,66 \sim 26 \text{ átomos.}$$

Este número, que admite um erro experimental de aproximadamente $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a fórmula empírica $C_{36}H_{42}CuN_8O_8$, ou seja, $\{Cu[H_3COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)OCH_3]_2[(CH_3)_2N]_2\}$. Considerando-se apenas um íon triazenido, uma molécula de dimetilamina como ligantes no ambiente

de coordenação do íon de Cu(II) ocupando um centro de inversão previsto no grupo espacial $P(-1)$. Este valor para N_{AM} resultou correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular.

c- Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do complexo (3)

A estrutura cristalina do complexo (3) compõem-se de moléculas discretas do complexo mononuclear de cobre(II) tetracoordenado incluindo duas moléculas de dimetilamina como solvatos de cristalização como demonstra a **Figura 36**.

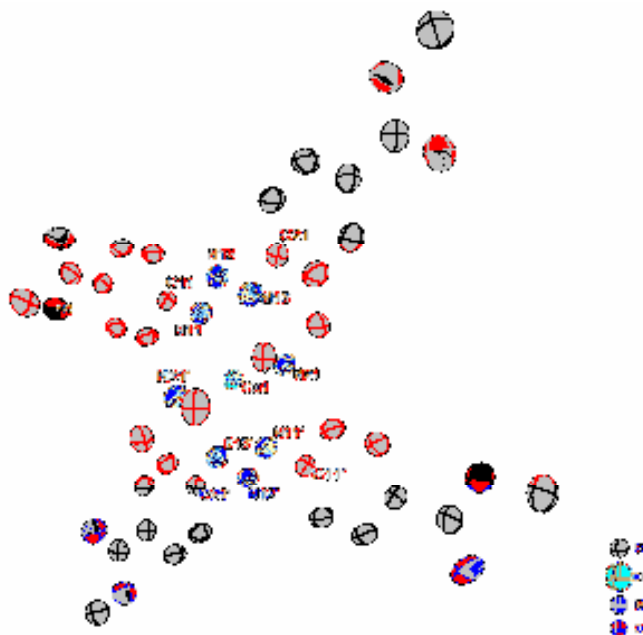


Figura 36- Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza. Átomos com símbolos subscritos correspondem ao código de simetria 1-x, 1-y, 1-z

O íon metálico Cu(II) situa-se em um centro de inversão, com as coordenadas fracionárias $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 de maneira que a parte assimétrica da molécula compõe-se de um íon ligante $[H_3COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)OCH_3]^-$ e de uma molécula neutra de dimetilamina e além do próprio metal Cu(II). A operação de inversão de coordenadas

dos átomos componentes dos ligantes na parte assimétrica completa a geometria de coordenação do íon metálico.

A geometria de coordenação do íon de Cu(II) é quadrática-planar, incluindo as ligações Cu(1)–N(11) [2,025(16)Å], Cu(1)–N(21) [2,061(16)Å] e as respectivas geradas pela operação de inversão, Cu(1)–N(11') e Cu(1)–N(21'). O efeito característico da distorção de Jahn-Teller expande a geometria de coordenação do íon Cu(II) para octaédrica axialmente distorcida (**Figura 37**). A expansão axial é observada através das ligações Cu(1)–N(13) [2,592(2) Å] e a correspondente gerada pelo centro de inversão Cu(1)–N(13'). Os comprimentos de ligação Cu(II)–N axiais diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação Cu(II)–N equatoriais, sendo mais longos e correspondendo portanto à uma interação do ligante.

TABELA 12- Comprimentos de ligação (Å) e seus ângulos (°) selecionados para o complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|------------------|------------|
| Cu1 – N11 | 2,025(2) |
| Cu1 – N21 | 2,061(16) |
| N11 – C11 | 1,392(4) |
| N13 – C21 | 1,404(3) |
| N11 – N12 | 1,308(3) |
| N12 – N13 | 1,294(3) |
| Cu1 – N21' | 2,061(16) |
| Cu1 – N11' | 2,025(2) |
| N11 – N12 – N13 | 110,28(17) |
| N11 – Cu1 – N13 | 77,01(8) |
| N11 – Cu1 – N12 | 111,62(13) |
| N11 – Cu1 – N21 | 88,75(8) |
| N12 – N11 – C11 | 116,75(19) |
| N12 – N13 – C21 | 115,22(19) |
| N11 – Cu1 – N21' | 91,25(8) |

Código de simetria para a geração de átomos equivalentes: 1-x, 1-y, 1-z.

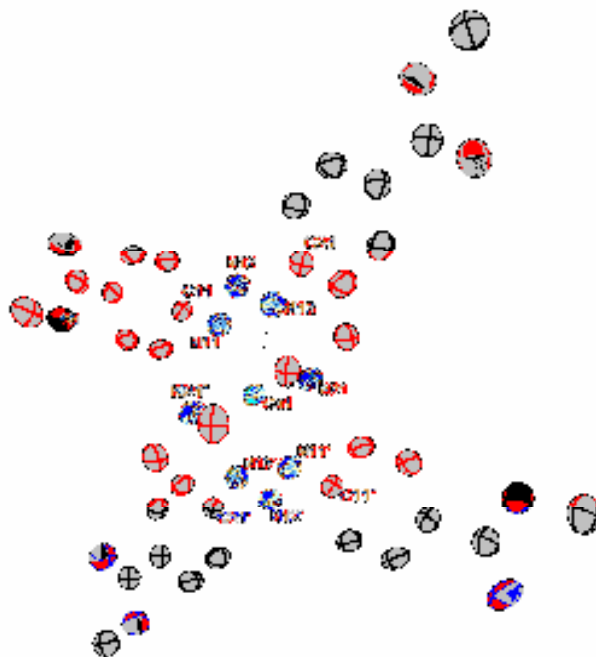


Figura 37- Destaque do Efeito de Jahn-Teller e da distensão axial no íon Cu(II) no complexo (3).

Os ângulos de ligação da coordenação equatorial são próximos aos ângulos retos ideais: $N(11)-Cu(1)-N(21') = 91,25(8)^\circ$; $N(11)-Cu(1)-N(21) = 88,75(8)^\circ$. A acentuada distorção da geometria de coordenação octaédrica é caracterizada pelo ângulo $N(11)-Cu(1)-N(13) = 77,01(8)^\circ$, que desvia significativamente do ângulo ideal de 90° .

O efeito de Jahn-Teller para o íon Cu(II), determina a atuação do íon ligante $[H_3COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)OCH_3]^-$ como monodentado, que se confirma através dos comprimentos de ligação $N(11)-N(12) = 1,308(2)\text{Å}$ (caráter de ligação simples N–N) e $N(12)-N(13) = 1,294(2)\text{Å}$, estes comprimentos de ligação são equivalentes no âmbito do erro experimental, comprovando uma deslocalização eletrônica.

A **Figura 38**, demonstra uma projeção do ligante $[H_3COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4C(O)OCH_3]^-$ isolado do ambiente de coordenação do íon Cu(II), observando-se seu desvio da planaridade global.



Figura 38- Projeção isolada do íon ligante triazenido $[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]^-$, indicando sua distorção da planaridade global.

Neste momento é necessário fazer uma abordagem dos valores encontrados para as distâncias interatômicas Cu-N_{triazeno}. A **Tabela 13** apresenta os comprimentos de ligação Cu-N_{triazeno} para os compostos citados na revisão da literatura.

TABELA 13 - Comparação dos comprimentos de Ligação Cu-N_{Triazeno} do complexo(3) para os complexos encontrados na literatura.

| Estrutura | Comprimento da Ligação Cu-N _{Triazeno} | Figura | Ref. Bibliog. |
|--|---|--------------|----------------|
| $\{\text{Cu}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\}$ (3) | 2,025(16)Å 2,592 (2) Å | 37 Pág.53 | Neste Trabalho |
| $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]$ | 1,995(4)Å 2,088(3)Å | 22 Pág.22 | 32 |
| $\{\text{Cu}[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ | 1,981(16) Å 2,487 (2) Å | 28 Pág.26 | 38 |
| $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)]$ | 1,991(2) Å 2,398(1) Å | 23 Pág.23 | 33 |

Analisando os valores apresentados na **Tabela 13** pode-se afirmar que os comprimentos encontrados neste trabalho para as ligações curtas Cu-N_{triazenos} estão de acordo com os citados na literatura.

4.1.4- Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do *Tris[bis-1,3-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido]cobalto(III) (4)*

O complexo (4), como mostra a **Figura 40**, foi obtido na forma de cristais na cor marron acinzentado, com hábito prismático à partir da evaporação lenta da mistura de solventes, contendo metanol e piridina. Um monocristal com as dimensões de 0,25 x 0,07 x 0,04 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração com um difratrômetro Bruker APEX II CCD.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos baseada na indexação das reflexões reunidas em conjunto de 36 imagens obtidas pela reorientação aleatória do monocristal, incluindo a região de varredura angular de 1,38° a 25,49° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados³⁹.

Um conjunto de 3053 intensidades reduzidas incluindo correções de polarização e de Lorentz e de absorção^{39, 40} foram utilizadas para a identificação do grupo espacial e a solução da estrutura⁴¹. A **Tabela 14** apresenta a coleta de dados do complexo (4).

TABELA 14 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.

| | | |
|---|--|----------------------------|
| Nome do Complexo | <i>Tris</i> [1,3- <i>bis</i> -(4-(etóxicarbonilfenil)triazenido)] cobalto(III) | |
| Fórmula empírica | C ₄₈ H ₄₂ CoN ₉ O ₁₂ | |
| Massa molecular | 995,84 g | |
| Temperatura | 295(2) K | |
| Comprimento de onda/Radiação | 0,71073 Å | |
| Sistema cristalino /Grupo Espacial | Monoclínico, <i>C2/c</i> | |
| Parâmetros da cela unitária | <i>a</i> = 13,4346(7) Å <i>b</i> = 29,5701(17) Å <i>c</i> = 13,8951(7) Å | $\beta = 107,274(2)^\circ$ |
| Volume | 5271,0(5) Å ³ | |
| Número de fórmulas elementares (Z) | 4 | |
| Densidade (calculada) | 1,255 mg/m ³ | |
| Coefficiente de absorção | 0,391 mm ⁻¹ | |
| <i>F</i> (000) | 2064 | |
| Dimensões do cristal | 0,25 x 0,07 x 0,04 mm ³ | |
| Reflexões coletadas | 24885 | |
| Reflexões independentes | 4895 [<i>R</i> _(int) = 0,0762] | |
| Reflexões observadas | 3053 | |
| Crítério de observação | <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | |
| Transmissão, máxima e mínima | 0,9845 e 0,9085 | |
| Região Angular de varredura para a coleta de dados | 1,38° a 25,49° | |
| Região de índices | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 35, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | |
| Método de refinamento | Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ² | |
| Solução primária | Métodos diretos | |
| Dados/ restrições/ parâmetros | 8048 / 0 / 317 | |
| Índices finais de <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0,0732, <i>wR</i> ₂ = 0,2087 | |
| Índices finais de discordância para todas as reflexões | <i>R</i> ₁ = 0,1081, <i>wR</i> ₂ = 0,2278 | |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> ² | 1,016 | |
| Densidade eletrônica residual (máxima e mínima) | 0,473 e -0,389 e. Å ³ | |

4.1.4.1- DISCUSSÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO (4)

a- Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com o difratômetro de raios-X para monocristal, referentes às reflexões componentes da rede cristalina monoclinica, foram reduzidos resultando um arquivo incluindo reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Este número total de reflexões foi submetido à uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa WinGX⁴³) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. Analogamente ao complexo (4), o grupo espacial resultou ser *C2/c* (n°.15 - *International Tables for Crystallography*⁴⁵), uma vez que não foi observada nenhuma regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices *hkl*.

b- Solução da estrutura molecular

De acordo com a fórmula geral e empírica e em analogia com o complexo (4):

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

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

$$N_{AM} = 5271,0 \text{ \AA}^3/4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 73,20 \sim 73 \text{ átomos.}$$

Este resultado que admite empiricamente um erro de $\pm 10\%$, permitiu prever um complexo mononuclear com a fórmula empírica $C_{48}H_{42}CoN_9O_{12}$, que revelou-se como verdadeira na solução da estrutura molecular.

c- Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do complexo (4)

A solução da estrutura, incluindo todas as reflexões coletadas (24885) e o grupo espacial $C2/c$, foi obtida com o método da localização do átomo pesado, que é particularmente adequado para o caso de complexos de coordenação mononucleares.

A estrutura molecular do complexo (4), representada na **Figura 40**, apresenta três ligantes bidentados 1,3-*bis*-(4-metóxicarbonilfenil)triazenido, desprotonados, coordenando o íon cobalto. Esta estrutura confirma as características incomuns para a modificação monoclinica do $[Co(PhNNNPh)_3]$ (**Figura 15**, pg.14) observada por CORBETT e HOSKINS¹⁵. O desvio da simetria ideal trigonal é indicado pelo ângulo das ligações N-Co-N que é de $59,18(13)^\circ$, que está de acordo com o encontrado pelos pesquisadores ($64,8^\circ$). O ângulo das ligações N-N-N é de $108,06^\circ$, cujo valor está próximo ao encontrado pelos mesmos ($103,2^\circ$). A geometria de coordenação do íon Co^{3+} é octaédrica, ela é distorcida conferindo uma assimetria local para a molécula do complexo.

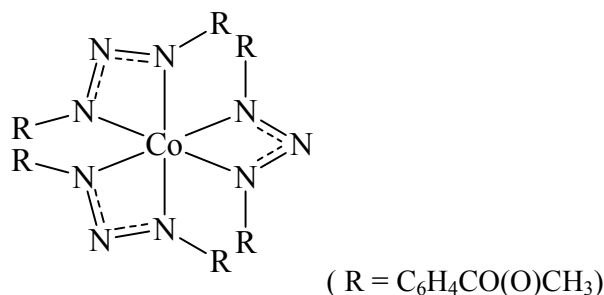


Figura 39 – Diagrama da estrutura molecular do complexo (4).

A geometria de coordenação octaédrica distorcida do cobalto(III) converge em última análise para uma geometria de coordenação rômbrica distorcida. Isto pode ser

observado analisando os ângulos de ligação N-Co-N, pois todos são diferentes de 90°.

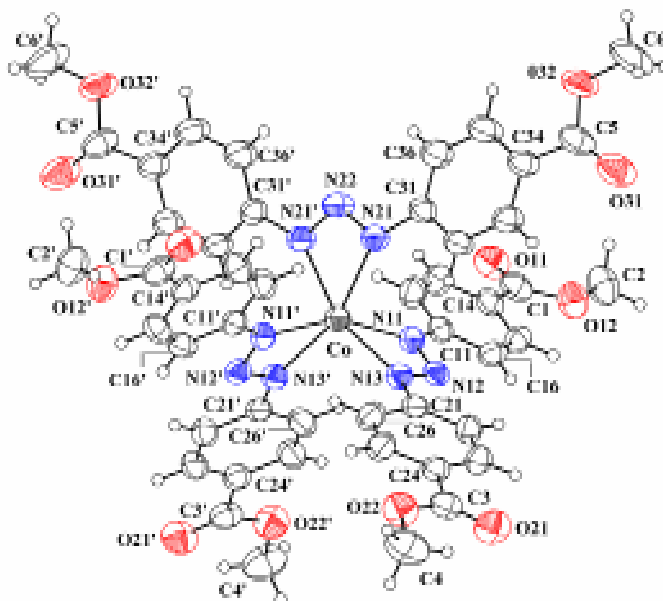


Figura 40- Projeção da estrutura molecular do complexo (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de 50%. Operação de simetria (') 1-x, y, 3/2-z

Um comportamento típico dos ligantes livres 1,3-diariltriazenos é a deslocalização dos elétrons π , que se estende aos substituintes arilas terminais. Esta característica é evidenciada pelos desvios observados nos comprimentos de ligações N-N e C_{ar} -N. As ligações N-N são equivalentes, com comprimento médio de 1,314(4) Å. Este comprimento de ligação é mais longo que o característico para dupla ligação N=N (1,236 Å), e mais curto do que o valor para uma única ligação de N-N (1,404 Å)⁴⁷. As ligações do N- C_{ar} são equivalente, com comprimento médio próximo de 1,395(5) Å. Este valor é característico das ligações simples N- C_{ar} (aminas secundárias, R_2NH , $R = Csp^2$; 1,452 Å)⁴⁸. Estes dados também são observados nos compostos similares tris-(difeniltriazeno)cobalto(III) [N-N, 1,31(1) Å]¹⁵ (**Figura 15**, pg.14), e tris-(difeniltriazeno)cobalto(III) – tolueno(1/1) [N-N, 1,32(1) Å]²⁶ (**Figura 16**, pg.15).

TABELA 15- Comprimentos de ligação (Å) e seus ângulos (°) selecionados para o complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.

| | |
|------------------|------------|
| C11 – N11 | 1,395(5) |
| C21 – N13 | 1,388(5) |
| C31 – N21 | 1,401(5) |
| N11 – N12 | 1,317(4) |
| N11 – Co | 2,099(3) |
| N12 – N13 | 1,313(5) |
| N13 – Co | 2,121(3) |
| N21 – N22 | 1,311(4) |
| N21 – Co | 2,142(3) |
| N22 – N21' | 1,311(4) |
| | |
| N12 – N11 – Co | 98,4(2) |
| C11 – N11 – Co | 142,9(3) |
| N13 – N12 – N11 | 104,8(3) |
| N12 – N13 – Co | 97,5(2) |
| C21 – N13 – Co | 143,7(3) |
| N22 – N21 – Co | 96,3(2) |
| C31 – N21 – Co | 146,2(3) |
| N21 – N22 – N21' | 108,0(4) |
| N11 – Co – N11' | 154,93(19) |
| N11 – Co – N13 | 59,18(13) |
| N11' – Co – N13 | 103,60(13) |
| N13 – Co – N13' | 100,65(18) |
| N11 – Co – N21' | 111,51(13) |
| N13 – Co – N21' | 158,73(13) |
| N11 – Co – N21 | 90,59(13) |
| N11' – Co – N21 | 111,51(13) |
| N13 – Co – N21 | 100,22(13) |
| N13' – Co – N21 | 158,73(13) |
| N21' – Co – N21 | 59,36(18) |

Código de simetria para a geração de átomos equivalentes: '1 $-x+1, y, -z+3/2$.

4.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho Vermelho

Em 1960, KÜBLER e colaboradores⁴⁶ realizaram a interpretação do espectro de infravermelho do 1,3 difeniltriazeno, concentrando sua atenção para as bandas da cadeia nitrogenada. Embora esse trabalho seja antigo, ainda constitui uma importante referência para a análise espectroscópica na região do infravermelho dos triazenos e de seus complexos.

Sabe-se que os triazenos quando complexam um íon metálico perdem um íon H^+ . Isso acarreta como consequência o desaparecimento dos estiramentos referentes as bandas N-H. Sendo assim, a espectroscopia de infravermelho torna-se uma ferramenta excelente para verificação da ocorrência de reação de complexação.

Neste trabalho, além das bandas referentes a cadeia nitrogenada, também optou-se por caracterizar bandas referentes aos substituintes presentes nos anéis aromáticos com destaque para os grupamentos ésteres e amidas ($-COOCH_2CH_3$; $-COOCH_3$; $-NHCOCH_3$).

Os espectros contidos neste trabalho foram realizados no estado sólido, utilizando iodeto de cézio (Csl) para a obtenção da pastilha.

4.2.1 -Espectro IV do pré-ligante 1,3- *bis*- (acetilamidofenil)triazeno(1)

O espectro de IV do 1,3- *bis*- (acetilamidofenil)triazeno foi registrado na região entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, e está representado na **FIGURA 41**. Os dados da análise estão dispostos na **TABELA 16**.

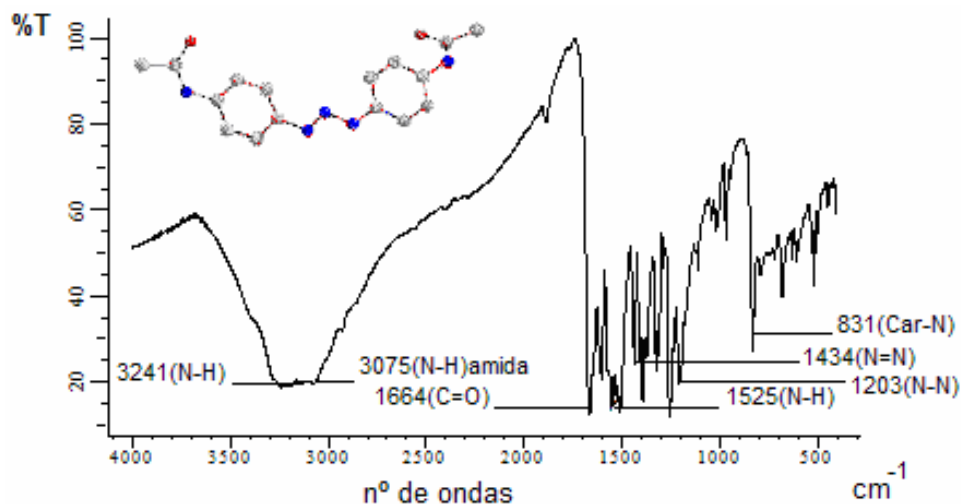


Figura 41 – Espectro de IV na região 4000 – 400 cm^{-1} do ligante 1,3- *bis*- (acetilamidofenil)triazeno(1)

TABELA 16 - Principais bandas de absorção do composto 1,3- *bis*- (acetilamidofenil)triazeno(1)

| Atribuição | Intensidade Relativa | Frequência (cm^{-1}) |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$ | m | 831 |
| $\nu(\text{N}-\text{N})$ | MF | 1203 |
| $\nu(\text{N}=\text{N})$ | m | 1434 |
| $\delta(\text{N}-\text{H})$ | MF | 1525 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | MF | 1664 |
| $\nu(\text{N}-\text{H})$ amida | MF | 3075 |
| $\nu(\text{N}-\text{H})$ | MF | 3241 |

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

4.2.2 - Espectro IV do pré-ligante 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno (2)

O espectro de IV do 1,3- *bis*- (4-etóxicarbonilfenil)triazeno foi registrado na região entre 4000 – 400 cm^{-1} , e está representado na **Figura 42**. Os dados da análise estão dispostos na **TABELA 17**.

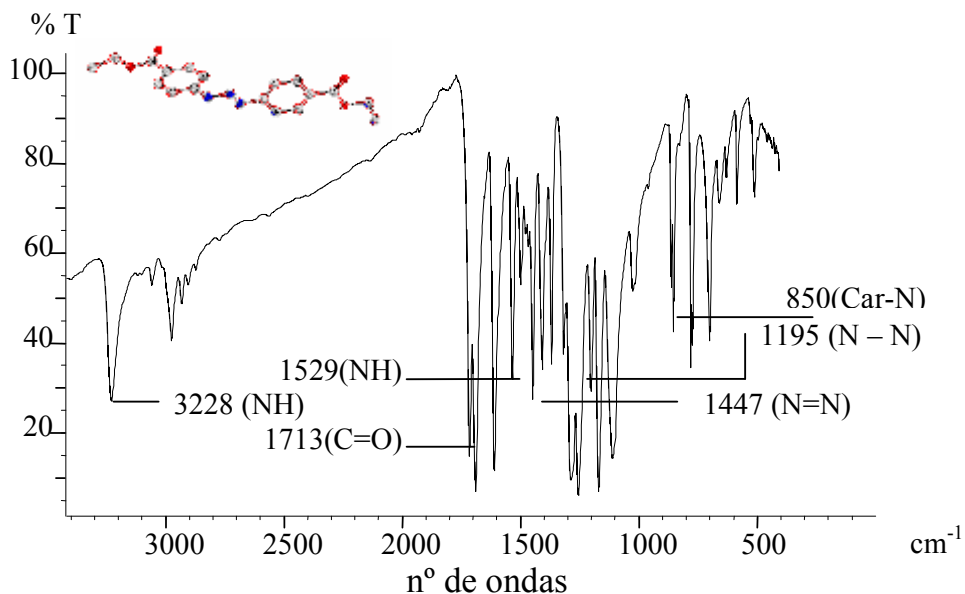


Figura 42 – Espectro de IV na região de 4000 – 400 cm^{-1} do 1,3- *bis*- (4-*etóxicarbonilfenil*)triazeno(2)

TABELA 17 - Principais bandas de absorção do composto 1,3-*bis*- (4-*etóxicarbonilfenil*)triazeno

| Atribuição | Intensidade Relativa | Freqüência (cm^{-1}) |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$ | m | 850 |
| $\nu(\text{N}-\text{N})$ | F | 1195 |
| $\nu(\text{N}=\text{N})$ | F | 1447 |
| $\delta(\text{N}-\text{H})$ | F | 1529 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | MF | 1713 |
| $\nu(\text{N}-\text{H})$ | F | 3228 |

Onde: MF=muito forte F=forte m= média

4.2.3 - Espectro IV do 1,3- *bis*-(4-*metóxicarbonilfenil*)triazeno e dos seus respectivos complexos(3 e 4)

Os espectros de IV do 1,3-*bis*-(4-*metóxicarbonilfenil*)triazeno e os respectivos complexos com os íons Cu(II) (3) e Co(III) (4) estão representados na **Figura 43, 44, 45, 46 e 47** respectivamente. Os dados da análise estão dispostos na **TABELA 18**.

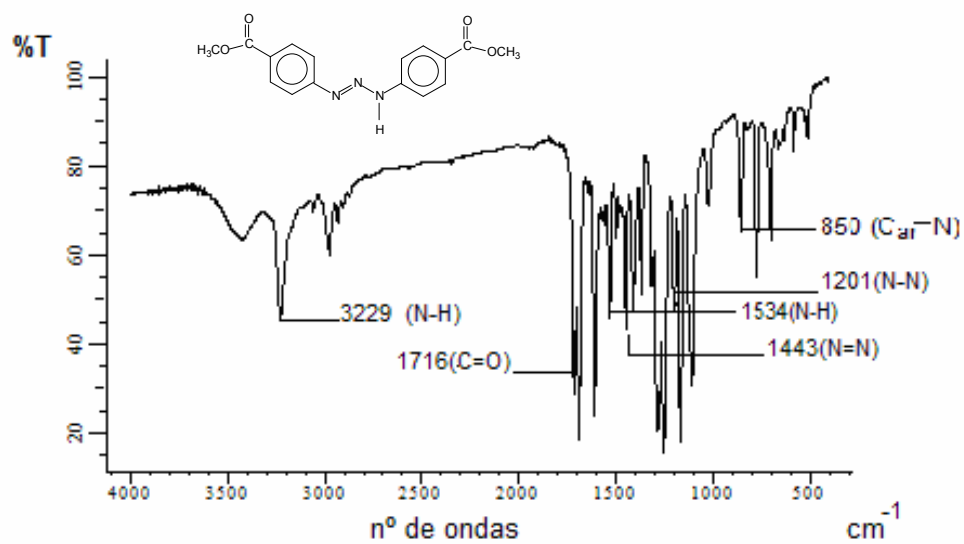


Figura 43– Espectro de IV na região 4000 – 400 cm^{-1} do pré-ligante 1,3- bis-(4-metóxicarbonilfenil)triazeno.

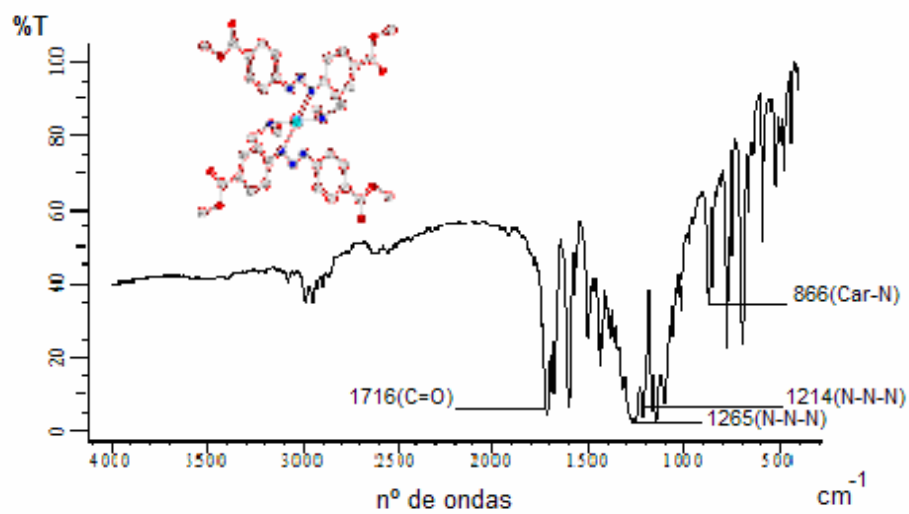


Figura 44 – Espectro IV na região de 4000 – 400 cm^{-1} do complexo (3).

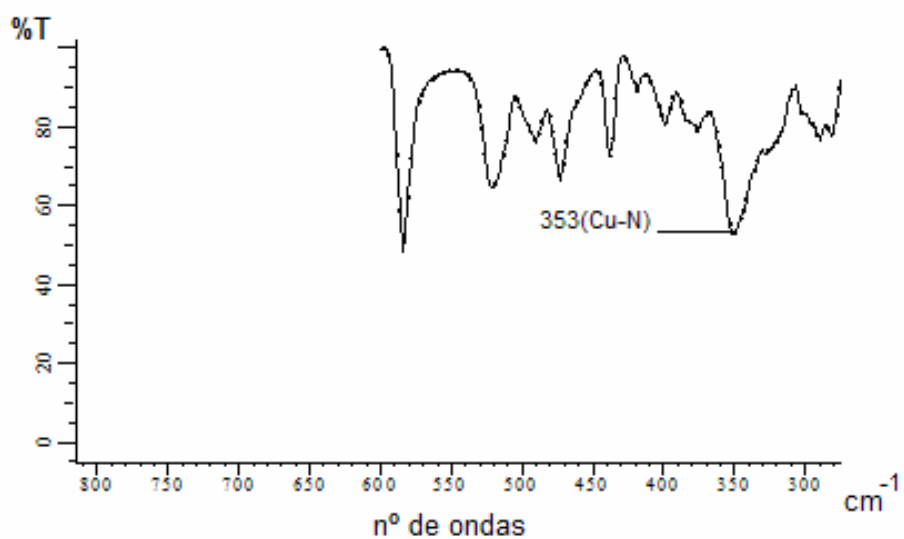


Figura 45 – Espectro IV na região de 600 – 300 cm⁻¹ do complexo (3).

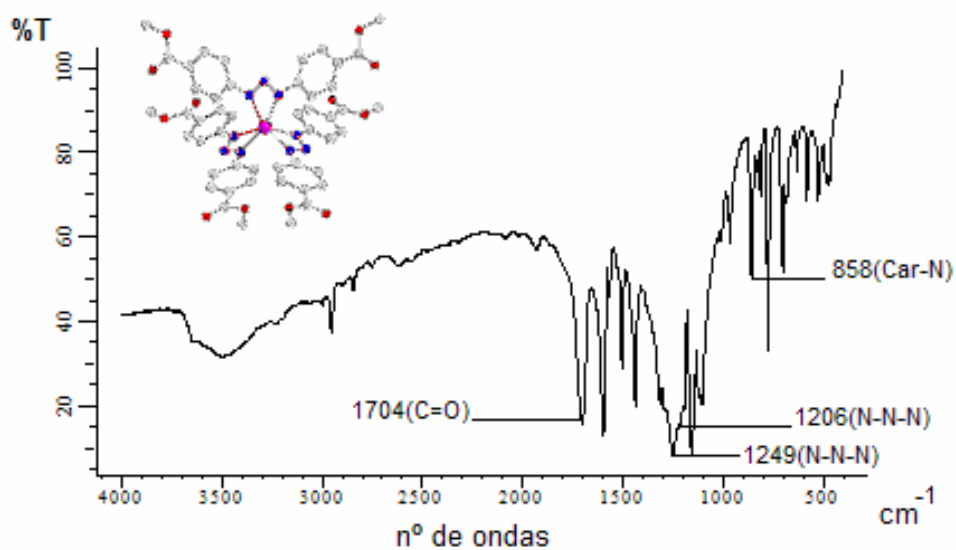


Figura 46 – Espectro IV na região de 4000 – 400 cm⁻¹ do complexo (4).

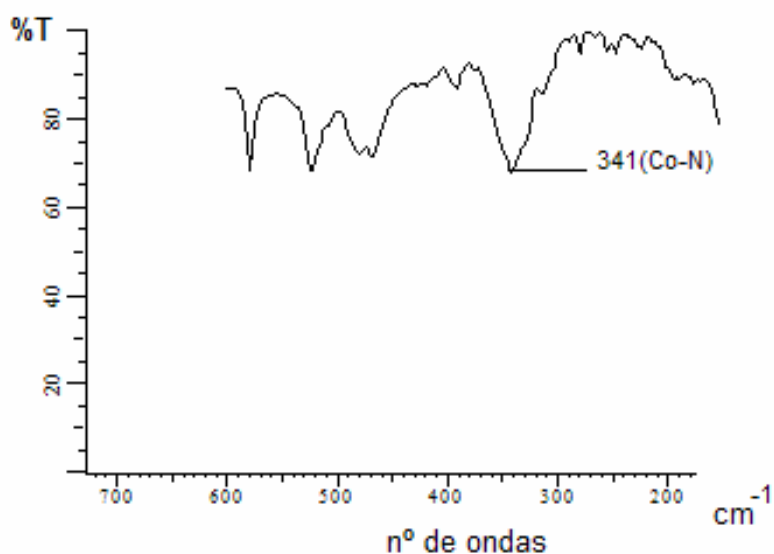


Figura 47 – Espectro IV na região de 600 – 300 cm^{-1} do complexo (4).

TABELA 18- Principais Bandas de Absorção do pré-ligante 1,3-*bis*-(4-metóxicarbonilfenil)triazeno e seus complexos (3) e (4)

| Atribuição | Pré-ligante | Complexo (3) | Complexo (4) |
|---------------------|--|--|--|
| | 1,3- <i>bis</i> -(4-metóxicarbonilfenil)triazeno | Cu(II) | Co(III) |
| | Frequência/intensidade cm^{-1} | Frequência/intensidade cm^{-1} | Frequência/intensidade cm^{-1} |
| $\nu(\text{N-H})$ | 3229 (F) | --- | --- |
| $\nu(\text{C=O})$ | 1716 (MF) | 1716 (MF) | 1704(MF) |
| $\nu(\text{N=N})$ | 1443 (F) | --- | --- |
| $\nu(\text{N-N})$ | 1201(F) | --- | --- |
| $\nu(\text{Car-N})$ | 850 (f) | 866(f) | 858(f) |
| $\nu(\text{N-N-N})$ | --- | 1265(MF) | 1249(MF) |
| $\nu(\text{N-N-N})$ | --- | 1214(MF) | 1206(MF) |
| $\nu(\text{Cu-N})$ | --- | 353 (f) | --- |
| $\nu(\text{Co-N})$ | --- | --- | 341(f) |

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

5 - CONCLUSÕES

Através dos objetivos propostos na introdução deste trabalho envolvendo a investigação de propriedades no estado sólido de trizenos simétricos 1,3-diarilsubstituídos e complexos com Co(III) e Cu(II) com o ligante 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazenido conclui-se:

I) os pré-ligantes simétricos 1,3-*bis*-(4-acetilamidofenil)triazeno (**1**) e 1,3-*bis*-(4-etóxicarbonilfenil)triazeno (**2**) tiveram suas estruturas descritas pela primeira vez neste trabalho, sendo que o composto (**1**) também é inédito em sua síntese.

II) os complexos envolvendo o íon cobre(II) (**3**) e cobalto(III) (**4**) são inéditos, tendo suas sínteses e estruturas descritas pela primeira vez neste trabalho.

III) o complexo de cobre(II) resultou no grupo espacial $P(-1)$ e este apresenta distorção octaédrica-tetragonal de Jahn-Teller onde o ambiente de coordenação é formado por dois ligantes trizenos desprotonados e duas moléculas de dimetilamina. A acentuada distorção da geometria de coordenação octaédrica também é verificada pelo ângulo de ligação $N(11)-Cu(1)-N(13) = 53,40(5)^\circ$, que desvia significativamente do ângulo ideal de 90° .

IV) o complexo (**4**) apresenta o íon cobalto em estado de oxidação 3+ e hibridização d^2sp^3 . Sua esfera de coordenação do é formada por três ligantes trizenos desprotonados que atuam como quelantes bidentados. A geometria de coordenação apresenta uma distorção rômbrica, observado pelos ângulos de ligação N-Co-N, pois todos são diferentes de 90° , e a característica de uma simetria local 2 da molécula. O complexo cristaliza livre de solvato de cristalização na modificação monoclinica e grupo espacial $C2/c$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London* (9) 1859, p.594-598.
- 2- VERNIN, G.; SIV, c.; METZGER, J.; *Synthesis* (7) 1977, p.691-693.
- 3- MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem* (30) 1986, p.1-68.
- 4- HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Crystallographica Section C* (C58) 2002, p.193-194.
- 5-ZAITSEV, B. E.; ZAITSEV, V. A.; BATISTA, A.; IVANOV-EMIN, B.N.; LISISTSINA, E.S.; *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* (18) 1973, p.1093-1096.
- 6-PREUSSMAN, R.; VON HODENBERG, A.; HENGY, H.; *Biochem. Pharmacol.* (18) 1969, p.1-13.
- 7-GESCHER, A .; THREADGILL, M. D.; *Pharmac. Ther.* (32) 1987, p.191-205.
- 8- SIEH, D.H.; ANDREWS, A. W.; MICHEJDA, C.J.; *Mutat. Res.;* (73) 1980 p.227-235.
- 9- KOLAR,G. F.; *Chemical Carcinogens*. 2°Ed vol. 2 1984, p.869.
- 10- DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMAN, R.; BRUNNER, U.; *Experientia* (23) 1967 p.1042-1046.
- 11-LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron* (60) 2004, p.121-130.
- 12-ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBBERLING, E. B.; GILLNER, A.; KÖBBERLING, J.; *Tetrahedron Letters* (45) 2004, p. 2839-2841.
- 13-LIU, C. Y.; KNOCHEL, P.; *Organic Letters* (13) 2005, p. 2543-2546.
- 14- HÖRNER, M.; VISENTIN, L. C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO, J.; *Acta Crystallographica Section C* (58) 2002, p.286-287.
- 15- CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; *J. Am. Chem. Soc.* (89) 1967, p.1530-1532.
- 16- HÖRNER, M.; CARRATU, V.S.; BORDINHÃO, J.; SILVA, A.; NIQUET, E.; *Acta Crystallographica Section* (C60) 2004, p.140-142.
- 17- HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B. *Inorganica Chimica Acta* (2006), p.4631–4634

- 18- SIEH, D.; WILBUR, D.J.; MICHEJDA, C.J.; *Journal of the Chemical Society* (102) 1980, p.3883.
- 19- PEORI, M. B.; VAUGHAN, K.; HOOPER, D. L.; *J. Org. Chem.* (63), 1998 p. 7437-7444.
- 20- **Cambridge Crystallographic Data Centre –CCDC** - Banco de Dados .
- 21- WALTON, A. R.; JENKINS, T. C.; NEIDLE, S.; *Acta Cryst* (B47) 1991, p.771.
- 22- HÖRNER, M.; BRANCHER, A. L.; SILVA, A.; BORDINHAO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Crystallographica Section* (C60) 2004, p.303-304.
- 23- VAUGHAN, K.; CAMERON, L. M.; CHRISTIE, S.; ZAWOROTKO, M. J.; *Acta Crystallographica Section* (C48) 1992, p.1985-1988.
- 24- MELDOLA R., STREATFIELD, F. W. *I. J. Chem. Soc.* (51) 1887, p.434
- 25- HOFMANN,k.A.; BUCHNER, K.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (41)1908, p.3084
- 26- CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N.J.; O'DAY. B. P.; *Aust. J. Chem.* (27) 1974, p.665 - 670.
- 27- PENG, S. M.; LIN, Y. N.; WANG, Y.; *Acad. Sinica*;(1) 1985, p.32
- 28- COTTON, F. A.; POLI, R.; *Inorg. Chem.* (26) 1987, p.3653-3655
- 29- DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado* Universidade Federal de Santa Maria – RS 2002.
- 30- KEPERT, D. L.; *Inorganic Stereochemistry*; Springer – Verlag, Berlin,(6) 1992.
- 31- DWYER, F. P.; MELLOR, D. P.; *J. Am. Chem. Soc.*(63) 1941, p.81
- 32- BROWN, I.D.; DUNITZ, J.D. *Acta Crystallographica Section* (C14) 1961, p.480-482.
- 33- RODRÍGUEZ, J. G.; HAKE, M. P.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron* (18) 1999, p. 3051.
- 34- CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N.J.; O'DAY. B. P.; *Aust. J. Chem.* (28) 1975, p.2377.
- 35- HARTMANN, E.; STRÄHLE, J., *Z. Naturfosch.*, (43b) 1988, p.818.
- 36- HARTMANN, E.; STRAHLE ,J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* (583) 1990, p.31.
- 37- HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg. Chim. Acta* (256) 1997, p.327.

- 38- BRESOLIN, L.; **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Maria – RS 2003.
- 39- BRUKER (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 40- G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1996.
- 41- M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, SIR2004 – **An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement**, *J. Appl. Cryst.*, (38) 2005, p.381.
- 42- Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 43- Farrugia, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838; **WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data**, Vers. 1.64.04.
- 44- K. Brandenburg. **DIAMOND. 2004-2005, Version 3.1**. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- 45- Hahn, T. (ed.); **International Tables for Crystallography** vol.III second edition; The International Union of Crystallography / D.Reidel Publishing Company; Dordrecht, Holland,1987.
- 46- KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; **Zeitschrift für Elektrochemie** (64) 1960, p.650.
- 47- Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.** 1987, 2, pp. S1 – 19.
- 48- Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. **Chem. Soc. Dalton Trans.** 1989, pp. S1 – 83.
- 49- Krigbaum, W. R.; Rubin, B. **Acta Crystallographica**. (B29) 1973, p.749-755.