

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

**Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos com Ligante
Triazenido 1-óxido**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bernardo Almeida Iglesias

Santa Maria, RS, Brasil, 2008.

**Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos
com Ligante Triazenido 1-óxido**

Por

Bernardo Almeida Iglesias

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil, 2008.

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

Comissão examinadora, Abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado.

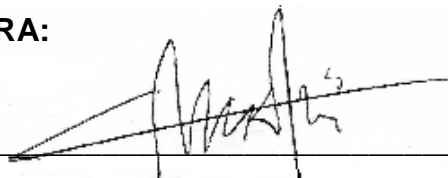
**Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos
com Ligante Triazenido 1-óxido**

Elaborada por

Bernardo Almeida Iglesias

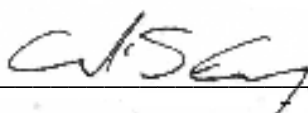
Como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

COMISSÃO EXAMINADORA:



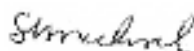
Prof. Dr. Manfred Höerner – Orientador

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM



Prof. Dr. Ernesto S. Lang

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM



Prof. Dra. Sueli M. Drechsel

Universidade Federal do Paraná - UFPR

Santa Maria, 16 de Junho de 2008.

Uma dedicatória em especial aos meus pais, Regina Marques Almeida Iglesias e Carlos Guido Mastella Iglesias, aos meus irmãos Leonardo, Carlos André e Débora e também as minhas avós Noemy e Ivana, pela paciência, encorajamento e toda a educação que me deram durante estes anos maravilhosos.

Dedico este trabalho a Patrícia, minha namorada, minha companheira, minha amiga, uma mulher excepcional e extraordinária, uma profissional extremamente competente, carismática, atenciosa, uma pessoa maravilhosa de se conviver. Amor te amo muito.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde, paz, paciência, tranqüilidade, competência para poder realizar e alcançar meus objetivos;
- Sou extremamente grato ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, meu orientador, meu mentor, profissional de grande mérito e respeito nacional, obrigado pela orientação, conselhos, aprendizagens e companheirismo durante estes anos maravilhosos;
- Agradeço por ter uma família maravilhosa, pessoas de bem e esforçadas, beijos mãe e pai, amo vocês;
- Agradeço ao pessoal do laboratório e do Grupo *NITriCO*, Vinícius, Mariana, Estela, Fernanda, Aline, Juliana, Renato, Guilherme, as funcionárias Maria de Fátima e Rosângela, pela atenção e pelos cafés que já tomei....;
- Agradeço a banca examinadora, Prof. Ernesto S. Lang e Profa. Sueli M. Drechsel, pelas críticas e encaminhamento de um trabalho bem mais elaborado;
- Agradeço aos professores Herton Fenner, Fátima Squiziani, Paulo C. Nascimento, Hugo T. Braibante, Gilson Zeni, Antonio L. Braga, Clóvis Peppe, pelas conversas e auxílios durante o curso de graduação e pós-graduação;
- Agradeço aos meus quase irmãos, ex-colegas de faculdade Paulo Roberto e Joel, que logo estarão fazendo parte da minha nova caminhada;
- Agradeço ao Grêmio Football Clube, imortal tricolor, pelas alegrias propiciadas nestes anos. Grêmio não é um time, é uma paixão;
- Agradeço aos meus amigos Wagner e Felipe, que durante anos, foram pessoas essenciais na minha vida;
- Enfim, agradeço a todos, amigos, parentes, chegados, que colaboraram e contribuíram para minha formação;
- Trabalho dedicado, em memória, ao meu avô Dagoberto Ávila Almeida e ao Prof. Jairo Bordinhão;

RESUMO

Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos com Ligante Triazenido 1-óxido

Autor: Bernardo Almeida Iglesias

Orientador: Prof. Dr. Manfred Höerner

Sintetizou-se o pró-ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido **(1)** e a partir deste os complexos $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(2)**, $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(3)**, $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ **(4)**, $[\text{V}(\text{O})_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **(5)** e $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ **(6)**. O composto **(1)** foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e UV/Vis, difração de raios-X em monocristal e RMN de ^1H . Os compostos **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** e **(6)** foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e UV/Vis, difração de raios-X em monocristal. Os compostos **(1)** e **(2)**, pertencem ao grupo espacial $P(-1)$, sistema cristalino *Triclínico*, onde o pró-ligante triazeno 1-óxido **(1)** apresenta ligações de hidrogênio bifurcadas formando unidades diméricas e, o composto **(2)** forma um complexo de geometria octaédrica, formando arranjo supramolecular através de interações intermoleculares não-clássicas. Os compostos **(3)** e **(6)**, pertencem ao grupo espacial $P2_1/n$, sistema cristalino *Monoclínico*, sendo que o composto **(3)** apresenta distorção em sua geometria octaédrica, influenciada pelas interações intramoleculares de hidrogênio não-clássicas, e o composto **(6)** forma arranjo supramolecular através de interações não-covalentes do tipo $\text{Pb}-\eta^6$ metal areno- π . Os compostos **(4)** e **(5)**, pertencem ao grupo espacial $P2_1/c$, sistema cristalino *Monoclínico*, onde o composto **(4)** é constituído por ligantes volumosos PPh_3 , impedindo a formação de interações no mesmo, e para o composto **(5)** forma arranjo supramolecular unidimensional através de unidades diméricas e por pontes $[\text{VO}_2]^+$.

Palavras-Chave: Triazenos 1-óxido, complexos triazenido 1-óxido, Difração de raios-X, entidades moleculares.

ABSTRACT

Evaluation of the Association of Molecular Complexes Metallics with Binding Triazenide 1-oxide

AUTHOR: Bernardo Almeida Iglesias

ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

In this dissertation were synthesized six compounds, of the which one is free ligand 1-phenyl-3-(4-nitrophenyl) triazene 1-oxide **(1)** and five are triazenido complexes of $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(2)**, $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(3)**, $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ **(4)**, $[\text{V}(\text{O})_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **(5)** e $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ **(6)**. The compound **(1)** were characterized by melting point, infrared and UV/Vis spectroscopy, X-ray diffraction in a single crystal and NMR ^1H . The compounds **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** and **(6)** were characterized by melting point, infrared and UV/VIS spectroscopy, X-ray diffraction in single crystals. The compounds **(1)** and **(2)** crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P(-1)$, where the triazene 1-oxide ligand **(1)** presents bifurcated hydrogen bonds formed by dimerics units, and the compound **(2)** forms the complex octahedric geometry, forming supramolecular intermolecular arrangement through non-classical interactions. The compounds **(3)** and **(6)** crystallizes in the monoclinic crystal system, space group $P2_1/n$, where the compound **(3)** shown distortion octahedric geometry, influenced by intramolecular non-classical interactions, and the compound **(6)** presents supramolecular intermolecular non-covalent metal- η^6 arene- π interactions. The compounds **(4)** and **(5)** crystallized in the monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, where the compound **(4)** is constitute by bulky ligands PPh_3 , preventing the formation of the interactions, and the compound **(5)** form supramolecular intermolecular unidimensional arrangement through dimerics units and bridges $[\text{VO}_2]^+$.

Keywords: Triazenes 1-oxide, triazenide 1-oxide complexes, X-ray diffraction, molecular entities.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Triazenos.....	18
1.2. Triazenos 1-óxido.....	20
1.3. Química de Coordenação.....	21
1.4. Importância dos Triazenos 1-óxido na Química Analítica.....	22
1.5. Atividade Biológica dos Triazenos 1-óxido.....	23
1.6. Arranjos Supramoleculares e Ligações de Hidrogênio.....	24
2. OBJETIVOS	26
3. REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1. Pró-ligantes triazenos 1-óxido	27
3.2. Complexos triazenidos de Níquel	28
3.3. Complexos triazenidos de Zinco	30
3.4. Complexos triazenidos de Prata	32
3.5. Complexos de Vanádio	34
3.6. Complexos de Chumbo	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1. Materiais e Métodos	38
4.1.1. Solventes e Reagentes.....	38
4.1.2. Ponto de Fusão.....	38
4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	38
4.1.4. Espectroscopia Eletrônica UV/Vis.....	38
4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	39
4.1.6. Difração de Raios-X em Monocristal.....	39
4.2. Procedimentos Experimentais	40
4.2.1. Síntese do Pró-ligante 1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido – (1) e do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno 1-óxido.....	40
4.2.2. Síntese do Complexo <i>trans</i> -Bis[1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido]- <i>bis</i> (piridina)níquel(II) - (2)	43
4.2.3. Síntese do Complexo <i>trans</i> -Bis[1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido]- <i>bis</i> (piridina)zinco (II) – (3)	44
4.2.4. Síntese do Complexo [1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido- <i>k</i> ² <i>N</i> ³ , <i>O</i>]- <i>bis</i> (trifenilfosfina)prata (I) – (4)	45
4.2.5. Síntese do Complexo [1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-	

óxido- k^2N^3,O]piridina- <i>cis</i> -dioxovanádio(V) – (5).....	46
4.2.6. Síntese do Complexo <i>Bis</i> -[1-Fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1- óxido]chumbo(II) – (6).....	47
4.2.7. Difração de Raios-X em monocristal.....	48
4.2.8. Solução e Refinamento das estruturas.....	48
5. DISSCUSSÃO DOS RESULTADOS	50
5.1. Espectroscopia na região do Infravermelho	50
5.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho dos compostos (1) ao (6).....	50
5.1.2. Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis dos compostos (1) ao (6).....	54
5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de 1H do composto (1).....	58
5.1.4. Dados da Coleta e Refinamento dos Compostos (1) ao (6).....	59
5.2. Determinação da estrutura do composto (1)	62
5.2.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (1)....	62
5.3. Determinação da estrutura do composto (2)	67
5.3.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (2)....	67
5.4. Determinação da estrutura do composto (3)	72
5.4.1. Discussão da estrutura molecular/molecular do composto (3)...	72
5.5. Determinação da estrutura do composto (4)	77
5.5.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (4)....	77
5.6. Determinação da estrutura do composto (5)	81
5.6.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (5)....	81
5.7. Determinação da estrutura do composto (6)	87
5.7.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (6)....	87
6. CONCLUSÕES	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
8. ANEXOS. Artigos Publicados e tabelas de dados referentes aos compostos (1) ao (6).....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composto triazeno, onde $R = R'$ ou $R \neq R'$, sendo R e $R' =$ Alquil, Fenil.....	18
Figura 2: Representação da fórmula estrutural do 1,3- <i>bis</i> (feniltriazeno).....	18
Figura 3: Representação da fórmula estrutural do 1,2- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno.....	19
Figura 4: Representação das fórmulas estruturais dos tautômeros (I) e (II)	20
Figura 5: Modo de coordenação de complexos com ligantes triazenos 1-óxido.....	21
Figura 6: Representação da fórmula estrutural do reagente 3 – Hidroxil – 1,3 – difeniltriazeno.....	22
Figura 7: Representação das fórmulas estruturais do 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido (1) e do 1-(4-carbamoilfenil)-3,3-dimetiltriazeno 1-óxido (2)	23
Figura 8: Parâmetros geométricos para ligação de hidrogênio.....	25
Figura 9: Ligação de hidrogênio bifurcada, onde (a) doador-bifurcada e (b) acceptor-bifurcada.....	25
Figura 10: Geometrias de coordenação para compostos de Ni(II). (a) e (b) Octaédrica; (c) Quadrática-Plana; (d) Tetraédrica.....	28
Figura 11: Geometrias de coordenação para compostos de Zn(II). (a) e (b) Octaédrica, (c) Tetraédrica.....	30
Figura 12: Exemplos de complexos lineares com prata(I). (a) amin-complexo; (b) ciano-complexo.....	32
Figura 13: (a) Geometria de coordenação tetraédrica; (b) Geometria de coordenação Bipirâmide de base trigonal; (c) Vanadatos em variadas faixas de pH.....	34
Figura 14: Geometrias de Coordenação para compostos de chumbo(II) e (IV). (a) Tetraédrica; (b) Bipirâmide de base trigonal e (c) Octaédrica.....	36
Figura 15: Reação de obtenção da β -Fenilhidroxilamina e do pró-ligante (1)	40
Figura 16: Espectro de I.V. referente ao composto (1)	51
Figura 17: Espectro de I.V. referente ao composto (2) . Foi omitida a região de 3100 cm^{-1} até 2250 cm^{-1} para maior clareza.....	51
Figura 18: Espectros de I.V. referentes aos compostos (3) , (4) e (5) ,	

respectivamente. Foi omitida a região de 3100 cm ⁻¹ até 2300 cm ⁻¹ para maior clareza.....	52
Figura 19: Espectros de I.V. referentes aos compostos (5) . Foi omitida a região de 3100 cm ⁻¹ até 2300 cm ⁻¹ para maior clareza.....	53
Figura 20: Transições observadas e permitidas, segundo as Regras de Seleção.....	55
Figura 21: Espectros na região do ultravioleta e visível para o composto (1) .	56
Figura 22: Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos (2) , (3) , (4) , (5) e (6) , respectivamente.....	57
Figura 23: Espectro de RMN de ¹ H referente ao composto (1)	58
Figura 24: Projeção molecular para o composto (1) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	62
Figura 25: Estrutura molecular do composto (1) (a) , e do 1-Fenil-3-(2-carboxil)triazeno 1-óxido (b)	65
Figura 26: Projeção completa da cela elementar do composto (1) , na direção [100], incluindo seu conteúdo.....	65
Figura 27: Projeção molecular mostrando as interações intermoleculares bifurcadas presentes no composto (1)	66
Figura 28: Projeção molecular para o composto (2) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	67
Figura 29: Representação da esfera de coordenação para o composto (2) ...	70
Figura 30: Projeção completa da cela elementar do composto (2) , incluindo o conteúdo de cela.....	70
Figura 31: Projeção da cela elementar na direção [010] e na direção [001], respectivamente, evidenciando as interações intermoleculares para o composto (2)	71
Figura 32: Projeção molecular para o composto (3) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	72
Figura 33: Representação da esfera de coordenação para o composto (3) ...	75
Figura 34: Projeção completa da cela elementar do composto (3) , na direção [100], incluindo seu conteúdo.....	75
Figura 35: Projeção molecular das interações intramoleculares para o composto (3)	76
Figura 36: Projeção molecular das interações intramoleculares entre os hidrogênios das moléculas de piridina para o composto (3)	76

Figura 37: Projeção molecular para o composto (4) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	77
Figura 38: Ilustração do impedimento estérico ocasionado pelos grupos trifenilfosfina no complexo (4)	79
Figura 39: Representação da esfera de coordenação para o composto (4) ...	80
Figura 40: Projeção completa da cela elementar do composto (4) , na direção [001], incluindo seu conteúdo.....	80
Figura 41: Projeção molecular para o composto (5) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	81
Figura 42: Representação da esfera de coordenação para o composto (5) ...	84
Figura 43: Projeção completa da cela elementar do composto (5) incluindo o seu conteúdo.....	85
Figura 44: Projeção da cela elementar na direção [100] do composto (5)	85
Figura 45: Projeção molecular das interações intermoleculares para o complexo [1,3- <i>bis</i> (fenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3,O]-piridina- <i>cis</i> -dioxovanádio(V).....	86
Figura 46: Projeção molecular para o composto (6) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%.....	87
Figura 47: Projeção completa da cela elementar do composto (6) , na direção [010], incluindo o seu conteúdo.....	90
Figura 48: Projeção molecular das interações intermoleculares, na direção [010], para o composto (6)	91
Figura 49: Projeção molecular, na direção [100], evidenciando a ocorrência de interações não-covalentes do tipo Pb- η^6 metal areno – π	91
Figura 50: Esfera de coordenação referente ao composto (6)	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados referentes a revisão da literatura de pró-ligantes triazenos 1-óxido.....	27
Tabela 2: Dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenídicos de níquel.....	29
Tabela 3: Dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenídicos de zinco.....	31
Tabela 4: Dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenídicos de prata.....	33
Tabela 5: Dados referentes a revisão da literatura de complexos de vanádio.....	35
Tabela 6: Dados referentes a revisão da literatura de complexos de chumbo.....	37
Tabela 7: Principais bandas no espectro de I.V. do composto (1).....	50
Tabela 8: Dados referentes aos espectros de I.V. dos compostos (2) ao (6), com valores em cm^{-1}	53
Tabela 9: Dados espectroscópicos referente ao composto (1) protonado.....	56
Tabela 10: Dados espectroscópicos referente ao composto (1) desprotonado (b).....	56
Tabela 11: Dados espectroscópicos referentes aos compostos (2) ao (6)...	57
Tabela 12: Dados de RMN de ^1H do composto (1).....	59
Tabela 13: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura molecular/cristalina do composto (1).....	60
Tabela 14: Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos (2) ao (6).....	61
Tabela 15: Distâncias (Å) e Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o composto (1).....	63
Tabela 16: Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio (Å/ $^\circ$) para o composto (1).....	64
Tabela 17: Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto (1).....	64
Tabela 18: Distâncias (Å) e Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o composto (2).....	69

Tabela 19: Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio ($\text{Å}/^\circ$) para o composto (2)	69
Tabela 20: Distâncias (Å) e Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o composto (3)	74
Tabela 21: Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio ($\text{Å}/^\circ$) para o composto (3)	74
Tabela 22: Distâncias (Å) e Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o composto (4)	79
Tabela 23: Ângulos de ligação ($^\circ$) e distâncias (Å) selecionadas para o composto (5)	83
Tabela 24: Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio ($\text{Å}/^\circ$) para o composto (5)	83
Tabela 25: Distâncias (Å) e Ângulos de Ligação ($^\circ$) selecionados para o composto (6)	89
Tabela 26: Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio ($\text{Å}/^\circ$) para o composto (6)	89

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
$a b c$	Eixos cristalográficos
R	Índice de discordância
R_w	Índice de discordância ponderado
Z	Número de fórmulas elementares na cela unitária
$h k l$	Índices de Muller
Ph, Ø	Grupo Fenila
py	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
2,2-Bipy	2,2-Bipiridina
phen	1,10-fenantrolina
ν	Estiramento
ν_s	Estiramento Simétrico
ν_{as}	Estiramento Assimétrico
ppm	Parte por Milhão
Abs.	Absorvância
nm	Nanômetros (10^{-9} m)

I.V.	Infravermelho
UV/Vis	Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta e Visível
r.m.s.	Desvio médio de átomos em um plano
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
DTIC [®]	Dacarbazina
OAc	Grupo Acetato
Me	Grupo Metila
Et	Grupo Etila
T.L.V.	Teoria da Ligação de Valência
T.O.M.	Teoria dos Orbitais Moleculares
glu	Glutarato
suc	Succinato
dppd	Dipirido[3,2-a:2',3'-c]-fenazina

1. INTRODUÇÃO

1.1 TRIAZENOS

Os triazenos são entidades de grande importância da família dos compostos nitrogenados de cadeia aberta contendo três átomos de nitrogênio ligados em seqüência¹, como observado na **Figura 1**. Estas cadeias de nitrogênio podem ser facilmente estabilizadas através da derivação de substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais, levando à formação de diversos compostos análogos.

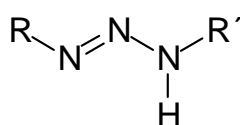


Figura 1. Composto triazeno, onde $\text{R} = \text{R}'$ ou $\text{R} \neq \text{R}'$, sendo R e $\text{R}' =$ Alquil, Fenil;

Em 1859, Peter Greiss², descreveu na literatura o primeiro triazeno, o 1,3-*bis*(feniltriazeno), sendo sua fórmula estrutural representada na **Figura 2**.

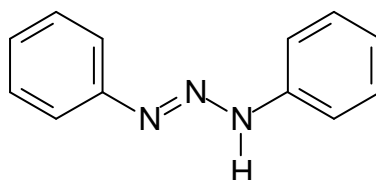


Figura 2. Representação da fórmula estrutural do 1,3-*bis*(feniltriazeno).

Substituintes aromáticos contribuem, consideravelmente, para a estabilização da cadeia nitrogenada através de efeitos eletrônicos, como efeitos indutivos e mesoméricos, porém, também são descritos na literatura compostos triazenos substituídos por heteroátomos e substituintes alifáticos³.

Existem ainda, espécies multicatenadas, constituídas por mais de uma cadeia de triazenos, ligadas a grupamentos orgânicos alquila ou arila. Nestas espécies, evidencia-se o aumento da flexibilidade da molécula, com maiores possibilidades de coordenação destas aos centros metálicos. Um exemplo de um triazeno biscatenado⁴, formado por duas cadeias de triazenos unidas por um anel benzeno, está representado na **Figura 3**.

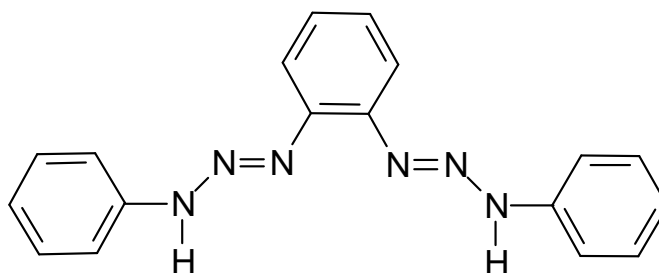
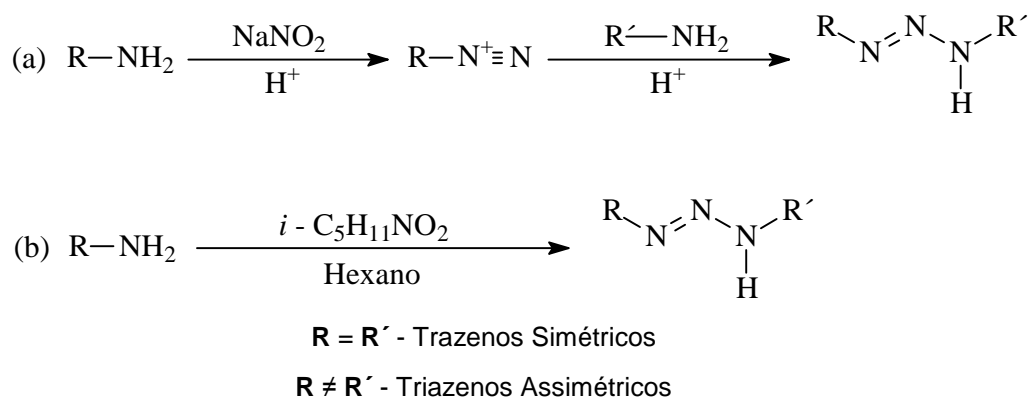


Figura 3. Representação da fórmula estrutural do 1,2-*bis*(feniltriazeno)benzeno.

Triazenos são geralmente sintetizados por dois métodos básicos que se encontram descritos na literatura, segundo esquema abaixo. O primeiro método **(a)**, descrito por HARTMAN *et al*⁶, é utilizado para síntese de triazenos simétricos e assimétricos, consistindo em um acoplamento de um sal de diazônio com amina primária ou secundária, em meio de pH controlado. O segundo método **(b)**, utilizado na síntese de triazenos simétricos, descrito por VERNIN *et al*⁶, consiste em geração e acoplamento *in situ* do sal de diazônio e a amina correspondente, com o emprego de nitrito isoamílico como reagente de nitrosação.



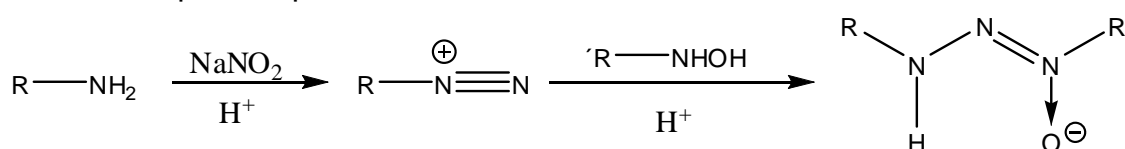
Representação genérica dos métodos de obtenção dos triazenos monocatenados.

Nos últimos anos, compostos triazenos adquiriram grande importância na síntese orgânica, tais como na proteção de grupos alquilantes, de ligantes, na química organometálica, na catálise e como conectores em fase orgânica sólida⁷. Também podemos citar a utilização de compostos triazenos na formação de dendrímeros, em escala nanométrica, servindo de “*template*” para a síntese de novos compostos⁸.

1.2. TRIAZENOS 1-ÓXIDO

Triazenos 1-óxido⁹ são moléculas que possuem um átomo de oxigênio ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica, através de uma ligação covalente dativa, quando este se encontra no estado sólido, tanto na forma cristalina ou como sólido amorfo, e, em solução, como hidroxitriazeno, onde um grupo - **OH** encontra-se ligado também a um dos nitrogênios da cadeia diazoamínica. Estão presentes na classe dos ligantes bidentados, onde formam “anéis quelatos inorgânicos” (sem carbono), estáveis e de cinco membros, quando coordenados a centros metálicos.

Os triazenos 1-óxido são obtidos de forma relativamente simples e semelhante ao método **(a)**, descrito anteriormente, onde este envolve o acoplamento de hidroxilaminas *N*-substituídas a um sal de diazônio, evidenciado pelo esquema abaixo.



$\text{R} = \text{R}'$ ou $\text{R} \neq \text{R}'$, sendo **R** e **R'** grupamentos Alquil, Aril;

Representação genérica da obtenção de triazenos 1-óxido.

Os triazenos 1-óxido sofrem efeitos tautoméricos, evidenciados pela **Figura 4**, observando-se que, no estado sólido adquire a forma de tautômero **(I)** e quando em solução, na forma de tautômero **(II)**.

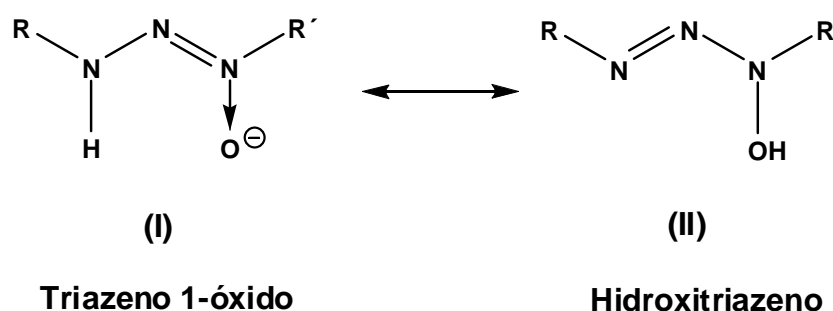


Figura 4. Representação das fórmulas estruturais dos tautômeros **(I)** e **(II)**.

1.3. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

A variedade de modos de coordenação que os triazenos podem apresentar em complexos é o foco de variados estudos sobre a estrutura destes compostos^{10, 11,12}. Estes compostos possuem uma grande versatilidade em função das diferentes alternativas permitidas pela geometria molecular e pelo número de sítios doadores de elétrons (Basicidade de Lewis). Além disso, as propriedades destes ligantes nitrogenados com um átomo de oxigênio coordenante, são influenciadas principalmente pelos fatores eletrônicos e estéricos, referentes aos substituintes.

Os ligantes triazenos 1-óxido atuam somente como quelato bidentado, conforme a **Figura 5**. Esta coordenação é favorecida termodinamicamente para a síntese de complexos, pela formação de um anel “inorgânico” estável de cinco membros.

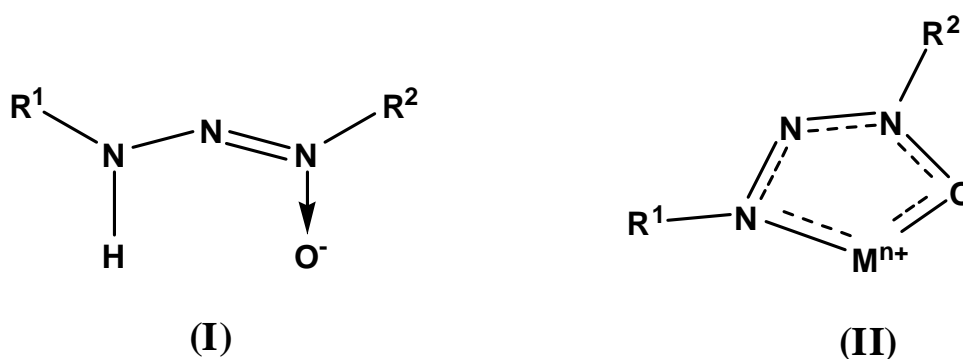


Figura 5. Modo de coordenação de complexos com ligantes triazenos 1-óxido. (I) Exemplo das fórmulas estruturais de um ligante triazeno 1-óxido, onde $R^1 = R^2$ ou $R^1 \neq R^2$, com R^1 e $R^2 =$ Alquil, Aril; (II) Coordenação quelato bidentada.

1.4. IMPORTÂNCIA DOS TRIAZENOS 1-ÓXIDO NA QUÍMICA ANALÍTICA

Os triazenos possuem um papel de grande importância na química analítica. Esses compostos apresentam elevada afinidade química por determinados íons metálicos, sendo empregados como reagentes complexantes para determinação por espectrofotometria ou por titulação complexométrica.

O reagente 3 – Hidroxil – 1,3 – difeniltriazeno, representado na **Figura 6**, é um exemplo de compostos hidroxitriazenos utilizados na química analítica para determinação de íons metálicos^{13,14}.

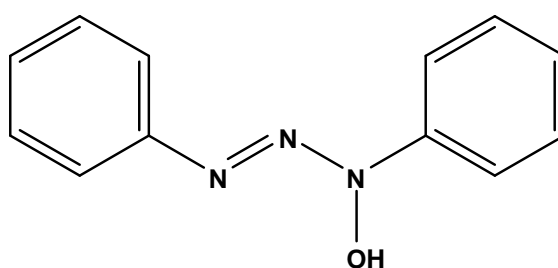


Figura 6. Representação da fórmula estrutural do reagente 3 – Hidroxil – 1,3 – difeniltriazeno.

Os hidroxitriazenos ou triazenos 1-óxido possuem aplicação na química analítica também como reagentes espectrofotométricos, gravimétricos e indicadores metalocrômicos para determinação complexiométrica de metais de transição. De acordo com dados da literatura, vários íons metálicos, tais como Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), V(II) e Ti(IV) podem ser determinados com o empregos destes ligantes¹⁵.

O desenvolvimento de estudos nesta área tem se mostrado bastante promissor devido à alta sensibilidade e seletividade dos triazenos 1-óxido frente a sítios metálicos e as vantagens que estes apresentam como reagentes analíticos, comparados a outros agentes complexantes já descritos na literatura.

1.5. ATIVIDADE BIOLÓGICA DE TRIAZENOS 1-ÓXIDO

Os triazenos 1-óxido apresentam atividade antitumoral, e são de especial importância e interesse por apresentarem estabilidade superior em relação à DTIC[®] e por possuírem requerimentos metabólicos alternativos para formação do composto ativo monometiltriazeno¹⁶. Os compostos, representados na **Figura 7**, o 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido **(1)** apresenta atividade contra o linfoma TLX5 e o plasmacitoma PC6/A e o composto análogo **(2)** também possui atividade antitumoral.

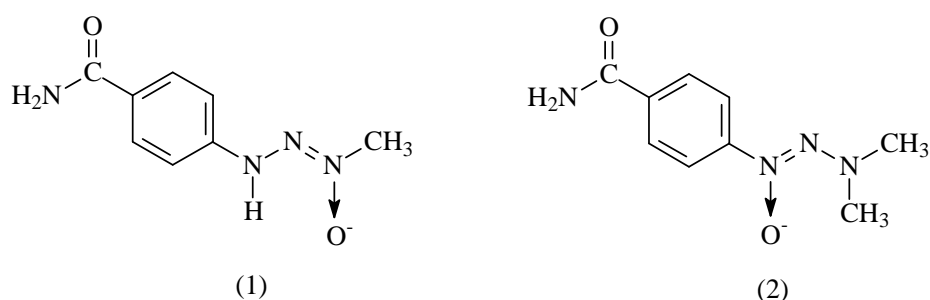


Figura 7. Representação das fórmulas estruturais do 3-(4-carbamoilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido **(1)** e do 1-(4-carbamoilfenil)-3,3-dimetiltriazeno 1-óxido **(2)**.

Por fim, a importância do entendimento dos princípios que ligam o metabolismo dos triazenos com sua atividade antineoplásica, a compreensão de sua farmacologia e das interações medicamentosas são essenciais para a segurança e eficiência do uso destes em seres humanos.

Apesar de estes compostos serem estudados e clinicamente explorados há aproximadamente cinco décadas, eles ainda propiciam uma área de investigação muito intensa. Isto é comprovado pelas inúmeras publicações citando a atividade biológica destes compostos nos últimos anos¹⁷.

1.6. ARRANJOS SUPRAMOLECULARES E LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

O ponto central na química supramolecular é a associação de variadas espécies, formando sistemas organizados, cujas propriedades superam as expectativas de moléculas simples e individuais, permitindo que ocorra uma mudança em suas propriedades físicas e químicas da forma mais condizente, ou ocorre de uma forma mais seletiva, como por reconhecimento molecular. Os sistemas biológicos ilustram bem a importância dos processos supramoleculares¹⁸.

Uma supermolécula difere de uma molécula grande, pela possibilidade de poder ser dividida em suas unidades moleculares distintas. Contudo, as propriedades de uma supermolécula, geralmente não correspondem à simples somatória das propriedades das unidades componentes, sendo que há possibilidade da ocorrência de processos envolvendo dois ou mais componentes, como por exemplo, transferência de elétrons ou de energia, efeitos cooperativos, como o da complexação de outras espécies.

O reconhecimento molecular é um dos aspectos mais interessantes, no qual necessita de várias interações simultâneas e lábeis. Esta característica é fundamental para que as ligações individuais possam se formar e se quebrar mais ou menos rapidamente, até alcançar a situação de menor energia. Portanto, a energia mínima necessária para se ter alta seletividade pode ser conseguida lançando-se mão, não apenas de uma, mas de múltiplas interações concomitantes. Isto faz com que estruturas supramoleculares com reconhecimento molecular, sejam capazes de se montarem, de se corrigirem e se regenerarem espontaneamente. Podem-se citar como exemplos a formação de micelas, vesículas e membranas, a partir das substâncias anfífilas apropriadas. Neste sentido, as ligações C-C onipresentes na química orgânica, seriam totalmente inapropriadas, pois não apresentam a flexibilidade química necessária^{19, 20}.

Em geral, ligações de hidrogênio são constituídas por um átomo doador do tipo $D-H$ e um átomo aceptor A , sendo referido como $D-H \cdots A$. A ligação em si pode ser descrita em termos de distâncias (d), ângulos (θ) e raio (r), como pode ser mostrado na **Figura 8**.

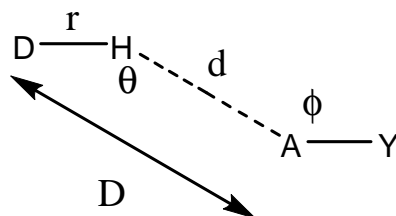


Figura 8. Parâmetros geométricos para ligação de hidrogênio.

Em referências mais antigas, o foco de investigação era diretamente relacionado ao átomo doador (D), porque não era possível determinar a posição do átomo hidrogenóide, sendo que, nos dias de hoje, há uma grande facilidade de se determinar experimentalmente o átomo de hidrogênio em moléculas, considerando o átomo doador (D) como parâmetro auxiliar. O ângulo de torção presente também é um fato a se considerar, como por exemplo, em moléculas diatômicas. Para multi-átomos aceptores são necessários a definição da posição de A . Em ligações triplas, por exemplo, distâncias são normalmente mencionadas no centro de ligação (M), e em anéis fenila, a centralização é tomada como ponto de referência.

Um tipo de ligação de hidrogênio muito interessante são as ligações de hidrogênio bifurcadas, sendo estas caracterizadas pelas distâncias r , d_1 e d_2 e pelos ângulos θ_1 , θ_2 e θ_3 . A elevação do átomo de H para o plano pela presença de três átomos mais pesados, faz com que ocorra um somatório entre os ângulos $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3$, satisfazendo 360° , evidenciando a ligação bifurcada. É dividida em ligações doador-bifurcada e acceptor-bifurcada²¹, permitindo assim a separação pela distinção da geometria da ligação, como exemplificado na **Figura 9**.

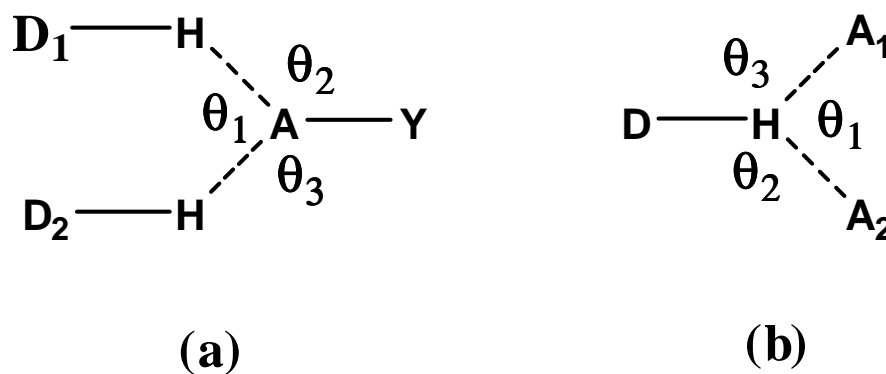


Figura 9. Ligação de hidrogênio bifurcada, onde (a) doador-bifurcada e (b) acceptor-bifurcada.

Recentemente, o grupo de pesquisa *NITriCo* (**Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos**) publicou alguns trabalhos referentes a arranjos supramoleculares, via interações não-covalentes do tipo metal *areno- π* ^{22, 23, 24}.

2. OBJETIVOS

Como vimos no capítulo anterior, o estudo de compostos triazenos estão aplicados em diversas áreas da química, como na química analítica, na atividade biológica, química de coordenação, entre outros, como citado anteriormente. Estabeleceram-se metas para esta dissertação, tais como a preparação de um ligante estratégico triazeno 1-óxido e complexos de níquel(II), zinco(II), prata (I), vanádio(V) e chumbo(II), bem como a caracterização destes compostos por medidas espectroscópicas (I.V., UV-Vis, RMN de ¹H) e difração de raios-X em monocristal. Assim, dentro deste contexto, priorizamos os seguintes objetivos:

- I. Síntese do 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido (**1**) e seus complexos de Ni(II), Zn(II), Ag(I), V(V) e Pb(II);
- II. Síntese do pró-ligante 1,3-*bis*(fenil)triazeno 1-óxido;
- III. Caracterizar o pró-ligante (**1**) sintetizado por I.V., UV-Vis, RMN de ¹H e difração de raios-X em monocristal;
- IV. Caracterizar os complexos sintetizados por I.V., UV-Vis e difração de raios-X em monocristal;
- V. Avaliação da existência de ligações intermoleculares e intramoleculares, no estado sólido, dos complexos metálicos, que possa levar à formação de compostos com estruturas supramoleculares;

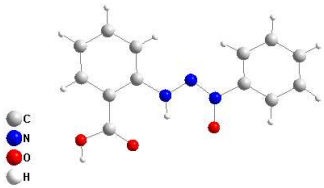
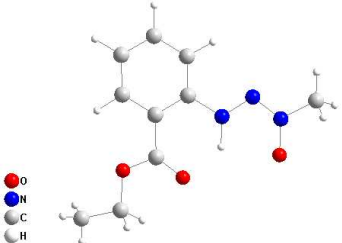
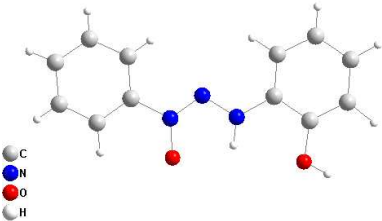
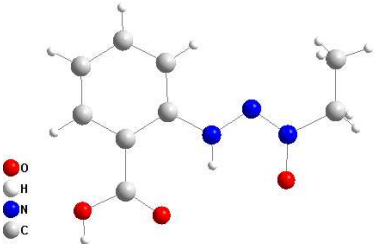
3. REVISÃO DA LITERATURA

Este Capítulo irá expor alguns dos vários exemplos encontrados na literatura e que são referentes ao trabalho que segue.

3.1 Pró-ligantes Triazenos 1-óxido

Apresentaremos alguns exemplos de pró-ligantes que possuam alguma semelhança com o pró-ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido (analisado por difração de raios-X nesta dissertação), com variados substituintes. Os dados e as referências estão presentes na **Tabela 1**.

Tabela 1. Dados referentes a revisão da literatura de pró-ligantes triazenos 1-óxido.

Ano	Ref.	Substituintes	Representação da Estrutura
1983	25	<i>o</i> -COOH; Ph	
1992	26	Me; <i>o</i> -COOEt	
1985	27	<i>o</i> -OH; Ph	
1998	28	Et; <i>o</i> -COOH	

3.2. Complexos Triazenidos de Níquel (II)

O íon níquel(II) apresenta na camada de valência oito elétrons ($3d^8$), formando compostos octaédricos paramagnéticos e compostos quadrados-planares diamagnéticos, possuindo um orbital vazio, apto a efetuar ligações. Pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-I) a (+IV), mas sendo abrangida por Ni(+II). Este metal forma muitos complexos, que geralmente são de geometria quadrática-plana ou octaédrica, sendo que, em maiores estados de oxidação, são instáveis. Complexos de Ni(II) tetraédricos, poucos conhecidos, como por exemplo, $[\text{Ph}_4\text{As}]_2^+[\text{NiCl}_4]^{2-}$ e $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$, mas também importantes, são formados por ligantes como, por exemplo, haletos e fosfinas²⁹.

Compostos envolvendo o íon níquel(II), apresentam, preferencialmente, número de coordenação quatro ou seis, conforme as estruturas genéricas ilustradas na **Figura 10**, no qual **X** corresponde a co-ligantes que podem ser haletos, alquil, aril, trifenilfosfina ou moléculas de piridina e, **L** refere-se ao ligante doador de elétrons, coordenado ao centro metálico.

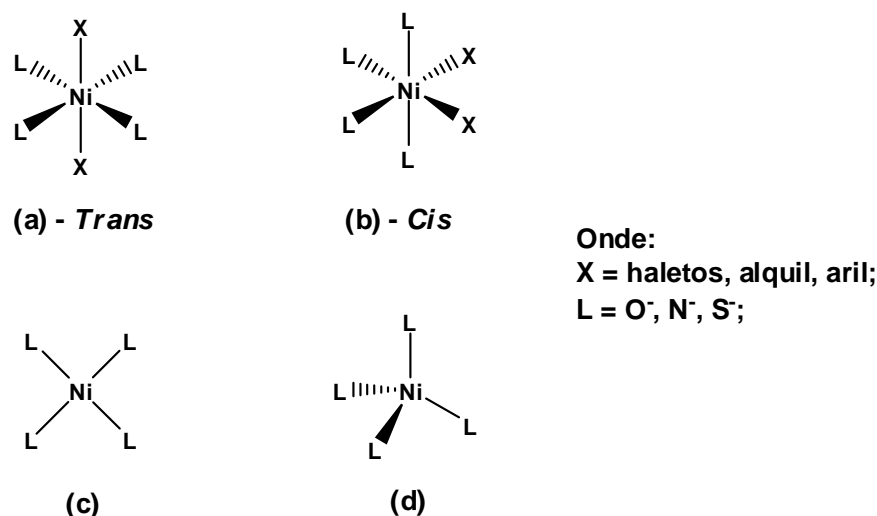
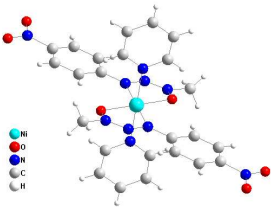
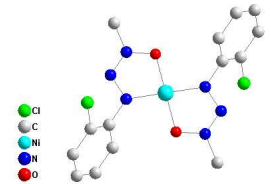
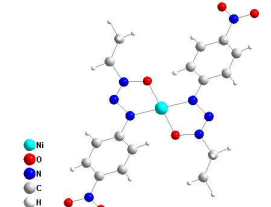
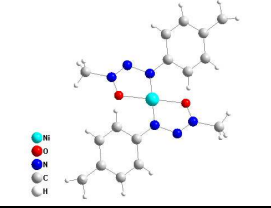
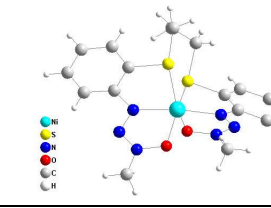


Figura 10. Geometrias de coordenação para compostos de Ni(II). **(a)** e **(b)** Octaédrica; **(c)** Quadrática-Plana; **(d)** Tetraédrica.

Na **Tabela 2** estão dispostos os exemplos e referências de complexos triazenidos 1-óxido de níquel descrito na literatura, sendo um destes citados, produzido pelo nosso grupo de pesquisa, o Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos (**NITriCo**).

Tabela 2. Dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenídicos de níquel.

Ano	Substituintes	Modo de Coordenação dos Ligantes	Geometria de Coordenação	Ref.	Representação Estrutural
2002	<i>p</i> -NO ₂ ; Me	Hexacoordenado	Octaédrica	30	
1976	<i>o</i> -Cl; CH ₃	Tetracoordenado	Quadrática-plana	31	
1991	<i>p</i> -NO ₂ ; Et	Tetracoordenada	Quadrática-plana	32	
1993	Me; <i>p</i> -Me(Toluil)	Tetracoordenada	Quadrática-plana	33	
1993	Me; <i>o</i> -SMe	Hexacoordenado	Octaedro distorcido	34	

3.3. Complexos Triazenidos de Zinco (II)

O íon zinco(II) apresenta 10 elétrons na camada de valência ($3d^{10}$), formando compostos estáveis e incolores. Zinco é encontrado naturalmente na forma de sulfeto (ZnS) e é reduzido a Zn a partir de seus óxidos²⁹.

Podem ser encontrados nos estados de oxidação (+I) e (+II), sendo as primeiras espécies instáveis detectadas em misturas fundidas como Zn/ZnCl₂. Os íons Zn⁺² formam complexos com átomos doadores de elétrons como oxigênio, nitrogênio, enxofre e haletos. Forma compostos de geometria tetraédrica, como por exemplo, [Zn(CN)₄]²⁻ e complexos octaédricos pouco estáveis como o [Zn(H₂O)₆]²⁺.

Compostos envolvendo o íon zinco(II), apresentam preferencialmente número de coordenação quatro ou seis, conforme as estruturas genéricas ilustradas na **Figura 11**, onde **X** corresponde a co-ligantes que podem ser haletos ou moléculas de piridina e, **L** refere-se a ligantes doadores de elétrons (O⁻, N⁻, S⁻), coordenado ao centro metálico.

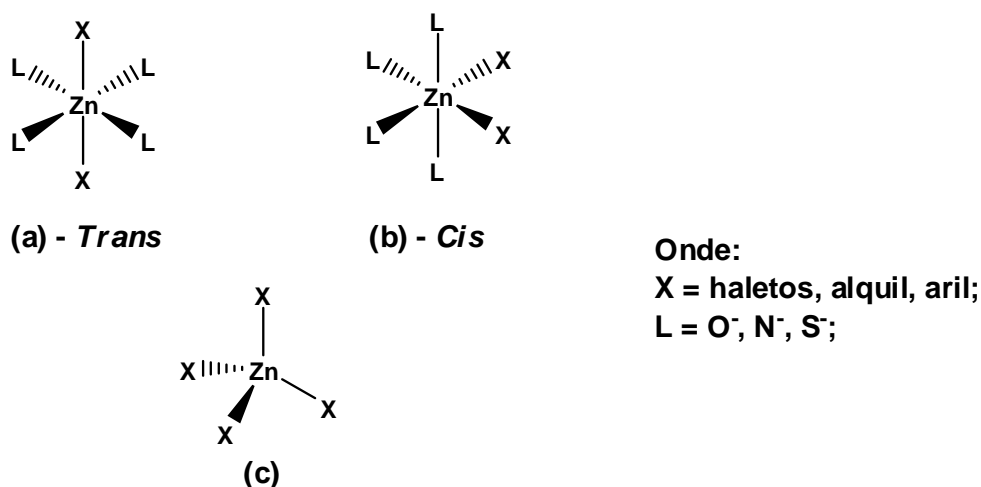
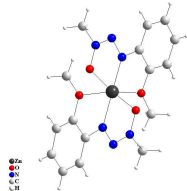
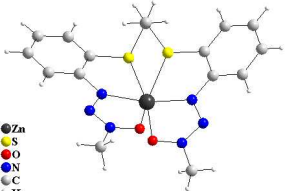
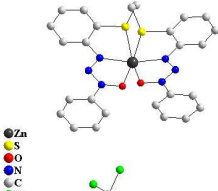
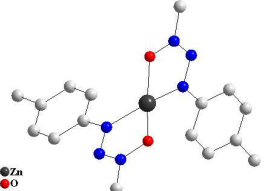


Figura 11. Geometrias de coordenação para compostos de Zn(II). (a) e (b) Octaédrica, (c) Tetraédrica.

Na **Tabela 3** estão dispostos os exemplos de complexos triazenidos de zinco descritos na literatura.

Tabela 3. Dados referentes a revisão da literatura de complexos triazenídicos de zinco.

Ano	Substituinte	Modo de Coordenação dos Ligantes	Geometria de Coordenação	Ref.	Representação Estrutural
2000	Me; <i>o</i> -OMe	Hexacoordenado	Octaedro Distorcido	35	
1995	Me; <i>o</i> -SMe	Hexacoordenado	Octaedro distorcido	36	
1995	Ph; <i>o</i> -SMe	Hexacoordenado	Octaedro Distorcido	36	
1995	Me; <i>p</i> -Me(Toluil)	Tetracoordenado	Quadrática-plana	37	

3.4. Complexos Triazenidos de Prata (I)

O íon prata(I) apresenta na camada de valência 10 elétrons ($4d^{10}$), assim como o zinco, forma compostos estáveis, diamagnéticos e incolores. Podem ser encontrados nos estados de oxidação (+I), (+II) e (+III). $Ag(+II)$ e $Ag(+III)$ são oxidantes tão fortes que podem oxidar a água, mas seus haletos e óxidos de $Ag(I)$ são bem estáveis³⁸.

O estado de oxidação (+I) é o mais importante para sais de prata, como por exemplo, $AgNO_3$, AgF e $AgClO_4$, sendo todos solúveis em água. Haletos de prata são utilizados na fotografia, misturados a gelatina, aplicada a uma placa de vidro, tendo $AgBr$ com agente fotossensibilizante. Normalmente forma compostos lineares, como por exemplo, $[Ag(NH_3)_2]^+$ e $[Ag(CN)_2]^-$, com número de coordenação dois, como mostra a **Figura 12**.

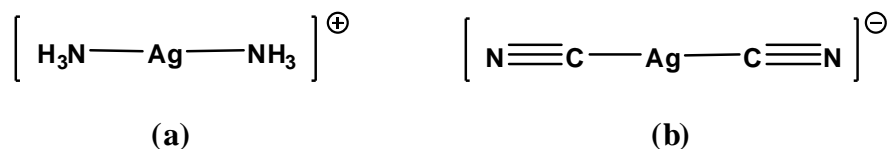
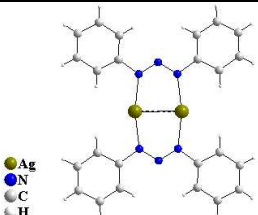
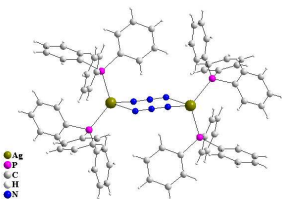
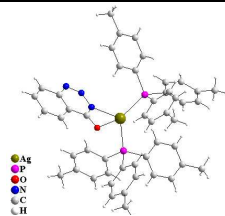
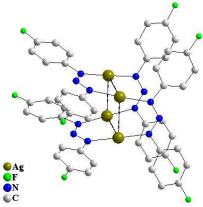


Figura 12. Exemplos de complexos lineares com prata (I). **(a)** amin-complexo; **(b)** ciano-complexo.

Na **Tabela 4** estão dispostos os exemplo de complexos triazenidos de prata descritos na literatura, sendo citado exemplos produzidos pelo nosso grupo de pesquisa, o Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos (**NITriCo**) e também sendo publicado o complexo triazenido 1-óxido de prata, relatado neste trabalho, como o primeiro exemplo relatado na temperatura.

Tabela 4. Dados referentes a revisão da literatura de complexos de prata.

Ano	Substituintes	Modo de Coordenação dos Ligantes	Geometria de Coordenação	Ref.	Representação Estrutural
1986	Ph; Ph	Bicoordenado	Linear	39	
2006	PPh ₃	Tetracoordenado	Tetraédrica	40	
2006	PPh ₃	Tetracoordenado	Tetraédrica	41	
1990	<i>p</i> -F; <i>p</i> -F	Tetracoordenado	Tetraédrica	42	

3.5. Complexos de Vanádio

O íon vanádio(V) apresenta a camada de valência ($3d^0$) totalmente incompleta, apta a efetuar ligações. Os estados de oxidação do íon vanádio vão de (-I) a (+V), sendo redutor nos estados (+II) e (+III), estável no estado (+IV) e ligeiramente oxidante no estado (+V). Pode-se citar V_2O_5 como um importante catalisador para conversão de SO_2 em SO_3 , pelo *Método de Contato*, na indústria de fabricação de H_2SO_4 . Compostos de vanádio nos estados de oxidação inferior a (+V) deve ser coloridos, devido aos orbitais d preenchidos de forma incompleta, possibilitando transições eletrônicas $d-d$, sendo que $V(+V)$ tem configuração $3d^0$, fazendo com seus compostos sejam incolores²⁹.

Normalmente forma compostos estáveis tetra ou pentacoordenados, com haletos, com geometria tetraédrica, número de coordenação igual a quatro, ou de bipirâmide trigonal, com número de coordenação igual a cinco.

Vanadatos apresentam grande versatilidade devido à mudança de pH do meio, fazendo com que se obtenha uma gama de compostos, como mostra a ilustração genérica da **Figura 13**.

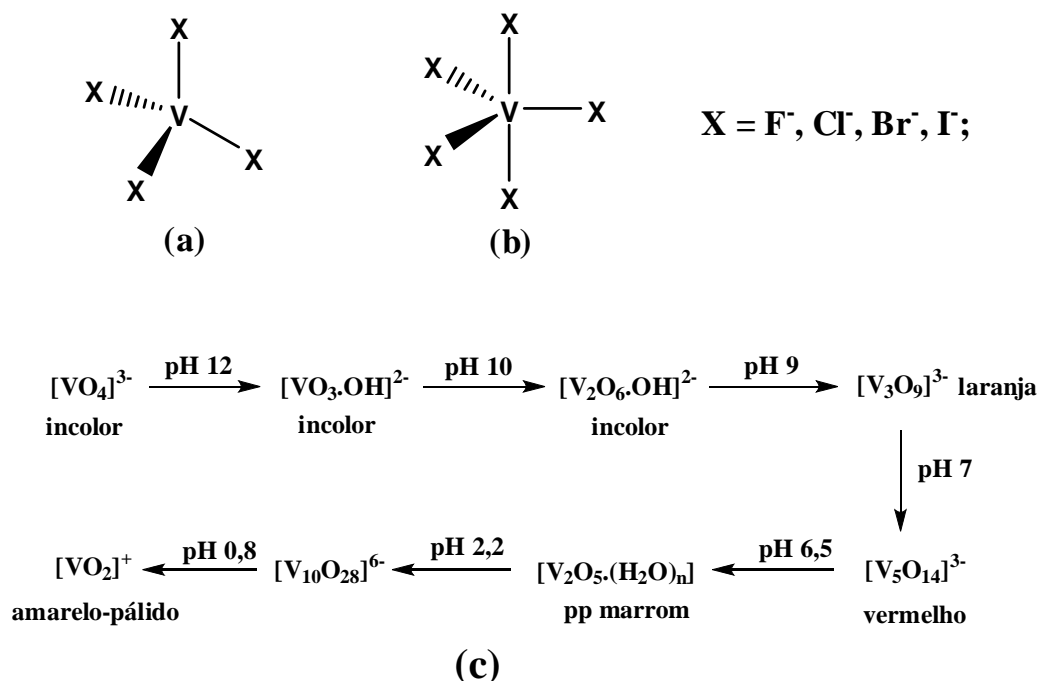
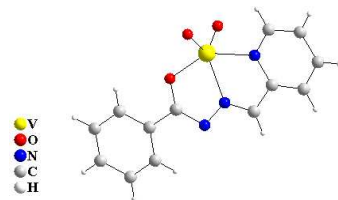
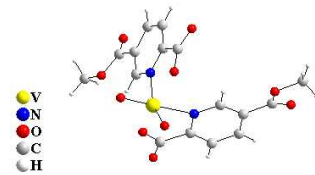
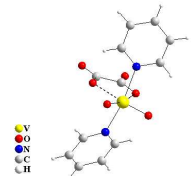
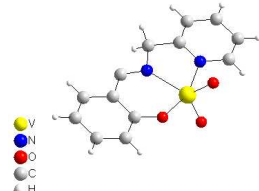


Figura 13. (a) Geometria de coordenação tetraédrica; (b) Geometria de coordenação Bipirâmide de base trigonal; (c) Vanadatos em variadas faixas de pH²⁹.

Na **Tabela 5** estão dispostos os exemplo de complexos de vanádio descritos na literatura.

Tabela 5. Dados referentes a revisão da literatura de complexos de vanádio.

Ano	Substituintes	Modo de Coordenação dos Ligantes	Geometria de Coordenação	Ref.	Representação Estrutural
2001	O; Semicarbazona	Pentacoordenado	Bipirâmide de base trigonal Distorcida	43	
2003	O; <i>m</i> -COOMe	Tetracoordenado	Tetraédrica	44	
1998	C ₂ O ₄ ²⁻ ; Py	Tetracoordenado	Bipirâmide distorcida (Tipo “gangorra”)	45	
2004	O; Base de Shiff	Tetracoordenado	Tetraédrica	46	

3.6. Complexos de Chumbo (II)

O íon chumbo(II) apresenta uma configuração eletrônica na camada de valência ($5d^{10}4f^{14}6s^2$). Os estados de oxidação mais comuns para compostos de chumbo são (+II) e (+IV). Chumbo é encontrado naturalmente sob forma de galena, um sulfeto de chumbo(II), PbS.

Outros compostos de chumbo de grande importância industrial, para fabricação de vidro cristal, são seus óxidos, tanto de Pb(II), o PbO, Pb(IV), o PbO₂ e também sob forma combinada, o Pb₃O₄ ou como 2PbO.PbO₂. Os compostos de chumbo(II) são os mais estáveis, na forma de haletos, PbCl₂ ou de acetato, Pb(CH₃COO)₂, onde este último é um importante agente oxidante seletivo na clivagem de 1,2-glicóis²⁹. Compostos de Pb(IV) também são encontrados, como por exemplo, PbCl₄ e Pb(CH₃COO)₄. As geometrias de coordenação comumente encontradas para compostos de chumbo são a tetraédrica, bipirâmide de base trigonal e octaédrica, com número de coordenação entre 4 e 6, como mostra a ilustração genérica da **Figura 14**.

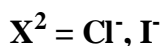
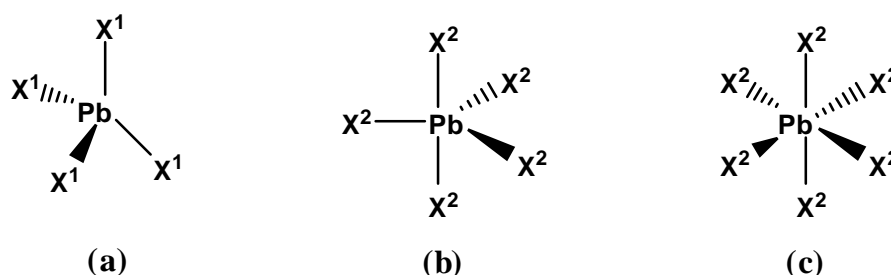
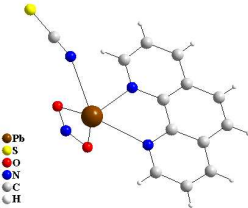
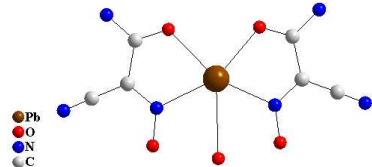
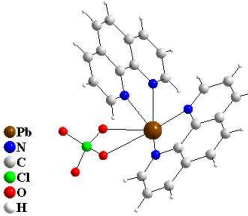
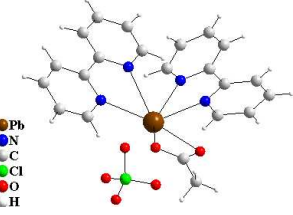


Figura 14. Geometrias de Coordenação para compostos de chumbo(II) e (IV). **(a)** Tetraédrica; **(b)** Bipirâmide de base trigonal e **(c)** Octaédrica.

Na **Tabela 6** estão dispostos os exemplos de complexos de chumbo descritos na literatura, sendo nesta dissertação relatado o primeiro complexo triazenido 1-óxido de chumbo.

Tabela 6. Dados referentes a revisão da literatura de complexos de chumbo.

Ano	Substituintes	Modo de Coordenação dos Ligantes	Geometria de Coordenação	Ref.	Representação Estrutural
2005	SCN ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; phen	Pentacoordenado	Bipirâmide de base trigonal Distorcida	47	
2006	C ₂ NOO ⁻ ; O ⁻	Pentacoordenado	Bipirâmide de Base Quadrada	48	
1996	ClO ₄ ⁻ ; phen	Hexacoordenado	Octaedro Distorcido	49	
1996	OAc ⁻ ; 2,2-bipy	Hexacoordenado	Octaedro distorcido	49	

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Solventes e Reagentes

Todos os solventes utilizados neste trabalho apresentavam padrão analítico (P.A.), sem o tratamento prévio. Os reagentes foram adquiridos comercialmente pela Merck e Sigma-Aldrich. Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses foram devidamente armazenados em local apropriado, no Departamento de Química – UFSM, sendo recolhidos por uma empresa terceirizada para devidos fins.

4.1.2. Ponto de Fusão

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando-se um aparelho Mel – Temp II.

4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na forma de pastilha de KBr, utilizando de 2 a 5 mg de amostra por 50 mg de KBr. O aparelho empregado foi o espectrofotômetro Bruker Tensor-27 (DQ-UFSM), com janela espectral entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.1.4. Espectroscopia Eletrônica UV/Vis

Os espectros qualitativos de UV/Vis foram obtidos através de soluções metanólicas ou etanólicas do pró-ligante e dos complexos, utilizando-se de 5×10^{-5} a 5×10^{-4} g de amostra por 10 mL de álcool. O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Shimadzu-1650PC (DQ-UFSM), com janela espectral entre 200 nm a 1100 nm.

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX 200 (200 MHz) e DPX 400 (400 MHz) (DQ-UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) e ao DMSO d_6 , usados como padrão interno para o espectro de prótons. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa.

4.1.6. Difração de Raios-X em Monocristal

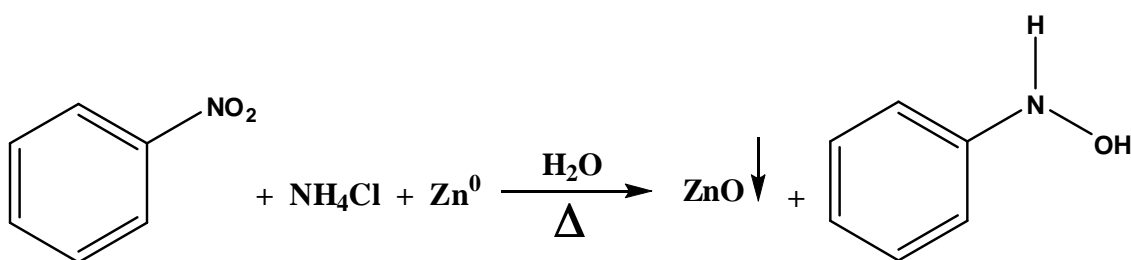
Para elucidação das estruturas moleculares do pró-ligante triazeno 1-óxido e dos triazenidos complexos de Ni(II), Zn(II), Ag(I), V(V) e Pb(II), foi utilizado o método de difração de raios-X em monocristal, onde os dados de difração do pró-ligante e dos complexos foram coletados à temperatura ambiente, através do difratômetro Bruker ApexII – CCD, com detector de área e monocromador de grafite (DQ-UFSM). Os dados cristalográficos das estruturas dos compostos **(4)** e **(5)** foram depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Center CCDC, sob os números 669662 e 638029, respectivamente. 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; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

4.2. Procedimentos Experimentais

4.2.1. Síntese do Pró-Ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido - (1)

O pró-ligante **(1)** foi sintetizado à partir de reação de diazotação em meio ácido de uma amina com nitrito de sódio⁵⁰ (proporção de 1:1 para ligantes assimétricos) em temperatura entre 0-5°C, conforme **Figura 15**, sendo também evidenciada a síntese da β -Fenilhidroxilamina.

Síntese da β -Fenilhidroxilamina



Síntese do Pró-Ligante (1)

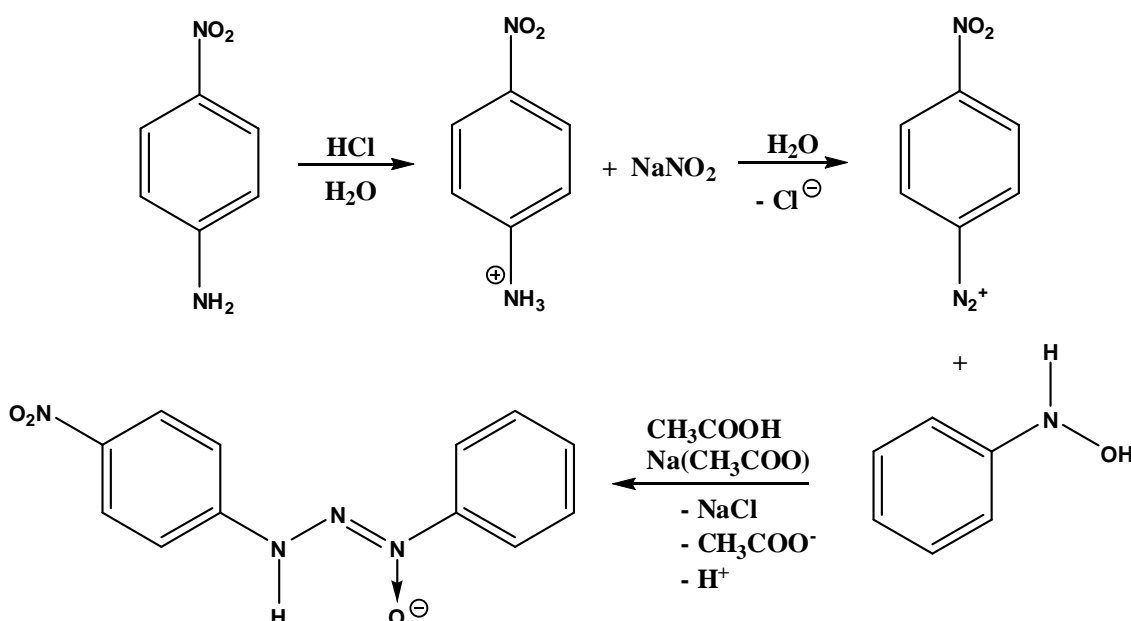


Figura 15. Reação de obtenção da β -Fenilhidroxilamina e do pró-ligante **(1)**.

β -Fenilhidroxilamina: Dissolveu-se em um béquer de 1L, equipado com agitador mecânico e termômetro, o cloreto de amônio (NH_4Cl ; 25g; 0,467 mols) em água (800 mL) e nitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 50g; 0,406 mols). Agitou-se a

mistura rigorosamente, com aquecimento em uma temperatura de no máximo 65°C. Iniciou-se a adição do zinco em pó (59g; 0,90 mols), vagarosamente, em um intervalo de tempo de 20 minutos, durante, aproximadamente, cinco horas. Após todo o zinco ser consumido, deixou reagir por mais 30 minutos e filtrou-se a solução a quente para um béquer de 1L, previamente resfriado com banho de gelo. Saturar a solução com cloreto de sódio (NaCl; 100g; 1,709 mols) até o surgimento do precipitado de coloração amarelada. Filtra-se e estoca-se o produto sob atmosfera de argônio a baixa temperatura (congelador). Sua pureza é obtida pela recristalização em éter de petróleo.

Propriedades:

Composto de coloração amarela-pálido; C_6H_7NO (Mol= 109,05 g/mol);
Rendimento 52% (0,02 mol) com base no nitrobenzeno; P.F. = 40°-60°C.

Pró-Ligante (1): Dissolveu-se a *p*-nitroanilina (0,5g; 3,620 mmols) em uma mistura de ácido clorídrico (15 mL) concentrado e água (15 mL) e resfriou-se esta solução até entre 0-5°C. Em seguida adicionou-se o nitrito de sódio ($NaNO_2$; 0,3g; 4.347 mmols) para promover a diazotação da amina no meio de reação. Após 20 minutos de reação, adiciona-se uma solução ácida de ácido acético glacial (20 mL) com a β -fenilhidroxilamina (0,39g; 3,620 mmols), mantendo a temperatura entre 0-5°C. Neutralizou-se a mistura com uma solução a 10% de acetato de sódio. Foi isolado um precipitado amarelo-claro e lavado com porções de água fria. O produto bruto foi seco à vácuo sob $CaCl_2$ e recristalizado em etanol⁵⁰.

Propriedades:

Composto de coloração amarelo-claro; $C_{12}H_{10}N_4O_3$ (Mol = 258,08 g/mol);
Rendimento 86% (3,113 mmol) com base na 4-nitroanilina; P.F. = 180 – 182°C.

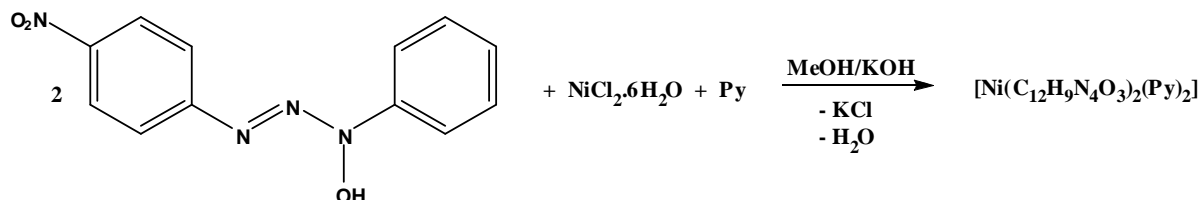
1,3-bis(fenil)triazeno 1-óxido: Esta mesma rota sintética ocorreu para a formação de outro pró-ligante, mas sem obter resultados positivos com relação à obtenção de sua estrutura cristalina. Dissolveu-se a anilina ($d=1.02$ g/L; $V=867.64$ mL; 9.53 mmols) em uma mistura de ácido clorídrico concentrado e água (30 mL; $1:1$) e resfria-se esta solução a uma temperatura entre $0-5^{\circ}\text{C}$. Em seguida adiciona-se o nitrito de sódio (0.775 g; 11.23 mmols) para promover a diazotação da amina no meio de reação. Após 20 minutos de reação, adiciona-se a β -fenilhidroxilamina (1.04 g; 9.53 mmols) solubilizada em ácido acético glacial, mantendo a temperatura entre $0-5^{\circ}\text{C}$. Neutraliza-se a mistura com uma solução a 10% de acetato de sódio, controlando o pH entre faixa de $3-4$. Foi isolado um precipitado bege-claro e lavado com porções de água fria. O produto bruto foi seco à vácuo sob CaCl_2 ou P_2O_5 .

Propriedades:

Composto de coloração bege-claro; $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (Mol = $213,14$ g/mol);
Rendimento 70% ($6,671$ mmol) com base na anilina; P.F. = $114-115^{\circ}\text{C}$.

4.2.2. Síntese do Complexo *trans*-bis[1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido]-*bis*(piridina)níquel(II) – (2)

O esquema abaixo representa a síntese do triazenido complexo de níquel (II).



Equação de obtenção do composto (2).

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,100g; 0,3874 mmol) em metanol, desprotonando-o com hidróxido de potássio. Posteriormente dissolveu-se o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,046g; 0,1937 mmol) em uma mistura de metanol (15 mL) e piridina (1 mL), adicionando-o sobre o pró-ligante desprotonado, no qual se observa uma mudança na coloração e formação de um precipitado de cor laranja-escuro. O tempo de reação foi 1 hora.

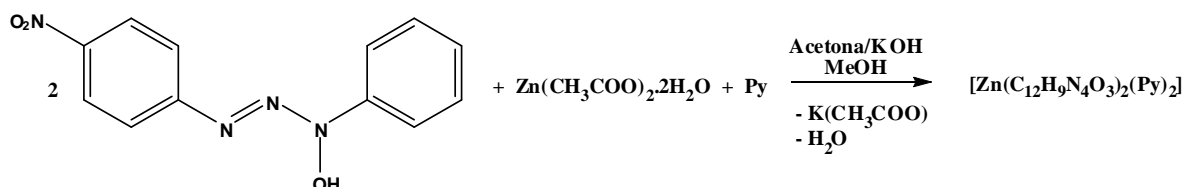
Cristais castanhos apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a recristalização em Acetona/py (10 mL/1 mL) e evaporação lenta da solução por, aproximadamente, dois dias.

Propriedades:

Composto de coloração castanha; $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{NiO}_6$ (Mol = 760,20 g/mol); Rendimento 85% (0,1642 mmol) com base no $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Decomposição = 300°C.

4.2.3. Síntese do Complexo *trans*-bis[1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido]-*bis*(piridina)zinco(II) – (3)

O esquema abaixo representa a síntese do triazenido complexo de zinco (II).



Equação de obtenção do composto (3).

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,100g; 0,3874 mmol) em acetona (10 mL), desprotonando-o com hidróxido de potássio. Posteriormente dissolveu-se o $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,033g; 0,1937 mmol) em metanol (10 mL), adicionando-o sobre o pró-ligante desprotonado, no qual se observa uma mudança na coloração e formação de um precipitado de cor laranja. O tempo de reação foi de aproximadamente 1 hora.

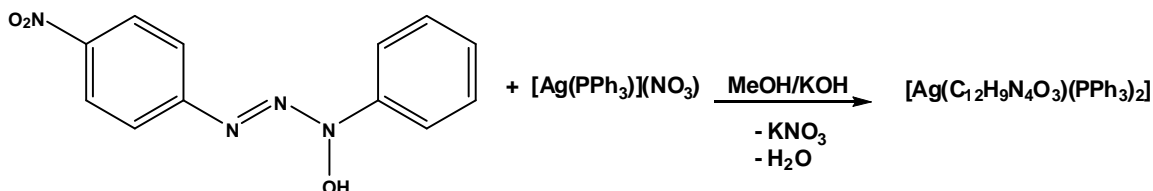
Cristais laranja apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a recristalização em THF/py (10 mL/2 mL) e evaporação lenta da solução por, aproximadamente, duas semanas.

Propriedades:

Composto de coloração laranja; $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$ (Mol = 766,20 g/mol);
 Rendimento 88% (0,1702 mmol) com base no $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 Decomposição = 270°C.

4.2.4. Síntese do Complexo [1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3 , O]-bis(trifenilfosfina)prata(I) – (4)

O esquema abaixo representa a síntese do triazenido complexo de prata (I)⁵¹.



Equação de obtenção do composto (4).

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,05g; 0,19 mmol) em metanol (20 mL), desprotonando-o com hidróxido de potássio. Posteriormente adiciona-se o $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2](\text{NO}_3)$ sólido sobre o pró-ligante (1) desprotonado, no qual se observa uma mudança na coloração e formação de um precipitado de cor vermelha. O tempo de reação foi de aproximadamente 2 horas.

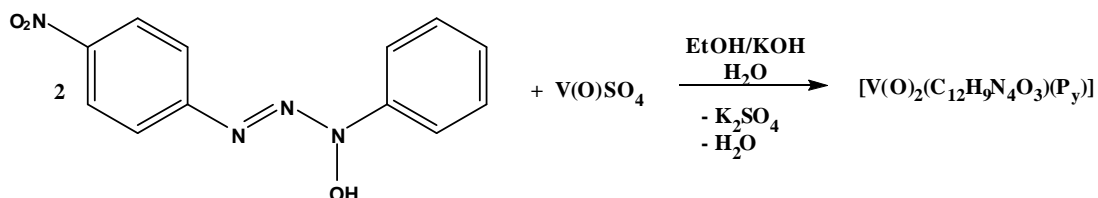
Cristais vermelhos apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a recristalização em $\text{CH}_3\text{CN/py}$ (10 mL/2 mL) e evaporação lenta da solução por aproximadamente uma semana⁵¹.

Propriedades:

Composto de coloração vermelha; $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{AgN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (Mol = 889,66 g/mol); Rendimento 55% (0,11 mmol) com base no $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2](\text{NO}_3)$; P.F.= 235-236°C.

4.2.5. Síntese do Complexo [1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3,O]-piridina-*cis*-dioxovanádio(V) – (5)

O esquema abaixo representa a síntese do triazenido complexo de vanádio (V)⁵².



Equação de obtenção do composto (5).

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,05g; 0,19 mmol) em etanol (15 mL), aquecendo-o a temperatura de aproximadamente 40°C e desprotonando-o com hidróxido de potássio. Posteriormente adiciona-se o $\text{V(O)SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,05g; 0,20 mmol) solubilizado em água (5 mL), sobre o pró-ligante desprotonado, no qual se observa uma mudança na coloração e formação de um precipitado de cor verde-oliva. O tempo de reação foi de aproximadamente 1 hora.

Cristais dourados apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a recristalização em Acetona/py (10 mL/2 mL) e evaporação lenta da solução por aproximadamente cinco dias⁵².

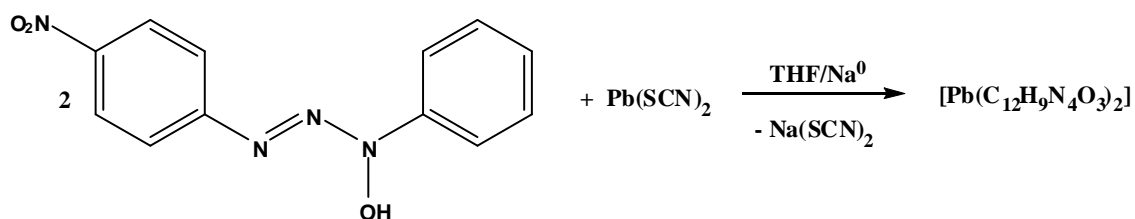
Propriedades:

Composto de coloração amarelo-ouro; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_5\text{V}$ (Mol = 419,27 g/mol);
Rendimento 75% (0,15 mmol) com base no $\text{V(O)SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; P.F.= 211°C.

Outro complexo de vanádio (V) sintetizado, utilizando o mesmo procedimento, foi o complexo [1,3-*bis*(fenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3,O]-piridina-*cis*-dioxovanádio(V) (**Vide referência 48**).

4.2.6. Síntese do Complexo *Bis*-[1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazenido 1-óxido]chumbo(II) – (6)

O esquema abaixo representa a síntese do triazenido complexo de chumbo (II).



Equação de obtenção do composto (6).

Dissolveu-se o pró-ligante (1) (0,03g; 0,1162 mmol) em tetrahidrofurano (20 mL), desprotonando-o com sódio metálico. Posteriormente adiciona-se o Pb(SCN)_2 (0,0189g; 0,0581 mmol) solubilizado em metanol (5 mL), sobre o pró-ligante desprotonado, no qual se observa uma mudança na coloração tornando a solução laranja. O tempo de reação foi de aproximadamente 1 hora.

Cristais laranja apropriados para técnica de difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a recristalização em MeOH/py (5 mL/2 mL) e evaporação lenta da solução por aproximadamente 3 dias.

Propriedades:

Composto de coloração laranja; $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6\text{Pb}$ (Mol = 721,65 g/mol); Rendimento 60% (0,0348 mmol) com base no Pb(SCN)_2 ; P.F. = 290°C.

4.2.7. Difração de Raios-X em Monocristal

Para o experimento de difração de raios-X em monocristais utilizou-se o aparelho Bruker ApexII – CCD, com detector de área e monocromador de grafite. A fonte de radiação utilizada no experimento foi do tipo Mo-K α (0,71073 Å)⁴⁸. Primeiramente selecionou-se um monocristal com características vítreas e de não geminação, colou-se em um fio ou capilar de vidro e após coloca-se no goniômetro do aparelho para alinhar o cristal (alinha-se nos ângulos de 90°, 180°, e para esquerda e direita). Em seguida inserem-se no programa do aparelho os dados da molécula esperada, como fórmula mínima, por exemplo. Passada esta etapa, programa-se uma rotina para procurar três grupos de doze imagens para encontrar os parâmetros da cela unitária e o volume. Tendo esta rotina concluída o programa sugere um ou mais sistemas cristalinos para o cristal que está sendo analisado. Com base nos parâmetros da cela seleciona-se o sistema cristalino adequado para a medida posterior. Tendo o volume da cela pode-se fazer o cálculo preliminar para verificação dos dados condizentes com a molécula esperada, pela utilização da fórmula empírica ($N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$) onde se calcula o número de átomos não-hidrogenóides que fazem parte da estrutura molecular, podendo-se admitir um erro em até 10%. O passo seguinte está em programar uma rotina de estratégia de medida para coleta das intensidades das reflexões.

Concluída a coleta de intensidades faz-se a integração das imagens coletadas para gerar um arquivo que contenha os dados coletados (**.hkl**). Tendo em mãos este arquivo, pode-se gerar outro arquivo, um de instrução (**.ins**) a partir do qual resolve-se a estrutura com programas próprios de solução e refinamento estrutural.

4.2.8. Solução e Refinamento das Estruturas

Utilizando o programa **SAINT** faz-se a redução dos dados coletados a partir do experimento com o monocristal dos compostos **(1)** ao **(6)**, que correspondem às redes cristalinas recíproca. Gera-se assim, para cada composto um arquivo contendo as reflexões indexadas, que são corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e polarização com o programa **SADABS**⁵³.

Separa-se do total de reflexões indexadas as simetricamente dependentes, obtendo-se assim as reflexões simetricamente independentes, com seus respectivos índices de discordância interno (R_{int}).

A solução primária das estruturas dos compostos **(1)** ao **(6)** foram obtidas via Métodos Diretos⁵⁴. A solução e o refinamento das mesmas foram obtidos através dos programas **SHELXS97**⁵⁵ e **SHELXL97**⁵⁶, respectivamente, inclusos no pacote de programas do *WinGX*⁵⁷.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Trizenos 1-óxido e seus complexos possuem bandas características localizadas na região do infravermelho relativas à cadeia diazoamínica e à ligação coordenativa **N→O**. As principais bandas características de pró-ligantes trizenos 1-óxido são referentes a estiramentos **N – H**, **N = N**, **N – N** e **N→O**, atribuídas aos valores próximos a 3300, 1400, 1200, 1300 cm^{-1} , respectivamente. No caso de trizenidos complexos metálicos, ocorrem perturbações nestas bandas, pelo desaparecimento da banda na região entre 3400-3200 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico **N - H**⁵⁸, onde também ocorre alargamentos devido a umidade da amostra e do KBr.

Espectroscopia no infravermelho dos compostos **(1)** ao **(6)**

São bandas características para o composto **(1)** o estiramento N-H e os estiramentos dos anéis aromáticos, esperados na elucidação do espectro. As bandas da ligação **N – H** têm grande importância na sua interpretação, pelo fato da desprotonação do ligante. Com a abstração do próton ácido e a coordenação com o centro metálico, tanto pelo átomo de nitrogênio como pelo de oxigênio, envolvem, necessariamente o desaparecimento desta banda.

Na **Tabela 7**, estão atribuições dos principais valores das bandas do composto **(1)** e o respectivo espectro de infravermelho presente na **Figura 16**.

Tabela 7. Principais bandas no espectro de I.V. do composto **(1)**.

Banda	Atribuição	Nº de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa*
1	$\nu_s(\text{N-H})$	3200	F
2	$\nu_s(\text{N→O})$	1298	F
3	$\nu_s(\text{C=C})$	1605	MF
4	$\nu_s(\text{N-N})$	1225	F
5	$\nu_s(\text{N=N})$	1470	F
6	$\delta(\text{N-H})$	1525	MF
7	$\nu_s(\text{NO}_2)$	1332	MF

*MF = Muito Forte; F = Forte; m = média;

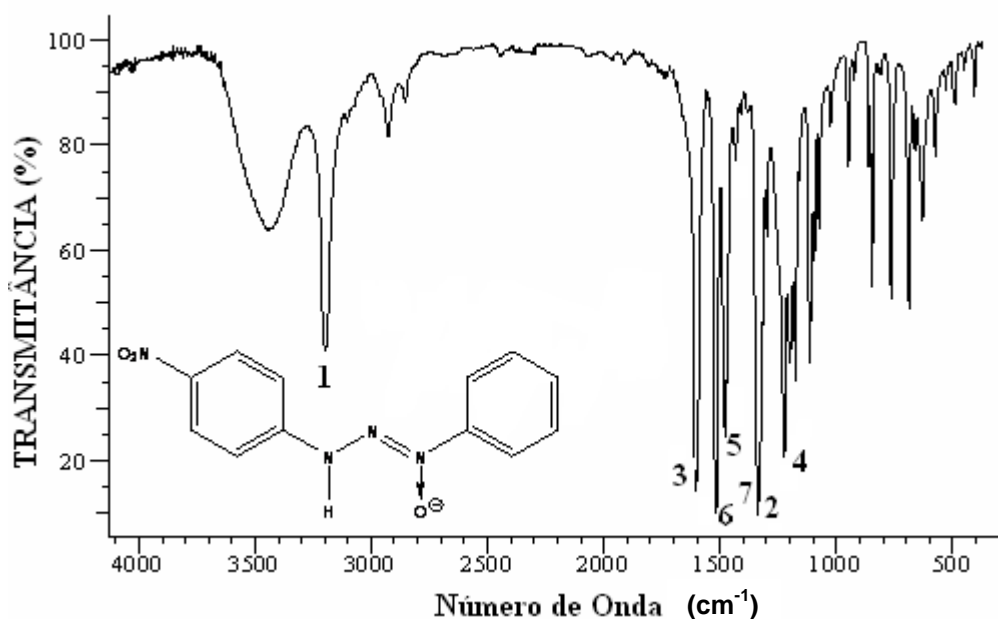


Figura 16. Espectro de I.V. referente ao composto (1).

Este comportamento espectroscópico apresentado nos compostos (2) ao (6) é devido à deslocalização eletrônica na cadeia dos nitrogênios e pela presença de um átomo de oxigênio, proporcionando um caráter mais eletronegativo e mais nucleofílico, comparados a triazenidos compostos que possuem apenas átomos de nitrogênio⁵⁹. A seguir, estão dispostos os espectros de I.V. dos compostos (2) ao (6) na Figura 17, Figura 18 e Figura 19, respectivamente.

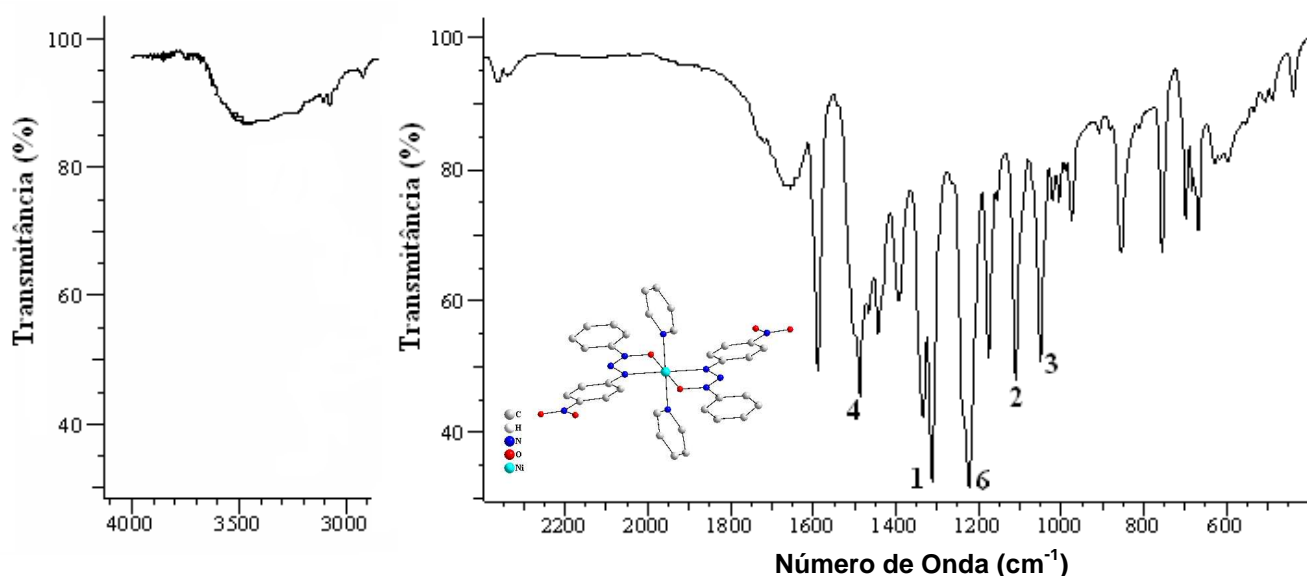


Figura 17. Espectro de I.V. referente ao composto (2). Foi omitida a região de 3100 cm^{-1} até 2250 cm^{-1} para maior clareza.

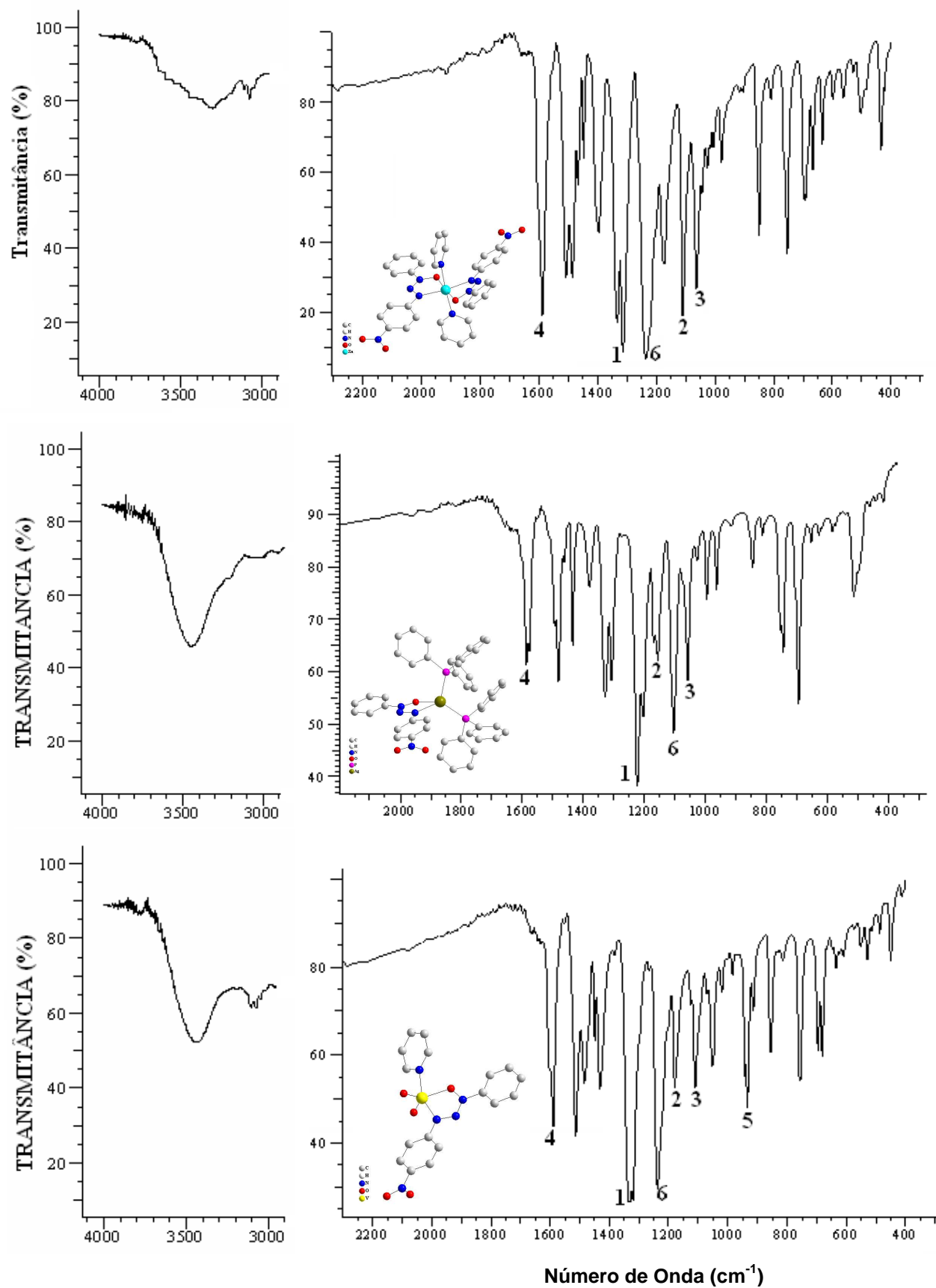


Figura 18. Espectros de I.V. referentes aos compostos (3), (4) e (5), respectivamente. Foi omitida a região de 3100 cm⁻¹ até 2300 cm⁻¹ para maior clareza.

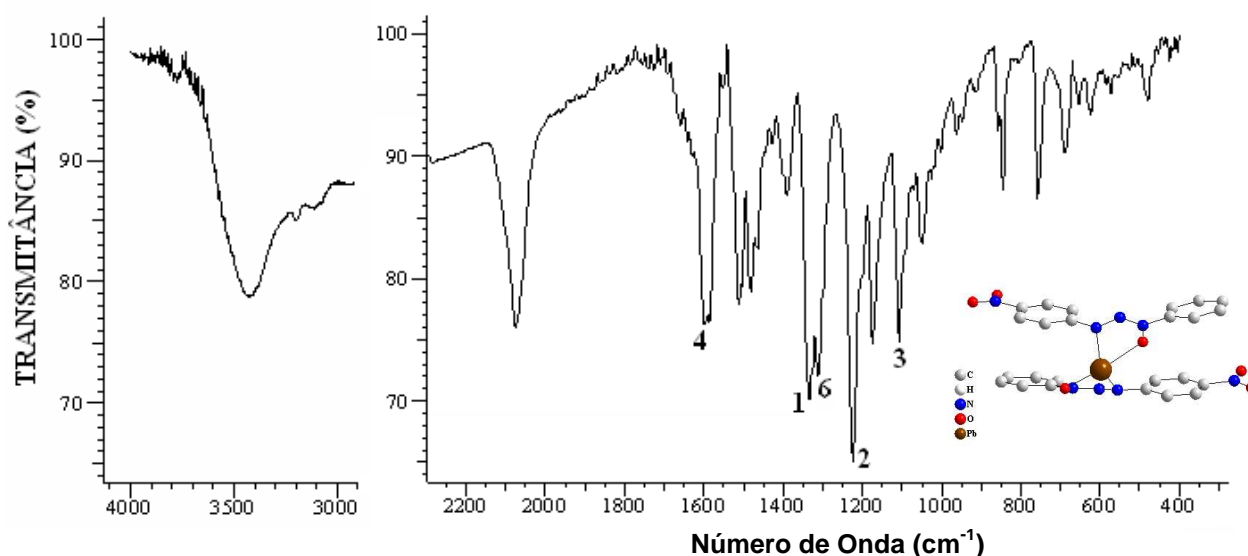


Figura 19. Espectros de I.V. referentes aos compostos **(5)**. Foi omitida a região de 3100 cm^{-1} até 2300 cm^{-1} para maior clareza.

A **Tabela 8** mostra as atribuições e os valores das bandas referentes aos compostos **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** e **(6)**.

Tabela 8. Dados referentes aos espectros de I.V. dos compostos **(2)** ao **(6)**, com valores em cm^{-1} .

Banda	Atribuição	Int.Relativa	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	$\nu_s(\text{NO}_2)$	F	1335	1349	1332	1319	1334
2	$\nu_s(\text{N}\rightarrow\text{O})$	MF	1220	1234	1230	1178	1222
3	$\nu_s(\text{N-N})$	M	1109	1109	1105	1109	1107
4	$\nu_s(\text{C=C})$	m/F	1587	1587	1587	1589	1597
5	$\nu(\text{V=O})$	F	-----	-----	-----	933	-----
6	$\nu_{as}(\text{NNN})$	MF	1313	1313	1222	1256	1311

*MF = Muito Forte, F = Forte, m = média;

O comportamento espectroscópico para os compostos de **(2)** a **(6)** é característico para complexos triazenídicos. O desaparecimento da banda característica da ligação **N-H**, na região de $3195\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, comprova a desprotonação do ligante. Deste modo ocorre uma deslocalização da densidade eletrônica no anel quelato, fato este que pode ser confirmado com a análise das distâncias de ligação entre os nitrogênios, dadas pela difração de raios-X.

As distâncias entre os átomos de nitrogênio na cadeia **(NNN)** são muito próximas, sugerindo uma deslocalização da densidade eletrônica entre estas

ligações, tendo como conseqüência que a banda do espectro de I.V. terá um valor intermediário daquelas ligações **N-N** e **N=N**, mas com maior intensidade. As bandas referentes à ligação **N→O** são deslocadas para valores mais baixos devido à diminuição da ordem de ligação nos complexos formados. Com o efeito da coordenação do centro metálico, ocorre um deslocamento das bandas atribuídas, aos anéis aromáticos e ao substituinte nitro, para uma região de menor número de onda (cm^{-1}). Este fato deriva da polarização da densidade eletrônica do ligante 1-óxido para o centro metálico.

Com relação a estiramentos simétricos $\nu_s(\mathbf{M-P})$, de substituintes trifenilfosfina, é encontrada na região do espectro vibracional, no caso de 460 a 170 cm^{-1} , sendo as bandas de menores valores omitidas nos espectros^{60, 61}. Já para estiramentos simétricos $\nu_s(\mathbf{M-Py})$, a região de abrangência destas bandas encontra-se na faixa de 230 a 290 cm^{-1} .

Espectroscopia Eletrônica na Região do UV/Vis dos compostos **(1)** ao **(6)**

A análise na região do ultravioleta e do visível é uma importante análise a fim de determinar qual a região de absorção da molécula, tanto do pró-ligante como de seus complexos, fornecendo informações preliminares que poderão ser estudadas para o desenvolvimento de um método de análise de triazenos 1-óxido⁶², onde ocorre um máximo de absorção destes pró-ligantes entre 320-400 nm, na faixa do visível, observando-se assim a mudança de coloração pela presença de grupos cromóforos⁶³.

De maneira geral, pode-se fazer uso de duas teorias para a discussão desta técnica: a Teoria de Ligação de Valência (T.L.V.) e a Teoria dos Orbitais Moleculares (T.O.M.), mostrando que as ligações são de caráter do tipo " σ " ou " π ". Para cada ligação prevista na T.L.V, será proposta a formação de um orbital molecular ligante e preenchido com elétrons. Em contrapartida, teremos um orbital molecular antiligante sem elétrons, de menor estabilidade, e de maior energia (**σ e π**). Devido a restrições que controlam a simetria das transições, são permitidas e observadas somente quatro destas, sendo elas as de orbitais ligantes para antiligantes de mesma simetria (**$\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$**) e a de elétrons não-ligantes (orbitais atômicos) para orbitais moleculares

antiligantes ($n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$)⁶⁴, como está ilustrado pela **Figura 20**, sendo estas atribuições e transições não tão precisas para trizenos compostos.

Em relação às Regras de Seleção, podem-se levar em consideração duas hipóteses: a primeira é em relação à *regra de seleção do spin*, que determina que não ocorra mudança do número quântico do spin total S durante a transição, tendo como consequência bandas muito fracas e de baixa absorvidade molar (ϵ_0). A segunda se refere à *regra de Laporte*, que trata das transições $d-d$ e $f-f$, que quando os íons se encontram em um ambiente centrossimétrico, no caso de um campo octaédrico, a paridade deve mudar de g para u , assim como de u para g , durante a transição, sendo as transições $d-d$ para este tipo de compostos Laporte proibida, fazendo com que diminua a intensidade das bandas no espectro⁶⁵.

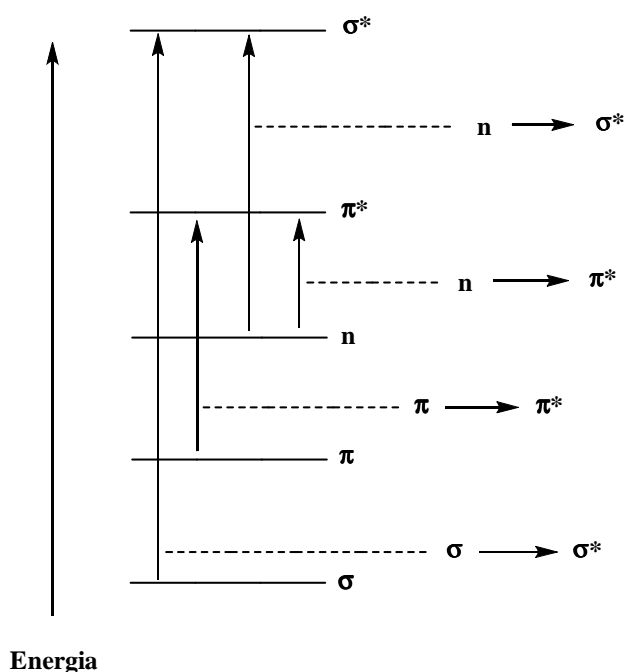


Figura 20. Transições observadas e permitidas, segundo as Regras de Seleção.

A **Figura 21** mostra espectros do composto **(1)**, referente ao pró-ligante triazeno 1-óxido protonado e desprotonado.

A **Tabela 9** refere-se aos valores das absorções verificadas no espectro eletrônico do composto **(1)** protonado e a **Tabela 10** refere-se ao composto **(1)** desprotonado.

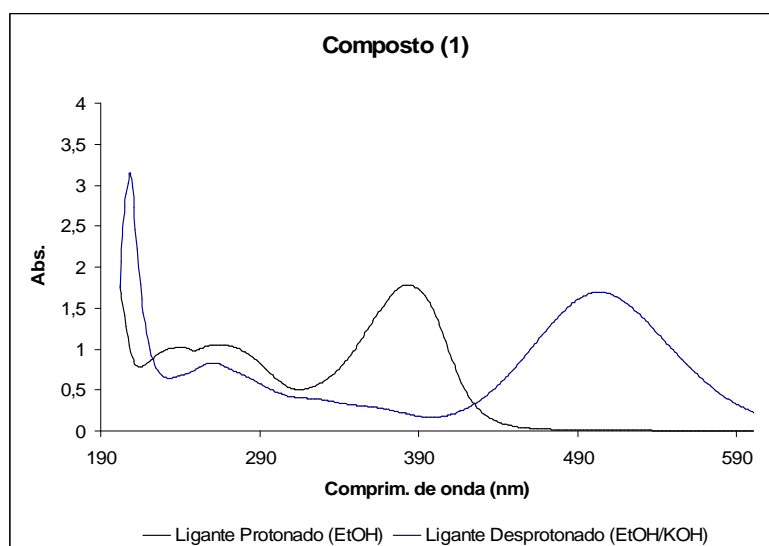


Figura 21. Espectros na região do ultravioleta e visível para o composto (1).

Tabela 9. Dados espectroscópicos referente ao composto (1) protonado⁶⁴.

Número	Atribuição	λ (nm)	Grupo
1	$n \rightarrow \pi^*$	393	(N=N)
2	$n \rightarrow \sigma^*$	265	(N-N=N)
3	$\pi \rightarrow \pi^*$	202	(C=C) _{ar}

Tabela 10. Dados espectroscópicos referente ao composto (1) desprotonado⁶⁴.

Número	Atribuição	λ (nm)	Grupo
1	$n \rightarrow \pi^*$	504	(N=N)
2	$n \rightarrow \sigma^*$	260	(N-N=N)
3	$\pi \rightarrow \pi^*$	207	(C=C) _{ar}

A Figura 22 refere-se aos espectros eletrônicos dos compostos (2) ao (6), onde não são visualizadas transições eletrônicas $d-d$ nos complexos triazenídicos, devido à configuração eletrônica dos compostos, sendo o composto (3) – sistema d^{10} , composto (4) – sistema d^{10} , composto (5) – sistema d^0 e composto (6) – sistema d^{10} , respectivamente. O composto (2) apresenta transições do tipo $d-d$ ($\text{Ni(II)} \rightarrow 3d^8$), por ser um composto de geometria octaédrica e paramagnético, mas podendo estar sobrepostas sob outras bandas de maior intensidade, como das transições internas do ligante.

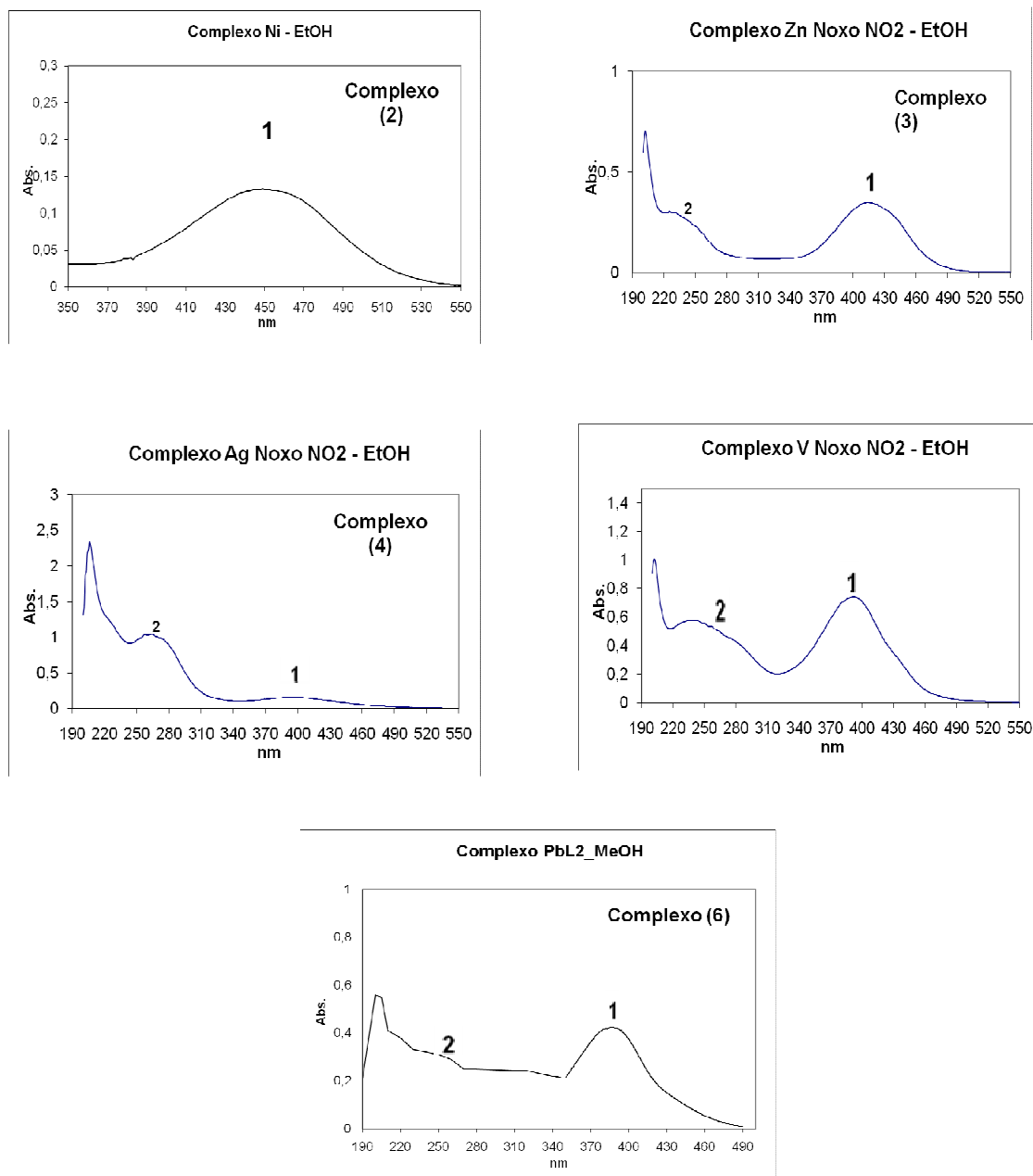


Figura 22. Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** e **(6)**, respectivamente.

Na **Tabela 11** estão relacionadas às atribuições referentes aos comprimentos de onda (nm) para os complexos triazenídicos **(2)** ao **(6)**⁶⁴.

Tabela 11. Dados espectroscópicos referentes aos compostos **(2)** ao **(6)**⁶⁴.

Número	Atribuição	(2) - (nm)	(3) - (nm)	(4) - (nm)	(5) - (nm)	(6) - (nm)
1	$n \rightarrow \pi^*$	448	414	392	392	386
2	$n \rightarrow \sigma^*$	-----	225	262	240	250

A ausência de transições eletrônicas do tipo *d-d* nos espectros dos complexos metálicos **(3)** ao **(6)** é devido ao motivo destas mesmas serem bandas “*Laporte proibido*”, onde $\Delta L = 0$, segundo as regras de seleção, ocorrendo somente à visualização de transições internas do ligante coordenado, mas são presentes no complexo octaédrico de Ni(II) (**Composto 2**), só que de maneira sobreposta a outras bandas mais energéticas.

Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto **(1)**

O espectro de RMN de ^1H mostra os deslocamentos característicos para esta classe de pró-ligantes trizenos 1-óxido, sendo estes referentes aos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos, com a presença de um substituinte como o grupo nitro ($-\text{NO}_2$), um retirador de elétrons e com ressonância interna, diminuindo a densidade eletrônica no anel aromático e ao átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio da cadeia diazoamínica, fazendo com que ocorra um menor efeito de blindagem, por ser um átomo mais eletronegativo do que o nitrogênio e o carbono⁶⁶, como mostrado na **Figura 23**. As integrações do número de prótons (H^+) encontrados na molécula indicam a proporção correta dos mesmos, justificando a pureza do composto.

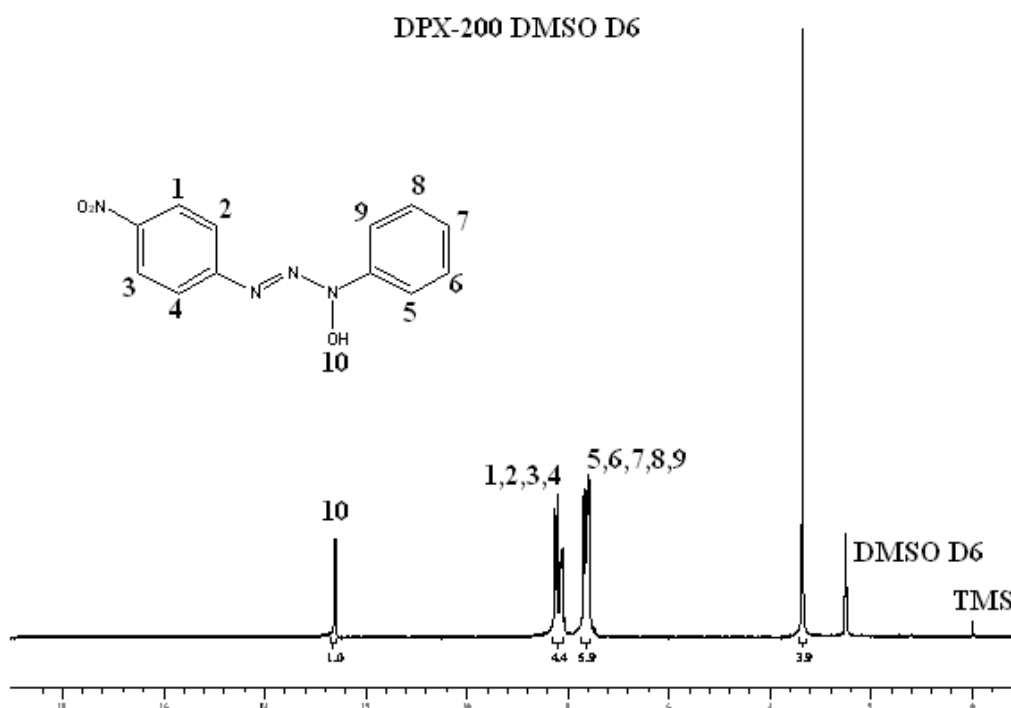


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H referente ao composto **(1)**.

Na **Tabela 12** estão presentes os dados de RMN de ^1H do composto **(1)**.

Tabela 12. Dados de RMN de ^1H do composto **(1)**.

Composto	RMN ^1H (δ ppm)		
	8,13(1H);	8,14(2H);	8,20(3H);
	8,24(4H);	7,57(5H);	7,58(6H);
(1)	7,60(7H);	7,63(8H);	7,67(9H);
	12,6(10H)		

5.1.4. Dados da Coleta e Refinamento dos Compostos **(1)** ao **(6)**

As **Tabelas 13 e 14**, a seguir, respectivamente, estão contidas as informações referentes aos dados coletados e ao refinamento das estruturas molecular/cristalina para os compostos de **(1)** ao **(6)**, respectivamente.

A **Tabela 13** mostra os parâmetros básicos da estrutura cristalina para o composto **(1)**.

Tabela 13. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura molecular/cristalina do composto **(1)**⁶⁷, com desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Empírica	(1) C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₃
Massa molecular (g)	258,24
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1 (nº 2)
<i>a</i> (Å)	7,185(5)
<i>b</i> (Å)	7,442(5)
<i>c</i> (Å)	12,362(5)
α (°)	74,992(5)
β (°)	81,798(5)
γ (°)	68,451(5)
<i>V</i> (Å³)	592,8(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (mg.m⁻³)	1,447
Comp. Onda/Radiação Utilizada	0,71073Å/Mo-K α
<i>F</i>(000)	268
Dimensão do cristal (mm)	0,52 x 0,13 x 0,10
Temperatura (K)	293(2)
Faixa de θ (°)	1,71 – 25,50°
Reflexões coletadas	8499
Reflexões independentes	2150
<i>R</i>_{int}	0,0331
Goodness-of-fit <i>F</i>²	1,156
<i>R</i> finais [<i>i</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0603 <i>wR</i> ₂ = 0,1495
<i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ = 0,0827 <i>wR</i> ₂ = 0,1841
Solução Primária	Métodos Diretos
Método de Refinamento	Matriz completa de mínimos quadrados
Coefficiente de absorção (mm⁻¹)	0,108
Completeness to <i>theta</i> (%)	97,8

A **Tabela 14** mostra os parâmetros básicos para as estruturas cristalinas para os compostos **(2)** ao **(6)**.

Tabela 14. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **(2)** ao **(6)**⁶⁷.

	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₁₄ N ₅ O ₃ Ni	C ₃₉ H ₃₃ N ₁₁ O ₆ Zn	C ₄₈ H ₄₀ N ₃ OP ₂ Ag	C ₁₇ H ₁₄ N ₅ O ₅ V	C ₃₂ H ₂₄ N ₁₁ O ₈ Pb
Massa molecular (g)	365,69	817,15	844,64	419,27	897,2
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> (-1) (nº 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (nº 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (nº 12)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (nº 12)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (nº 14)
a (Å)	8,4781(3)	14,5308(10)	19,2880(9)	11,0089(14)	17,4967(2)
b (Å)	9,5349(4)	17,1998(15)	18,5219(9)	23,1820(3)	8,0036(10)
c (Å)	11,7913(5)	16,0473(14)	11,2979(6)	9,9156(6)	18,1148(3)
α (°)	72,770(2)	90	90	90	90
β (°)	82,900(2)	108,089(3)	93,333(2)	109,050(7)	102,789(10)
γ (°)	68,221(2)	90	90	90	90
V (Å³)	845,32(6)	3812,4(5)	4029,4(3)	1773,7(4)	2473,8(6)
Z	2	4	4	4	4
ρ_{calc} (mg.m⁻³)	1,437	1,424	1,392	1,570	1,938
Comp. Onda/Radiação Utilizada	0,71073Å/Mo-Kα	0,71073Å/ Mo-Kα	0,71073Å/ Mo-Kα	0,71073Å/ Mo-Kα	0,71073Å/ Mo-Kα
F(000)	378	1688	1736	856	1392
Dimensão do cristal (mm)	0,40 x 0,16 x 0,06	0,118 x 0,151 x 0,259	0,026 x 0,062 x 0,196	0,036 x 0,05 x 0,03	0,056 x 0,085 x 0,13
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Faixa de θ (°)	1,81 – 25,50	1,65 – 25,50	2,38 – 25,50	3,42 – 25,50	2,81 – 25,50
Reflexões coletadas	11461	26298	36625	15551	46825
Reflexões independentes	3155	7097	7499	3292	4596
R_{int}	0,0330	0,0630	0,0689	0,1009	0,0448
Goodness-of-fit F²	1,048	0,896	1,008	0,840	1,038
R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0378	R ₁ = 0,0440	R ₁ = 0,0392	R ₁ = 0,0461	R ₁ = 0,0222
	wR ₂ = 0,0999	wR ₂ = 0,1120	wR ₂ = 0,0774	wR ₂ = 0,0995	wR ₂ = 0,0387
R (todos os dados)	R ₁ = 0,0560	R ₁ = 0,1101	R ₁ = 0,1150	R ₁ = 0,1158	R ₁ = 0,0335
	wR ₂ = 0,1223	wR ₂ = 0,1465	wR ₂ = 0,1028	wR ₂ = 0,1121	wR ₂ = 0,0411
Solução Primária	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos
Método de Refinamento	Matriz completa de mínimos quadrados	Matriz completa de mínimos quadrados	Matriz completa de mínimos quadrados	Matriz completa de mínimos quadrados	Matriz completa de mínimos quadrados
Coeficiente de absorção (mm⁻¹)	0,635	0,707	0,620	0,601	0,878
Completeness to theta (%)	99,8	100	85,2	99,6	99,7

5.2. Determinação da estrutura do composto (1)

5.2.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (1)

A determinação estrutural do composto (1) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ (nº 2 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, conforme observamos na **Figura 24**. Cristais de coloração parda, vítreos do composto (1) foram obtidos a partir da evaporação lenta de uma solução contendo etanol.

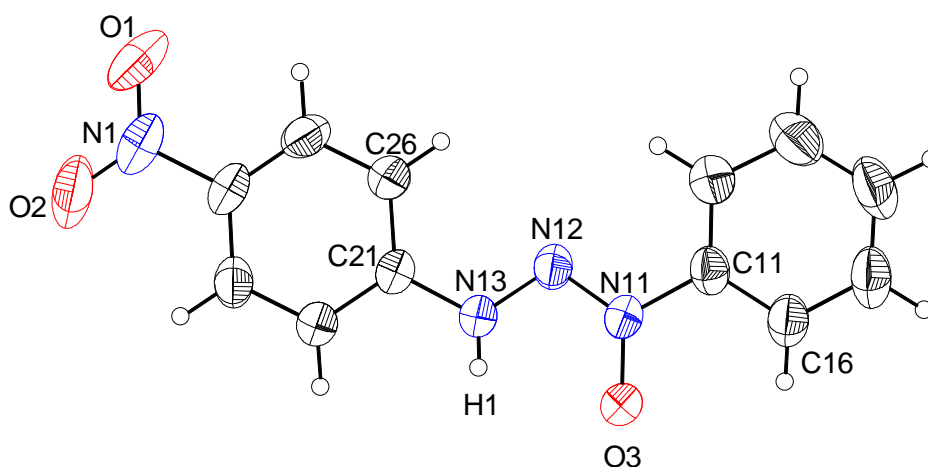


Figura 24. Projeção da estrutura molecular para o composto (1)^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. [Código de simetria: (') x, y, z , (") $-x, -y, -z$].

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto (1) levaram a uma rede cristalina recíproca triclinica, em uma rede primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue -1.

A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para as reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para uma rede cristalina. Levando-se em consideração o grupo espacial $P(-1)$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

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

$$N_{AM} = 592,8(6)/2.18$$

$$N_{AM} \sim 16 \text{ átomos}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{12}N_3O$, considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(1)**. A fórmula molecular resultante foi $[O_2NC_6H_4NHNN(O)C_6H_5]$.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P(-1)$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(1)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2150 reflexões observadas.

A **Tabela 15** mostra as distâncias (Å) e os ângulos de ligação ($^\circ$) para o composto **(1)**, e parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio são encontrados na **Tabela 16**.

Tabela 15. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o composto **(1)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	($^\circ$)
N(12)-N(13)	1,333(2)	N(13)-N(12)-N(11)	112,21(15)
N(12)-N(11)	1,276(2)	N(12)-N(11)-O(3)	123,22(15)
N(11)-O(3)	1,280(2)	N(12)-N(13)-H(1)	121,2(18)
N(11)-C(11)	1,446(2)	O(3)-N(11)-C(11)	119,65(14)
N(13)-C(21)	1,383(2)	C(21)-N(13)-H(1)	119,4(18)
N(1)-C(24)	1,461(2)	O(2)-N(1)-O(1)	123,43(18)
N(1)-O(1)	1,215(3)	N(12)-N(11)-C(11)	117,11(15)
N(1)-O(2)	1,221(3)	N(12)-N(13)-C(21)	119,07(16)
N(13)-H(1)	0,76(2)		

[Código de simetria: (') x, y, z, (") -x, -y, -z]

Tabela 16. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio ($\text{\AA}/^\circ$) para o composto **(1)**.

$D - H \cdots A$	$D - H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
N(13) - H(1) \cdots O(3) - (a)	0,76(3)	2,18(3)	2,49(3)	105(5)
N(13) - H(1) \cdots O(3)* - (b)	0,76(3)	2,30(3)	3,00(3)	155(3)
C(22) - H(22) \cdots O(3)* - (b)	0,93(3)	2,57(3)	3,30(4)	136

(*D* = átomo doador; *A* = átomo aceptor); **(a)** Clássica e intramolecular; **(b)** Clássica e intermolecular;

Código de simetria: (*) 2-x, -y, 1-z;

As distâncias para N(12) – N(11) e N(12) – N(13) se assemelham a 1,276(2) Å e 1,333(2) Å, respectivamente, podendo ser comparadas a distâncias encontradas para o composto 3-fenil-1-metiltriazeno 1-óxido⁷⁰, já descrito na literatura, de distâncias entre 1,265(4) Å para N = N e 1,334(4) Å para N – N, respectivamente.

No que diz respeito quanto à planaridade do composto **(1)** pode-se dizer que a molécula é parcialmente plana, onde se confirma este dado analisando-se os ângulos interplanares dos principais fragmentos da estrutura molecular de **(1)** indicado na **Tabela 17**.

Tabela 17. Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto **(1)**.

Fragmento	r.m.s. (Å)	Ângulo Interplanar (°)
C(11)-C(16)/ C(21)-C(26)	0,0027/0,0008	12,08(0.8)
C(21)-C(26)/ N(11)-N(12)-N(13)	0,0008/0	15,07(0.15)
C(11)-C(16)/ N(11)-N(12)-N(13)	0,0027/0	15,07(0.14)

[Código de simetria: (') x, y, z, (") -x, -y, -z]

A **Figura 25** mostra a comparação do composto **(1)**, o 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido **(a)**, com outro pró-ligante, relatado anteriormente na revisão da literatura, o 1-fenil-3-(2-carboxifenil)triazeno 1-óxido²⁴ **(b)**.

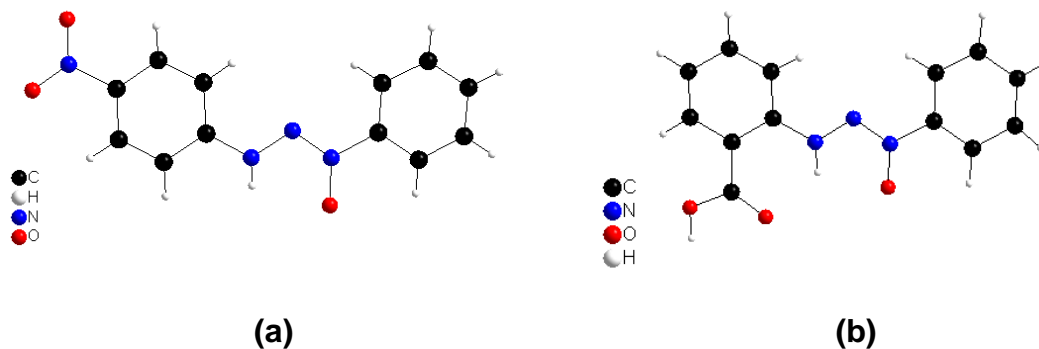


Figura 25. Estrutura molecular do composto **(1)** **(a)**, e do 1-fenil-3-(2-carboxil)triazeno 1-óxido **(b)**^{25,68}.

Na **Figura 26**, está representado o conteúdo de célula elementar do composto **(1)**.

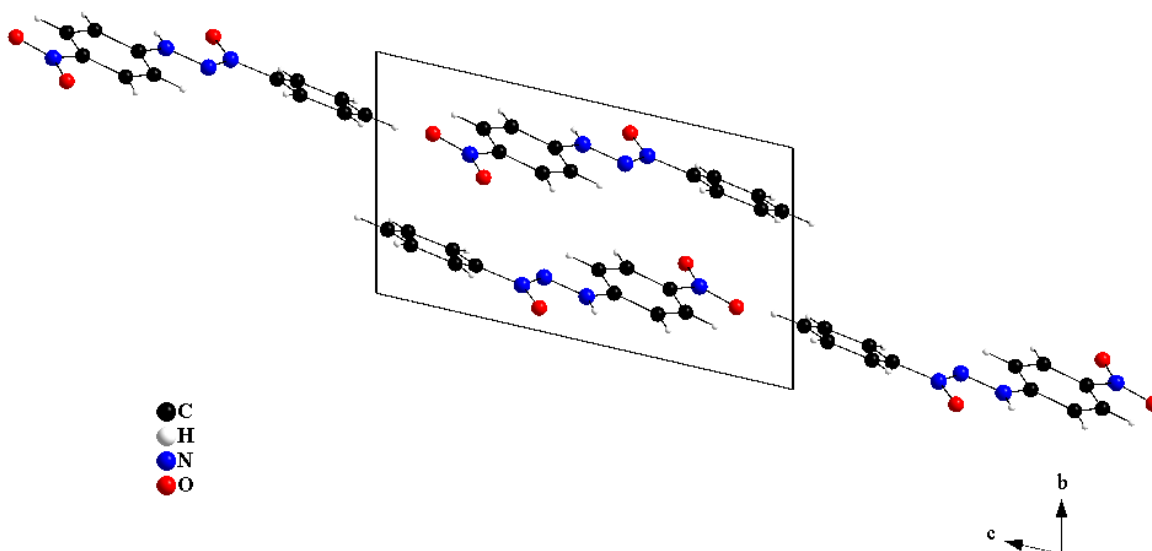


Figura 26. Projeção completa da célula elementar do composto **(1)**, na direção [100], incluindo seu conteúdo⁶⁸. [Código de simetria: (·) x, y, z ; (·') $-x, -y, -z$].

As moléculas do pró-ligante **(1)** formam um conteúdo dimérico através de ligações de hidrogênios bifurcadas do tipo $[D_1, D_2 - H \cdots A]$, sendo estas interações clássicas $N - H \cdots O$ [$N(13) \cdots O(3) = 3,00(3) \text{ \AA}$ e $N(13) - H(1) \cdots O(3) = 155(3)^\circ$] e interações não-clássicas [$C(22) \cdots O(3) = 3,30(4) \text{ \AA}$ e $C(22) - H(22) \cdots O(3) = 136^\circ$]. A projeção molecular para o composto **(1)** evidencia as interações intermoleculares, conforme é mostrado na **Figura 27**.

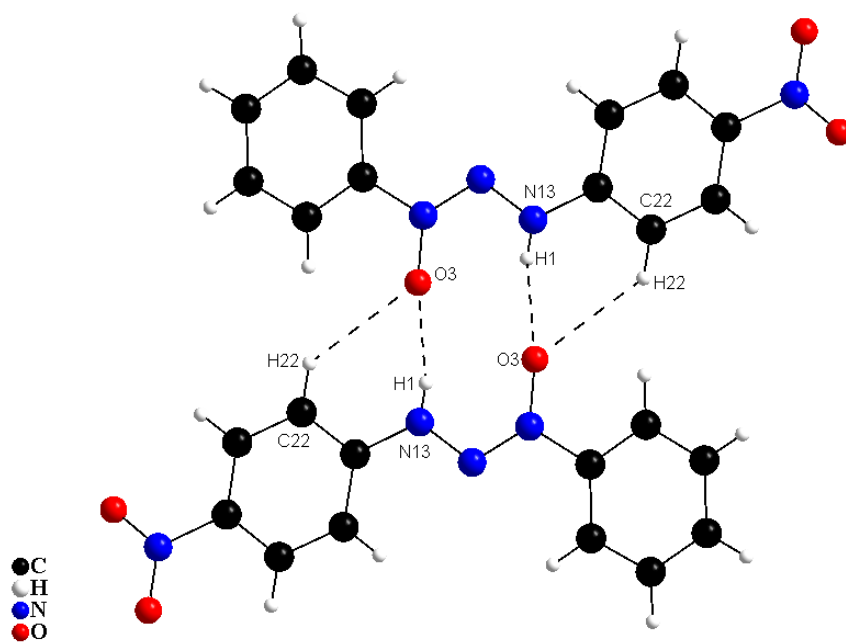


Figura 27. Projeção molecular mostrando as interações intermoleculares bifurcadas presentes no composto (1)⁶⁸. [Código de simetria: (*) 2-x, -y, 1-z].

5.3. Determinação da estrutura do composto (2)

5.3.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (2)

A determinação estrutural do composto (2) cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P-1$ (nº 2 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, formando um composto centrossimétrico, conforme mostrado na **Figura 28**. Cristais de coloração castanha, vítreos do composto (2) foram obtidos a partir da evaporação lenta da recristalização de uma solução contendo uma mistura de Acetona/ py.

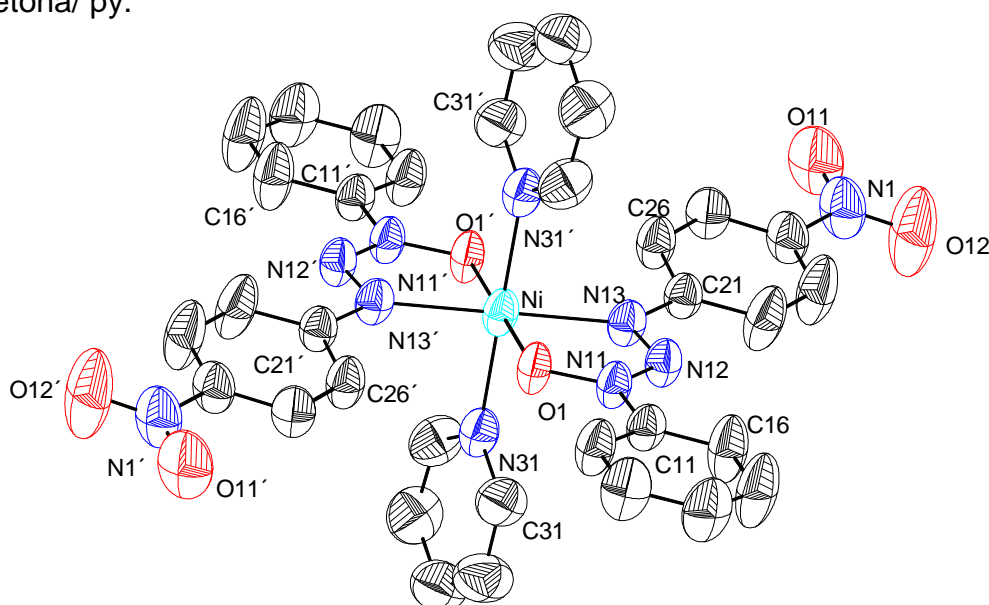


Figura 28. Projeção molecular para o composto (2)^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. [Código de simetria: (') x, y, z , ('') $-x, -y, -z$].

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto (2) levaram a uma rede cristalina recíproca triclinica, em uma rede primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue -1.

A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para as reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para uma rede cristalina. Levando-se em consideração o grupo espacial $P(-1)$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

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

$$N_{AM} = 845,32(6)/2.18$$

$$N_{AM} \sim 23 \text{ átomos}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{14}N_5O_3Ni$, considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides, sendo esta, a metade de sua fórmula molecular. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(2)**. A fórmula molecular resultante foi $[Ni(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)_2(C_5H_5N)_2]$, sendo gerada por um centro de inversão, localizado no átomo de níquel.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P(-1)$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(2)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 3155 reflexões observadas.

De acordo com a análise das distâncias e dos ângulos de ligação, listados na **Tabela 18**, o complexo de níquel(II) apresenta número de coordenação igual a seis (N.C. = 6), com geometria de coordenação octaédrica, onde podemos observar na esfera de coordenação do composto, as ligações entre Ni-O [Ni-O(1) e Ni-O(1')], entre Ni-N [Ni-N(13) e Ni-N(13')] e entre Ni-N_{py} [Ni-N(31) e Ni-N(31')], satisfazendo a geometria referida ao complexo, havendo alteração nas ligações, comparado com a distância (**N**→**O**) na ligação no ligante livre. A **Tabela 19** mostra os parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio encontradas para o composto **(2)**.

Tabela 18. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **(2)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	(°)
N(11)-N(12)	1,290(3)	N(11)-N(12)-N(13)	113,43(19)
N(12)-N(13)	1,314(3)	N(12)-N(11)-O(1)	122,94(18)
N(11)-O(1)	1,331(2)	N(12)-N(13)-Ni	115,57(15)
N(13)-Ni	2,073(2)	N(11)-O(1)-Ni	111,47(12)
O(1)-Ni	2,033(16)	N(31)-Ni-O(1)	89,46(8)
N(31)-Ni	2,179(2)	N(31)-Ni-N(13)	93,00(8)
N(31')-Ni	2,179(2)	N(31')-Ni-N(31)	180,00(6)
N(1)-O(11)	1,214(3)	N(31')-Ni-N(13)	93,00(8)
N(1)-O(12)	1,204(3)	N(13)-Ni-O(1)	76,33(7)

[Código de simetria: (') x, y, z; ('') -x, -y, -z].

Tabela 19. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio (Å/°) para o composto **(2)**.

D – H \cdots A	D – H	H \cdots A	D \cdots A	D – H \cdots A
C(12) – H(12) \cdots O(1)* - (a)	0,93	2,40	2,72(3)	100
C(36) – H(36) \cdots O(1)* - (a)	0,93	2,48	3,06(4)	121
C(13) – H(13) \cdots O(12)** - (b)	0,93	2,51	3,39(5)	159
C(26) – H(26) \cdots O(1)** - (b)	0,93	2,28	3,11(3)	149
C(32) – H(32) \cdots O(1)** - (b)	0,93	2,45	3,02(4)	120
C(32) – H(32) \cdots O(12)** - (b)	0,93	2,61	3,35(4)	137

(D = átomo doador; A = átomo aceptor); (a) Não-Clássica e intramolecular; (b) Não-Clássica e intermolecular;

Códigos de simetria: (*) -1+x, 1+y, -1+z; (**) 1-x, 2-y, -z;

As distâncias para Ni – O(1) e Ni – N(13) se assemelham a 2,033(16) Å e 2,073(2) Å, respectivamente, podendo ser comparadas a distâncias encontradas para o composto *bis*[1-etil-3-*p*-nitrofenil]triazeno 1-óxido]níquel(II)³², já descrito na literatura, de distâncias entre 1,828(3) Å e 1,871(2) Å, respectivamente. Também ocorre uma alongação nas ligações no complexo, devido à diminuição da ordem de ligação neste composto, fato atribuído a coordenação do metal, adotando critério da análise das ligações mais fortes entre os sítios de coordenação com o metal.

Os triazenidos ligantes **(1)** presentes no composto **(2)** apresentam os grupos *p*-C₆H₄NO₂ e -C₆H₅ terminais formando um ângulo interplanar de 3,14(0.12)°, indicando um desvio não significativo da planaridade da molécula como um todo, apresentando valores de r.m.s. iguais a (0,0027 Å) e (0,0036 Å). Analisando a esfera de coordenação do composto **(2)**, os grupos *Py*, coordenados na forma *trans* com o centro metálico de níquel (II), apresentam um ângulo interplanar de 0,03(0.04)°, conferindo ao complexo de níquel (II)

uma geometria octaédrica com ângulos de 180° definidos pelo centro de inversão coincidente com o átomo de níquel, para o fragmento N(31)-Ni-N(31'), $76,36(7)^\circ$ para o fragmento O(1)-Ni-N(13) e $180,00(7)^\circ$ para o fragmento O(1)-Ni-O(1'), como mostrado na **Figura 29**.

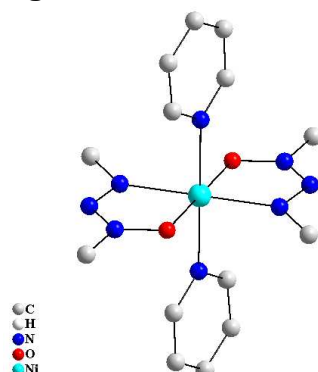


Figura 29. Representação da esfera de coordenação para o composto **(2)**. Foram omitidos os anéis fenila e os átomos de hidrogênio para maior clareza⁶⁸. [Códigos de simetria: (*) $-1+x, 1+y, -1+z$; (**) $1-x, 2-y, -z$].

A fração assimétrica da cela elementar é constituída pela metade da molécula do complexo. Esta fração assimétrica, por operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P-1$ é capaz de gerar todo o conteúdo da cela, sendo este um complexo centrossimétrico.

Na **Figura 30**, está representado o conteúdo de cela elementar do composto **(2)**.

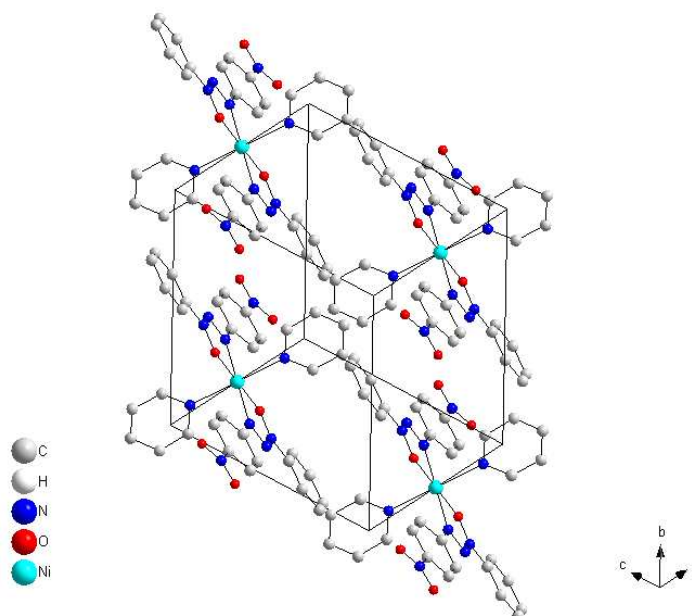


Figura 30. Projeção completa da cela elementar do composto **(2)**, incluindo o conteúdo de cela⁶⁸. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. [Códigos de simetria: (*) $-1+x, 1+y, -1+z$; (**) $1-x, 2-y, -z$].

Projeção da célula elementar na direção [010] e direção [001] para o composto **(2)**, evidenciando as interações intermoleculares não-clássicas, como mostradas na **Figura 31**.

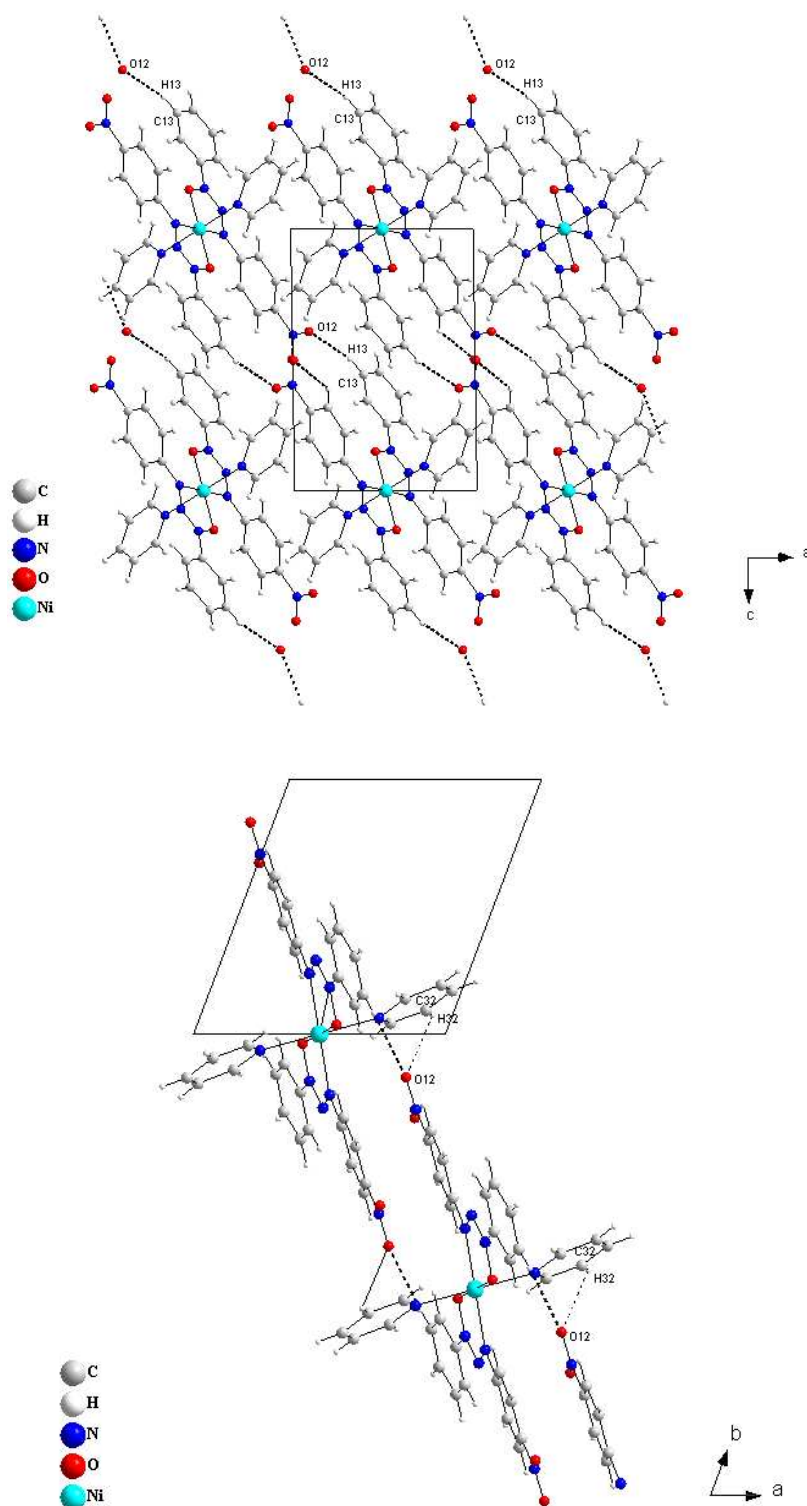


Figura 31. Projeção da célula elementar na direção [010] e na direção [001], respectivamente, evidenciando as interações intermoleculares para o composto **(2)**⁶⁸. [Códigos de simetria: (*) - $1+x, 1+y, -1+z$; (**) $1-x, 2-y, -z$].

As moléculas do composto **(2)** formam uma cadeia unidimensional através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares C–H \cdots O [C(13) \cdots O(12) = 3,39(5) Å e C(13) – H(13) \cdots O(12) = 159°] e [C(32) \cdots O(12) = 3,35(4) Å e C(32) – H(32) \cdots O(12) = 137°].

5.4. Determinação da estrutura do composto **(3)**

5.4.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto **(3)**

A determinação estrutural do composto **(3)** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, conforme ilustrado na **Figura 32**. Cristais de coloração laranja, vítreos do composto **(3)** foram obtidos a partir da evaporação lenta da recristalização de uma solução contendo uma mistura de THF/ py.

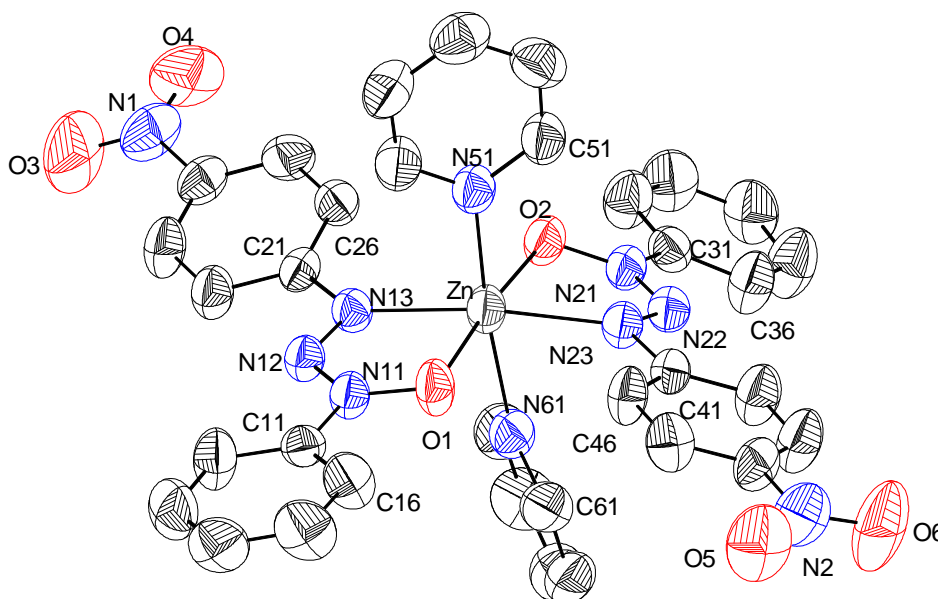


Figura 32. Projeção molecular para o composto **(3)**^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza.

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto **(3)** levaram a uma rede cristalina recíproca monoclinica, em uma rede primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue $2/m$.

O grupo espacial $P2_1/n$ é uma variante do grupo espacial $P2_1/c$, no qual somente é trocado o eixo cristalográfico a por c . A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao Tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria 2_1 e n . O conteúdo da cela é gerado pelos operadores -1 , 2_1 , bem como, um plano de espelhamento n paralelo ao plano a , b .

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/n$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes estrutura molecular do composto é:

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

$$N_{AM} = 3812,4(5)/4.18$$

$$N_{AM} \sim 52 \text{ átomos}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{34}N_{10}O_6Zn$, considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(3)**. A fórmula molecular resultante foi $[Zn(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)_2(C_5H_5N)_2]$.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P2_1/n$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(3)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 7097 reflexões observadas.

De acordo com a análise dos ângulos de ligação e distâncias, listados na **Tabela 20**, o complexo de zinco(II) apresenta número de coordenação igual a seis (N.C. = 6) com geometria de coordenação octaédrica distorcida, como podemos observar na esfera de coordenação do composto, as ligações entre Zn-O [Zn-O(1) e Zn-O(2)], entre Zn-N [Zn-N(13) e Zn-N(23)] e entre Zn-N_{py} [Zn-N(51) e Zn-N(61)], satisfazendo a geometria referida ao complexo. Também

ocorre uma elongação nas ligações no complexo, devido à diminuição da ordem de ligação neste composto, fato atribuído a coordenação do metal, adotando critério da análise das ligações mais fortes entre os sítios de coordenação com o metal.

A **Tabela 21** mostra os parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio encontradas para o composto **(3)**.

Tabela 20. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **(3)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	(°)
N(11)-N(12)	1,289(3)	N(11)-N(12)-N(13)	113,7(3)
N(12)-N(13)	1,321(4)	N(12)-N(11)-O(1)	124,2(3)
N(11)-O(1)	1,317(7)	N(12)-N(13)-Zn	114,36(19)
N(13)-Zn	2,099(3)	N(11)-O(1)-Zn	111,29(17)
O(1)-Zn	2,040(2)	N(51)-Zn-O(1)	90,72(11)
N(51)-Zn	2,412(3)	N(51)-Zn-N(13)	91,73(10)
N(61)-Zn	2,228(3)	N(51)-Zn-N(61)	174,82(10)
N(1)-O(3)	1,320(3)	N(61)-Zn-N(13)	93,33(10)
N(1)-O(4)	1,220(3)	N(13)-Zn-O(1)	76,49(10)

Tabela 21. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio (Å/°) para o composto **(3)**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C(16) – H(16)·····O(1)* – (a)	0,93	2,38	2,71(5)	101
C(26) – H(26)·····O(2)* – (a)	0,93	2,35	3,12(4)	140
C(32) – H(32)·····O(2)* – (a)	0,93	2,39	2,71(6)	100
C(46) – H(46)·····O(1)* – (a)	0,93	2,47	3,29(4)	147

(D = átomo doador; A = átomo aceptor); (a) Não-Clássica e intramolecular;

As distâncias para Zn – O(1) e Zn – N(13) se assemelham a 2,040(2) Å e 2,099(3) Å, respectivamente, podendo ser comparadas a distâncias encontradas para o complexo *bis*[3-(*o*-metoxifenil)-1-metil-triazeno 1-oxidato-O,*N*³,O']zinc(II), já descrito na literatura, de distâncias entre 2,066(2) Å e 1,974(2) Å, respectivamente³⁵.

Os íons triazenidos **(1)** presentes no composto **(3)** apresentam os grupos *p*-C₆H₄NO₂ e –C₆H₅ terminais formando um ângulo interplanar de 7,68(0.19)°, indicando um pequeno desvio da planaridade da molécula como um todo, apresentando valores de r.m.s. iguais a (0,0066 Å) e (0,0025 Å). Pela análise da esfera de coordenação do complexo, os grupos *py*, coordenados na forma *trans* com o centro metálico de zinco (II), apresentam um ângulo interplanar de 83,55(0.14)°, com valores de r.m.s. iguais a (0,0028 Å) e (0,0034 Å), conferindo

ao complexo de zinco (II) uma geometria octaédrica distorcida com ângulos de $174,82(10)^\circ$, para o fragmento N(51)-Zn-N(61), $76,49(10)^\circ$ para o fragmento O(1)-Zn-N(13) e $174,40(10)^\circ$ para o fragmento O(1)-Zn-O(2), como mostrado na **Figura 33**.

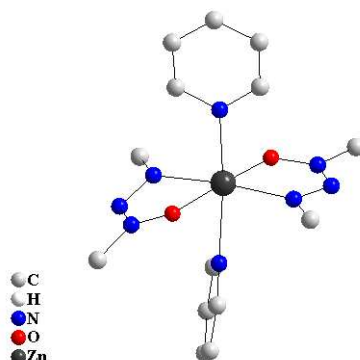


Figura 33. Representação da esfera de coordenação para o composto **(3)**. Foram omitidos os átomos de hidrogênio e os anéis fenila para maior clareza⁶⁸. [Código de simetria: (*) x, y, z].

A fração elementar é constituída por uma molécula do complexo. Esta única molécula, por operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$ é capaz de gerar todo o conteúdo da cela. A **Figura 34** representa o conteúdo da cela elementar do composto **(3)**.

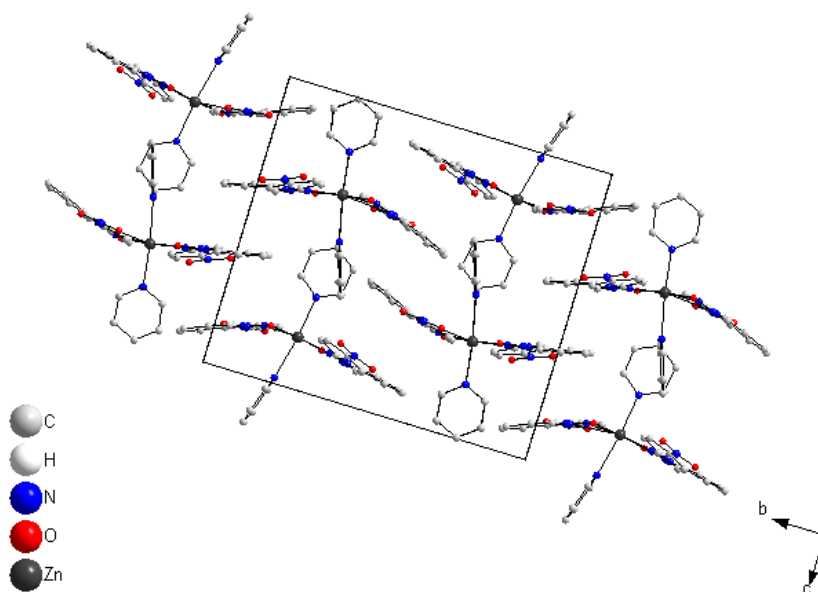


Figura 34. Projeção completa da cela elementar do composto **(3)**, na direção [100], incluindo seu conteúdo. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza⁶⁸.

Projeção molecular para o composto **(3)**, evidenciando suas interações intramoleculares, representadas na **Figura 35**.

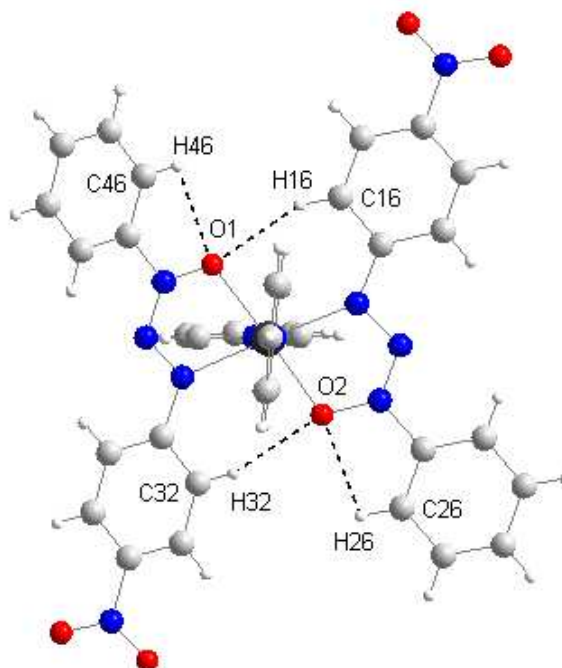


Figura 35. Projeção molecular das interações intramoleculares para o composto **(3)**⁶⁸.

A molécula referente ao composto **(3)** possui apenas ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares tais como C–H \cdots O [C(16) \cdots O(1) = 2,71(5) Å e C(16) – H(16) \cdots O(1) = 101°], [C(32) \cdots O(2) = 2,71(6) Å e C(32) – H(32) \cdots O(2) = 100°], [C(26) \cdots O(2) = 3,12(6) Å e C(26) – H(26) \cdots O(2) = 140°] e [C(46) \cdots O(1) = 3,29(4) Å e C(46) – H(46) \cdots O(1) = 147°]. Estas interações podem ser relacionadas às distorções apresentadas no composto **(3)**, entre os triazenidos ligantes **(1)** e entre as moléculas de piridina, não justificando a causa, mas sim atuando como força complementar para a distorção da esfera de coordenação, evidenciado pela **Figura 36**.

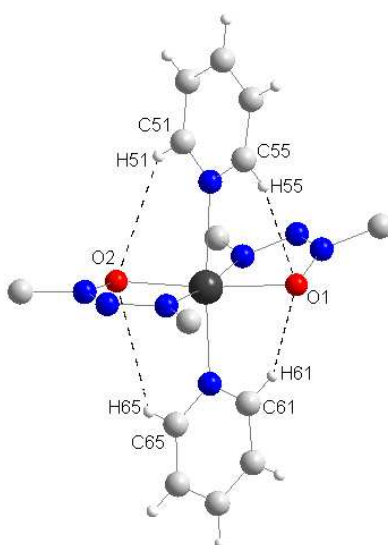


Figura 36. Projeção molecular das interações intramoleculares entre os hidrogênios das moléculas de piridina para o composto **(3)**. Os anéis fenila foram omitidos para maior clareza⁶⁸.

5.5. Determinação da estrutura do composto (4)

5.5.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (4)

A determinação estrutural do composto (4) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (nº 12 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, conforme podemos observar na **Figura 37**. Cristais de coloração vermelha, vítreos do composto (4) foram obtidos a partir da evaporação lenta da recristalização de uma solução contendo uma mistura de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{py}$.

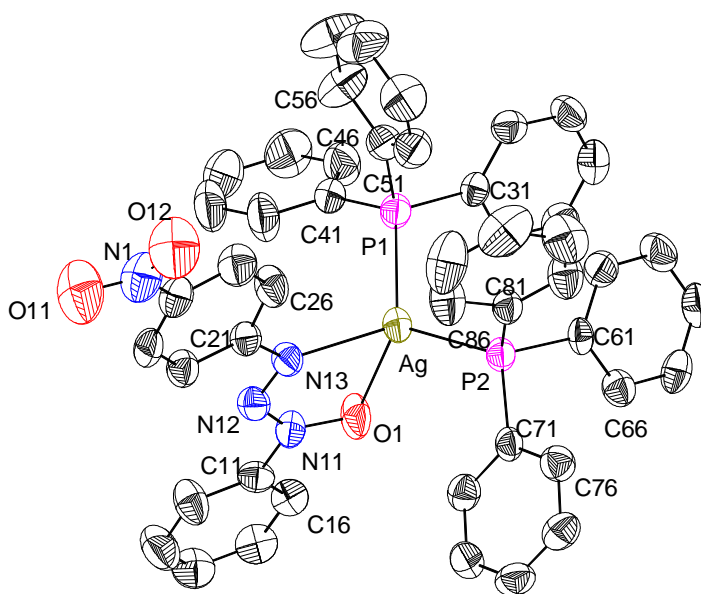


Figura 37. Projeção molecular para o composto (4)^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza.

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto (4) levaram a uma rede cristalina recíproca monoclinica, em uma rede primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue $2/m$.

O grupo espacial $P2_1/c$ é uma variante do grupo espacial $P2_1/a$, no qual somente é trocado o eixo cristalográfico a por c . A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao Tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria 2_1 e c . O conteúdo da célula é gerado pelos operadores -1 , 2_1 , bem como, um plano de deslizamento c paralelo ao eixo b .

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/c$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

$$\begin{aligned} N_{AM} &= V_{CE}/Z \cdot 18 \\ N_{AM} &= 4029,4(3)/4 \cdot 18 \\ N_{AM} &\sim 56 \text{ átomos} \end{aligned}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{46}N_4O_3P_2Ag$, considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(4)**. A fórmula molecular resultante foi $[Ag(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)(PC_{18}H_{15})_2]$.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P2_1/c$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(4)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 7499 reflexões observadas.

Um triazenido ligante **(1)** atua de modo bidentado do tipo $(N13) - \eta^1$, $(O1) - \eta^1$ (doador de quatro elétrons), com mais dois ligantes neutros trifenilfosfina completando a esfera de coordenação de um tetraedro distorcido com ângulo interplanar de $[P(1) - Ag - P(2)]$ e $[Ag - O(1) - N(11) - N(12) - N(13)]$ de $89,12(9)^\circ$ ⁵¹. Também ocorre uma alongação nas ligações no complexo, devido à diminuição da ordem de ligação neste composto, fato atribuído a coordenação do metal, adotando critério da análise das ligações mais fortes entre os sítios de coordenação com o metal.

O ângulo observado para o composto **(4)** atribuído a $P(1) - Ag - P(2)$ de $116,65(2)^\circ$, devido ao efeito estérico dos grupos trifenilfosfinas presentes na esfera de coordenação do complexo, e pelo anel de cinco membros formado pelo triazenido ligante **(1)**, coordenado ao átomo de prata. Este composto não

apresenta ligações de hidrogênio, apresentando-se como unidade discreta, devido ao volume relativamente grande ocupado pelos grupos PPh_3 , como ilustrado na **Figura 38**.

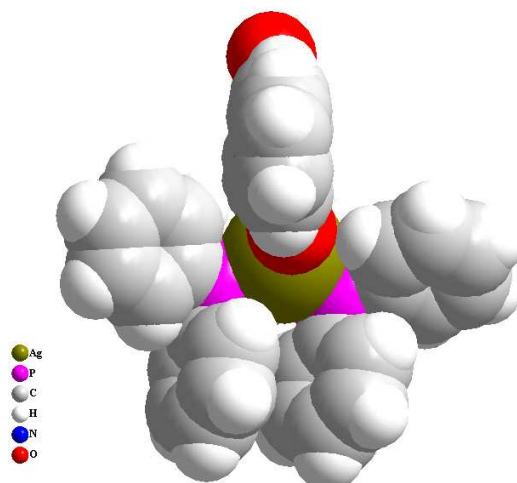


Figura 38. Ilustração do impedimento estérico ocasionado pelos grupos trifenilfosfina no complexo **(4)**⁶⁸.

De acordo com os ângulos de ligação e distâncias, conforme a **Tabela 22**, o complexo de prata(I) apresenta número de coordenação igual a quatro (N.C. = 4), com geometria de coordenação tetraédrica distorcida, como podemos observar na **Figura 39** do composto, entre as ligações Ag-P [Ag-P(1) e Ag-P(2)], entre Ag-O [Ag-O(1)] e Ag-N [Ag-N(13)], satisfazendo a geometria referida ao complexo.

Tabela 22. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **(4)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	(°)
N(11)-N(12)	1,284(5)	N(11)-N(12)-N(13)	114,5(4)
N(12)-N(13)	1,331(5)	O(1)-N(11)-N(12)	125,2(4)
N(11)-O(1)	1,304(5)	N(12)-N(13)-Ag	121,0(3)
O(1)-Ag	2,423(3)	O(1)-Ag-P(1)	114,55(9)
Ag-P(1)	2,4463(15)	O(1)-Ag-P(2)	112,98(10)
Ag-P(2)	2,4641(17)	N(13)-Ag-P(1)	125,94(10)
N(13)-Ag	2,290(4)	N(13)-Ag-P(2)	109,97(10)
N(1)-O(11)	1,225(6)	P(1)-Ag-P(2)	116,65(5)
N(1)-O(12)	1,213(6)		

As distâncias Ag – N(13) e Ag – O(1) diferem significativamente entre 2,290(4) Å e 2,423(3) Å. As distâncias para Ag – P se assemelham a 2,4463(15) Å e 2,4641(17) Å, podendo ser comparadas a distâncias encontradas para um polímero do tipo $\cdots Ag(PPh_3)_2(CN)Ag(CN)(PPh_3) \cdots$, de distâncias entre 2,466(2) Å e 2,471(2) Å⁷¹.

O íon triazenido (**1**) presente no composto (**4**) apresenta os grupos p - $C_6H_4NO_2$ e $-C_6H_5$ terminais formando um ângulo interplanar de $7,43(0.33)^\circ$, indicando um pequeno desvio da planaridade da molécula como um todo, apresentando valores de r.m.s. iguais a $(0,0034 \text{ \AA})$ e $(0,0111 \text{ \AA})$. Pela análise da esfera de coordenação do complexo, os grupos PPh_3 , coordenados na forma *cis* com o centro metálico de prata (I), apresentam um ângulo interplanar de $85,14(0.23)^\circ$, conferindo ao complexo de prata (I) uma geometria tetraédrica com ângulos de $116,65(5)^\circ$, para o fragmento P(1)-Ag-P(2), $114,55(9)^\circ$ para o fragmento O(1)-Ag-P(1), $112,98(10)^\circ$ para o fragmento O(1)-Ag-P(2) e $66,70(13)^\circ$ para o fragmento O(1)-Ag-N(13), como mostrado na **Figura 39**.

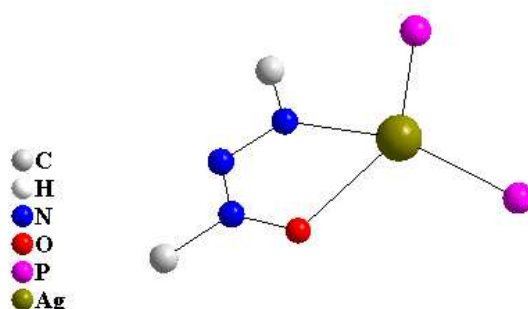


Figura 39. Representação da esfera de coordenação para o composto (**4**). Foram omitidos os átomos de hidrogênio e os anéis fenila para maior clareza⁶⁸.

Na **Figura 40**, está representado o conteúdo da cela elementar do composto (**4**).

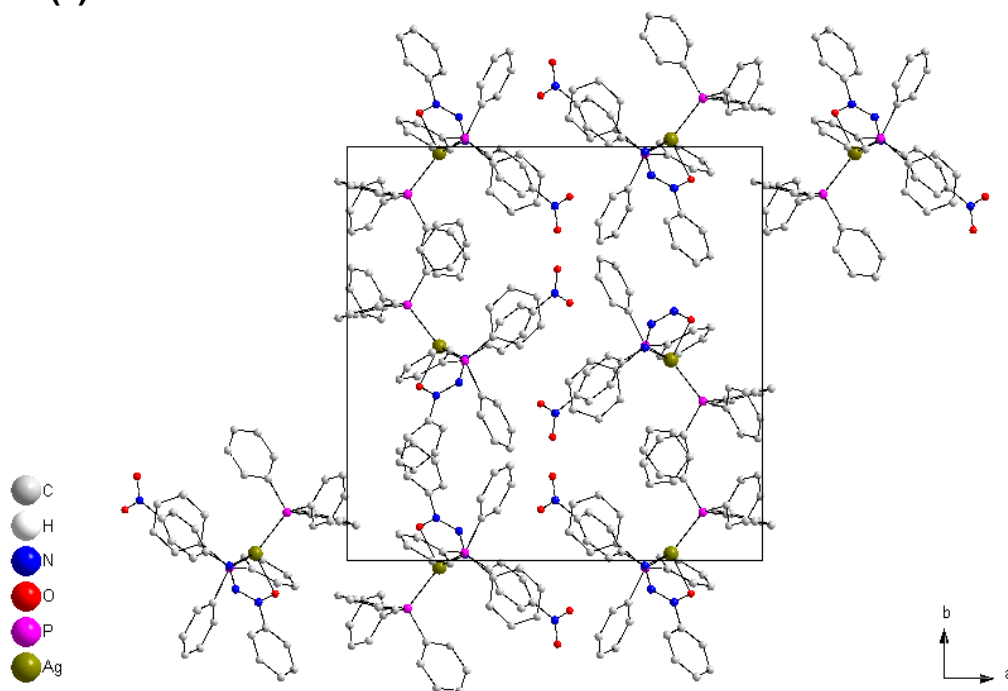


Figura 40. Projeção completa da cela elementar do composto (**4**), na direção $[001]$, incluindo seu conteúdo⁶⁸. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

5.6. Determinação estrutural do composto (5)

5.6.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (5)

A determinação estrutural do composto (5) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (nº 12 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, conforme apresentado na **Figura 41**. Cristais de coloração amarelo-ouro, vítreos do composto (5) foram obtidos a partir da evaporação lenta da recristalização de uma solução contendo uma mistura de Acetona/ py.

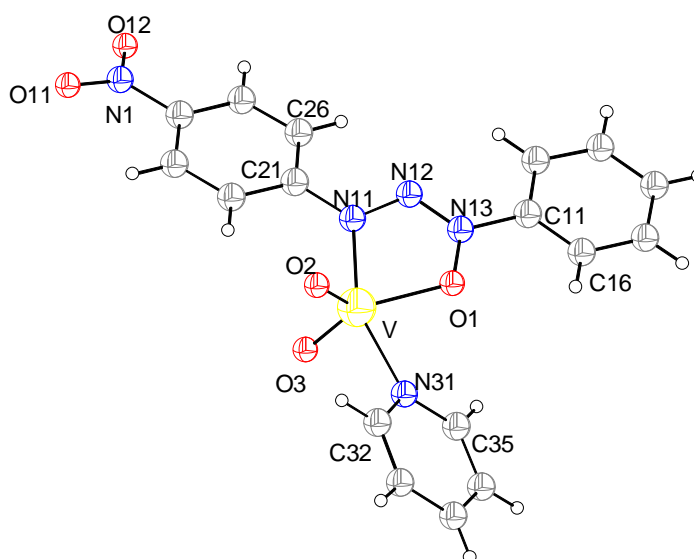


Figura 41. Projeção molecular para o composto (5)^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. [Código de simetria: (') x, y, z ; (") $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (""') $-x, -y, -z$; (""") $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto (5) levaram a uma rede cristalina recíproca monoclinica, em uma rede tridimensionalmente primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede tridimensional é caracterizada pela simetria de Laue $2/m$.

O grupo espacial $P2_1/c$ é uma variante do grupo espacial $P2_1/a$, onde somente é trocado o eixo cristalográfico a por c . A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao Tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria 2_1 e c . O conteúdo da cela é gerado pelos operadores -1 , 2_1 , bem como, um plano de deslizamento c paralelo ao plano b .

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/c$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

$$\begin{aligned} N_{AM} &= V_{CE}/Z.18 \\ N_{AM} &= 1773,7(4)/4.18 \\ N_{AM} &\sim 25 \text{ átomos} \end{aligned}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{14}N_5O_5V$ considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(5)**. A fórmula molecular resultante foi $[V(O)_2(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)(C_5H_5N)]$.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P2_1/c$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(5)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 3292 reflexões observadas.

O triazenido ligante **(1)** atua de modo bidentado (doador de quatro elétrons), com mais uma molécula de piridina como ligante neutro e mais duas ligações do tipo ($V=O$), completando a esfera de coordenação de uma bipirâmide de base trigonal distorcida, com ângulo interplanar entre C(11) – C(16) do anel fenila e N(11) – N(12) – N(13) – O(1), C(21) – C(26) e N(11) – N(12) – N(13) – O(1) e entre C(11) – C(16) e C(21) – C(26) de $5,0(1)^\circ$, $9,9(1)^\circ$ e $5,4(1)^\circ$, respectivamente. A ligação intermolecular não-clássica de hidrogênio ($C - H \cdots O$) no composto **(5)** não apresenta co-planaridade entre O(11)/N(1)/N(12) do nitro grupo e com C(21) – C(26) do anel $[11,4(4)^\circ]$ ⁵².

Ocorre a formação de um arranjo supramolecular das unidades diméricas do complexo em questão, associadas através das ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas [C(14)···O(2') = 3,35(4) Å e [C(36)···O(11') = 3,294(5) Å], respectivamente, com código de simetria igual a $-x, -y, -z$, (Vide **Tabela 24**).

De acordo com a análise dos ângulos de ligação e distâncias, como mostrado na **Tabela 23**, o complexo de vanádio(V) apresenta um número de coordenação igual a cinco (N.C. = 5) com geometria de coordenação bipirâmide de base trigonal distorcida, como podemos observar na esfera de coordenação do composto, as ligações entre V-O [V-O(1), V=O(2) e V=O(3)], entre V-N [V-N(11)] e V-N_{py} [V-N(31)], satisfazendo a geometria referida para o complexo. Também ocorre uma alongação nas ligações no complexo, devido à diminuição da ordem de ligação neste composto, fato atribuído a coordenação do metal, adotando critério da análise das ligações mais fortes entre os sítios de coordenação com o metal. A **Tabela 24** mostra os parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio encontradas para o composto **(5)**.

Tabela 23. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **(5)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	(°)
V-O(1)	1,991(2)	N(11)-N(12)-N(13)	111,5(3)
V-O(2)	1,601(2)	N(12)-N(13)-O(1)	120,5(2)
V-O(3)	1,614(2)	N(11)-V-O(1)	73,85(9)
V-N(11)	2,066(3)	O(11)-N(1)-O(12)	123,1(3)
V-N(31)	2,115(3)	O(1)-V-N(31)	81,58(9)
N(11)-N(12)	1,315(3)	N(11)-V-N(31)	155,14(10)
N(12)-N(13)	1,276(3)	O(1)-V-O(2)	126,64(11)
N(1)-O(11)	1,220(3)	O(2)-V-O(3)	124,05(12)
N(1)-O(12)	1,221(4)	O(1)-V-O(3)	124,05(12)

[Código de simetria: (') x, y, z ; (") $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (""') $-x, -y, -z$; (""") $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

Tabela 24. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio (Å/°) para o composto **(5)**.

D – H···A	D – H	H···A	D·····A	D – H···A
C(12) – H(12)·····O(1)* – (a)	0,93	2,43	2,75(4)	100
C(32) – H(32)·····O(1)* – (a)	0,93	2,48	2,90(5)	108
C(36) – H(36)·····O(3)* – (a)	0,93	2,54	3,02(5)	112
C(14) – H(14)·····O(2')** – (b)	0,93	2,44	3,35(4)	166
C(36) – H(36)·····O(11')** – (b)	0,93	2,56	3,29(5)	136

D = átomo doador; A = átomo aceptor; (a) Não-Clássica e intramolecular; (b) Não-Clássica e intermolecular; [Códigos de simetria: (*) $1+x, y, z$; (**) $-x, -y, -z$]

As distâncias V – O(1) e V – N(11) diferem significativamente entre 1,991(2) Å e 2,066(3) Å. As distâncias para V-O(2) e V-O(3) se assemelham a 1,601(2) Å e 1,614(2) Å, respectivamente, podendo ser comparadas a distâncias encontradas nos complexos [Ph₃SnCl.VO(salen)].0,5MeCN e [Ph₃SnCl.VO(sal-1,2-pn)], já descrito na literatura, de distâncias entre 1,614(3) Å e 1,617(9) Å, respectivamente⁷².

O íon triazenido (**1**) presente no composto (**5**) apresenta os grupos *p*-C₆H₄NO₂ e –C₆H₅ terminais formando um ângulo interplanar de 5,38(0.11)°, indicando um pequeno desvio da planaridade da molécula como um todo, apresentando valores de r.m.s. iguais a (0,0044 Å) e (0,0037 Å). Analisando a esfera de coordenação do complexo, os átomos de oxigênio, das ligações (V=O), ligados na forma *cis* com o centro metálico de vanádio (V), apresentam um ângulo interplanar de 89,25(0.12)°, 73,85(9)° para o fragmento N(11)-V-O(1) e 81,58(9)° para o fragmento N(31)-V-O(1), evidenciando a estereoquímica do composto, como mostrado na **Figura 42**.

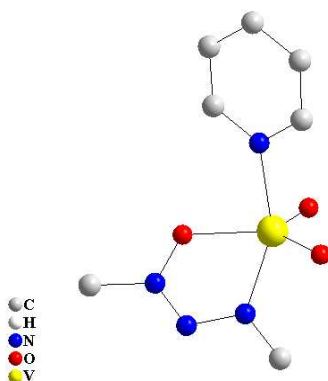


Figura 42. Representação da esfera de coordenação para o composto (**5**). Foram omitidos os átomos de hidrogênio e os anéis fenila para maior clareza⁶⁸. [Código de simetria: (') *x, y, z*; (') *-x, ½ + y, ½ - z*; (') *-x, -y, -z*; (') *x, ½ - y, ½ + z*].

Na **Figura 43**, está representado o conteúdo da cela elementar do composto (**5**).

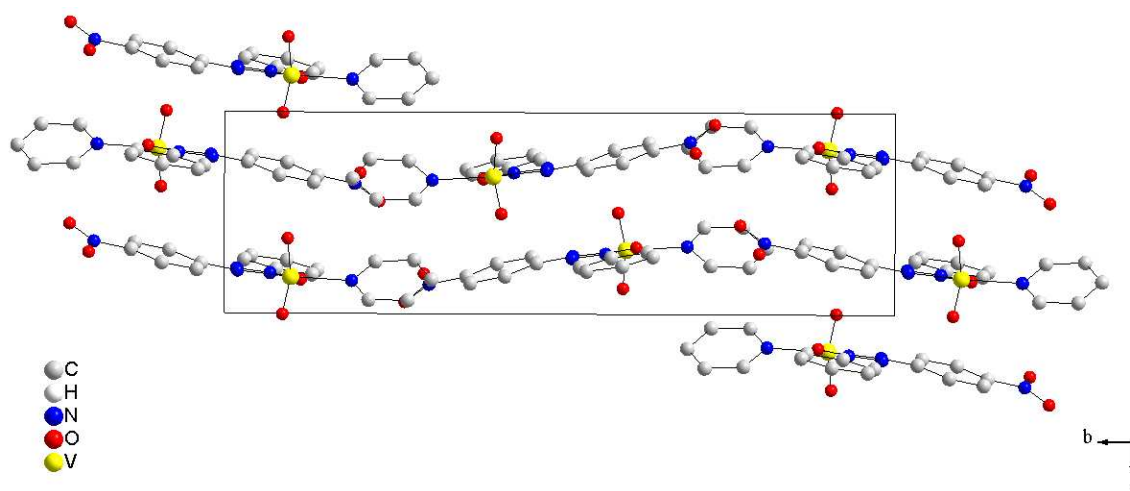


Figura 43. Projeção completa da cela elementar do composto **(5)**, na direção [100], incluindo o seu conteúdo⁶⁸. [Código de simetria: (*) x, y, z ; (**) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (**') $-x, -y, -z$; (****) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

Projeção molecular das interações intermoleculares na direção [100] para o composto **(5)**, como está representado na **Figura 44**.

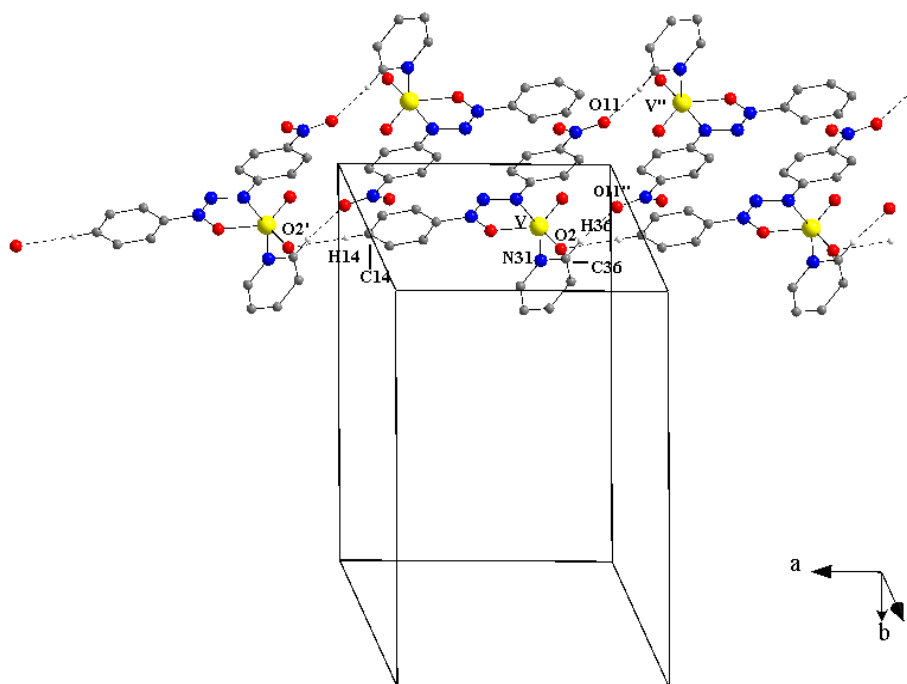


Figura 44. Projeção da cela elementar na direção [100] do composto **(5)**⁶⁸. [Códigos de simetria: (*) $1+x, y, z$; (**) $-x, -y, -z$].

O arranjo supramolecular formado pelo composto **(5)**, associado por unidades diméricas de $[(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)V(O)_2(C_5H_5)]$, é resultado da associação de ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C-H \cdots O [C(36) \cdots O(11'') = 3,294(5) Å; código de simetria: (**) $-x, -y, -z$], ocasionando

em uma cadeia unidimensional na direção cristalográfica [100] incluindo a unidade $\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}$ do par centrossimétrico $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]^-$, atuando como ponte entre dois fragmentos $[\text{VO}_2]^+$, equivalentes por inversão. Estas unidades diméricas, são então, conectadas *via* ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C-H}\cdots\text{O}$, envolvendo oxo-ligante terminal associado ao átomo central de vanádio⁵².

Pela verificação da projeção molecular das interações intermoleculares atribuídas para o outro complexo de vanádio sintetizado, o [1,3-*bis*(fenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3,O]-piridina-*cis*-dioxovanádio(V)⁵², confirma-se que, o fragmento $[\text{VO}_2]^+$, também presente neste complexo, é o responsável pela formação do arranjo supramolecular unidimensional, uma vez que, o pró-ligante 1,3-*bis*(fenil)triazeno 1-óxido não possui o substituinte $[\text{NO}_2]$, presente no pró-ligante (1), como é mostrado na **Figura 45**.

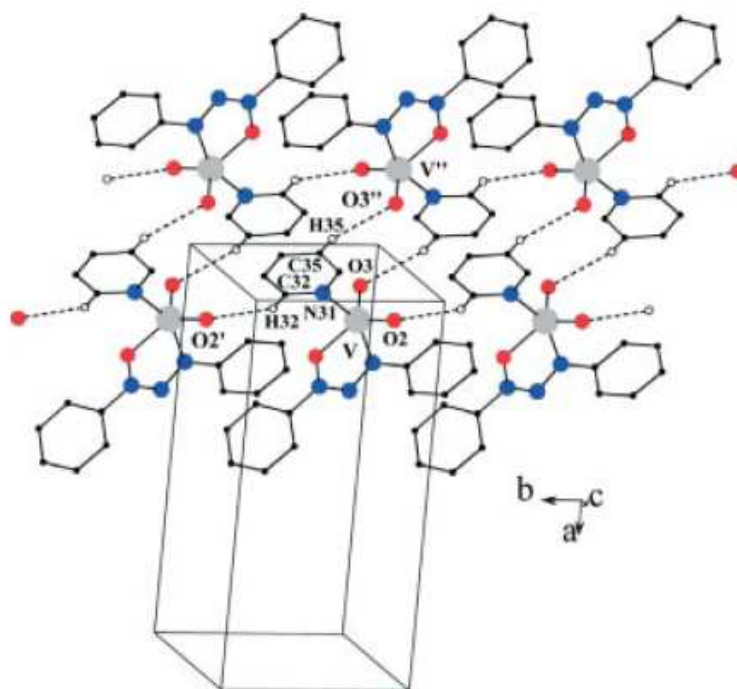


Figura 45. Projeção molecular das interações intermoleculares para o complexo [1,3-*bis*(fenil)triazenido 1-óxido- K^2N^3,O]-piridina-*cis*-dioxovanádio(V)^{52,68}. [Códigos de simetria: (*) $x, 1+y, z$; (**) $-x, -y, -z$].

5.7. Determinação estrutural do composto (6)

5.7.1. Discussão da estrutura molecular/cristalina do composto (6)

A determinação estrutural indica que o composto **(6)** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14 – *International Tables For Crystallography*)⁶⁷, conforme ilustrado na **Figura 46**. Cristais de coloração laranja, vítreos do composto **(6)** foram obtidos a partir da evaporação lenta da recristalização de uma solução contendo uma mistura de MeOH /py.

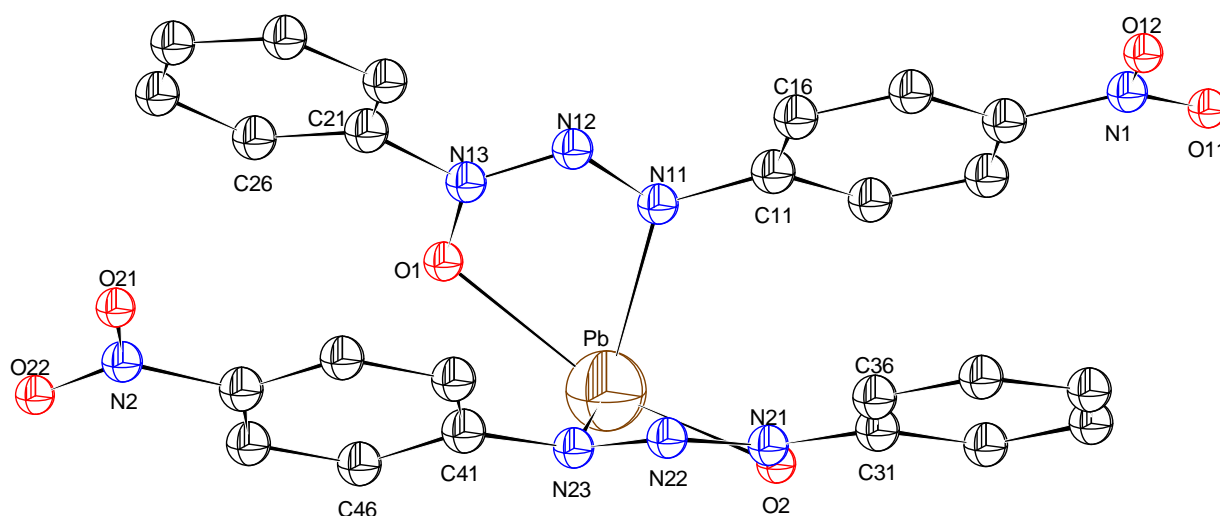


Figura 46. Projeção molecular para o composto **(6)**^{68,69}. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade dos átomos de 50%. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. [Código de simetria: (') x, y, z ; (') $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (') $-x, -y, -z$; (') $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial do composto **(6)** levaram a uma rede cristalina recíproca monoclinica, em uma rede primitiva, onde o Tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. A simetria de rede é caracterizada pela simetria de Laue $2/m$.

O grupo espacial $P2_1/n$ é uma variante do grupo espacial $P2_1/c$, no qual somente é trocado o eixo cristalográfico a por c . A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao Tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria 2_1 e n . O conteúdo da célula é gerado pelos operadores -1 , 2_1 , bem como, um plano de espelhamento n paralelo ao plano ab .

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/n$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo para este grupo), a previsão de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

$$\begin{aligned} N_{AM} &= V_{CE}/Z.18 \\ N_{AM} &= 2473,8(6)/4.18 \\ N_{AM} &\sim 33 \text{ átomos} \end{aligned}$$

Este número, considerando um erro experimental de +/- 10% permite a previsão de uma molécula com fórmula molecular empírica $C_{24}N_6O_2Pb$, considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura molecular/cristalina do composto **(6)**. A fórmula molecular resultante foi $[Pb(O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5)_2]$.

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial $P2_1/n$, decorreu via Métodos Diretos⁵⁴. Os átomos não-hidrogenóides complementares do composto **(6)** foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 4596 reflexões observadas.

De acordo com a análise das distâncias e dos ângulos de ligação, mostrados na **Tabela 25**, o centro metálico de chumbo(II) apresenta número de coordenação igual a cinco (N.C. = 5), com geometria de coordenação pirâmide de base quadrática distorcida, como podemos observar na esfera de coordenação do composto, as ligações entre Pb-O [Pb-O(1) e Pb-O(2)] e entre Pb-N [Pb-N(11) e Pb-N(23)], satisfazendo assim, a geometria para o complexo. Também ocorre uma alongação nas ligações no complexo, devido à diminuição da ordem de ligação neste composto, fato atribuído a coordenação do metal, adotando critério da análise das ligações mais fortes entre os sítios de coordenação com o metal, contendo também interações do tipo metal areno- π discutidas mais adiante.

A **Tabela 26** mostra os parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio encontradas para o composto **(6)**.

Tabela 25. Distâncias (Å) e Ângulos de ligação (°) para o composto **(6)**.

Ligações	(Å)	Ângulos de Ligação	(°)
N(11)-N(12)	1,324(4)	N(11)-N(12)-N(13)	113,8(3)
N(12)-N(13)	1,284(4)	N(12)-N(13)-O(1)	123,0(3)
N(13)-O(1)	1,317(7)	N(12)-N(11)-Pb	116,89(19)
N(11)-Pb	2,391(3)	N(23)-Pb-O(2)	113,79(17)
N(1)-O(11)	1,218(5)	N(11)-Pb-O(1)	64,60(8)
N(1)-O(12)	1,217(5)	N(12)-N(11)-C(11)	112,1(3)
N(11)-C(11)	1,404(4)	N(12)-N(13)-C(21)	118,3(3)
N(13)-C(21)	1,446(4)	O(11)-N(1)-O(12)	123,7(3)
Pb-O(1)	2,358(2)	O(1)-Pb-O(2)	136,06(7)

[Código de simetria: (') x, y, z ; (") $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (""') $-x, -y, -z$; (""") $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

Tabela 26. Parâmetros geométricos para ligações de hidrogênio (Å/°) para o composto **(6)**.

$D - H \cdots A$	$D - H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
C(25) – H(25)······O(11)* – (a)	0,93	2,55	3,19(5)	127
C(42) – H(42)······O(12)** – (a)	0,93	2,60	3,22(5)	125
C(45) – H(45)······O(1)*** – (a)	0,93	2,57	3,49(4)	169

(D = átomo doador; A = átomo aceptor); (a) *Não-Clássica e intermolecular*;

Códigos de simetria: (*) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (**) $1-x, 1-y, 1-z$; (***) $-x, 1-y, 1-z$;

As distâncias para Pb – O(2) e Pb – O(1) se assemelham a 2,358(2) Å e 2,389(2) Å, respectivamente, podendo ser comparadas a distâncias encontradas para os complexos [Pb(glu)(dpdp)] e [Pb(suc)(dpdp)], já descrito na literatura, de distâncias entre 2,488 Å e 2,514 Å, respectivamente⁷³.

Os íons triazenido **(1)** presentes no composto **(6)**, coordenados ao centro metálico de chumbo(II), apresentam os grupos $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ e $-\text{C}_6\text{H}_5$ terminais formando um ângulo interplanar de 11,64(0.21)°, indicando um desvio da planaridade da molécula como um todo, apresentando valores de r.m.s. iguais a (0,0037 Å) e (0,0032 Å). Já o ângulo interplanar presente no fragmento O(1)-Pb-O(2) 136,06(7)°, entre N(11)-Pb-N(23) é igual a 81,56(9)° e, entre o fragmento N(23)-Pb-O(2) é igual a 113,79(17)°, conferindo ao complexo uma geometria de pirâmide de base quadrática distorcida.

Na **Figura 47**, está representado o conteúdo da cela elementar para o composto **(6)**. Uma característica marcante que diferencia este complexo de chumbo(II) dos demais já discutidos neste presente trabalho, é a presença de interações não-covalentes do tipo Pb- η^6 -metal areno – π (Vide **Figura 49**).

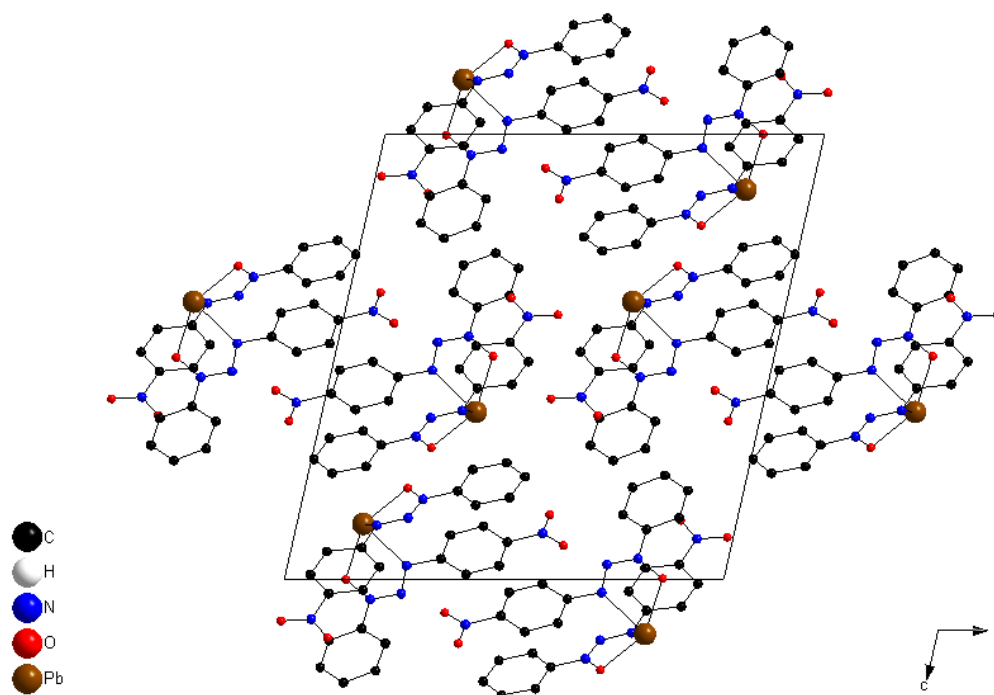


Figura 47. Projeção completa da cela elementar do composto **(6)**, na direção [010], incluindo o e seu conteúdo⁶⁸. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. [Código de simetria: (') x, y, z , (") $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$, (""') $-x, -y, -z$, (""") $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

As moléculas referentes ao composto **(6)** possuem apenas ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares tais como C–H \cdots O [C(25) \cdots O(11) = 3,19(5) Å e C(25) – H(25) \cdots O(11) = 127°] e [C(45) \cdots O(1) = 3,49(4) Å e C(45) – H(45) \cdots O(1) = 169°], respectivamente, representadas na **Figura 48**.

A **Figura 49** mostra a projeção molecular do composto **(6)**, na direção [100], evidenciando as interações que ocorrem para a formação da estrutura supramolecular do tipo Pb- η^6 metal areno – π , com distâncias para estas interações [C(31)/C(36) \cdots Pb] entre 3,632 Å e 3,686 Å, e distância [Pb \cdots C₆ (centróide) = 3,457(2) Å], onde o átomo de chumbo direciona-se ao centro do anel fenila.

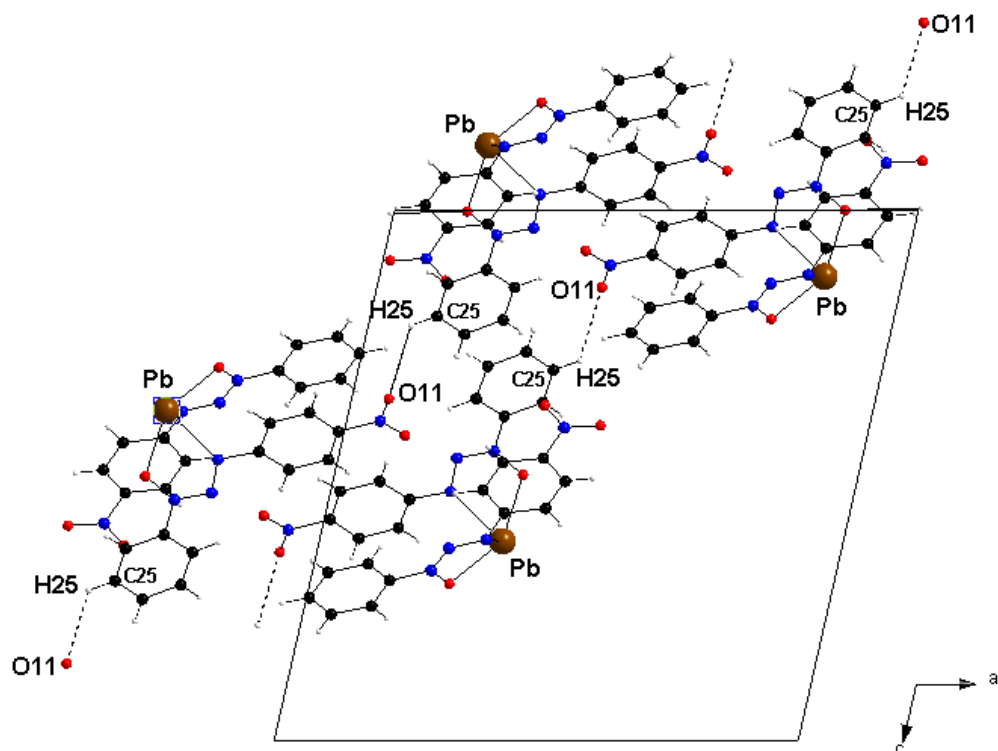


Figura 48. Projeção molecular das interações intermoleculares, na direção [010], para o composto (6)⁶⁸. [Códigos de simetria: (*) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (**) $1-x, 1-y, 1-z$; (***) $-x, 1-y, 1-z$].

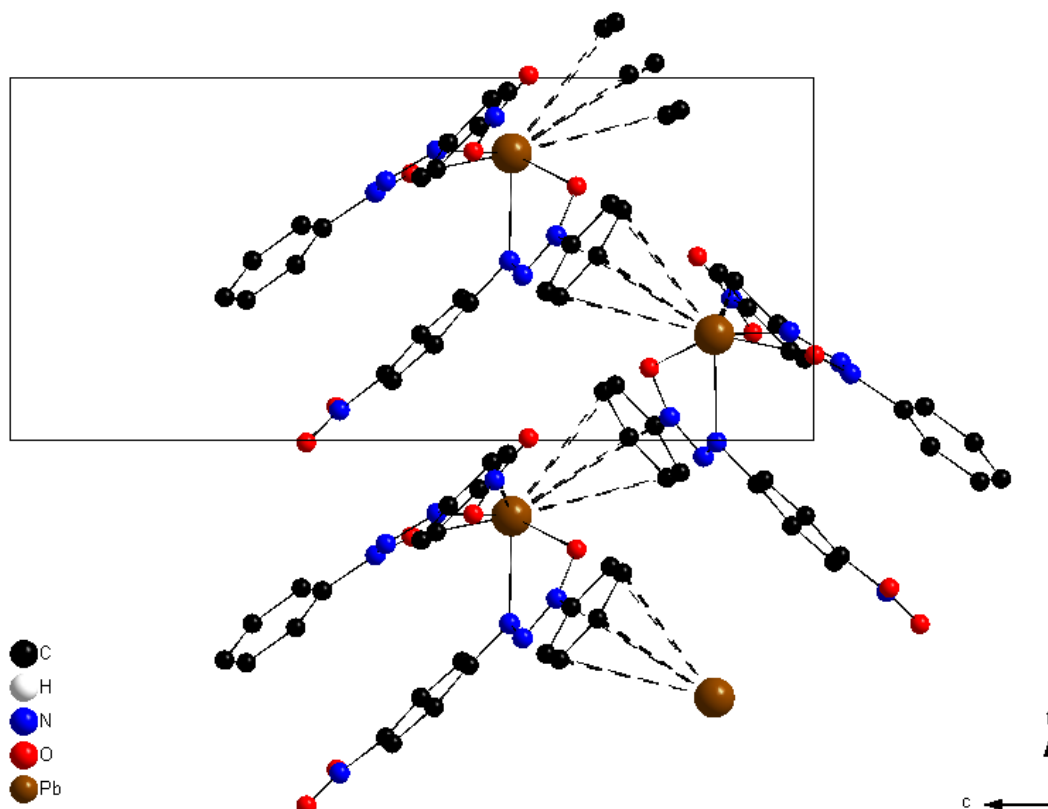


Figura 49. Projeção molecular, na direção [100], evidenciando a ocorrência de interações não-covalentes do tipo $\text{Pb-}\eta^6$ metal arene $-\pi$. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza⁶⁸. [Códigos de simetria: (*) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (**) $1-x, 1-y, 1-z$; (***) $-x, 1-y, 1-z$].

A seguir, na **Figura 50**, é evidenciada a esfera de coordenação para o composto **(6)**, com (N.C. = 5), conferindo ao complexo uma geometria de pirâmide de base quadrática distorcida, que através da interação metal areno- π do triazenido ligante **(1)** que representa uma unidade na coordenação, satisfaz a geometria do complexo, onde os fragmentos O(1)-Pb-N(11), O(2)-Pb-N(23) apresentam ângulos de ligação iguais a $64,60(8)^\circ$ e $113,79(17)^\circ$, respectivamente.

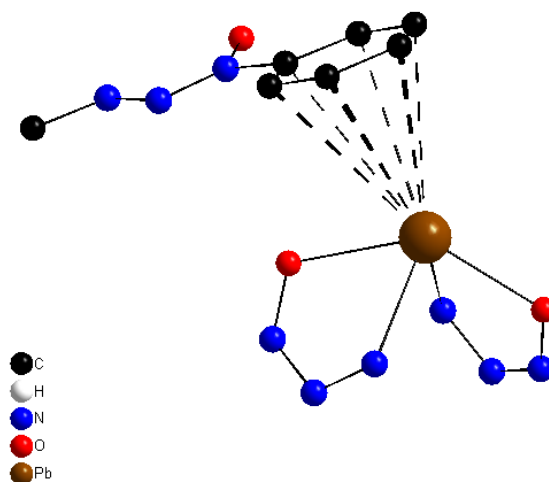


Figura 50. Esfera de coordenação referente ao composto **(6)**, evidenciando o **N.C. = 5**, com geometria piramidal de base quadrática. Foram omitidos os anéis fenila para maior clareza⁶⁸. [Código de simetria: (') x, y, z ; (") $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (""') $-x, -y, -z$; (""") $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$].

6. CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos neste trabalho, envolvendo a síntese do ligante triazeno 1-óxido e de seus complexos metálicos, e baseados nos resultados obtidos, chegou-se a uma série de conclusões importantes:

- Obteve-se complexos inéditos de Ni(II), Zn(II), Ag(I), V(V) e Pb(II), envolvendo o 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido **(1)**.
- Os compostos **(4)**, **(5)** e **(6)**, de prata(I), vanádio(V) e chumbo(II), respectivamente, são os primeiros exemplos de complexos triazenidos 1-óxido.
- O pró-ligante **(1)** apresenta ligações de hidrogênio bifurcadas do tipo D_1 , $D_2 - H \cdots O$, formando unidades diméricas.
- As interações intramoleculares apresentadas no composto **(3)** podem ter influenciado para a distorção da esfera de coordenação do complexo.
- O composto **(4)** não apresentou arranjo supramolecular, devido ao impedimento estérico proporcionados pelos grupos PPh_3 , fazendo com que o complexo não apresente interações intra e intermoleculares, *via* ligações de hidrogênio.
- O fragmento $[VO_2]^+$, presente no composto **(5)**, tem total influencia para a formação do arranjo supramolecular unidimensional, *via* ligações de hidrogênio não-clássicas.
- O composto **(6)** difere do padrão de coordenação observado para outros complexos encontrados na literatura e também se caracteriza pela formação de um arranjo unidimensional devido à auto-associação de interações não-covalentes do tipo $Pb-\eta^6$ metal areno- π .

- O grupamento *nitro* (**-NO₂**) presente no pró-ligante **(1)** influencia diretamente na estrutura estérica e eletrônica para a formação dos complexos, *via* ligações de hidrogênio não-clássicas.
- É destacado como fundamental o papel da aplicação da cristalografia de raios-X em monocristal na elucidação estrutural de novas estruturas químicas, tendo em vista das dificuldades que teriam outros métodos de análise, como, por exemplo, para a investigação de estruturas supramoleculares e outros afins.
- As caracterizações mencionadas no trabalho por I.V., UV/Vis, RMN de ¹H e difração de raios-X em monocristal estão condizentes com os fragmentos das estruturas determinadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; **1986**, 30, 1-68.
2. GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; **1859**, 9, 594.
3. KARADAYI, N.; CAKMAK, S.; ODABASOGLU, M.; BÜYÜKGÜNGÖR, O.; *Acta Cryst., Section C: Cryst. Struct. Commun.*; **2005**, **C61**, o303-o305.
4. FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM, **1989**.
5. HARTMAN, W.W.; DICKEY, J.B.; *Org. Synth.*; **1943**, Coll.2, 163.
6. VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; **1977**, 691.
7. LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron*, **2004**, 60, 121-130.
8. MOORE, J.S.; *Acc. Chem. Res.*; **1997**, 30, 402-413.
9. ELKINS, M.; HUNTER, L.; *University College, Leicester*, **1938**, 1346-1350.
10. SHARMA, R.; SHARMA, S.N.; AMBASTHA, P.K.; *Oriental Journal of Chemistry*; **1998**, 14(3), 449-452.
11. DWIVEDI, G.L.; SRIVASTAVA, R.C.; *Acta Cryst.*; **1977**, B27, 2316.
12. PATTANAYAK, P.; CHAKRABORTY, P.; CHANDRA, S.K.; CHAKRAVORTY, A.; *Polyhedron*; **1996**, 15(7), 1121-1127.
13. GORJI, D.K.; CHAUHAN, R.S.; GOSWAMI, A.K.; PUROHIT, D.N.; *Reviews in Analytical Chemistry*; **1998**, 17(4).
14. SHARMA, R.C.; CHAUHAN, R.S.; GOSWAMI, A.K.; PUROHIT, D.N.; *Asian Journal of Chemistry*; **1995**, 7, 201-205.
15. PUROHIT, D.N.; *Talanta*; **1967**, 14, 353-359.
16. DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMANN, R.; *Naturwissenschaften*; **1967**, 54, 171.
17. RACHID, Z.; KATSOULAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B.J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; **2003**, 8, 2297-3300.
18. DA SILVA, E.O.; *Tese de Doutorado*; IQ-USP, **1997**.
19. DENTI, G.; *et al*; *Inorg. Chim. Acta*; **1991**, 182(2), 127-129.
20. LEHN, J.M.; *et al*; *Chem. Phys. Letters*; **1995**, 243, 526-532.
21. DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford, New York, **1999**, 5-23.

22. HÖRNER, M.; BROCH, F.; VISENTIN, L.C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2007**, 633, 1779-1782.
23. HÖRNER, M.; MANZONI, G.O.; BEHN, M.B.; FENNER, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2006**, 632, 615-618.
24. HÖRNER, M.; MANZONI, G.O., CEZAR, R.; VISENTIN, L.C.; *Inorg. Chim. Acta*; **2006**, 359(14), 4667-4671.
25. SARKAR, S.B.; KHALIL, M.; SAHA, S.C.; TALAPATRA, S.K.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **1983**, 39, 1075.
26. VAUGHAN, K.; CAMERON, L.M.; CHRISTIE, S.; ZAWOROTKO, M.J.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **1992**, 48, 1985.
27. SAMANTA, C.; DE, P.K.; SARKAR, S.B.; SAHA, S.C.; TALAPATRA, S.K.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **1985**, 41, 142.
28. SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A.K.; MUKHERJEE, M.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **1998**, 54, 1544.
29. LEE, J.D.; *Química Inorgânica Não Tão Conscisa*; **1999**, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 406-434.
30. HÖRNER, M.; DE OLIVEIRA, J.S.; BORDINHAO, J.; BECK, J.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **2002**, 58, m586.
31. DWIVEDI, G.L.; SRIVASTAVA, R.C.; *Acta Cryst.; Section B: Struc. Crystallog. Cryst. Chem.*; **1976**, 32, 1446.
32. CIUNIK, Z.; WOLNY, J.A.; RUDOLF, M.A.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **1991**, 47, 2539.
33. WOLNY, J.A.; RUDOLF, M.A.; CIUNIK, Z.; GATNER, K.; WOLOWIEC, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1993**, 1611.
34. KARMAKAR, S.; CHOUDHURY, S.B.; RAY, D.; CHAKRAVORTY, A.; *Polyhedron*; **1993**, 12, 291.
35. MUKHERJEE, A.K.; SAMANTA, C.; MUKHERJEE, M.; HELLIWELL, M.; *Acta Cryst.; Section C: Cryst. Struc. Commun.*; **2000**, 56, 592.
36. CHAKRABORTY, P.; CHANDRA, S.K.; CHAKRAVORTY, A.K.; *Inorg. Chim. Acta*; **1995**, 229, 477.
37. WOLNY, J.A.; CIUNIK, Z.; RUDOLF, M.F.; *J. Chem. Cryst.*; **1995**, 25, 407.
38. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; *Química Inorgânica*; **2003**, 3ª ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 321-340.

39. BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch; Section B: Chem. Sci.*; **1986**, 41, 4.
40. KHALAJI, A.D.; AMIRNASI, M.; FALVELLO, L.R.; SOLER, T.; *Analytical Sciences; X-Ray Struct. Anal. Online*; **2006**, 22, x47.
41. WHITCOMB, D.R.; RAJESWARAN, M.; *J. Chem. Cryst.*; **2006**, 36, 587.
42. HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **1990**, 583, 31.
43. PAL, S.; RADHIKA, K.R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2001**, 627, 1631.
44. GATJENS, J.; MEIER, B.; KISS, T.; NAGY, E.M.; BUGLYO, P.; SAKURAI, H.; KAWABE, K.; REHDER, D.; *Chem.- Eur. J.*; **2003**, 9, 4924.
45. BERNALTE, A.; BARROS, F.J.G.; CAVACO, I.; COSTA PESSOA, J.; GILLARD, R.D.; HIGES, F.J.; TOMAZ, I.; *Polyhedron*; **1998**, 17, 3269.
46. BARUAH, B.; RATH, S.P.; CHAKRAVORTY, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2004**, 1873.
47. MORSALI, A.; MAHJOUN, A.R.; *Solid State Sciences*; **2005**, 7, 1429.
48. PARTYKA, D.V.; ZELLER, M.; HUNTER, A.D.; GRAY, T.G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2006**, 45, 8188.
49. ENGELHARDT, L.M.; HARROWFIELD, J.M.; MIYAMAE, H.; PATRICK, J.M.; SKELTON, B.W.; SOUDI, A.A.; WHITE, A.H.; *Aust. J. Chem.*; **1996**, 49, 1099-1111.
50. HÖRNER, M.; IGLESIAS, B.A.; MARTINS, P.R.; VISENTIN, L.C.; *Analytical Sciences; X-Ray Struct. Anal. Online*; Submetido; **2008**.
51. HÖRNER, M.; IGLESIAS, B.A.; MARTINS, P.R.; VILLIS, P.C.M.; *Analytical Sciences; X-Ray Struct. Anal. Online*; Aceito; **2008**.
52. HÖRNER, M.; IGLESIAS, B.A.; MARTINS, P.R.; VILLIS, P.C.M.; VISENTIN, L.C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2008**, 634, 1058-1062.
53. BRUKER AXS INC. MADISON, WISCONSIN 53711-5373; **SAINT V7.06A, SADABS**; *Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction*; V2.10, 2005.
54. SHELDRIK, G.M.; *SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution*; University of Göttingen, Germany, **1990**.
55. SHELDRIK, G.M.; *SHELXS97, Program for Crystal Structure Solution*; University of Göttingen, Germany, **1993**.
56. SHELDRIK, G.M.; *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*; Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.

57. FARRUGIA, L.J.; *Appl. Cryst.*; **1999**, 32, 837-838, WinGX – *An Integrated System of Windows Programs for Solutions, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Version 1.70.01.
58. ANDO, R.A.; DOS SANTOS, A.P.V.; HÖRNER, M.; SANTOS, P.S.; *Journal of Raman Spectroscopy*; Aceito; **2008**.
59. ABAKUMOVA, L.G.; *Doklady Akademii Nauk SSSR*; **1971**, 197(6), 1315-1318.
60. NAKAMOTO, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry*; 2nd Ed.; Wiley & Sons, **1970**.
61. COLTHUP, N.B.; CALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press Inc., London, 2nd, **1975**.
62. BRANCHER, A.L.; *Tese de Doutorado*; DQ-UFSM, **2002**.
63. GIGLIO, V.F.; *Dissertação de Mestrado*, DQ-UFSM, **2006**.
64. DE FARIAS, R.F.; *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Ed. Átomo, Campinas, **2005**.
65. JONES, C.J.; *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*; Ed. Bookman, Porto Alegre, POA, **2002**.
66. SILVESTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 7^a Ed., LTC, Rio de Janeiro, **2007**.
67. HANT, T.; *International Tables for Crystallography, Vol. A; Space Group Symmetry*; 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
68. BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*; Version 2.1e.; Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2001**.
69. SPEK, A.L.P.; *A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University, Utrecht, Netherlands, **1998**.
70. DOS SANTOS, A.J.R.W.A.; HÖRNER, R.; PARAGINSKY, G.L.; MACHADO, F.C.; HÖRNER, M.; *Analytical Sciences*; **2007**, 23, x251-x252.
71. BOWMAKER, G.A.; EFFENDY, J.C.; REID, C.E.F.; RICHARD, B.W.; WHITE, A.W.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1998**, 2139.
72. CHOUDHARY, N.F.; HITCHCOCK, P.B.; LEIGH, G.J.; WENG, S.; *Inorg. Chim. Acta*; **1999**, 293, 147-154.

73. YANG, J.; MA, J.F.; LIU, Y.Y.; MA, J.C.; BATTEN, S.R.; *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 6542-6555.

8. ANEXOS

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

	x	y	z	U(eq)
C(11)	7686(3)	2088(3)	7620(1)	43(1)
C(12)	5827(3)	2532(3)	8169(2)	58(1)
C(13)	5670(4)	2846(4)	9238(2)	75(1)
C(14)	7307(4)	2735(4)	9728(2)	73(1)
C(15)	9125(4)	2312(3)	9167(2)	63(1)
C(16)	9342(3)	1972(3)	8101(2)	53(1)
C(21)	5201(3)	2269(2)	4294(1)	39(1)
C(22)	5640(3)	1815(3)	3248(2)	49(1)
C(23)	4121(3)	2170(3)	2579(2)	50(1)
C(24)	2171(3)	2979(3)	2957(2)	47(1)
C(25)	1712(3)	3441(3)	3990(2)	53(1)
C(26)	3221(3)	3091(3)	4663(2)	48(1)
N(1)	545(3)	3366(3)	2247(2)	62(1)
N(11)	7944(2)	1731(2)	6503(1)	42(1)
N(12)	6363(2)	2262(2)	5971(1)	43(1)
N(13)	6769(3)	1871(3)	4953(1)	45(1)
O(1)	9710(2)	946(2)	6088(1)	63(1)
O(11)	-1173(2)	4190(3)	2572(2)	88(1)
O(12)	976(3)	2860(3)	1358(2)	90(1)

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto (**1**).

C(11)-C(16)	1.370(3)
C(11)-C(12)	1.374(3)
C(11)-N(11)	1.446(2)
C(12)-C(13)	1.383(3)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.366(4)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.356(4)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.383(3)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-N(13)	1.383(2)
C(21)-C(22)	1.385(3)
C(21)-C(26)	1.388(3)
C(22)-C(23)	1.370(3)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.372(3)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.373(3)
C(24)-N(1)	1.461(2)
C(25)-C(26)	1.368(3)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
N(1)-O(12)	1.215(3)
N(1)-O(11)	1.221(3)
N(11)-N(12)	1.276(2)
N(11)-O(1)	1.280(2)
N(12)-N(13)	1.333(2)
N(13)-H(1)	0.76(2)
C(16)-C(11)-C(12)	121.75(18)
C(16)-C(11)-N(11)	117.95(17)
C(12)-C(11)-N(11)	120.31(16)
C(11)-C(12)-C(13)	117.8(2)
C(11)-C(12)-H(12)	121.1
C(13)-C(12)-H(12)	121.1
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(2)

C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(15)-C(14)-C(13)	120.1(2)
C(15)-C(14)-H(14)	120.0
C(13)-C(14)-H(14)	120.0
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(2)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(11)-C(16)-C(15)	118.8(2)
C(11)-C(16)-H(16)	120.6
C(15)-C(16)-H(16)	120.6
N(13)-C(21)-C(22)	118.54(17)
N(13)-C(21)-C(26)	121.48(16)
C(22)-C(21)-C(26)	119.99(16)
C(23)-C(22)-C(21)	120.02(18)
C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(21)-C(22)-H(22)	120.0
C(22)-C(23)-C(24)	119.31(17)
C(22)-C(23)-H(23)	120.3
C(24)-C(23)-H(23)	120.3
C(23)-C(24)-C(25)	121.35(16)
C(23)-C(24)-N(1)	119.58(17)
C(25)-C(24)-N(1)	119.07(18)
C(26)-C(25)-C(24)	119.70(18)
C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(25)-C(26)-C(21)	119.62(18)
C(25)-C(26)-H(26)	120.2
C(21)-C(26)-H(26)	120.2
O(12)-N(1)-O(11)	123.43(18)
O(12)-N(1)-C(24)	118.11(19)
O(11)-N(1)-C(24)	118.46(19)
N(12)-N(11)-O(1)	123.22(15)
N(12)-N(11)-C(11)	117.11(15)
O(1)-N(11)-C(11)	119.65(14)
N(11)-N(12)-N(13)	112.21(15)
N(12)-N(13)-C(21)	119.07(16)
N(12)-N(13)-H(1)	121.2(18)
C(21)-N(13)-H(1)	119.4(18)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(1)**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(11)	53(1)	39(1)	38(1)	-7(1)	-11(1)	-13(1)
C(12)	54(1)	69(1)	51(1)	-20(1)	-5(1)	-15(1)
C(13)	77(2)	89(2)	53(1)	-28(1)	5(1)	-17(1)
C(14)	99(2)	74(2)	42(1)	-21(1)	-14(1)	-15(1)
C(15)	82(2)	57(1)	52(1)	-13(1)	-28(1)	-16(1)
C(16)	58(1)	52(1)	49(1)	-13(1)	-16(1)	-16(1)
C(21)	40(1)	40(1)	40(1)	-6(1)	-8(1)	-16(1)
C(22)	41(1)	63(1)	45(1)	-17(1)	-5(1)	-16(1)
C(23)	56(1)	60(1)	41(1)	-13(1)	-10(1)	-23(1)
C(24)	45(1)	46(1)	52(1)	0(1)	-20(1)	-20(1)
C(25)	35(1)	59(1)	59(1)	-10(1)	-7(1)	-12(1)
C(26)	41(1)	57(1)	44(1)	-14(1)	-6(1)	-11(1)
N(1)	60(1)	57(1)	75(1)	-1(1)	-33(1)	-25(1)
N(11)	39(1)	47(1)	41(1)	-12(1)	-8(1)	-14(1)
N(12)	43(1)	46(1)	40(1)	-11(1)	-9(1)	-14(1)
N(13)	37(1)	60(1)	40(1)	-18(1)	-6(1)	-13(1)
O(1)	37(1)	98(1)	56(1)	-37(1)	-4(1)	-14(1)
O(11)	48(1)	106(2)	104(1)	-1(1)	-32(1)	-26(1)
O(12)	98(1)	97(1)	88(1)	-28(1)	-50(1)	-27(1)

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

	x	y	z	U(eq)
C(11)	4885(3)	2258(3)	12568(2)	50(1)
C(12)	5952(4)	1169(3)	13446(2)	65(1)
C(13)	6133(4)	1563(4)	14442(3)	80(1)
C(14)	5257(4)	3041(4)	14551(3)	83(1)
C(15)	4180(5)	4119(4)	13676(3)	98(1)
C(16)	3992(4)	3748(4)	12676(3)	80(1)
C(21)	2746(3)	3583(3)	8861(2)	48(1)
C(22)	1783(4)	5076(4)	8946(3)	86(1)
C(23)	867(5)	6202(4)	8003(3)	95(1)
C(24)	930(4)	5849(3)	6950(2)	61(1)
C(25)	1884(4)	4401(3)	6827(2)	61(1)
C(26)	2788(4)	3272(3)	7781(2)	59(1)
C(32)	7655(4)	433(4)	7996(3)	72(1)
C(33)	8879(5)	934(5)	7341(3)	90(1)
C(34)	9612(5)	1705(4)	7777(3)	83(1)
C(35)	9091(4)	1939(4)	8874(3)	85(1)
C(36)	7861(4)	1392(4)	9481(3)	73(1)
N(1)	-44(4)	7042(3)	5953(2)	79(1)
N(11)	4697(3)	1839(2)	11542(2)	48(1)
N(12)	3751(3)	2898(2)	10693(2)	51(1)
N(13)	3693(3)	2377(2)	9790(2)	49(1)
N(31)	7120(3)	641(2)	9063(2)	55(1)
O(1)	5539(2)	369(2)	11497(2)	53(1)
O(11)	43(4)	6718(3)	5021(2)	103(1)
O(12)	-917(4)	8310(3)	6082(2)	139(1)
Ni	5000	0	10000	49(1)

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

C(11)-C(12)	1.366(4)
C(11)-C(16)	1.376(4)
C(11)-N(11)	1.425(3)
C(12)-C(13)	1.376(4)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.365(4)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.365(5)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.370(4)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(22)	1.380(4)
C(21)-C(26)	1.384(3)
C(21)-N(13)	1.397(3)
C(22)-C(23)	1.371(4)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.369(4)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.357(4)
C(24)-N(1)	1.453(3)
C(25)-C(26)	1.377(4)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(32)-N(31)	1.330(3)
C(32)-C(33)	1.361(4)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.354(4)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.368(4)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.368(4)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-N(31)	1.331(4)
C(36)-H(36)	0.9300
N(1)-O(12)	1.204(3)
N(1)-O(11)	1.214(3)
N(11)-N(12)	1.290(3)

N(11)-O(1)	1.331(2)
N(12)-N(13)	1.314(3)
N(13)-Ni	2.073(2)
N(31)-Ni	2.179(2)
O(1)-Ni	2.0332(16)
Ni-O(1)#1	2.0332(16)
Ni-N(13)#1	2.073(2)
Ni-N(31)#1	2.179(2)
C(12)-C(11)-C(16)	120.2(2)
C(12)-C(11)-N(11)	119.6(2)
C(16)-C(11)-N(11)	120.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(3)
C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(13)-C(12)-H(12)	120.1
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(15)-C(14)-C(13)	119.7(3)
C(15)-C(14)-H(14)	120.2
C(13)-C(14)-H(14)	120.2
C(14)-C(15)-C(16)	120.9(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(15)-C(16)-C(11)	119.2(3)
C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(11)-C(16)-H(16)	120.4
C(22)-C(21)-C(26)	117.7(2)
C(22)-C(21)-N(13)	124.2(2)
C(26)-C(21)-N(13)	118.2(2)
C(23)-C(22)-C(21)	121.2(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.4
C(21)-C(22)-H(22)	119.4
C(24)-C(23)-C(22)	119.5(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.3
C(22)-C(23)-H(23)	120.3
C(25)-C(24)-C(23)	121.0(3)
C(25)-C(24)-N(1)	119.6(2)
C(23)-C(24)-N(1)	119.4(3)
C(24)-C(25)-C(26)	119.2(2)

C(24)-C(25)-H(25)	120.4
C(26)-C(25)-H(25)	120.4
C(25)-C(26)-C(21)	121.4(2)
C(25)-C(26)-H(26)	119.3
C(21)-C(26)-H(26)	119.3
N(31)-C(32)-C(33)	124.1(3)
N(31)-C(32)-H(32)	117.9
C(33)-C(32)-H(32)	117.9
C(34)-C(33)-C(32)	119.3(3)
C(34)-C(33)-H(33)	120.3
C(32)-C(33)-H(33)	120.3
C(33)-C(34)-C(35)	118.1(3)
C(33)-C(34)-H(34)	121.0
C(35)-C(34)-H(34)	121.0
C(36)-C(35)-C(34)	119.2(3)
C(36)-C(35)-H(35)	120.4
C(34)-C(35)-H(35)	120.4
N(31)-C(36)-C(35)	123.6(3)
N(31)-C(36)-H(36)	118.2
C(35)-C(36)-H(36)	118.2
O(12)-N(1)-O(11)	122.4(3)
O(12)-N(1)-C(24)	119.0(3)
O(11)-N(1)-C(24)	118.6(3)
N(12)-N(11)-O(1)	122.94(18)
N(12)-N(11)-C(11)	119.04(19)
O(1)-N(11)-C(11)	118.01(18)
N(11)-N(12)-N(13)	113.43(19)
N(12)-N(13)-C(21)	111.45(19)
N(12)-N(13)-Ni	115.57(15)
C(21)-N(13)-Ni	132.97(16)
C(32)-N(31)-C(36)	115.7(3)
C(32)-N(31)-Ni	122.40(19)
C(36)-N(31)-Ni	121.62(19)
N(11)-O(1)-Ni	111.47(12)
O(1)-Ni-O(1)#1	180.000(1)
O(1)-Ni-N(13)#1	103.67(7)
O(1)#1-Ni-N(13)#1	76.33(7)
O(1)-Ni-N(13)	76.33(7)
O(1)#1-Ni-N(13)	103.67(7)
N(13)#1-Ni-N(13)	180.000(1)

O(1)-Ni-N(31)	90.54(8)
O(1)#1-Ni-N(31)	89.46(8)
N(13)#1-Ni-N(31)	93.00(8)
N(13)-Ni-N(31)	87.00(8)
O(1)-Ni-N(31)#1	89.46(8)
O(1)#1-Ni-N(31)#1	90.54(8)
N(13)#1-Ni-N(31)#1	87.00(8)
N(13)-Ni-N(31)#1	93.00(8)
N(31)-Ni-N(31)#1	180.00(6)

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

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(11)	62(2)	46(2)	45(1)	-20(1)	-8(1)	-13(1)
C(12)	82(2)	49(2)	56(2)	-22(1)	-21(1)	-1(1)
C(13)	100(2)	74(2)	58(2)	-23(2)	-33(2)	-8(2)
C(14)	113(3)	77(2)	66(2)	-41(2)	-23(2)	-17(2)
C(15)	133(3)	63(2)	90(2)	-47(2)	-39(2)	4(2)
C(16)	112(3)	50(2)	68(2)	-26(2)	-38(2)	3(2)
C(21)	53(1)	41(1)	46(1)	-12(1)	-10(1)	-8(1)
C(22)	117(3)	58(2)	57(2)	-28(2)	-28(2)	18(2)
C(23)	127(3)	53(2)	68(2)	-22(2)	-37(2)	25(2)
C(24)	71(2)	47(2)	50(2)	-4(1)	-19(1)	-7(1)
C(25)	79(2)	54(2)	45(2)	-13(1)	-15(1)	-14(1)
C(26)	78(2)	44(2)	49(2)	-17(1)	-16(1)	-6(1)
C(32)	94(2)	79(2)	61(2)	-32(2)	7(2)	-42(2)
C(33)	119(3)	107(3)	69(2)	-38(2)	21(2)	-63(3)
C(34)	92(2)	90(3)	78(2)	-23(2)	7(2)	-45(2)
C(35)	83(2)	93(3)	99(3)	-42(2)	-1(2)	-42(2)
C(36)	74(2)	88(2)	68(2)	-37(2)	1(2)	-29(2)
N(1)	100(2)	56(2)	63(2)	-4(1)	-32(1)	-10(2)
N(11)	60(1)	37(1)	44(1)	-16(1)	-11(1)	-6(1)
N(12)	62(1)	39(1)	44(1)	-13(1)	-13(1)	-5(1)
N(13)	61(1)	43(1)	41(1)	-16(1)	-11(1)	-9(1)
N(31)	61(1)	46(1)	54(1)	-19(1)	-9(1)	-10(1)
O(1)	68(1)	35(1)	49(1)	-17(1)	-17(1)	-1(1)
O(11)	154(2)	80(2)	54(1)	-4(1)	-39(1)	-17(2)
O(12)	193(3)	66(2)	104(2)	-20(2)	-78(2)	37(2)
Ni	60(1)	39(1)	43(1)	-16(1)	-12(1)	-5(1)

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

	x	y	z	U(eq)
C(62)	4150(3)	7862(3)	5388(3)	74(1)
C(53)	6386(4)	8332(3)	11533(3)	84(1)
O(04)	10110(2)	5115(3)	8587(3)	129(2)
C(63)	4173(3)	7149(3)	5037(3)	77(1)
C(64)	4480(3)	6526(3)	5582(3)	75(1)
C(65)	4771(3)	6653(2)	6469(3)	66(1)
C(54)	7037(3)	8243(3)	11095(3)	87(1)
C(55)	6729(3)	7989(3)	10244(3)	74(1)
C(61)	4449(3)	7945(2)	6284(3)	63(1)
C(51)	5191(3)	7934(2)	10266(3)	66(1)
C(52)	5440(3)	8179(2)	11116(3)	75(1)
C(4A)	8351(4)	3187(4)	9548(5)	125(2)
C(6A)	7088(6)	3330(3)	8290(4)	113(2)
C(5A)	7998(6)	3277(4)	8694(6)	128(2)
C(1A)	6486(5)	3314(4)	8739(6)	124(2)
C(2A)	6782(6)	3218(5)	9570(6)	145(3)
N(1A)	7727(7)	3160(4)	10017(4)	180(3)
Zn	5261(1)	7521(1)	8277(1)	53(1)
N(3)	4482(2)	8571(2)	8242(2)	49(1)
N(13)	6062(2)	6484(2)	8492(2)	46(1)
N(12)	5588(2)	5873(2)	8648(2)	47(1)
N(2)	5063(2)	9181(2)	8458(2)	52(1)
O(11)	4317(2)	6721(1)	8482(2)	63(1)
N(11)	4713(2)	6025(2)	8629(2)	49(1)
O(1)	6202(2)	8381(1)	8177(2)	59(1)
N(51)	5815(2)	7835(2)	9817(2)	59(1)
C(1)	6620(2)	9670(2)	8667(2)	51(1)
N(61)	4761(2)	7344(2)	6830(2)	55(1)
C(12)	2897(2)	8129(2)	8133(2)	60(1)
N(1)	5923(2)	9050(2)	8424(2)	50(1)
O(02)	226(2)	8510(2)	8408(3)	111(1)
C(7)	3563(2)	8734(2)	8303(2)	49(1)
C(13)	4120(2)	5389(2)	8750(2)	48(1)
C(11)	1978(3)	8236(2)	8184(3)	65(1)

N(71)	748(3)	9076(3)	8462(3)	87(1)
C(9)	2364(3)	9561(3)	8564(3)	80(1)
C(2)	7510(3)	9558(2)	8572(3)	72(1)
C(14)	4497(3)	4658(2)	8934(3)	73(1)
C(10)	1715(2)	8959(2)	8396(2)	60(1)
C(20)	7452(2)	5576(2)	8810(3)	60(1)
C(8)	3273(3)	9458(2)	8517(3)	72(1)
N(72)	9778(2)	5755(3)	8339(3)	82(1)
C(18)	3174(3)	5530(2)	8676(3)	71(1)
O(03)	10213(2)	6253(3)	8068(2)	107(1)
C(5)	7081(3)	10926(3)	9224(3)	90(2)
C(16)	2964(3)	4206(3)	8995(3)	80(1)
O(01)	499(2)	9738(2)	8567(3)	134(2)
C(19)	6993(2)	6282(2)	8488(2)	45(1)
C(3)	8180(3)	10151(3)	8795(3)	83(1)
C(23)	8408(3)	6648(2)	8100(2)	62(1)
C(21)	8356(3)	5413(2)	8760(3)	67(1)
C(4)	7972(3)	10834(3)	9118(3)	80(1)
C(17)	2604(3)	4926(3)	8800(3)	85(1)
C(24)	7498(2)	6816(2)	8151(2)	54(1)
C(15)	3909(3)	4068(2)	9060(3)	84(1)
C(22)	8821(2)	5942(2)	8400(2)	58(1)
C(6)	6400(3)	10346(2)	9003(3)	73(1)

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto **(3)**.

C(62)-C(63)	1.355(6)
C(62)-C(61)	1.375(5)
C(53)-C(54)	1.350(6)
C(53)-C(52)	1.355(6)
O(04)-N(72)	1.218(5)
C(63)-C(64)	1.366(6)
C(64)-C(65)	1.370(5)
C(65)-N(61)	1.325(5)
C(54)-C(55)	1.370(6)
C(55)-N(51)	1.319(5)
C(61)-N(61)	1.340(5)
C(51)-N(51)	1.332(4)
C(51)-C(52)	1.365(5)
C(4A)-C(5A)	1.315(8)
C(4A)-N(1A)	1.347(7)
C(6A)-C(5A)	1.282(8)
C(6A)-C(1A)	1.296(8)
C(1A)-C(2A)	1.278(8)
C(2A)-N(1A)	1.341(8)
Zn-O(11)	2.040(2)
Zn-O(1)	2.055(2)
Zn-N(13)	2.099(3)
Zn-N(3)	2.124(3)
Zn-N(61)	2.228(3)
Zn-N(51)	2.412(3)
N(3)-N(2)	1.324(4)
N(3)-C(7)	1.396(4)
N(13)-N(12)	1.321(4)
N(13)-C(19)	1.399(4)
N(12)-N(11)	1.289(3)
N(2)-N(1)	1.288(3)
O(11)-N(11)	1.317(3)
N(11)-C(13)	1.442(4)
O(1)-N(1)	1.320(3)
C(1)-C(6)	1.361(5)
C(1)-C(2)	1.361(5)
C(1)-N(1)	1.439(4)
C(12)-C(11)	1.375(5)

C(12)-C(7)	1.389(5)
O(02)-N(71)	1.220(5)
C(7)-C(8)	1.392(5)
C(13)-C(18)	1.365(5)
C(13)-C(14)	1.368(5)
C(11)-C(10)	1.374(5)
N(71)-O(01)	1.222(5)
N(71)-C(10)	1.455(5)
C(9)-C(8)	1.358(5)
C(9)-C(10)	1.370(5)
C(2)-C(3)	1.380(6)
C(14)-C(15)	1.381(5)
C(20)-C(21)	1.369(4)
C(20)-C(19)	1.404(5)
N(72)-O(03)	1.221(5)
N(72)-C(22)	1.460(4)
C(18)-C(17)	1.381(5)
C(5)-C(4)	1.367(5)
C(5)-C(6)	1.373(5)
C(16)-C(17)	1.343(6)
C(16)-C(15)	1.366(5)
C(19)-C(24)	1.386(4)
C(3)-C(4)	1.355(6)
C(23)-C(22)	1.375(5)
C(23)-C(24)	1.379(4)
C(21)-C(22)	1.363(5)
C(63)-C(62)-C(61)	119.2(4)
C(54)-C(53)-C(52)	119.2(4)
C(62)-C(63)-C(64)	119.3(4)
C(63)-C(64)-C(65)	118.4(4)
N(61)-C(65)-C(64)	123.7(4)
C(53)-C(54)-C(55)	119.3(4)
N(51)-C(55)-C(54)	123.1(4)
N(61)-C(61)-C(62)	122.4(4)
N(51)-C(51)-C(52)	124.5(4)
C(53)-C(52)-C(51)	117.8(4)
C(5A)-C(4A)-N(1A)	118.3(6)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	119.0(6)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	122.9(6)

C(2A)-C(1A)-C(6A)	121.1(7)
C(1A)-C(2A)-N(1A)	121.7(6)
C(2A)-N(1A)-C(4A)	117.0(6)
O(11)-Zn-O(1)	174.40(10)
O(11)-Zn-N(13)	76.49(10)
O(1)-Zn-N(13)	106.08(10)
O(11)-Zn-N(3)	101.40(10)
O(1)-Zn-N(3)	75.39(10)
N(13)-Zn-N(3)	172.31(10)
O(11)-Zn-N(61)	93.33(11)
O(1)-Zn-N(61)	91.54(10)
N(13)-Zn-N(61)	92.34(10)
N(3)-Zn-N(61)	95.17(11)
O(11)-Zn-N(51)	90.72(11)
O(1)-Zn-N(51)	84.26(10)
N(13)-Zn-N(51)	91.73(10)
N(3)-Zn-N(51)	80.86(11)
N(61)-Zn-N(51)	174.82(10)
N(2)-N(3)-C(7)	111.7(3)
N(2)-N(3)-Zn	112.05(19)
C(7)-N(3)-Zn	133.0(2)
N(12)-N(13)-C(19)	111.4(3)
N(12)-N(13)-Zn	114.36(19)
C(19)-N(13)-Zn	134.2(2)
N(11)-N(12)-N(13)	113.7(3)
N(1)-N(2)-N(3)	113.5(3)
N(11)-O(11)-Zn	111.29(17)
N(12)-N(11)-O(11)	124.2(3)
N(12)-N(11)-C(13)	118.0(3)
O(11)-N(11)-C(13)	117.8(3)
N(1)-O(1)-Zn	109.28(17)
C(55)-N(51)-C(51)	116.0(4)
C(55)-N(51)-Zn	122.6(3)
C(51)-N(51)-Zn	121.1(3)
C(6)-C(1)-C(2)	120.9(4)
C(6)-C(1)-N(1)	120.6(3)
C(2)-C(1)-N(1)	118.5(3)
C(65)-N(61)-C(61)	117.0(4)
C(65)-N(61)-Zn	122.3(3)
C(61)-N(61)-Zn	120.7(3)

C(11)-C(12)-C(7)	121.2(3)
N(2)-N(1)-O(1)	124.0(3)
N(2)-N(1)-C(1)	117.9(3)
O(1)-N(1)-C(1)	118.1(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.1(3)
C(12)-C(7)-N(3)	117.4(3)
C(8)-C(7)-N(3)	124.5(3)
C(18)-C(13)-C(14)	120.4(4)
C(18)-C(13)-N(11)	118.8(3)
C(14)-C(13)-N(11)	120.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(4)
O(02)-N(71)-O(01)	123.3(4)
O(02)-N(71)-C(10)	118.5(4)
O(01)-N(71)-C(10)	118.2(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(3)
C(9)-C(10)-N(71)	120.1(4)
C(11)-C(10)-N(71)	119.5(4)
C(21)-C(20)-C(19)	120.7(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(4)
O(04)-N(72)-O(03)	123.6(4)
O(04)-N(72)-C(22)	117.8(4)
O(03)-N(72)-C(22)	118.6(4)
C(13)-C(18)-C(17)	119.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(4)
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(4)
C(24)-C(19)-N(13)	117.9(3)
C(24)-C(19)-C(20)	117.8(3)
N(13)-C(19)-C(20)	124.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.2(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.1(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.7(4)
C(16)-C(17)-C(18)	121.3(4)
C(23)-C(24)-C(19)	121.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)	121.1(3)
C(21)-C(22)-N(72)	119.4(4)

C(23)-C(22)-N(72)	119.5(4)
C(1)-C(6)-C(5)	119.0(4)

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(62)	73(3)	83(3)	64(3)	18(3)	20(2)	9(3)
C(53)	97(4)	75(3)	76(3)	-5(3)	22(3)	0(3)
O(04)	76(2)	123(3)	200(4)	14(3)	61(3)	42(2)
C(63)	66(3)	102(4)	60(3)	-5(3)	17(2)	10(3)
C(64)	74(3)	75(3)	73(3)	-17(3)	17(2)	13(2)
C(65)	71(3)	56(3)	70(3)	-2(2)	19(2)	9(2)
C(54)	61(3)	102(4)	88(4)	1(3)	10(3)	-14(3)
C(55)	52(2)	81(3)	92(3)	9(3)	29(2)	8(2)
C(61)	63(2)	53(3)	75(3)	4(2)	27(2)	11(2)
C(51)	51(2)	78(3)	72(3)	13(2)	24(2)	10(2)
C(52)	79(3)	81(3)	69(3)	2(2)	31(2)	24(3)
C(4A)	88(4)	153(6)	129(6)	-42(5)	28(4)	20(4)
C(6A)	136(6)	115(5)	86(4)	-11(3)	32(5)	-29(5)
C(5A)	117(5)	166(6)	132(6)	-60(5)	84(5)	-47(5)
C(1A)	95(4)	117(5)	157(7)	-41(5)	32(5)	10(4)
C(2A)	113(5)	217(9)	140(6)	-36(6)	92(5)	-41(6)
N(1A)	198(7)	222(8)	134(5)	17(5)	70(6)	10(7)
Zn	53(1)	41(1)	72(1)	4(1)	28(1)	7(1)
N(3)	48(2)	41(2)	62(2)	-1(2)	22(2)	2(2)
N(13)	43(2)	42(2)	56(2)	5(1)	20(1)	4(1)
N(12)	45(2)	43(2)	54(2)	0(1)	16(1)	6(2)
N(2)	54(2)	45(2)	60(2)	3(2)	23(2)	5(2)
O(11)	51(1)	44(2)	102(2)	12(1)	36(1)	13(1)
N(11)	47(2)	41(2)	61(2)	0(2)	20(1)	5(2)
O(1)	62(2)	45(2)	83(2)	-1(1)	41(1)	5(1)
N(51)	53(2)	57(2)	72(2)	8(2)	28(2)	9(2)
C(1)	49(2)	47(2)	59(2)	7(2)	19(2)	1(2)
N(61)	52(2)	51(2)	63(2)	2(2)	20(2)	8(2)
C(12)	46(2)	46(2)	85(3)	-5(2)	18(2)	9(2)
N(1)	52(2)	44(2)	62(2)	4(2)	27(2)	7(2)
O(02)	63(2)	108(3)	170(4)	-8(3)	48(2)	-6(2)
C(7)	49(2)	45(2)	54(2)	4(2)	19(2)	11(2)
C(13)	53(2)	47(2)	45(2)	-2(2)	18(2)	-2(2)
C(11)	47(2)	59(3)	83(3)	1(2)	11(2)	0(2)

N(71)	60(2)	97(3)	105(3)	-2(3)	29(2)	15(3)
C(9)	69(3)	62(3)	116(4)	-15(3)	41(3)	9(2)
C(2)	63(3)	60(3)	103(3)	-4(2)	39(2)	-1(2)
C(14)	64(2)	46(3)	119(4)	2(2)	43(3)	3(2)
C(10)	41(2)	68(3)	71(3)	-1(2)	17(2)	17(2)
C(20)	53(2)	49(2)	82(3)	3(2)	27(2)	9(2)
C(8)	59(2)	56(3)	108(4)	-9(2)	36(2)	3(2)
N(72)	52(2)	110(4)	90(3)	-8(3)	30(2)	17(2)
C(18)	51(2)	69(3)	95(3)	18(2)	27(2)	5(2)
O(03)	62(2)	150(4)	124(3)	12(2)	51(2)	3(2)
C(5)	79(3)	60(3)	137(4)	-25(3)	45(3)	-11(3)
C(16)	79(3)	75(3)	94(3)	-1(3)	39(3)	-24(3)
O(01)	80(2)	104(3)	232(5)	-30(3)	70(3)	25(2)
C(19)	43(2)	47(2)	46(2)	-6(2)	13(2)	7(2)
C(3)	59(3)	81(3)	120(4)	5(3)	44(3)	-2(3)
C(23)	57(2)	69(3)	67(3)	4(2)	31(2)	-3(2)
C(21)	52(2)	53(3)	95(3)	-3(2)	22(2)	14(2)
C(4)	66(3)	63(3)	114(4)	-1(3)	31(3)	-14(2)
C(17)	56(3)	93(4)	112(4)	18(3)	34(3)	-7(3)
C(24)	52(2)	52(2)	63(2)	7(2)	26(2)	6(2)
C(15)	98(3)	48(3)	117(4)	5(3)	49(3)	-8(3)
C(22)	44(2)	72(3)	61(2)	-7(2)	19(2)	8(2)
C(6)	60(2)	54(3)	111(4)	-13(2)	36(2)	0(2)

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

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	2213(1)	5164(1)	9016(1)	45(1)
P(1)	2832(1)	4814(1)	10955(1)	45(1)
P(2)	1447(1)	6161(1)	9062(1)	41(1)
C(111)	2295(2)	4790(2)	12203(4)	39(1)
C(116)	1677(3)	4450(3)	12019(5)	54(1)
C(112)	2470(3)	5071(2)	13331(5)	50(1)
C(114)	1437(3)	4647(3)	14060(5)	61(2)
C(113)	2041(3)	5014(3)	14247(5)	56(2)
C(115)	1255(3)	4371(3)	12948(6)	63(2)
C(122)	3612(3)	3792(3)	10069(6)	77(2)
C(126)	3207(3)	3516(3)	11949(5)	68(2)
C(121)	3238(3)	3973(3)	11019(5)	52(1)
C(125)	3543(4)	2879(3)	11940(7)	91(2)
C(123)	3948(4)	3158(4)	10073(7)	100(2)
C(124)	3909(4)	2714(4)	11004(8)	95(2)
C(131)	3513(3)	5408(3)	11433(5)	53(1)
C(136)	4149(3)	5197(3)	11968(6)	80(2)
C(132)	3429(3)	6101(3)	11196(5)	62(2)
C(211)	880(3)	6118(2)	10278(4)	39(1)
C(216)	199(3)	5944(2)	10052(5)	49(1)
C(215)	-207(3)	5850(2)	11022(5)	53(1)
C(212)	1148(3)	6195(3)	11468(5)	52(1)
C(213)	751(3)	6129(3)	12417(5)	61(2)
C(214)	63(3)	5947(2)	12180(5)	56(2)
C(222)	815(2)	5830(2)	6804(5)	47(1)
C(223)	409(3)	5945(3)	5744(5)	54(1)
C(224)	60(3)	6559(3)	5579(5)	57(2)
C(226)	521(2)	6943(2)	7533(5)	50(1)
C(221)	873(2)	6326(2)	7701(4)	40(1)
C(225)	109(3)	7057(3)	6475(5)	55(2)
C(231)	1907(3)	6974(2)	9288(4)	44(1)
C(232)	1761(3)	7499(3)	10052(5)	63(2)
C(236)	2478(3)	7066(3)	8651(6)	73(2)
N(3)	2839(2)	4865(2)	7456(3)	43(1)
N(2)	2688(2)	4298(2)	6804(3)	43(1)
N(1)	2139(2)	3986(2)	7053(4)	44(1)
O(1)	1733(2)	4193(2)	7846(3)	63(1)
C(11)	1964(3)	3370(2)	6376(4)	43(1)
C(16)	1445(3)	2964(2)	6732(5)	49(1)
C(12)	2303(3)	3195(3)	5380(5)	62(2)
C(15)	1272(3)	2364(3)	6073(5)	59(2)
C(31)	3405(2)	5209(3)	7054(4)	42(1)
C(32)	3707(3)	5059(2)	5994(5)	49(1)
C(33)	4230(2)	5461(3)	5637(5)	54(1)
C(34)	4462(3)	6011(3)	6332(5)	52(1)
C(36)	3665(2)	5753(3)	7757(5)	58(2)
C(35)	4191(3)	6158(3)	7409(5)	63(2)
N(4)	4993(3)	6447(3)	5933(5)	74(2)
O(3)	5061(2)	7026(2)	6344(5)	105(2)
O(2)	5348(3)	6219(3)	5173(5)	111(2)
C(14)	1596(3)	2180(3)	5119(6)	62(2)
C(13)	2113(3)	2596(3)	4760(6)	77(2)
C(133)	3947(3)	6581(3)	11511(6)	76(2)

C(134)	4569(3)	6360(4)	12032(6)	90(2)
C(135)	4664(3)	5681(4)	12271(7)	109(3)
C(233)	2154(4)	8086(3)	10196(6)	81(2)
C(234)	2717(4)	8155(3)	9587(8)	90(2)
C(235)	2873(3)	7660(4)	8797(7)	95(2)

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto **(4)**.

Ag(1)-N(3)	2.290(4)
Ag(1)-O(1)	2.423(3)
Ag(1)-P(2)	2.4463(15)
Ag(1)-P(1)	2.4641(17)
P(1)-C(131)	1.801(5)
P(1)-C(121)	1.809(5)
P(1)-C(111)	1.818(5)
P(2)-C(231)	1.817(5)
P(2)-C(221)	1.824(5)
P(2)-C(211)	1.832(5)
C(111)-C(116)	1.375(6)
C(111)-C(112)	1.380(6)
C(116)-C(115)	1.390(7)
C(112)-C(113)	1.385(7)
C(114)-C(115)	1.363(7)
C(114)-C(113)	1.375(7)
C(122)-C(121)	1.387(7)
C(122)-C(123)	1.390(8)
C(126)-C(121)	1.366(7)
C(126)-C(125)	1.398(7)
C(125)-C(124)	1.355(9)
C(123)-C(124)	1.353(9)
C(131)-C(132)	1.373(7)
C(131)-C(136)	1.388(7)
C(136)-C(135)	1.392(8)
C(132)-C(133)	1.394(7)
C(211)-C(216)	1.373(6)
C(211)-C(212)	1.384(6)
C(216)-C(215)	1.410(7)
C(215)-C(214)	1.357(7)
C(212)-C(213)	1.374(7)
C(213)-C(214)	1.391(7)
C(222)-C(223)	1.376(6)
C(222)-C(221)	1.382(6)
C(223)-C(224)	1.373(6)
C(224)-C(225)	1.382(7)
C(226)-C(225)	1.379(6)
C(226)-C(221)	1.381(6)
C(231)-C(232)	1.373(7)
C(231)-C(236)	1.388(7)
C(232)-C(233)	1.371(7)
C(236)-C(235)	1.386(8)
N(3)-N(2)	1.331(5)
N(3)-C(31)	1.402(6)
N(2)-N(1)	1.285(5)
N(1)-O(1)	1.304(5)
N(1)-C(11)	1.434(6)
C(11)-C(16)	1.372(6)
C(11)-C(12)	1.386(7)
C(16)-C(15)	1.397(7)

C(12)-C(13)	1.381(7)
C(15)-C(14)	1.335(7)
C(31)-C(36)	1.380(6)
C(31)-C(32)	1.398(6)
C(32)-C(33)	1.373(7)
C(33)-C(34)	1.367(7)
C(34)-C(35)	1.384(7)
C(34)-N(4)	1.440(7)
C(36)-C(35)	1.377(7)
N(4)-O(3)	1.213(6)
N(4)-O(2)	1.225(6)
C(14)-C(13)	1.381(7)
C(133)-C(134)	1.365(7)
C(134)-C(135)	1.350(9)
C(233)-C(234)	1.352(9)
C(234)-C(235)	1.354(9)
N(3)-Ag(1)-O(1)	66.70(13)
N(3)-Ag(1)-P(2)	125.94(10)
O(1)-Ag(1)-P(2)	114.55(9)
N(3)-Ag(1)-P(1)	109.97(10)
O(1)-Ag(1)-P(1)	112.98(10)
P(2)-Ag(1)-P(1)	116.65(5)
C(131)-P(1)-C(121)	104.6(2)
C(131)-P(1)-C(111)	104.8(2)
C(121)-P(1)-C(111)	103.3(2)
C(131)-P(1)-Ag(1)	111.80(18)
C(121)-P(1)-Ag(1)	117.27(18)
C(111)-P(1)-Ag(1)	113.88(15)
C(231)-P(2)-C(221)	102.7(2)
C(231)-P(2)-C(211)	105.3(2)
C(221)-P(2)-C(211)	104.7(2)
C(231)-P(2)-Ag(1)	112.90(17)
C(221)-P(2)-Ag(1)	116.78(16)
C(211)-P(2)-Ag(1)	113.23(14)
C(116)-C(111)-C(112)	117.5(5)
C(116)-C(111)-P(1)	117.5(4)
C(112)-C(111)-P(1)	125.0(4)
C(111)-C(116)-C(115)	121.1(5)
C(111)-C(112)-C(113)	121.6(5)
C(115)-C(114)-C(113)	119.1(5)
C(114)-C(113)-C(112)	120.0(5)
C(114)-C(115)-C(116)	120.6(5)
C(121)-C(122)-C(123)	120.3(6)
C(121)-C(126)-C(125)	120.8(6)
C(126)-C(121)-C(122)	118.5(5)
C(126)-C(121)-P(1)	124.1(4)
C(122)-C(121)-P(1)	117.3(5)
C(124)-C(125)-C(126)	119.7(7)
C(124)-C(123)-C(122)	120.0(7)
C(123)-C(124)-C(125)	120.8(6)
C(132)-C(131)-C(136)	117.1(5)
C(132)-C(131)-P(1)	119.6(4)
C(136)-C(131)-P(1)	123.1(4)
C(131)-C(136)-C(135)	120.3(6)
C(131)-C(132)-C(133)	122.1(5)
C(216)-C(211)-C(212)	118.3(5)
C(216)-C(211)-P(2)	121.4(4)
C(212)-C(211)-P(2)	120.1(4)
C(211)-C(216)-C(215)	119.8(5)
C(214)-C(215)-C(216)	120.8(5)
C(213)-C(212)-C(211)	122.3(5)
C(212)-C(213)-C(214)	118.9(5)

C(215)-C(214)-C(213)	119.8(5)
C(223)-C(222)-C(221)	120.5(5)
C(224)-C(223)-C(222)	119.6(5)
C(223)-C(224)-C(225)	120.4(5)
C(225)-C(226)-C(221)	119.8(5)
C(226)-C(221)-C(222)	119.8(5)
C(226)-C(221)-P(2)	121.5(4)
C(222)-C(221)-P(2)	118.7(4)
C(226)-C(225)-C(224)	120.0(5)
C(232)-C(231)-C(236)	116.4(5)
C(232)-C(231)-P(2)	126.7(4)
C(236)-C(231)-P(2)	116.9(4)
C(233)-C(232)-C(231)	122.5(6)
C(235)-C(236)-C(231)	120.9(6)
N(2)-N(3)-C(31)	110.9(4)
N(2)-N(3)-Ag(1)	121.0(3)
C(31)-N(3)-Ag(1)	128.1(3)
N(1)-N(2)-N(3)	114.5(4)
N(2)-N(1)-O(1)	125.2(4)
N(2)-N(1)-C(11)	116.1(4)
O(1)-N(1)-C(11)	118.7(4)
N(1)-O(1)-Ag(1)	111.8(3)
C(16)-C(11)-C(12)	121.0(5)
C(16)-C(11)-N(1)	118.1(5)
C(12)-C(11)-N(1)	120.9(5)
C(11)-C(16)-C(15)	118.2(5)
C(13)-C(12)-C(11)	118.6(5)
C(14)-C(15)-C(16)	122.0(6)
C(36)-C(31)-C(32)	118.3(5)
C(36)-C(31)-N(3)	116.2(4)
C(32)-C(31)-N(3)	125.5(5)
C(33)-C(32)-C(31)	120.8(5)
C(34)-C(33)-C(32)	119.6(5)
C(33)-C(34)-C(35)	121.0(5)
C(33)-C(34)-N(4)	119.4(6)
C(35)-C(34)-N(4)	119.6(5)
C(35)-C(36)-C(31)	121.2(5)
C(36)-C(35)-C(34)	119.0(5)
O(3)-N(4)-O(2)	122.9(6)
O(3)-N(4)-C(34)	118.7(6)
O(2)-N(4)-C(34)	118.3(6)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(6)
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(6)
C(134)-C(133)-C(132)	119.7(6)
C(135)-C(134)-C(133)	119.3(6)
C(134)-C(135)-C(136)	121.6(6)
C(234)-C(233)-C(232)	119.9(6)
C(233)-C(234)-C(235)	119.9(6)
C(234)-C(235)-C(236)	120.3(6)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(4)**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	44(1)	50(1)	42(1)	-4(1)	11(1)	5(1)
P(1)	42(1)	51(1)	43(1)	2(1)	8(1)	6(1)
P(2)	40(1)	46(1)	38(1)	1(1)	9(1)	6(1)
C(111)	37(3)	35(2)	46(3)	0(2)	7(2)	5(2)
C(116)	52(4)	59(3)	51(4)	-11(3)	11(3)	-6(3)
C(112)	46(3)	59(4)	44(3)	2(3)	1(3)	1(3)
C(114)	59(4)	61(4)	66(4)	2(3)	23(3)	10(3)
C(113)	68(4)	66(4)	35(3)	-2(2)	8(3)	7(3)
C(115)	48(4)	72(4)	71(5)	-5(3)	19(3)	-18(3)
C(122)	88(5)	81(5)	66(5)	-3(3)	25(4)	36(4)
C(126)	78(4)	65(4)	63(4)	1(3)	10(3)	22(3)
C(121)	45(4)	62(4)	47(3)	-5(3)	4(3)	14(3)
C(125)	101(6)	81(5)	88(6)	23(4)	-1(5)	36(4)
C(123)	98(6)	123(7)	81(6)	-19(5)	24(5)	54(5)
C(124)	88(6)	89(6)	106(7)	-12(5)	0(5)	45(4)
C(131)	49(4)	68(4)	42(3)	4(3)	8(3)	1(3)
C(136)	54(4)	85(4)	98(5)	30(4)	-5(4)	-1(4)
C(132)	56(4)	64(4)	67(4)	-2(3)	6(3)	1(3)
C(211)	45(4)	32(3)	41(3)	3(2)	16(3)	12(2)
C(216)	50(4)	50(3)	48(3)	-4(2)	12(3)	-4(3)
C(215)	38(3)	52(3)	74(4)	4(3)	22(3)	-2(3)
C(212)	50(4)	64(4)	44(4)	8(3)	8(3)	7(3)
C(213)	75(5)	74(4)	33(3)	7(3)	12(3)	10(3)
C(214)	62(4)	54(3)	54(4)	6(3)	27(3)	14(3)
C(222)	47(3)	46(3)	50(4)	4(3)	8(3)	6(3)
C(223)	56(4)	58(4)	49(4)	-9(3)	10(3)	1(3)
C(224)	49(4)	75(4)	45(3)	11(3)	-4(3)	1(3)
C(226)	54(4)	48(3)	48(4)	-1(3)	5(3)	4(3)
C(221)	39(3)	47(3)	35(3)	3(2)	12(2)	6(2)
C(225)	48(4)	57(3)	60(4)	11(3)	2(3)	6(3)
C(231)	40(3)	52(3)	41(3)	1(2)	10(3)	4(3)
C(232)	62(4)	56(4)	74(4)	-4(3)	25(3)	-6(3)
C(236)	78(5)	66(4)	82(5)	0(3)	37(4)	3(4)
N(3)	38(2)	48(2)	43(2)	-6(2)	11(2)	-10(2)
N(2)	42(3)	50(3)	38(3)	3(2)	10(2)	-5(2)
N(1)	39(3)	41(2)	55(3)	-4(2)	12(2)	2(2)
O(1)	46(2)	71(3)	77(3)	-21(2)	34(2)	-15(2)
C(11)	48(3)	40(3)	41(3)	2(2)	-2(3)	-4(3)
C(16)	52(4)	45(3)	50(4)	8(3)	6(3)	-3(3)
C(12)	70(4)	57(4)	63(4)	-10(3)	31(3)	-13(3)
C(15)	62(4)	51(4)	64(4)	7(3)	4(3)	-7(3)
C(31)	38(3)	47(3)	40(3)	3(3)	11(2)	-4(3)
C(32)	45(3)	52(3)	53(3)	-4(3)	13(3)	-3(3)
C(33)	35(3)	69(4)	61(4)	-7(3)	17(3)	0(3)
C(34)	39(4)	53(3)	67(4)	6(3)	18(3)	-9(3)
C(36)	53(4)	61(4)	63(4)	-12(3)	27(3)	-18(3)
C(35)	56(4)	59(4)	75(5)	-7(3)	13(3)	-11(3)
N(4)	60(4)	66(4)	100(5)	6(3)	25(3)	-13(3)
O(3)	101(4)	66(3)	153(5)	-13(3)	43(3)	-37(3)
O(2)	98(4)	101(4)	145(5)	-17(3)	65(4)	-39(3)
C(14)	68(4)	48(4)	70(5)	-3(3)	3(4)	-10(3)
C(13)	92(5)	71(5)	69(5)	-27(4)	17(4)	-2(4)
C(133)	80(5)	64(4)	86(5)	3(3)	16(4)	-19(4)

C(134)	54(5)	119(6)	95(6)	14(5)	4(4)	-34(4)
C(135)	73(5)	115(6)	131(7)	43(5)	-30(5)	-28(5)
C(233)	99(6)	52(4)	95(6)	-14(3)	18(5)	-17(4)
C(234)	70(5)	62(5)	138(7)	23(5)	3(5)	-24(4)
C(235)	74(5)	81(5)	139(7)	21(5)	57(5)	-9(4)

Coordenadas Atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(5)**. $U(\text{eq})$ é definido como $1/3$ do tensor orthogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	6879(3)	768(2)	2204(5)	42(1)
C(12)	7285(3)	1309(2)	1926(5)	49(1)
C(13)	8572(3)	1390(2)	2154(5)	56(1)
C(14)	9419(3)	934(2)	2630(5)	62(1)
C(15)	8987(3)	399(2)	2873(5)	58(1)
C(16)	7706(3)	301(2)	2671(5)	52(1)
C(21)	3472(3)	-346(1)	2481(5)	41(1)
C(22)	4281(3)	-817(2)	3132(5)	51(1)
C(23)	3800(3)	-1331(2)	3482(5)	53(1)
C(24)	2503(3)	-1389(2)	3152(5)	46(1)
C(25)	1673(3)	-933(2)	2505(5)	51(1)
C(26)	2157(3)	-410(2)	2173(5)	50(1)
C(32)	3876(3)	2252(2)	2581(5)	52(1)
C(33)	3757(4)	2833(2)	2661(6)	61(1)
C(34)	2615(5)	3089(2)	1694(6)	72(1)
C(35)	1609(4)	2737(2)	665(6)	70(1)
C(36)	1795(3)	2153(2)	681(5)	55(1)
N(1)	2025(3)	-1944(1)	3546(5)	61(1)
N(11)	3918(2)	200(1)	2126(4)	43(1)
N(12)	5134(2)	184(1)	2235(4)	43(1)
N(13)	5548(2)	685(1)	2010(4)	44(1)
N(31)	2914(3)	1903(1)	1631(4)	46(1)
O(1)	4765(2)	1142(1)	1688(3)	50(1)
O(2)	2621(2)	946(1)	3724(3)	57(1)
O(3)	1768(2)	870(1)	-38(3)	63(1)
O(11)	865(3)	-2022(1)	3012(4)	87(1)
O(12)	2800(3)	-2306(1)	4419(4)	80(1)
V	3015(1)	992(1)	1818(1)	48(1)

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto (5).

C(11)-C(12)	1.370(4)
C(11)-C(16)	1.383(4)
C(11)-N(13)	1.439(4)
C(12)-C(13)	1.384(4)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.376(5)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.361(5)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.387(4)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(22)	1.391(4)
C(21)-C(26)	1.399(4)
C(21)-N(11)	1.411(4)
C(22)-C(23)	1.363(4)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.374(4)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.376(5)
C(24)-N(1)	1.453(4)
C(25)-C(26)	1.379(5)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(32)-N(31)	1.335(4)
C(32)-C(33)	1.357(5)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.362(5)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.385(6)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.369(5)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-N(31)	1.335(4)
C(36)-H(36)	0.9300
N(1)-O(11)	1.220(3)
N(1)-O(12)	1.221(4)
N(11)-N(12)	1.315(3)

N(11)-V	2.066(3)
N(12)-N(13)	1.276(3)
N(13)-O(1)	1.338(3)
N(31)-V	2.115(3)
O(1)-V	1.991(2)
O(2)-V	1.601(2)
O(3)-V	1.614(2)
C(12)-C(11)-C(16)	122.2(3)
C(12)-C(11)-N(13)	118.6(3)
C(16)-C(11)-N(13)	119.1(3)
C(11)-C(12)-C(13)	118.5(3)
C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(13)-C(12)-H(12)	120.8
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(4)
C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(3)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(14)-C(15)-C(16)	121.4(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.3
C(16)-C(15)-H(15)	119.3
C(11)-C(16)-C(15)	117.5(4)
C(11)-C(16)-H(16)	121.2
C(15)-C(16)-H(16)	121.2
C(22)-C(21)-C(26)	119.0(3)
C(22)-C(21)-N(11)	123.0(3)
C(26)-C(21)-N(11)	118.0(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8
C(21)-C(22)-H(22)	119.8
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)
C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(23)-C(24)-C(25)	121.3(3)
C(23)-C(24)-N(1)	118.4(3)
C(25)-C(24)-N(1)	120.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	119.1(3)
C(24)-C(25)-H(25)	120.5

C(26)-C(25)-H(25)	120.5
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(21)-C(26)-H(26)	119.9
N(31)-C(32)-C(33)	123.7(4)
N(31)-C(32)-H(32)	118.2
C(33)-C(32)-H(32)	118.2
C(32)-C(33)-C(34)	119.7(4)
C(32)-C(33)-H(33)	120.2
C(34)-C(33)-H(33)	120.2
C(33)-C(34)-C(35)	117.8(4)
C(33)-C(34)-H(34)	121.1
C(35)-C(34)-H(34)	121.1
C(36)-C(35)-C(34)	119.2(4)
C(36)-C(35)-H(35)	120.4
C(34)-C(35)-H(35)	120.4
N(31)-C(36)-C(35)	123.0(4)
N(31)-C(36)-H(36)	118.5
C(35)-C(36)-H(36)	118.5
O(11)-N(1)-O(12)	123.1(3)
O(11)-N(1)-C(24)	118.4(3)
O(12)-N(1)-C(24)	118.5(3)
N(12)-N(11)-C(21)	111.9(3)
N(12)-N(11)-V	118.3(2)
C(21)-N(11)-V	129.3(2)
N(13)-N(12)-N(11)	111.5(3)
N(12)-N(13)-O(1)	120.5(2)
N(12)-N(13)-C(11)	120.2(3)
O(1)-N(13)-C(11)	119.2(3)
C(32)-N(31)-C(36)	116.7(3)
C(32)-N(31)-V	123.8(2)
C(36)-N(31)-V	119.2(3)
N(13)-O(1)-V	115.47(18)
O(2)-V-O(3)	109.26(13)
O(2)-V-O(1)	126.64(11)
O(3)-V-O(1)	124.05(12)
O(2)-V-N(11)	95.89(11)
O(3)-V-N(11)	100.50(11)
O(1)-V-N(11)	73.85(9)
O(2)-V-N(31)	95.76(11)

O(3)-V-N(31)	96.25(11)
O(1)-V-N(31)	81.58(9)
N(11)-V-N(31)	155.14(10)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(5)**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(11)	31(2)	53(2)	40(2)	-2(2)	8(2)	4(2)
C(12)	41(2)	50(3)	57(3)	-2(2)	16(2)	6(2)
C(13)	43(2)	59(3)	65(3)	-7(2)	15(2)	-4(2)
C(14)	35(2)	84(3)	65(3)	0(3)	15(2)	0(2)
C(15)	37(2)	74(3)	61(3)	5(2)	15(2)	17(2)
C(16)	44(2)	52(3)	59(3)	1(2)	18(2)	7(2)
C(21)	38(2)	46(2)	36(2)	-5(2)	10(2)	4(2)
C(22)	36(2)	62(3)	49(2)	3(2)	7(2)	8(2)
C(23)	46(2)	50(3)	57(3)	10(2)	8(2)	6(2)
C(24)	42(2)	48(3)	44(2)	-3(2)	10(2)	-1(2)
C(25)	37(2)	56(3)	58(2)	-5(2)	12(2)	0(2)
C(26)	39(2)	50(3)	56(3)	-3(2)	9(2)	3(2)
C(32)	44(2)	63(3)	46(2)	1(2)	10(2)	3(2)
C(33)	74(3)	57(3)	58(3)	-5(2)	28(2)	-10(2)
C(34)	106(4)	57(3)	72(3)	11(3)	53(3)	16(3)
C(35)	72(3)	74(3)	64(3)	22(3)	23(2)	34(3)
C(36)	45(2)	69(3)	48(3)	1(2)	12(2)	12(2)
N(1)	60(2)	49(2)	69(3)	-4(2)	15(2)	-8(2)
N(11)	30(2)	47(2)	50(2)	-2(2)	9(1)	0(1)
N(12)	34(2)	45(2)	48(2)	-1(2)	10(1)	6(1)
N(13)	35(2)	47(2)	51(2)	2(2)	14(1)	7(2)
N(31)	41(2)	51(2)	44(2)	4(2)	13(2)	9(2)
O(1)	36(1)	43(2)	69(2)	6(1)	16(1)	9(1)
O(2)	47(1)	59(2)	72(2)	-2(1)	27(1)	7(1)
O(3)	41(1)	58(2)	68(2)	-8(1)	-12(1)	7(1)
O(11)	54(2)	79(2)	117(3)	8(2)	12(2)	-15(2)
O(12)	73(2)	49(2)	103(3)	15(2)	10(2)	-2(2)

V	33(1)	52(1)	55(1)	-3(1)	9(1)	5(1)
---	-------	-------	-------	-------	------	------

Coordenadas Atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(6)**. $U(\text{eq})$ é definido como $1/3$ do tensor orthogonal U^{ij} . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(24)	8127(3)	8941(6)	7668(2)	78(1)
C(44)	11085(2)	13183(4)	10329(2)	42(1)
N(2)	10819(2)	14171(4)	10905(2)	56(1)
O(2)	7663(1)	11999(3)	12047(1)	51(1)
O(12)	3826(2)	12961(5)	10758(2)	114(1)
O(21)	11285(2)	15060(3)	11319(2)	73(1)
O(22)	10138(2)	14062(5)	10944(2)	103(1)
C(11)	6540(2)	13202(4)	10451(2)	43(1)
C(12)	6453(2)	14390(4)	10989(2)	50(1)
C(13)	5742(2)	14613(5)	11187(2)	56(1)
C(14)	5117(2)	13655(5)	10830(2)	53(1)
C(15)	5183(2)	12478(5)	10299(2)	61(1)
C(16)	5893(2)	12247(5)	10110(2)	54(1)
C(21)	7988(2)	10851(4)	8884(2)	45(1)
C(22)	7372(2)	9835(5)	8552(2)	61(1)
C(23)	7455(3)	8869(5)	7937(2)	76(1)
C(25)	8728(3)	9947(5)	8010(2)	70(1)
C(26)	8666(2)	10926(5)	8620(2)	55(1)
C(31)	6511(2)	10401(4)	11981(2)	39(1)
C(32)	6278(2)	11521(4)	12467(2)	50(1)
C(33)	5540(2)	11350(5)	12617(2)	55(1)
C(34)	5052(2)	10090(5)	12304(2)	51(1)
C(35)	5297(2)	8965(5)	11830(2)	54(1)
C(36)	6028(2)	9111(4)	11667(2)	49(1)
C(41)	8404(2)	8798(4)	10708(2)	37(1)
C(42)	7902(2)	7643(4)	10275(2)	44(1)
C(43)	8156(2)	6651(4)	9753(2)	45(1)
C(45)	9431(2)	7915(4)	10105(2)	47(1)
C(46)	9175(2)	8903(4)	10620(2)	45(1)
N(1)	4357(2)	13910(6)	11028(2)	76(1)
N(11)	7289(2)	12994(3)	10303(2)	43(1)
N(12)	7266(2)	12147(3)	9670(2)	45(1)
N(13)	7945(2)	11839(3)	9541(2)	43(1)
N(21)	7260(1)	10639(3)	11795(1)	40(1)
N(22)	7502(2)	9547(3)	11375(1)	40(1)
N(23)	8177(1)	9948(3)	11210(1)	40(1)
O(1)	8602(1)	12352(3)	9988(1)	47(1)
O(11)	4292(2)	15062(5)	11450(2)	102(1)
Pb	8490(1)	12912(1)	11238(1)	48(1)

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto (6).

C(24)-C(25)	1.360(6)
C(24)-C(23)	1.370(6)
C(44)-C(43)#1	1.375(4)
C(44)-C(45)#1	1.375(5)
C(44)-N(2)	1.465(4)
N(2)-O(21)	1.209(4)
N(2)-O(22)	1.214(4)
O(2)-N(21)	1.322(3)
O(2)-Pb	2.389(2)
O(12)-N(1)	1.217(5)
C(11)-C(16)	1.392(5)
C(11)-C(12)	1.393(4)
C(11)-N(11)	1.404(4)
C(12)-C(13)	1.380(4)
C(13)-C(14)	1.374(5)
C(14)-C(15)	1.369(5)
C(14)-N(1)	1.466(5)
C(15)-C(16)	1.373(5)
C(21)-C(26)	1.374(5)
C(21)-C(22)	1.377(5)
C(21)-N(13)	1.446(4)
C(22)-C(23)	1.391(5)
C(25)-C(26)	1.378(5)
C(31)-C(36)	1.375(4)
C(31)-C(32)	1.380(4)
C(31)-N(21)	1.436(4)
C(32)-C(33)	1.386(5)
C(33)-C(34)	1.361(5)
C(34)-C(35)	1.376(5)
C(35)-C(36)	1.379(4)
C(41)-C(42)	1.391(4)
C(41)-C(46)	1.395(4)
C(41)-N(23)	1.412(4)
C(42)-C(43)	1.381(4)
C(43)-C(44)#1	1.375(4)
C(45)-C(46)	1.372(4)
C(45)-C(44)#1	1.375(5)
N(1)-O(11)	1.218(5)
N(11)-N(12)	1.324(4)
N(11)-Pb	2.391(3)
N(12)-N(13)	1.284(4)
N(13)-O(1)	1.317(3)
N(21)-N(22)	1.290(3)
N(22)-N(23)	1.320(3)
N(23)-Pb	2.433(3)
O(1)-Pb	2.358(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120.0(4)
C(43)#1-C(44)-C(45)#1	121.9(3)
C(43)#1-C(44)-N(2)	119.4(3)
C(45)#1-C(44)-N(2)	118.7(3)
O(21)-N(2)-O(22)	122.8(3)
O(21)-N(2)-C(44)	118.9(3)
O(22)-N(2)-C(44)	118.3(3)
N(21)-O(2)-Pb	112.94(16)
C(16)-C(11)-C(12)	118.7(3)
C(16)-C(11)-N(11)	123.4(3)
C(12)-C(11)-N(11)	117.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.0(3)

C(14)-C(13)-C(12)	118.3(4)
C(15)-C(14)-C(13)	122.2(3)
C(15)-C(14)-N(1)	119.2(4)
C(13)-C(14)-N(1)	118.6(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.3(4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.5(4)
C(26)-C(21)-C(22)	121.8(3)
C(26)-C(21)-N(13)	118.0(3)
C(22)-C(21)-N(13)	120.2(3)
C(21)-C(22)-C(23)	117.9(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.8(4)
C(21)-C(26)-C(25)	118.7(4)
C(36)-C(31)-C(32)	120.7(3)
C(36)-C(31)-N(21)	120.8(3)
C(32)-C(31)-N(21)	118.5(3)
C(31)-C(32)-C(33)	118.8(3)
C(34)-C(33)-C(32)	121.1(3)
C(33)-C(34)-C(35)	119.4(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.7(3)
C(31)-C(36)-C(35)	119.3(3)
C(42)-C(41)-C(46)	118.8(3)
C(42)-C(41)-N(23)	124.3(3)
C(46)-C(41)-N(23)	116.8(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.7(3)
C(44)#1-C(43)-C(42)	118.8(3)
C(46)-C(45)-C(44)#1	119.0(3)
C(45)-C(46)-C(41)	120.8(3)
O(12)-N(1)-O(11)	123.7(4)
O(12)-N(1)-C(14)	118.0(4)
O(11)-N(1)-C(14)	118.3(4)
N(12)-N(11)-C(11)	112.1(3)
N(12)-N(11)-Pb	116.89(19)
C(11)-N(11)-Pb	125.3(2)
N(13)-N(12)-N(11)	113.8(3)
N(12)-N(13)-O(1)	123.0(3)
N(12)-N(13)-C(21)	118.3(3)
O(1)-N(13)-C(21)	118.6(3)
N(22)-N(21)-O(2)	122.8(2)
N(22)-N(21)-C(31)	119.0(3)
O(2)-N(21)-C(31)	118.2(2)
N(21)-N(22)-N(23)	113.3(3)
N(22)-N(23)-C(41)	112.4(2)
N(22)-N(23)-Pb	116.17(19)
C(41)-N(23)-Pb	123.72(19)
N(13)-O(1)-Pb	113.79(17)
O(1)-Pb-O(2)	136.06(7)
O(1)-Pb-N(11)	64.60(8)
O(2)-Pb-N(11)	83.47(8)
O(1)-Pb-N(23)	81.97(8)
O(2)-Pb-N(23)	63.28(8)
N(11)-Pb-N(23)	81.56(9)

Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **(6)**. Fator exponencial para os deslocamentos térmicos anisotrópicos: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(24)	113(4)	73(3)	46(3)	-16(2)	15(3)	7(3)
C(44)	46(2)	42(2)	40(2)	0(2)	15(2)	8(2)
N(2)	64(2)	59(2)	50(2)	-2(2)	22(2)	6(2)
O(2)	49(1)	63(2)	42(1)	-19(1)	16(1)	-15(1)
O(12)	48(2)	170(4)	126(3)	10(3)	24(2)	-21(2)
O(21)	90(2)	65(2)	71(2)	-26(2)	30(2)	-12(2)
O(22)	64(2)	157(3)	100(2)	-63(2)	44(2)	-5(2)
C(11)	42(2)	39(2)	49(2)	9(2)	10(2)	-1(2)
C(12)	46(2)	43(2)	65(2)	-2(2)	18(2)	-3(2)
C(13)	57(2)	49(2)	65(3)	4(2)	25(2)	6(2)
C(14)	40(2)	64(3)	57(2)	21(2)	16(2)	6(2)
C(15)	43(2)	76(3)	58(3)	13(2)	1(2)	-6(2)
C(16)	47(2)	59(2)	52(2)	0(2)	6(2)	-2(2)
C(21)	61(2)	39(2)	32(2)	3(2)	4(2)	6(2)
C(22)	66(3)	62(3)	50(2)	-2(2)	4(2)	-8(2)
C(23)	101(4)	65(3)	51(3)	-14(2)	-3(2)	-19(3)
C(25)	83(3)	79(3)	49(3)	-13(2)	17(2)	10(2)
C(26)	64(2)	62(3)	39(2)	-6(2)	11(2)	1(2)
C(31)	39(2)	48(2)	32(2)	4(2)	13(1)	4(2)
C(32)	57(2)	53(2)	44(2)	-8(2)	21(2)	-1(2)
C(33)	61(2)	61(2)	51(2)	0(2)	30(2)	14(2)
C(34)	38(2)	72(3)	45(2)	10(2)	15(2)	9(2)
C(35)	44(2)	70(3)	48(2)	-6(2)	13(2)	-7(2)
C(36)	50(2)	58(2)	42(2)	-9(2)	16(2)	1(2)
C(41)	38(2)	42(2)	33(2)	5(2)	11(1)	4(2)
C(42)	38(2)	52(2)	46(2)	2(2)	19(2)	-2(2)
C(43)	49(2)	38(2)	49(2)	-2(2)	14(2)	-4(2)
C(45)	38(2)	62(2)	44(2)	0(2)	15(2)	7(2)
C(46)	39(2)	56(2)	40(2)	-4(2)	9(2)	-1(2)
N(1)	52(2)	107(3)	71(3)	28(2)	23(2)	6(2)
N(11)	42(2)	44(2)	43(2)	-4(1)	13(1)	-1(1)
N(12)	46(2)	45(2)	44(2)	4(1)	6(1)	2(1)
N(13)	46(2)	42(2)	40(2)	3(1)	8(1)	0(1)
N(21)	42(2)	50(2)	31(2)	-3(1)	13(1)	-1(1)
N(22)	45(2)	43(2)	37(2)	1(1)	17(1)	4(1)
N(23)	38(2)	48(2)	37(2)	-2(1)	13(1)	1(1)
O(1)	41(1)	58(2)	41(1)	-10(1)	10(1)	-8(1)
O(11)	80(2)	136(3)	108(3)	5(2)	58(2)	10(2)
Pb	41(1)	60(1)	45(1)	-17(1)	13(1)	-14(1)