

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
1,3-BIS(4-BROMOFENIL)TRIAZENIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mariana Boneberger Behm

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
1,3-BIS(4-BROMOFENIL)TRIAZENIDO**

por

Mariana Boneberger Behm

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil

2006

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

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

**SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS
DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE
1,3-BIS(4-BROMOFENIL)TRIAZENIDO**

elaborada por
Mariana Boneberger Behm

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO ORGANIZADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner
(Orientador - Presidente)

Prof. Dr. Herton Fenner
(UFSM)

Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira
(UFSM)

Santa Maria, 01 de março de 2006.

Para meus pais Edena e Amauri que me ensinaram a nunca desistir dos sonhos mesmo quando nos deparamos com obstáculos que muitas vezes nos fazem desanimar.

A minha irmã Daniela que mesmo longe sempre esteve presente em minha vida, me ajudando em todos os momentos.

Amo vocês! Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal:

- ao meu namorado Vinícius que esteve sempre ao meu lado em todos os momentos. Te amo! Você é muito especial para mim! Obrigada por fazer parte da minha vida!
- ao Prof. Manfredo Hörner pela orientação, pela dedicação e por me ensinar a ser uma pessoa melhor a cada dia;
- a todos meus colegas de laboratório (NiTriCo), em especial a Estela Crespan, Aline Marques (Bitty), Ângela Silva pela amizade e apoio em todos os momentos mais difíceis e alegres também;
- ao Lorenzo, por ter me mostrado os “compostos triazenos” e, me ensinar o trabalho de laboratório sempre com muita paciência, me ajudando em todos os momentos;
- a Profa. Fátima Squizani pela amizade e por todas as contribuições durante os meus estudos;
- ao Prof. Herton Fenner pela competência, companheirismo, amizade. É muito bom poder encontrar pessoas que podemos nos orgulhar de ter ao nosso lado;
- ao Prof. Gelson Manzoni pela participação no exame de qualificação e defesa de mestrado;
- aos meus familiares, tia Haide, meus primos Fabiano e Tanise, minha avó Irma (Oma), minha madrinha Neusa e todos que de algum modo contribuíram para que este dia chegasse, me incentivando sempre, principalmente nos momentos mais difíceis;
- as minhas cadelas Xana (*in memoriam*), Chuca e Schalla, que sempre me deram muitas alegrias, me esperando todas as vezes que voltava para casa. Adoro todas vocês;
- ao CNPq.

RESUMO

Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE E CRISTALOQUÍMICA DE COMPLEXOS DE Hg(II) E Ni(II) COM O LIGANTE 1,3-BIS(4-BROMOFENIL)TRIAZENIDO

AUTOR: Mariana Boneberger Behm
ORIENTADOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

O 1,3-*bis*(4-bromofenil)triazeno desprotonado reage com Hg(CH₃COO)₂ em metanol obtendo-se o composto [Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂]_∞ (**1**), um complexo triazenido polimérico de Hg(II). A estrutura cristalina de (**1**) revela cadeias unidimensionais ao longo da direção [010] através de interações Hg-η², η²-areno π. O sistema cristalino de **1** é monoclinico e pertence ao grupo cristalino *P2₁/n* com os parâmetros de cela *a* = 10,4677(5) Å, *b* = 19,6783(9) Å, *c* = 17,5083(9) Å, β = 91,681(3) °. O refinamento de estrutura converge aos índices finais *R*₁ = 0,0278, *wR*₂ = 0,0798.

Uma mistura de cloreto de níquel(II) em metanol/THF reage com 3-*bis*(4-bromofenil)triazeno desprotonado obtendo-se *cis*-*Bis*{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) (**2**), um complexo mononuclear de Ni(II) que mostra uma distorção rômbrica na geometria de coordenação. No estado sólido o complexo (**2**) revela cadeias unidimensionais com base no vetor 0 1 0 como resultado interações de hidrogênio não-clássicas entre C-H...Br. A estrutura cristalina de **2** pertence ao sistema monoclinico e a estrutura foi solucionada através do grupo espacial *P2₁/c*, com parâmetros de cela *a* = 10,4677(5) Å, *b* = 19,6783(9) Å, *c* = 17,5083(9) Å, β = 91,681(3) °. O refinamento de estrutura converge aos índices finais *R*₁ = 0,0367, *wR*₂ = 0,0924.

Além da análise da estrutura do monocristal de **1** e **2**, ambos compostos foram também caracterizados por espectroscopia no infravermelho e UV-Vis.

ABSTRACT

Master Dissertation in Inorganic Chemistry
Post-Graduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS AND CRYSTALCHEMISTRY OF Hg(II) AND Ni(II) COMPLEXES 1,3-BIS(4-BROMOPHENYL)TRIAZENIDE AS LIGAND

AUTHOR: Mariana Boneberger Behm
ACADEMIC SUPERVISOR: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Deprotonated 1,3-*Bis*(4-bromophenyl)triazene reacts with $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in methanol yielding $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]_\infty$ (**1**) a triazenide complex polymer of Hg(II). The crystal structure of (**1**) reveals one-dimensional infinite chains along the [010] direction through $\text{Hg}-\eta^2, \eta^2$ -arene π -interactions. The crystal system of **1** is monoclinic and belongs to the space group $P2_1/n$ with the cell parameters $a = 15.1741(6) \text{ \AA}$, $b = 4.6587(2) \text{ \AA}$, $c = 18.5342(7) \text{ \AA}$, $\beta = 94.207(2)^\circ$. The crystal structure refinement converge to the final indices $R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0798$.

A mixture of nickel(II) chloride in methanol/THF reacts with deprotonated 1,3-*Bis*(4-bromophenyl)triazene to give *cis-Bis*{[1,3-(4-bromophenyl)triazenido](pyridine)}nickel(II) (**2**), a mononuclear complex with Ni(II) showing a rhombic distorted coordination geometry. In the solid state complex **2** reveals one-dimensional infinite chains with the base vector 0 1 0 as result of intermolecular C-H \cdots Br no classic hydrogen bonds. The crystal structure of **2** belongs to the monoclinic system and the structure was solved with the space group $P2_1/c$ and the cell parameters $a = 10.4677(5) \text{ \AA}$, $b = 19.6783(9) \text{ \AA}$; $c = 17.5083(9) \text{ \AA}$, $\beta = 91.681(3)^\circ$. The structure refinement converges to the final indices $R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0924$.

Beside the single crystal structure analysis of **1** and **2**, both compounds were also characterized by infrared an UV/VIS spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação de um composto triazeno.	20
Figura 2:	Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, onde (a) 1,3-bis(fenil)triazeno, (b) 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno e (c) <i>m</i> -nitrofenilazo-2-aminotiazol, respectivamente.	20
Figura 3:	Representação estrutural de um hidroxitriazeno, 3-(4-etilcarboxifenil)-1-feniltriazeno 1-óxido.	21
Figura 4:	Estrutura do 1,2-bis(feniltriazeno)benzeno.	21
Figura 5:	Principais modos de coordenação dos ligantes triazenidos (a) coordenação monodentada terminal aniônica (b) quelante bidentado (c) e (d) coordenação em ponte e (e) coordenação monodentada terminal neutra.	22
Figura 6:	Projeção da estrutura do complexo $\{\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3 (\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)\}$, sem os átomos de hidrogênio para melhor visualização.	23
Figura 7:	Representação estrutural do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I).	23
Figura 8:	Representação estrutural do modo de coordenação monodentado neutro do ligante triazenido bidentado no complexo $\{\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5][\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]_2\}$.	24
Figura 9:	Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo $[\text{Cd}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{Py})_2]$.	24
Figura 10:	Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo $[\text{Tl}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$.	25
Figura 11:	Representação do modo de coordenação pelo átomo de nitrogênio central (N2) da cadeia triazenídica do complexo $[\text{Cu}(1,3\text{-Bis}(3\text{-}(5\text{-amino-1,2,4\text{-triazolil)triazeno})\text{Cl})]$.	25

Figura 12:	Representação do modo de coordenação quelato de um hidroxitriazeno, <i>trans</i> -Bis[1-metil-3-(<i>p</i> -nitrofenil)triazenido 1-óxido- <i>k</i> ² N ₃ ,O]dipiridinâniquel(II).	26
Figura 13:	Ligações de Hidrogênio do pró-ligante triazeno Br ₂ C ₆ H ₃ NNNHC ₆ H ₃ Br ₂ .	
Figura 14:	Representação estrutural do pró-ligante Br ₂ C ₆ H ₃ NNNHC ₆ H ₃ Br ₂ evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular entre o H3 e Br3.	27
Figura 15:	Representação estrutural do 1,3-(pentafluorfenil)triazeno evidenciando as Ligações de Hidrogênio intermolecular.	28
Figura 16:	Fórmulas estruturais dos reagentes CADION A (a) e CADION 2B (b).	
Figura 17:	Fórmula estrutural do triazeno hidroxilado 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)triazeno.	29 30
Figura 18:	Fórmula estrutura do ZRCM5.	
Figura 19:	Fórmula estrutural do TEM, utilizado no tratamento de tumores.	30
Figura 20:	Fórmula estrutural do <i>N</i> -(3-hidroxipropil)-Berenil, efetivo contra tripanossomas.	31 31
Figura 21:	Representação estrutural do composto 3-hidróxi-triazeno substituído ⁴⁴ .	
Figura 22:	Representação estrutural do composto 3,3-dialquil-1-(nitrofenil)triazeno.	32
Figura 23:	Representação estrutural do 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido.	33
Figura 24:	Representação do pró-ligante 1,3-Bis(fenil)triazeno.	34
Figura 25:	Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.	34
Figura 26:	Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 2,4-dibromodiazaminobenzeno.	36
Figura 27:	Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno <i>p</i> -bromodiazaminobenzeno.	37
Figura 28:	Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 1,3-Bis(2,4-dibromofenil)triazeno.	38
Figura 29:	Representação estrutural molecular do complexo [HgC ₆ H ₅ (2-ClC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅)].	38
Figura 30:	Representação estrutural molecular do complexo [HgMn(CO) ₅ N ₃ (2-ClC ₆ H ₄) ₂].	38
Figura 31:	Representação estrutural molecular do complexo [COD(EpTT) ₂ IrHgCl] ₂ , sem os átomos de hidrogênio para melhor visualização.	39

- Figura 32: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, sem a molécula de piridina que atua como solvato de cristalização. 40
- Figura 33: Representação estrutural molecular do ânion complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$ sem a presença do contra-íon trietilamônio. 41
- Figura 34: Representação estrutural molecular do complexo triazenido [(1-feniltriazenido)-2-(feniltriazeno)benzeno-*N*)-(nitrato-*O*)-mercúrio(II). 41
- Figura 35: Representação estrutural molecular do ânion complexo $\{\text{Hg}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cl}]\}^-$, sem a presença do contra-íon $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^{+55}$, sem os átomos de hidrogênio. 42
- Figura 36: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3]$. 43
- Figura 37: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$. 44
- Figura 38: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$. 44
- Figura 39: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$. 45
- Figura 40: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$. 45
- Figura 41: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$, sem a presença dos átomos de hidrogênio para melhor visualização. 46
- Figura 42: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2]$. 46
- Figura 43: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2]$. 47
- Figura 44: Representação estrutural molecular do complexo tetrakis-(μ_2 -1,3-difeniltriazenido-*N, N'*)-di-níquel(II), sem a presença dos átomos de hidrogênio para melhor visualização. 47
- Figura 45: Representação do complexo triazenido *cis*-Bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido-*N*¹, *N*³)-níquel(II). 48
- Figura 46: Representação estrutural molecular do complexo de níquel Bis(μ_2 -

hidroxo)-(μ_2 -1,2-bis(feniltriazenido)benzeno- <i>N, N', N'', N'''</i>)-bis(1,2-bis(feniltriazenido)benzeno)-di-níquel(II), sem a molécula de tetrahidrofurano.	48
Figura 47: Representação estrutural molecular do complexo triazenido <i>trans</i> -[1,3-Bis(4-fluorofenil)-3-triazenido- <i>N</i> -(2-metilfenil)-bis(trietilfosfina) níquel(II)], sem a presença dos átomos de hidrogênios para melhor visualização.	49
Figura 48: Representação estrutural molecular do complexo [Ni(CH ₃ OC(O)C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ C(O)-OCH ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂].C ₆ H ₆ .	50
Figura 49: Representação estrutural molecular do complexo <i>mer</i> -Bis(1,3-bis(2-metiltetrazol-5-il- <i>k</i> ₂ <i>N</i> ⁴)triazenido- <i>k</i> <i>N</i> ²)níquel(II).	51
Figura 50: Fórmula estrutural do ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.	58
Figura 51: Espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazenido.	59
Figura 52: Projeção da fórmula estrutural do complexo 1 .	59
Figura 53: Espectro de infravermelho do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) – [Hg(BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br) ₂] (1).	60
Figura 54: Comparação dos espectros no IV do pró-ligante e do complexo 1 .	61
Figura 55: Espectro na região do infravermelho distante para o complexo 1 .	62
Figura 56: Representação da fórmula estrutural do complexo 2 .	63
Figura 57: Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -Bis[Ni(BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (2).	63
Figura 58: Comparação dos espectros no IV do pró-ligante e do complexo 2 .	65
Figura 59: Espectro na região do Infravermelho distante para o complexo 2 .	65
Figura 60: Espectro Eletrônico e dados espectroscópicos do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno em THF.	67
Figura 61: Espectro Eletrônico e dados espectroscópicos do complexo 1 .	67
Figura 62: Projeção da estrutura molecular do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II).	75
Figura 63: Projeção da estrutura molecular do complexo 1 . Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.	75
Figura 64: Projeção de um dos íons triazenido ligantes [BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br] ⁻ livre do íon Hg(II) indicando a distorção da planaridade global.	77

- Figura 65: Projeção do arranjo unidimensional de três moléculas do complexo **1** ao longo do eixo cristalográfico *b*. As interações intermoleculares metal-areno π estão representadas por linhas tracejadas. [Código de simetria: ($''$) $x, y + 1, z$]. 78
- Figura 66: Estrutura esquemática da molécula do complexo **2**. 86
- Figura 67: Projeção da estrutura molecular do complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**). Os átomos de hidrogênio foram excluídos para melhor visualização. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. 86
- Figura 68: Projeção da estrutura molecular do complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**). 87
- Figura 69: Projeção de um dos íons triazenido [BrC₆H₄NNNC₆H₄Br]⁻ livre do íon Ni(II) em **2** indicando a distorção da planaridade global. 89
- Figura 70: Projeção da cela unitária incluindo três moléculas do complexo **2**, em uma projeção unidimensional na direção cristalográfica [010]. As interações intermoleculares C–H \cdots Br estão representadas por linhas tracejadas. [Código de simetria: ($'$) $1 - x; 1/2 + y; 1/2 - z$]. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura e as obtidas experimentalmente par o pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.	58
Tabela 2:	Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno e do complexo 1 .	61
Tabela 3:	Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno e o complexo 2 .	64
Tabela 4:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo 1 . Desvio padrão entre parênteses.	69
Tabela 5:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligações (°) selecionadas no complexo Bis[Hg(BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br) ₂] 1 . O desvio padrão está em parênteses.	79
Tabela 6:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular o complexo 2 . Desvio padrão entre parênteses.	80
Tabela 7:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionadas no complexo <i>cis</i> -Bis[Ni(BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (2). O desvio padrão está em parênteses.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R_w</i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph	Grupo Fenila
Py	Piridina
THF	Tetraidrofurano
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstron
°	Graus
<i>v</i>	Estiramento
<i>v_s</i>	Estiramento simétrico
<i>v_{as}</i>	Estiramento assimétrico
ppm	Parte por milhão
IV	Infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
batt	1,3-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolil)triazenido]
COD	1,4 cicloctadieno
EpTT	Etil-p-toluil-triazeno

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Compostos Nitrogenados.....	18
1.2 Compostos Triazenos.....	19
1.3 Aplicações dos Compostos Triazenos.....	28
1.4 Patentes.....	31
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	35
2.1 Pró-ligantes Triazenos Monocatenados.....	36
2.2 Complexos Triazenidos de Mercúrio	38
2.3 Complexos Triazenidos de Níquel.....	47
2.4 Interações intermoleculares do tipo Hg – η^2 – areno π – Tectons.....	50
2.4.1 Unidimensionais infinitas.....	51
2.4.2 Bidimensionais infinitas.....	51
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	52
3.1 Materiais e Métodos.....	52
3.1.1 Solventes.....	52
3.1.2 Ponto de Fusão.....	52
3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	52
3.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível.....	52
3.1.5 Difração de raios-X.....	52
3.2 Procedimentos Experimentais.....	53

3.2.1 Síntese do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.....	53
3.2.2 Síntese do complexo $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ (1).....	54
3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2).....	55
4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	56
4.1 Espectro de Infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno....	56
4.2 Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ (1)....	58
4.3 Espectro de Infravermelho do complexo	
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2).....	61
5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV/VISÍVEL.....	65
5.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pró-ligante	
1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.....	65
5.2 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo	
Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) (1).....	66
5.3 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo	
Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) (2).....	67
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	68
6.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e	
molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ (1).....	68
6.1.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo 1	68
6.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do	
complexo <i>cis</i>-$[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (2).....	79
6.2.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo 2.....	79
7. CONCLUSÕES.....	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

Os compostos inorgânicos variam dos sólidos iônicos, que podem ser descritos pelas aplicações simples da eletrostática clássica, aos compostos covalentes e aos metais, que são mais bem escritos pelos modelos que têm sua origem na mecânica quântica. Para a interpretação da grande maioria das propriedades inorgânicas, podem-se usar modelos qualitativos baseados na mecânica quântica. No entanto, a Química Inorgânica, assim como a Química Orgânica e Bioquímica, é essencialmente uma ciência experimental, onde o trabalho consiste de observações e medidas, como as identidades dos produtos de uma reação, estruturas, propriedades termodinâmicas espectroscópicas, medidas de velocidade de reação, entre outros. A síntese inorgânica é rica na formação de diversos compostos que nos fornecem perspectivas novas sobre estrutura, ligação e reatividade.

Além de suas atrações multidisciplinares, a Química Inorgânica possui impacto considerável e aproxima-se de todos os ramos da ciência, como a Química Industrial e Ambiental, além da rica área da Química Bioinorgânica.

A Química de Coordenação é a área de maior importância dentro da Química Inorgânica, pois se detém a explicar o comportamento dos cátions (os íons metálicos) e seus ligantes (moléculas doadoras de pares de elétrons), compostos de elevada relevância neste trabalho.

Dentro deste contexto, está a perspectiva de descrever a Química em termos de uma espécie catiônica central M^{n+} , em torno da qual se podem colocar diversos ligantes L^- , em inúmeras combinações. Com isso, os compostos formados nos dão informações teóricas importantes a serem discutidas e interpretadas, podendo gerar diversas aplicações nas mais variadas áreas, como a biológica, analítica, industrial, entre outros.

Um elemento químico importante a ser destacado neste contexto é o nitrogênio, já que sua química é rica apresentando características fundamentais que serão discutidas a seguir.

1.1 Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados têm grande destaque na química de coordenação como espécies ligantes, onde atuam como doadores de pares eletrônicos. Formam complexos com um variado número de cátions metálicos, devido à facilidade com que o nitrogênio se coordena a centros metálicos, resultando em compostos que apresentam diversas características e funções, podendo assim ser empregados nas mais diversas áreas.

Praticamente todos os organismos vivos apresentam complexos onde moléculas orgânicas se coordenam a metais de transição através de um ou mais átomos de nitrogênio. Proteínas respiratórias como a hemoglobina, e enzimas responsáveis por processo redox como a plastocianina, são exemplos de estruturas moleculares complexas onde a ligação metal nitrogênio está presente¹.

A química de coordenação envolvendo os metais de transição com ligantes nitrogenados é bastante ampla. Destacam-se dentre muitos a amônia e seus derivados, além de alguns mais complexos como a piridina, a bipyridina, imidazóis, bem como compostos com cadeias de nitrogênio, onde se encontram as azidas, os diazenos, os triazenos, tetrazenos, pentazenos entre outros².

Cadeias de nitrogênio podem chegar a ter dez átomos de nitrogênio onde cadeias contendo três átomos de nitrogênio, os triazenos são de particular interesse para síntese orgânica e também para este trabalho, em especial, pois possuem a capacidade de se coordenar a centros metálicos, de diversas formas, conferindo aos centros metálicos um possível modelo para sítios ativos em moléculas de interesse bioinorgânico.

Compostos que apresentam sistemas catenados de nitrogênio são importantes, pois se configuram como promissores para as mais variadas áreas da pesquisa, tais como: catálise, síntese orgânica, produtos naturais, atividade biológica, bioinorgânica, dentre outros.

Com isso, estes ligantes nitrogenados são considerados estratégicos na química de coordenação, em função dos diferentes modos de coordenação a centros metálicos, sendo a geometria dos complexos formados dependente do tipo de ligante coordenado, bem como do modo de coordenação deste ao centro metálico.

1.2 Compostos Triazenos

Os compostos triazenos são espécies químicas que envolvem cadeias abertas contendo três átomos de nitrogênio em sequência³. Tais compostos podem se coordenar a vários tipos de centros metálicos e apresentam a capacidade de impor a estes determinadas geometrias de coordenação⁴. A **Figura 1** mostra um exemplo genérico de um composto triazeno.

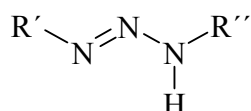


Figura 1: Representação de um composto triazeno³.

A cadeia triazenídica central apresenta uma pronunciada nucleofilicidade, fato este comprovado pela grande tendência que apresentam em formar complexos metálicos.

Esta cadeia apresenta alta instabilidade devido à existência de ligações simples e duplas alternadas. Uma das formas de se proceder à estabilização destas cadeias é a substituição dos átomos de nitrogênio terminais (R' e R'') por grupos orgânicos, como fenilas substituídas, o que acarreta uma deslocalização da densidade eletrônica presente na cadeia de nitrogênios, através de efeitos indutivos e mesoméricos dos grupos orgânicos adicionados. Na literatura também são descritos compostos triazenos com substituintes alifáticos⁵ e heteroátomos⁶ como mostra a **Figura 2**.

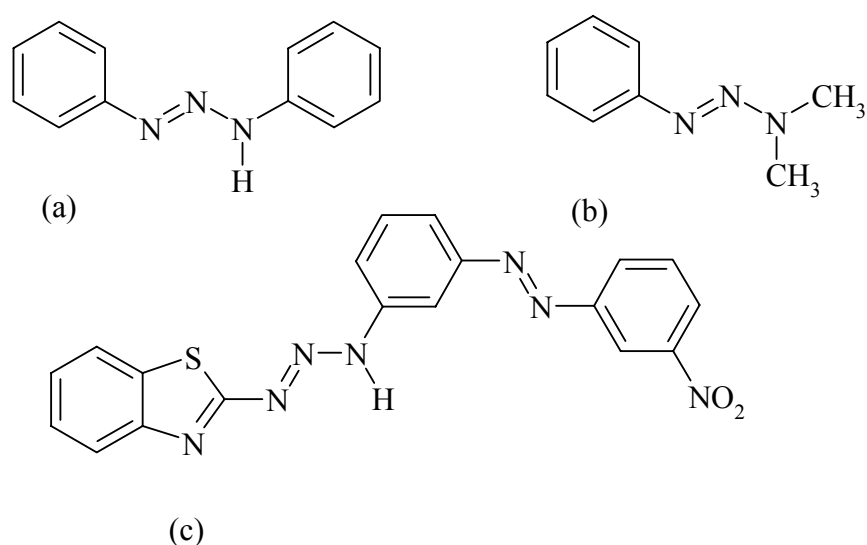


Figura 2: Compostos triazenos incluindo substituintes aromáticos, alifáticos e heteroátomos, onde (a) 1,3-Bis(fenil)triazeno, (b) 1-fenil-3,3-dimetiltriazeno e (c) *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol, respectivamente^{5,6}.

Tais compostos podem apresentar a substituição do hidrogênio do grupamento $-N(H)$ por outros grupamentos, como por exemplo, um grupo hidroxila no caso dos triazenos 1-óxido formalmente designados como hidroxitriazenos (**Figura 3**). Tal composto apresenta um modo de coordenação diferenciado dos demais compostos triazenos, ampliando a possibilidade de investigação a cerca das suas propriedades e dos complexos por eles formados.

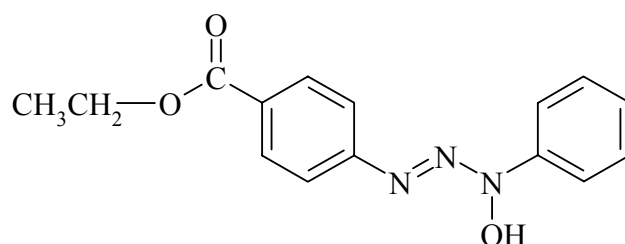


Figura 3: Representação estrutural de um hidroxitriazeno, 3-(4-etilcarboxifenil)-1-feniltriazeno 1-óxido⁷.

São conhecidos ainda compostos contendo duas cadeias com três átomos de nitrogênio ligados a um anel fenila central, chamados de triazenos biscatenados, conforme Figura 4⁸:

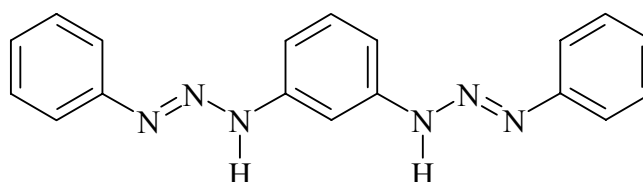


Figura 4: Estrutura do 1,3-Bis(feniltriazeno)benzeno⁸.

No que se refere à síntese desses compostos, pode-se destacar três rotas sintéticas, descritas na literatura:

a) acoplamento de sais de diazônio⁸: é o método mais utilizado na síntese de pró-ligantes triazenos, sendo que envolve o acoplamento de um sal de diazônio com uma amina alifática primária ou secundária em pH específico, a baixa temperatura. Essa rota pode gerar triazenos simétricos e assimétricos, mas este método de síntese não viabiliza a obtenção de compostos simétricos com substituintes em posição orto, devido ao fato de ocorrer possivelmente um processo de ciclização na cadeia;

b) reação com nitrito isoamílico em meio aprótico⁹: é o método que oferece maior pureza e com melhor rendimento dos compostos. A reação se dá à temperatura ambiente com quantidades equivalentes da amina e do nitrito isoamílico dissolvidos em um solvente não-polar. Neste método podem ser usadas aminas aromáticas substituídas em qualquer posição;

c) reação de Grignard^{10,11}: é um método de grande relevância na síntese orgânica em geral, e essencial na obtenção de trizenos biscatenados. A reação acontece entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise.

Os trizenos permitem diversos modos de coordenação devido à geometria molecular, e pela presença de sítios doadores de elétrons (basicidade de Lewis), que viabilizam a obtenção de diversos complexos com diferentes cátions metálicos⁴.

A **Figura 5** mostra os principais modos de coordenação das moléculas de trizenos a centros metálicos, em (a) está representado o modo de coordenação monodentada terminal aniônica, em (b) tem-se a representação da forma quelante bidentado, as letras (c) e (d) representam os modos de coordenação em ponte e (e) mostra a coordenação monodentada terminal neutra.

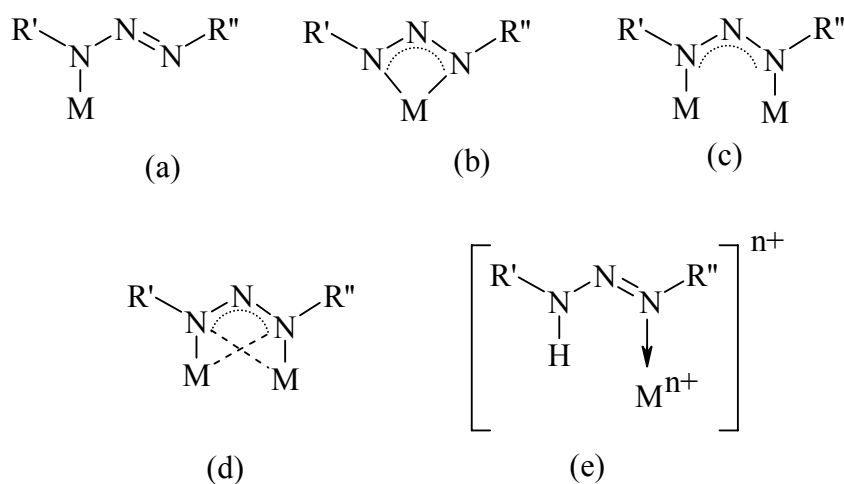


Figura 5: Principais modos de coordenação dos ligantes trizenidos¹² (a) coordenação monodentada terminal aniônica (b) quelante bidentado (c) e (d) coordenação em ponte e (e) coordenação monodentada terminal neutra.

De acordo com dados obtidos na literatura, os compostos trizenos atuam mais frequentemente em ponte entre dois centros metálicos. Esta coordenação em ponte favorece a formação de complexos com ligação intermetálica e é estudada em espécies mono e

heterometálicas com formação de estruturas poliméricas. A **Figura 6** ilustra um exemplo de coordenação em ponte, sendo uma estrutura com dois centros metálicos de cobre.

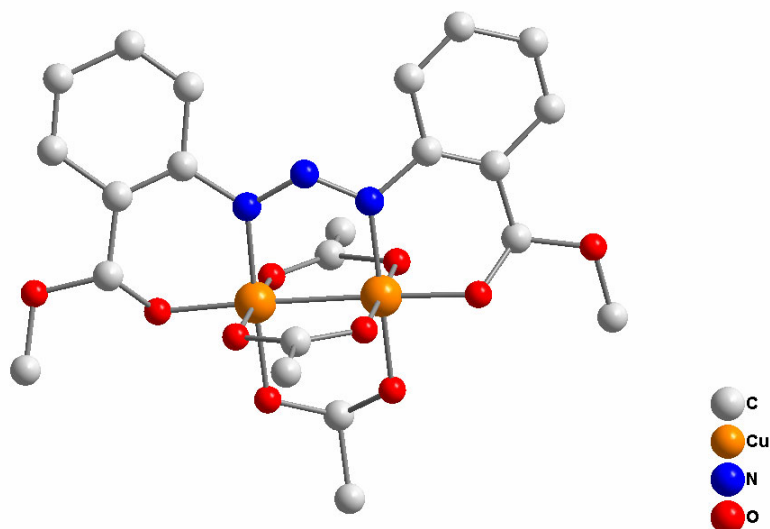


Figura 6: Projeção da estrutura do complexo $\{Cu_2(CH_3COO)_3(CH_3OOC-C_6H_4NNNC_6H_4COOCH_3)\}^{13}$, sem os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

Quanto ao modo de coordenação monodentado, um exemplo descrito na literatura descreve o complexo $[1,3\text{-Bis}(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido}](\text{trifenilfosfina})\text{ouro(I)}^{14}$, conforme mostra **Figura 7**.

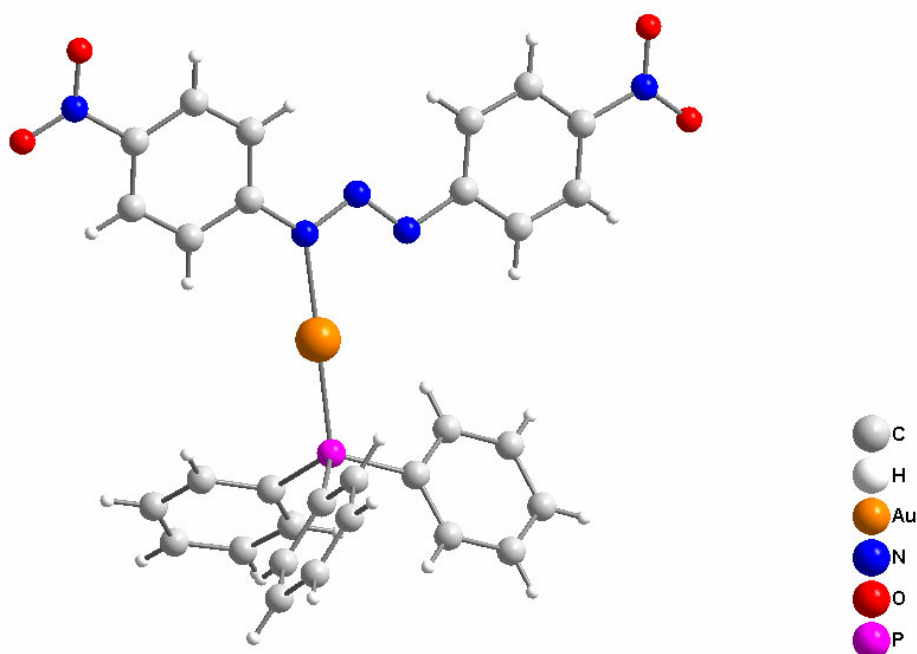


Figura 7: Representação estrutural do modo de coordenação monodentado terminal do ligante triazenido no complexo $[1,3\text{-Bis}(4\text{-nitrofenil})\text{triazenido}](\text{trifenilfosfina})\text{ouro(I)}^{14}$.

Um exemplo de coordenação monodentado na forma neutra está demonstrado, no complexo $\{Cd[(C_6H_5)N_3(H)C_6H_4N_3(H)(C_6H_5)][(C_6H_5)N_3C_6H_4N_3(H)(C_6H_5)]_2\}^{15}$ (**Figura 8**).

Pode-se observar que os ligantes também formam um quelato com o átomo de cádmio, onde o ligante triazenido é do tipo biscatenado.

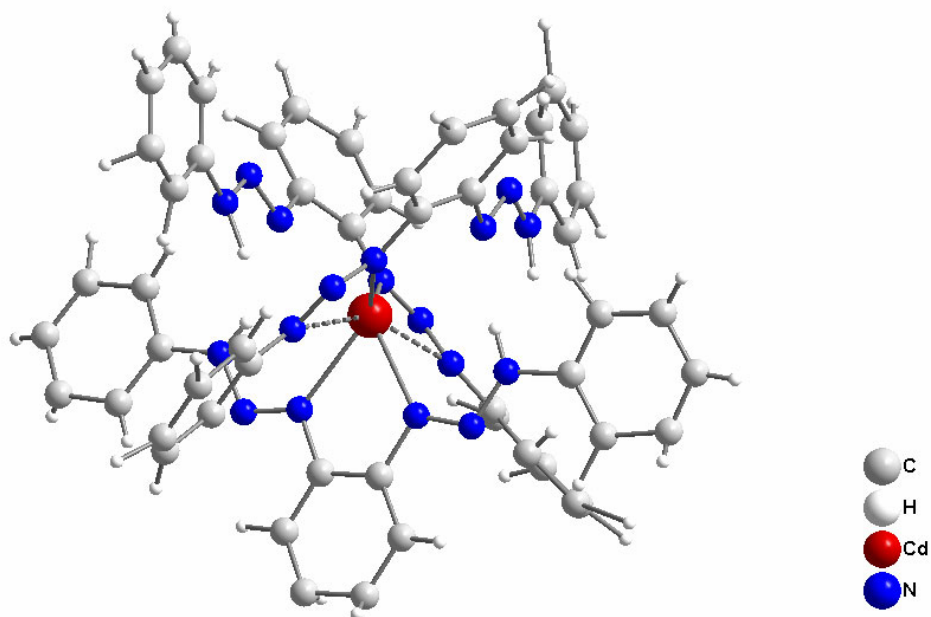


Figura 8: Representação estrutural do modo de coordenação monodentado neutro do ligante triazenido no complexo $\{Cd[(C_6H_5)N_3(H)C_6H_4N_3(H)(C_6H_5)][(C_6H_5)N_3C_6H_4N_3(H)(C_6H_5)]_2\}^{15}$.

O modo de coordenação do tipo quelato pode ser exemplificado com o complexo $[Cd(FC_6H_4NNNC_6H_4F)_2(Py)_2]^{16}$, conforme ilustra **Figura 9**. Ligantes triazenos atuando como quelantes ocorrem com menor frequência, fato este que pode ser atribuído a fatores estéricos dos substituintes terminais dos anéis fenila¹⁷.

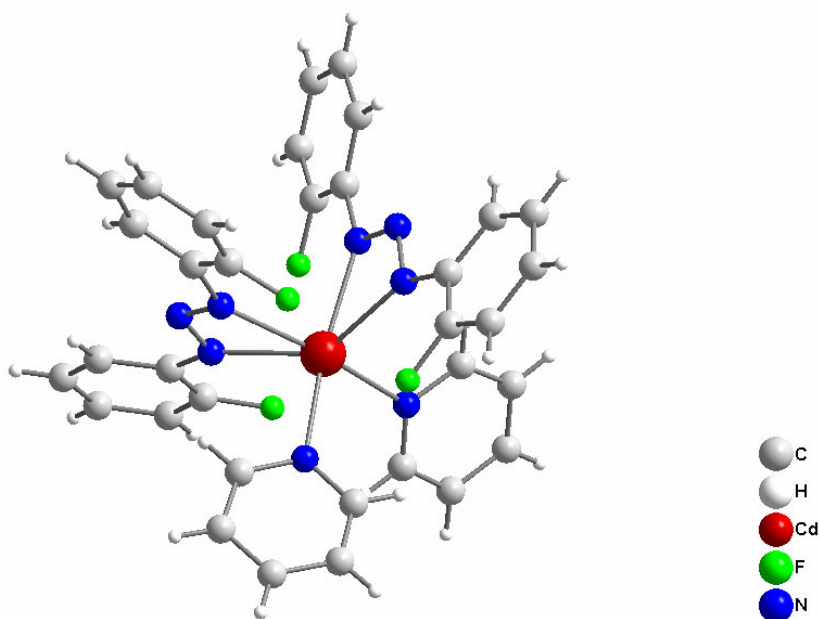


Figura 9: Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo $[Cd(FC_6H_4NNNC_6H_4F)_2(Py)_2]^{16}$.

Algumas vezes pode-se encontrar modos de coordenação incomuns nos complexos triazenos, como o complexo $[\text{Tl}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^{18}$, conforme ilustra a **Figura 10**.

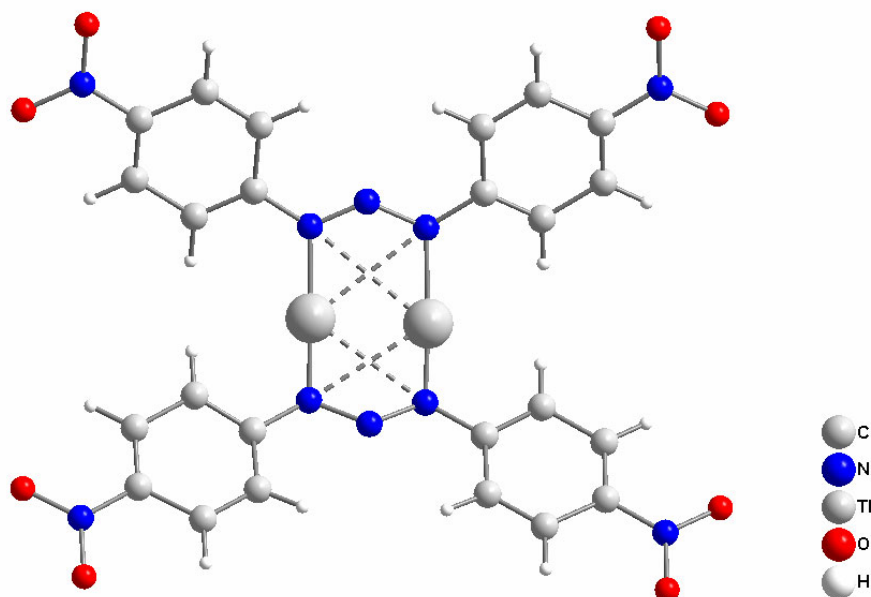


Figura 10: Representação estrutural do modo de coordenação quelato do ligante triazenido no complexo $[\text{Tl}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^{18}$.

Neste exemplo a cadeia de nitrogênio comporta-se ao mesmo tempo como ligante em ponte e quelato aos centros metálicos.

Existe também a possibilidade dos ligantes triazenos coordenarem ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio central (N2) da cadeia, como no complexo $[\text{Cu}(\text{batt})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (batt = 1,3-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolil)triazenido]¹⁹, representado na **Figura 11**. Este modo de coordenação é imposto pela participação dos fragmentos substituintes heterocíclicos externos no ambiente de coordenação do metal aos nitrogênios do anel triazolil.

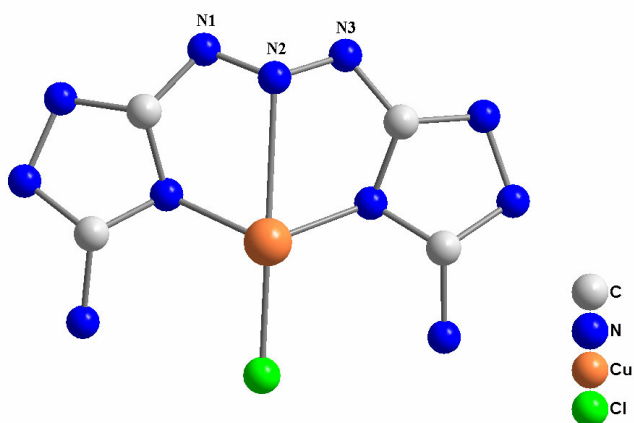


Figura 11: Representação do modo de coordenação pelo átomo de nitrogênio central (N2) da cadeia triazenídica do complexo $[\text{Cu}(1,3\text{-Bis}(3\text{-(5-amino-1,2,4-triazolil)triazeno})\text{Cl})]^{19}$.

No que se refere ao modo de coordenação dos triazenos hidroxilados percebe-se nos exemplos descritos na literatura preferencialmente o modo quelato, onde os átomos de nitrogênio e de oxigênio estabelecem ligações com o centro metálico formando anéis estáveis de cinco membros como ilustra a **Figura 12**²⁰.

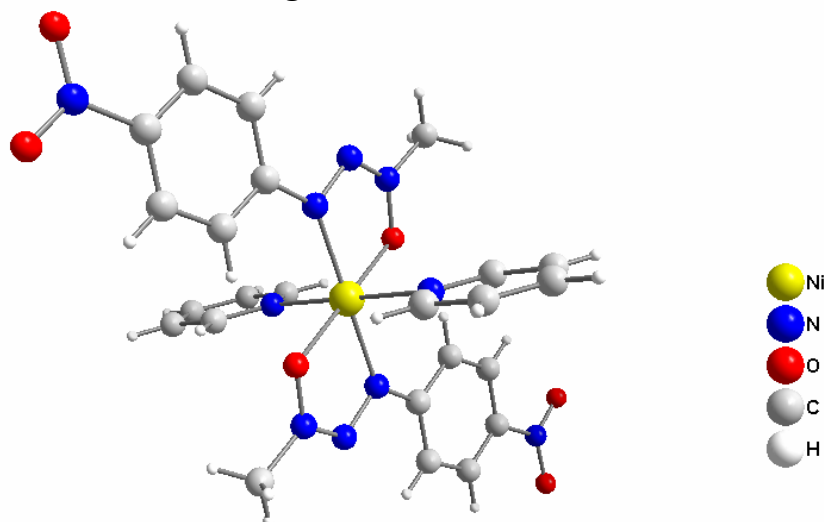


Figura 12: Representação do modo de coordenação quelato de um hidroxitriazeno, *trans*-Bis[1-metil-3-(*p*-nitrofenil)triazenido 1-óxido- k^2N_3,O]dipiridina-níquel(II)²⁰.

Ainda dentro da química estrutural dos triazenos, um aspecto que tem atraído especial atenção dos pesquisadores é a formação de ligações de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio são interações de natureza eletrostáticas consideradas fracas (ordem de 10 kJ/mol)²¹. Estas ligações podem apresentar-se de duas maneiras: como interações intramoleculares (quando a interação envolve átomos da própria molécula) ou intermoleculares (quando a interação envolve átomos entre moléculas diferentes). Esta última é de especial interesse, já que tais interações podem levar à formação de cadeias ou redes bi ou tridimensionais^{22, 23}. Desta forma a ligação refere-se a uma entidade estrutural composta de pelo menos três átomos²⁴.

As ligações de hidrogênio podem ser observadas em muitos compostos, como a água, compostos hidroxilados, amins primárias e secundárias e compostos de importância biológica como proteínas e ácidos nucleicos²⁵.

A estabilidade das ligações de hidrogênio está diretamente ligada à eletronegatividade e à polarizabilidade dos átomos doadores (D) e aceptores (A), conforme o esquema abaixo:

D – H ... A

Quanto maior a eletronegatividade dos átomos doadores (D), mais polarizada se encontrará a ligação D–H. Esta polarização favorece a interação com átomos aceptores (A), quanto maior for a polarização destes.

A distância D–A e o ângulo D–H...A dependem destas propriedades. Observam-se para ligações de hidrogênio fortes distâncias que variam em torno de 2,5 Å, e para as mais fracas, até 2,95 Å. Estes limites não se encontram rigidamente estabelecidos. Outro fator importante a se considerar é o ângulo D–H...A que deve ser, necessariamente, maior que 90°.

As ligações de hidrogênio são evidenciadas por estudos estruturais e ou espectros de absorção no infravermelho, os quais permitem avaliar as frequências de estiramento das ligações O–H, N–H. As propriedades físicas que refletem a associação das moléculas têm, também, utilidade para detectar as ligações de hidrogênio, porém a evidência mais satisfatória vem dos estudos e dos espectros de ressonância magnética nuclear, da difração de nêutrons e de raios-X, sendo que este último permite determinar uma expansão da estrutura no estado sólido considerando o espaço tridimensional onde se pode identificar a formação de dímeros, trímeros ou ainda, polímeros (cadeias estendidas), localizando os centros aceptores e doadores de elétrons na formação da ligação de hidrogênio.

Um exemplo que denota a existência de interações intermoleculares está no trabalho publicado por Hörner, Casagrande e colaboradores²⁷ onde se destaca a formação de cadeias poliméricas no composto 1,3-Bis(1,3-dibromofenil)triazeno, mostrado na **Figura 13**.

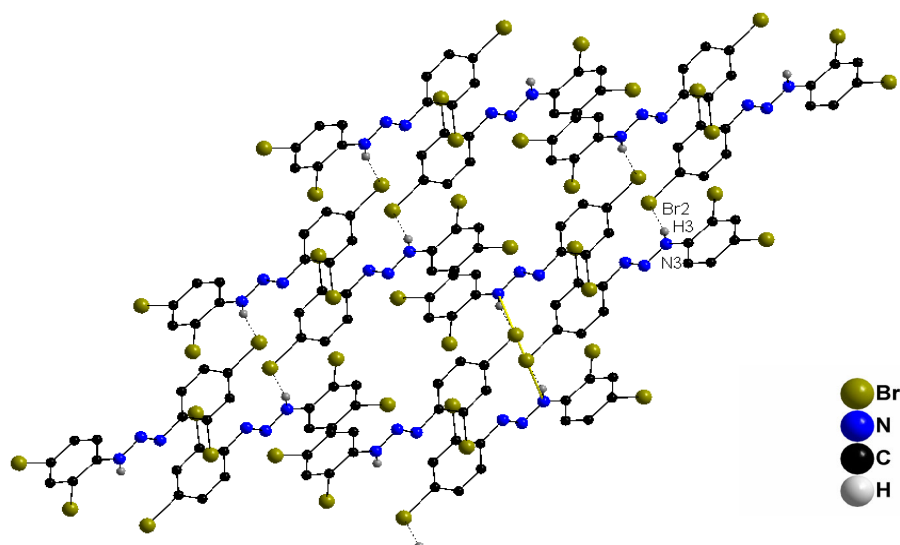


Figura 13: Ligações de Hidrogênio do pró-ligante triazeno $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{Br}_2$.²⁷

Neste trabalho evidenciam-se as interações intermoleculares entre N–H...Br. O átomo doador refere-se ao átomo de nitrogênio protonado da cadeia de triazeno, enquanto que o aceptor refere-se aos átomos de bromo dos anéis aromáticos. Estas interações repetem-se através de um plano de deslocamento diagonal aos anéis, empilhados ao longo da direção cristalográfica [100]. As distâncias dos átomos nomeados na **Figura 13** como N3–H3...Br2 são N3–H3 = 0,86 Å, H3–Br2 = 2,91 Å e o ângulo entre eles é de 156°.

Além das interações intermoleculares mostradas acima, pode-se observar também interações intramoleculares²⁷ por ligações de hidrogênio entre os átomos de Br3–H3, com distâncias de ligação de 2,711 Å, conforme mostra a **Figura 14**.

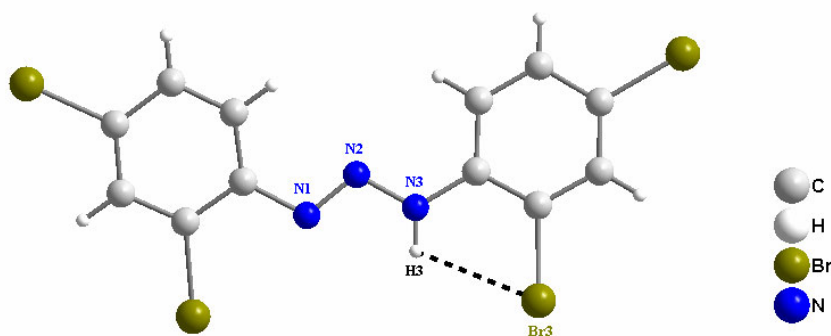


Figura 14: Representação estrutural do pró-ligante Br₂C₆H₃NNNHC₆H₃Br₂²⁷ evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular entre o H3 e Br3.

Outro exemplo de interesse é um composto triazeno que possui ligações intermoleculares é o 1,3-(pentafluorfenil)triazeno sintetizado e caracterizado cristalograficamente por Leman e colaboradores²⁸. Este triazeno não é planar e os anéis pentafluorfenil estão torcidos por um ângulo de 40° em relação ao plano N–N–N. Essa distorção é consequência de interações estéricas entre os substituintes fluor adjacentes à cadeia triazenídica das unidades diméricas unidas por ligações de hidrogênio, conforme a **Figura 15**.

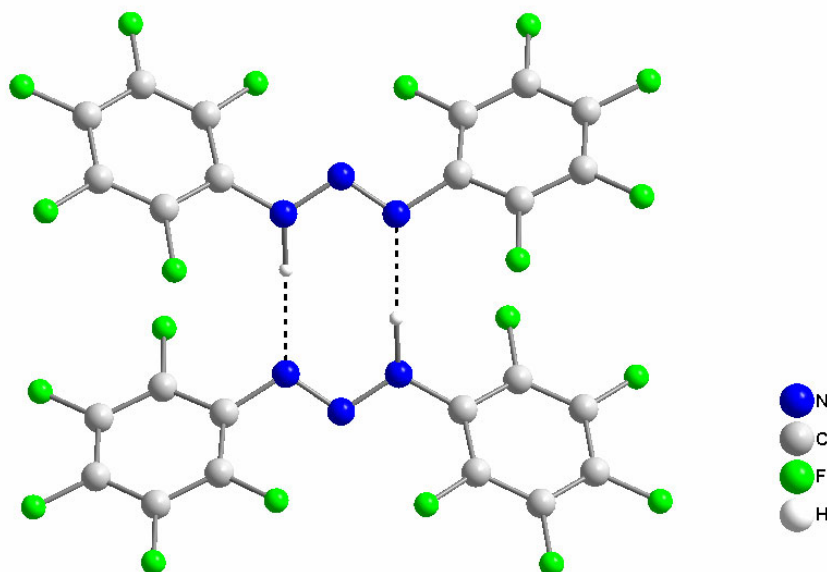


Figura 15: Representação estrutural do 1,3-(pentafluorofenil)triazeno evidenciando as ligações de hidrogênio intermolecular²⁸.

Cabe salientar por fim que a localização das ligações duplas N=N e a posição do hidrogênio imínico são válidas para as estruturas dos pró-ligantes quando no estado sólido, pois podem sofrer tautomeria quando em solução. Este efeito pode ser identificado no espectro de Ressonância Magnética Nuclear, onde aparece um pico de baixa intensidade em campo baixo, em torno de 12 ppm. Este pico é largo devido ao efeito de troca lenta do hidrogênio ligado ao nitrogênio da cadeia triazenídica.

1.3 Aplicações dos Compostos Triazenos

Os triazenos possuem um papel importante na química analítica. Estes compostos apresentam elevada afinidade química por determinados íons metálicos, sendo empregados como reagentes analíticos para a sua determinação espectrofotométrica.

Os reagentes 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno, (CADION A), e 1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno, (CADION 2B), representados na **Figura 16**, são exemplos de compostos triazenos utilizados na química analítica²⁹.

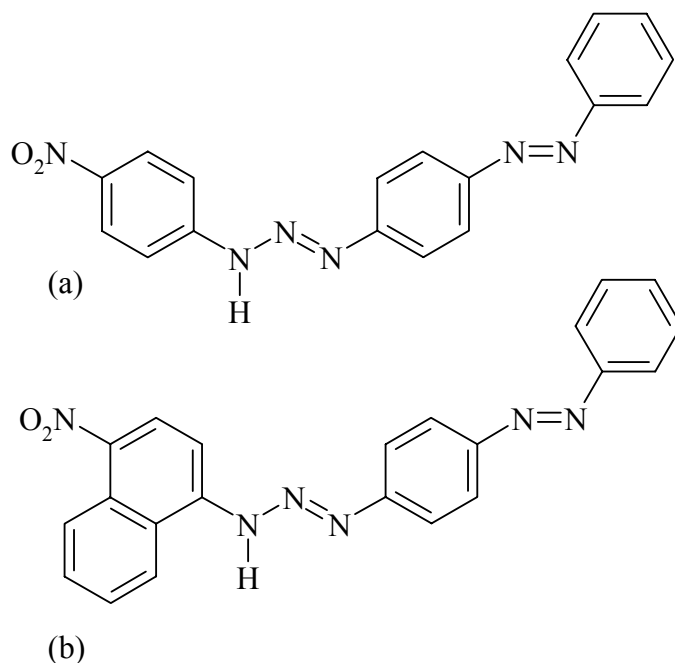


Figura 16: Fórmulas estruturais dos reagentes CADION A (a) e CADION 2B (b)²⁹.

Estudos sobre a determinação de espécies organometálicas, altamente tóxicas, especialmente de metilmercúrio, mostram que o CADION A, possui eficiência para a determinação desta espécie. A vantagem deste em relação a outros agentes complexantes está na maior estabilidade do complexo gerado entre o CADION A e o metilmercúrio³⁰.

Os compostos hidroxitriazenos também possuem aplicação na química analítica como reagentes espectrofotométricos, gravimétricos e indicadores metalocrômicos para a determinação complexométrica de metais de transição. A partir de dados obtidos na literatura, diversos íons metálicos, tais como cobalto(II), níquel(II), cobre(II), entre outros, podem ser determinados com o emprego destes pró-ligantes³¹.

Um exemplo é o composto 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)triazeno, ilustrado na **Figura 17**, utilizado como reagente analítico com elevado sensibilidade para determinação de cobalto(II)⁶.

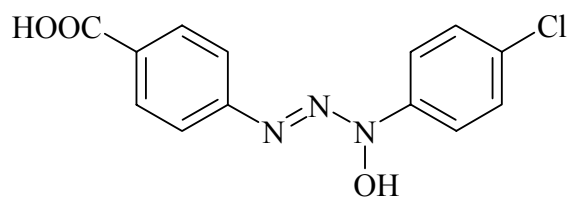


Figura 17: Fórmula estrutural do triazeno hidroxilado 3-hidróxi-3-(4-clorofenil)-1-(4-carboxifenil)triazeno⁶.

Sharma e colaboradores³² descrevem o emprego dos hidroxitriazenos principalmente como indicadores metalocrômicos para a determinação complexométrica de íons de ferro(III) em amostras farmacêuticas e misturas binárias de íons metálicos como Fe(III)-Co(II), e Fe(III)-Cu(II). A vantagem deste em relação a outros agentes complexométricos é a de não necessitar o uso de agentes mascarantes ou desmascarantes, usados como ligantes auxiliares, para eliminar a interferência de outros componentes na análise.

Outro ponto relevante, a ser destacado na química dos compostos triazenos, é seu potencial biológico^{33, 34}. Fato este que pode ser confirmado em função de seu estudo como agente citotóxico possuindo propriedades antitumorais³⁵, mutagênicas³⁶ e antitripanossômicas³⁷.

A partir dos anos 50, os triazenos foram utilizados na Química Medicinal, por apresentar atividade antitumoral. Inúmeros compostos apresentam esta característica, sendo que recentemente, estudos mostraram uma nova droga usada no tratamento de tumores, em específico, a Leucemia, onde o triazeno conhecido como ZRCM5³⁸, um hidroximetiltriazeno, (**Figura 18**) mostrou ser bastante potente frente a esta doença.

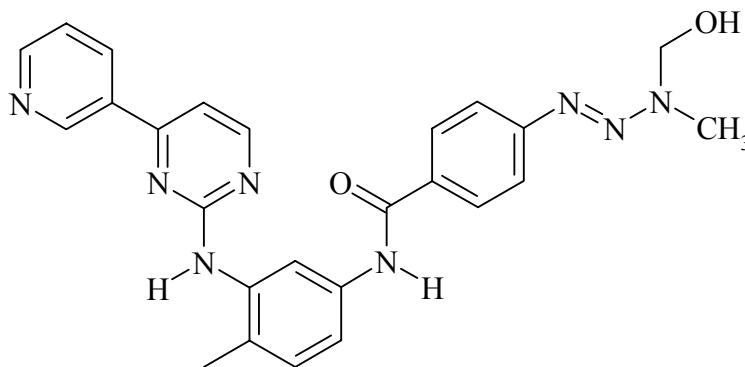


Figura 18: Fórmula estrutura do ZRCM5³⁸.

Outro exemplo de triazeno com atividade anticancerígena³⁹ é o composto conhecido como TEMOZOLOMIDA⁴⁰ (TEM), um triazeno cíclico sintetizado recentemente, conforme mostra a **Figura 19**.

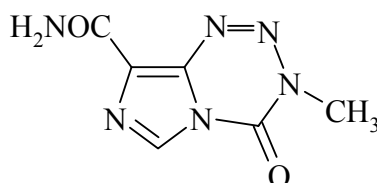


Figura 19: Fórmula estrutural do TEM, utilizado no tratamento de tumores⁴⁰.

Este composto (TEM) é usado no tratamento de melanomas malignos e principalmente em tumores do cérebro⁴⁰.

Um exemplo de triazeno que apresenta atividade antitripanossômica é o composto conhecido comercialmente como BERENIL (4,4'-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina-bis(*N*-acetilglicinato), onde mais recentemente, análogos deste composto foram sintetizados, como o *N*-(3-hidroxiopropil)-Berenil⁴¹, apresentando atividade frente ao DNA, conforme mostra a **Figura 20**.

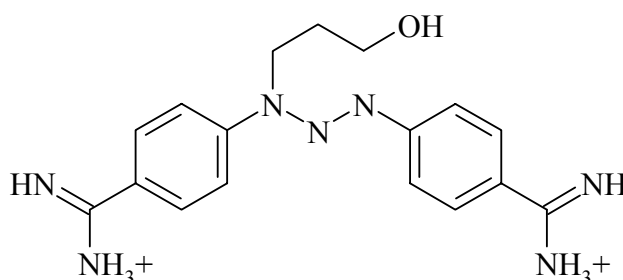


Figura 20: Fórmula estrutural do *N*-(3-hidroxiopropil)-Berenil⁴¹.

Podemos atribuir o potencial biológico dos compostos triazenos com as características estruturais dos seus substituintes⁴². Assim, quando no nitrogênio terminal da cadeia há um radical alifático, a degradação desta leva a formação do respectivo carbocátion, espécie altamente reativa, responsável pela alquilação do DNA e RNA. Com isso, este processo acaba inibindo a síntese do DNA e RNA nos processos antitumorais, promovendo mutações já observadas em diversos microorganismos.

Portanto, a seletividade dos pró-ligantes triazenos por sítios específicos no DNA deve-se também à combinação de fatores estéricos, eletrostáticos e à possibilidade da formação de ligações de hidrogênio. Dessa forma, a posição de interação do triazeno com o DNA pode variar com a alteração dos grupamentos terminais⁴³.

1.4 Patentes

Muitos triazenos já foram patenteados devido as suas diversas aplicações nas mais variadas áreas. Sendo assim, podem-se citar alguns compostos que possuem suas patentes registradas, no intuito de mostrar que os compostos triazenos apresentam diversas propriedades a serem estudadas e discutidas. Inúmeras patentes de triazenos são encontradas,

evidenciando assim, que estes compostos apresentam as mais variadas aplicações conforme mostra alguns exemplos abaixo.

Os compostos 3-hidróxi-triazenos substituídos⁴⁴, conforme mostra a **Figura 21**, apresentam sua patente registrada no ano de 1973, sendo o inventor Agripat AS(CH) com registro de patente número IL33777.

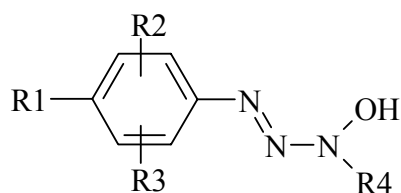


Figura 21: Representação estrutural do composto 3-hidróxi-triazeno substituído⁴⁴.

Na fórmula, R1 pode ser hidrogênio, um radical alquila, halogenoalquílico, fenílico ou ainda um radical fenílico halogenado. R2 e R3 são independentes entre si, podendo ser hidrogênio, halogênio ou um radical alquílico. R4 é caracterizado por ser um radical alquílico com um a oito átomos de carbono, um radical alquênico com três ou quatro átomos, um radical benzílico com ou sem halogênio ou ainda um radical fenílico podendo ser halogenado ou não.

Estes compostos são utilizados no combate a larvas de insetos e aracnídeos tendo como característica principal à de serem potentes inseticidas e aracnicidas, utilizados em plantações de árvores frutíferas, na agricultura e jardinagem. Agem principalmente contra larvas de insetos como, por exemplo, as de moscas domésticas, mosquitos como, *Aedes aegypti*, algumas pragas do trigo como a *Sitophilus granarius*, o escaravelho que ataca a plantação de batata, o *Leptinotarsa docomlineata*, entre outros, além de combater os ovos de aracnídeos.

O composto triazeno 3,3-dialquil-1-(nitrofenil)triazeno⁴⁵, sintetizado por Ronald B. Ames, patentiado por Uniroyal CIA., sob número de registro 591,442 do ano de 1969, apresenta propriedades herbicidas. O composto está ilustrado na **Figura 22**.

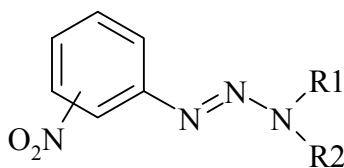


Figura 22: Representação estrutural do composto 3,3-dialquil-1-(nitrofenil)triazeno⁴⁵.

Na fórmula R1 e R2 podem ser grupos alquil iguais ou diferentes contendo um ou dois átomos de carbono e o grupo nitro pode ocupar diferentes posições, mas preferencialmente a posição meta.

É usado no combate de diversas ervas daninhas, como por exemplo, *Amaranilus retroflexus*, *Portulaca oleracea*, entre outros.

Outro triazeno a se destacar é o composto 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido⁴⁶, ilustrado na **Figura 23**. Foi sintetizado por John L. Miesel, e registrado por Eli Lilly e CIA., sob número de patente 503,579 do ano de 1976.

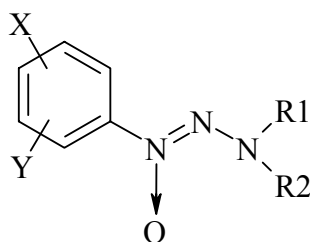


Figura 23: Representação estrutural do 3,3-dialquil-1-(fenil-substituído)triazeno-1-óxido⁴⁶.

Na fórmula deste composto triazeno, X e Y podem ser hidrogênio, halogênio, um grupo nitro, um grupo alcóxi, ou ainda um grupo alquil com no máximo três carbonos. R1 e R2 podem ser um grupo alquil ou um grupo nitro.

Tais compostos são usados no tratamento de processos anti-inflamatórios, como reumatismo e artrite, reduzindo e aliviando os sintomas da inflamação.

Com isso, levando-se em consideração o potencial associado às moléculas catenadas de nitrogênio, bem como os distintos modos de associação destas aos diferentes cátions metálicos, o estudo dos complexos resultantes da interação entre si se apresenta bastante relevante. Importante salientar ainda os aspectos estruturais e a grande aplicação destes

compostos triazenos, onde a realização deste trabalho foi motivada considerando que poucos triazenidos complexos de mercúrio(II) e principalmente de níquel(II) tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares descritas na literatura. Neste sentido, deu-se atenção especial à complexação destes, buscando assim apresentar e discutir suas estruturas.

Pode-se desta forma, destacar os principais objetivos:

- I – síntese de um pró-ligante triazeno simétrico contendo o substituinte terminal bromofenil e investigação da química de coordenação deste pró-ligante frente aos íons mercúrio(II) e níquel(II), com enfoque à possíveis interações intermoleculares;
- II – caracterização dos compostos sintetizados mediante utilização de métodos espectroscópicos de infravermelho e UV-Visível;
- III – caracterização e elucidação estrutural dos complexos formados pelo pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno, baseado no estudo estrutural por difração de raios-X em monocristal;
- IV – a avaliação da influência de outros ligantes importantes na química de coordenação de triazenos, como a piridina, na química de coordenação dos íons de mercúrio(II) e níquel(II);
- V – estudo dos arranjos supramoleculares existentes entre as cadeias dos complexos formados, como as ligações de hidrogênio e também as interações do tipo metal – η^2 areno π .

2. REVISÃO DA LITERATURA

A química que estuda os sistemas catenados de nitrogênio teve sua origem em 1859, quando Peter Griess descreveu a síntese do primeiro triazeno, o pró-ligante 1,3-Bis(fenil)triazeno⁵, conforme mostra **Figura 24**.

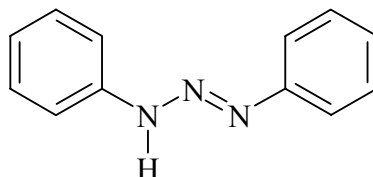


Figura 24: Representação do pró-ligante 1,3-Bis(fenil)triazeno⁵.

Este composto triazenido é o precursor de todos os análogos que surgiram posteriormente, com isso, tem-se conseguido inúmeros compostos triazenidos pela substituição dos grupos ligados a extremidade da cadeia triazenídica, que dão a química de sistemas catenados, uma enorme variedade de compostos com diversas características, ao que se refere à estabilidade, capacidade de coordenação, atividade biológica, entre outros.

Os triazenos são caracterizados por vários métodos, entre eles a espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta e visível, ressonância magnética nuclear e em destaque, a difração de raios-X.

Apesar da química envolvendo os compostos triazenos ter surgido na metade do século XIX, foi a partir da década de 60 que foram determinadas as primeiras estruturas cristalinas e moleculares de alguns compostos triazenos, devido ao surgimento de equipamentos capazes de elucidar estruturalmente tais moléculas, permitindo assim, um melhor estudo das formas de coordenação destes compostos.

Com isso, este trabalho concentra-se na síntese de pró-ligantes triazenos monocatenados, derivados do 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno, bem como na química de coordenação e alguns desses pró-ligantes com íons metálicos de Hg(II) e Ni(II).

Inicialmente será abordado um breve comentário a respeito dos pró-ligantes trizenos dotados de cadeia de nitrogênio que apresentem algum tipo de relação com o utilizado neste trabalho. Em seguida, serão apresentados alguns triazenidos complexos, que possuem os cátions metálicos mercúrio(II) e níquel(II), e por fim, uma revisão das interações intermoleculares (formação de cadeias supramoleculares) que ocorrem principalmente nos complexos de Hg(II).

2.1 Pró-ligantes Trizenos Monocatenados

Neste tópico do trabalho, tem-se como propósito mostrar as estruturas de trizenos monocatenados livres tendo como substituinte principal o grupo bromo (-Br).

A seguir, encontram-se representadas, segundo ordem cronológica, as estruturas cristalinas/moleculares destes compostos determinados por difração de raios-X.

No ano de 1961, Kondrashev e colaboradores⁴⁷ sintetizaram e caracterizaram o composto 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno, ou *p*-dibromodiazoaminobenzeno, configurando-se portanto, a primeira determinação estrutural de um composto triazeno simétrico. Este pró-ligante triazeno é o utilizado neste trabalho de mestrado (ver pg. 59). A **Figura 25** mostra a representação estrutural deste composto.

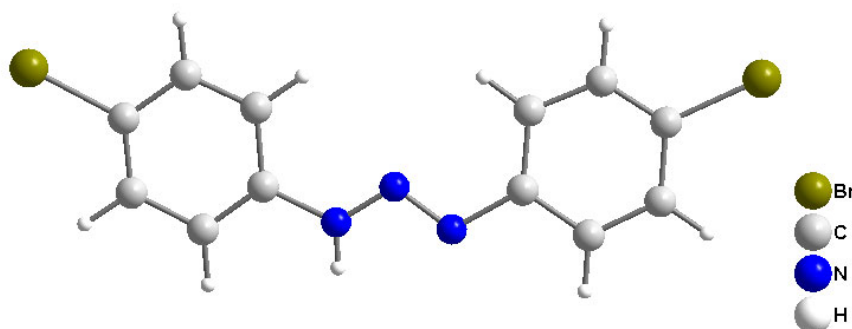


Figura 25: Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno⁴⁷.

Em 1965, Omel'chenko e colaboradores⁴⁸, relataram à síntese e caracterização do primeiro composto triazeno assimétrico, o triazeno 2,4-dibromodiazoaminobenzeno, que se

encontra representado na **Figura 26**.

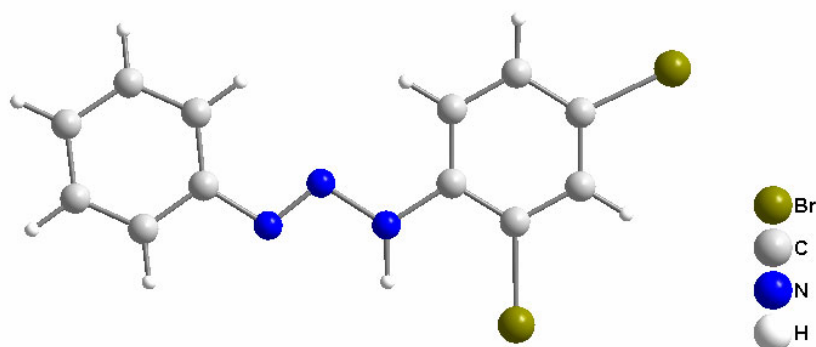


Figura 26: Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 2,4-dibromodiazobenzeno⁴⁸.

Em 1972, o mesmo grupo de pesquisadores⁴⁹, relatou a síntese e caracterização de mais um exemplo de triazeno assimétrico, representado na **Figura 27**. No composto, *p*-bromodiazobenzeno, existe apenas um átomo de bromo por molécula.

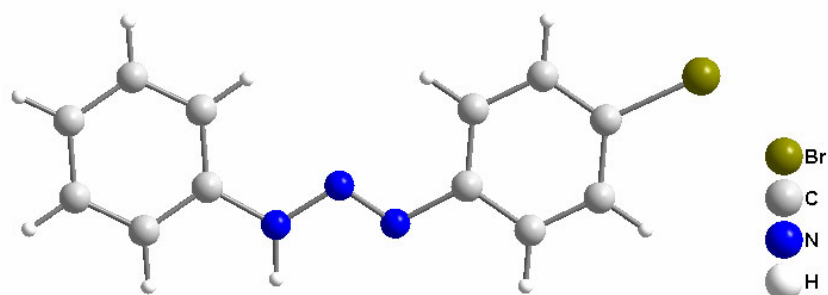


Figura 27: Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno *p*-bromodiazobenzeno⁴⁹.

Em 2002, Hörner e colaboradores²⁷ publicaram a síntese e a estrutura do triazeno simétrico 1,3-Bis(2,4-dibromofenil)triazeno representado na **Figura 28**.

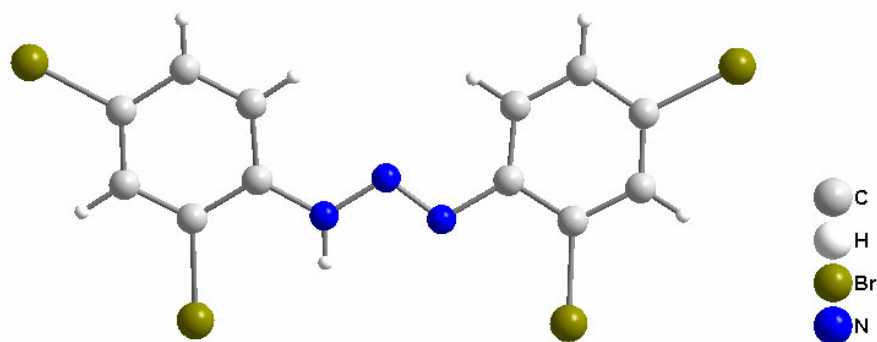


Figura 28: Representação estrutural molecular do pró-ligante triazeno 1,3-Bis(2,4-dibromofenil)triazeno²⁷.

2.2 Complexos Triazenidos de Mercúrio

O íon metálico mercúrio(II) apresenta configuração eletrônica externa $5d^{10}$ e considerando que não existe efeito de estabilização no campo ligante deste íon, devido a sua camada externa d estar completa, pode-se dizer que a estereoquímica de seus compostos é determinada somente levando em consideração o tamanho, forças eletrostáticas e forças covalentes de ligação.

Com isso, pode-se dizer que a maioria dos complexos envolvendo o íon mercúrio(II), apresentam preferencialmente número de coordenação dois ou três, onde pode se ter a presença de co-ligantes alquilas, haletos, como também moléculas de piridina, trifenilfosfina, entre outros.

Uma das primeiras estruturas de mercúrio publicadas foi descrita por Kuz'mina e colaboradores⁵⁰ no ano de 1979, no qual determinaram a estrutura cristalina/molecular do complexo triazenido de mercúrio(II), $[\text{HgC}_6\text{H}_5(2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]$, conforme mostra **Figura 29**. Pode-se observar que ocorre a formação de um anel tetragonal planar formado pelos átomos de nitrogênio da cadeia triazenídica.

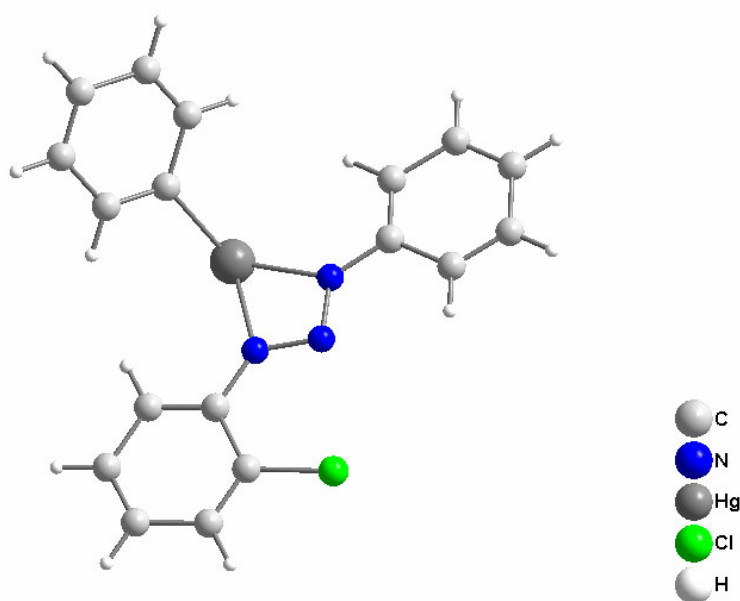


Figura 29: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{HgC}_6\text{H}_5(2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]^{50}$.

Em outro trabalho, desenvolvido por Jaitner e colaboradores⁵¹ no ano de 1980, descreveram a estrutura cristalina/molecular de um complexo heteronuclear de mercúrio e manganês com a fórmula geral $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-XC}_6\text{H}_4)_2]$ (X= F, Cl, Br ou I). A **Figura 30** mostra o complexo $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2]$ que apresenta um átomo de cloro em sua estrutura.

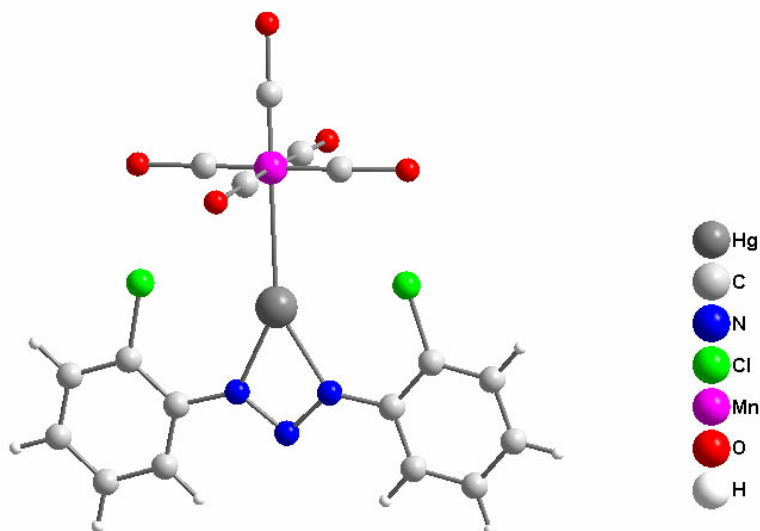


Figura 30: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2]$ ⁵¹.

A estrutura molecular deste composto consiste de unidades monoméricas do complexo e apresenta ligação quelato do ligante triazeno ao íon mercúrio(I). Pode-se observar também que os átomos de nitrogênio da cadeia triazenídica formam um anel com o íon mercúrio(I), sendo este coplanar aos anéis fenila do ligante triazeno.

O complexo $[\text{COD}(\text{EpTT})_2\text{IrHgCl}]_2$, (onde COD = 1,4 ciclooctadieno e EpTT = etil-p-toluil-triazeno) ilustrado na **Figura 31** foi sintetizado e caracterizado por Vliet e colaboradores⁵² no ano de 1980. Neste complexo, observa-se uma ligação intermetálica entre Ir e Hg por uma coordenação em ponte do ligante triazeno. No estado sólido o composto é um dímero com pontes de cloreto entre os átomos de mercúrio. Pode-se observar que o ligante se coordena ao centro metálico de irídio na forma quelato e como ponte entre os centros metálicos de irídio e mercúrio.

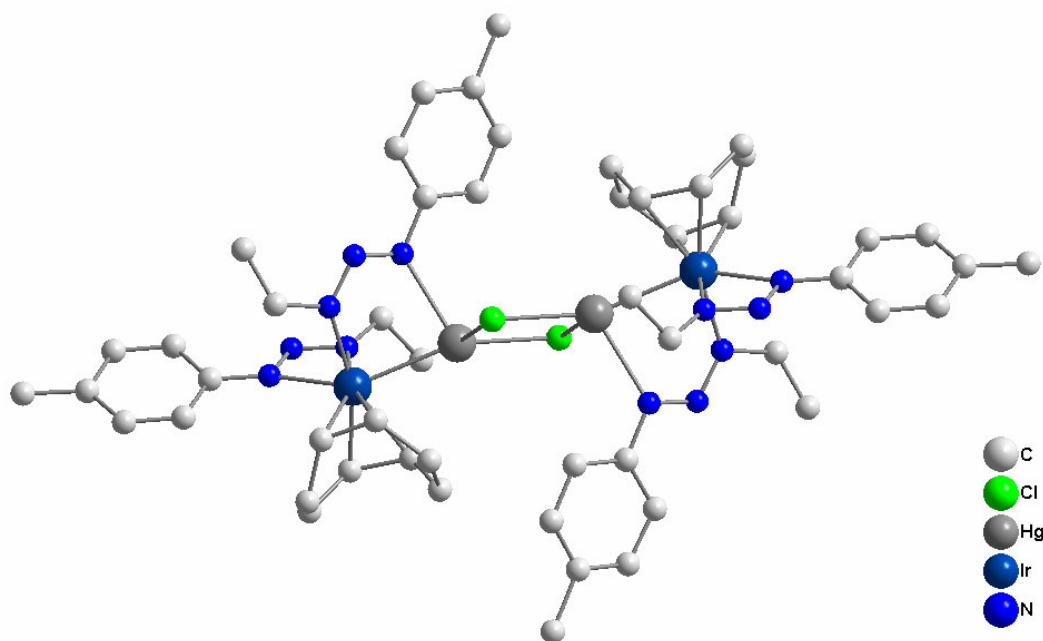


Figura 31: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{COD}(\text{EpTT})_2\text{IrHgCl}]_2$, sem os átomos de hidrogênio para melhor visualização⁵².

Ledesma⁵³ obteve duas novas estruturas de mercúrio(II) empregando o pró-ligante 1,3-4-Bis(nitrofenil)triazeno. O primeiro complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$, ilustrado na **Figura 32**, mostra as duas cadeias nitrogenadas desprotonadas sendo a terceira posição de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$ ocupada por uma molécula de piridina e uma segunda molécula de piridina atuou como solvato de cristalização, formando a molécula completa $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

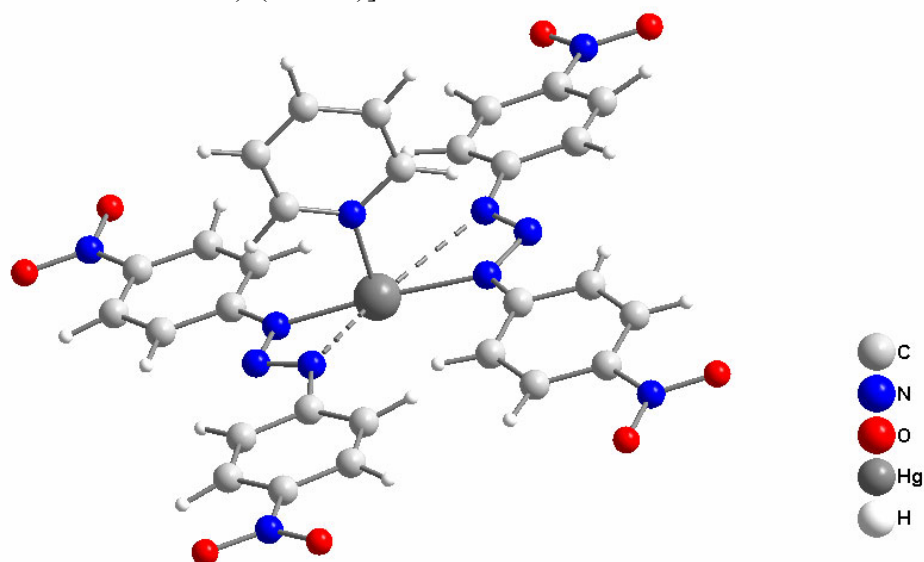


Figura 32: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, sem a molécula de piridina que atua como solvato de cristalização⁵³.

O segundo complexo obtido por Ledesma⁵³, $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$, conforme **Figura 33**, mostra um ânion complexo de mercúrio contendo três ligantes desprotonados, onde um deles apresenta ligação do tipo quelato e os outros dois apresentam ligação tipo monodentada. A eletroneutralidade do complexo é satisfeita pela presença do cátion trietilamônio, que atuou como contra-íon.

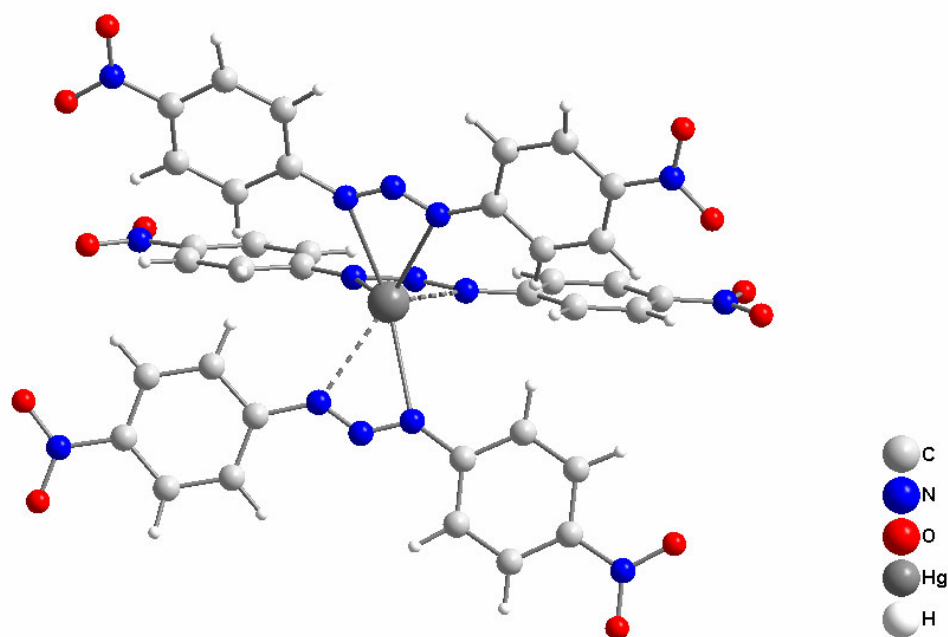


Figura 33: Representação estrutural molecular do ânion complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$ sem a presença do contra-íon trietilamônio⁵³.

Um complexo envolvendo um pró-ligante biscatenado, o 1,2-Bis(feniltriazeno)benzeno, sintetizado e caracterizado por Hörner e colaboradores⁵⁴ está destacado na **Figura 34**, amplia as possibilidades de coordenação do centro metálico, pois pode envolver na esfera de coordenação os átomos de nitrogênio diretamente ligados ao anel aromático central. É possível observar a coordenação do átomo de mercúrio por um dos nitrogênios de uma das cadeias e também pelo oxigênio do íon nitrato, conferindo a estrutura uma coordenação linear.

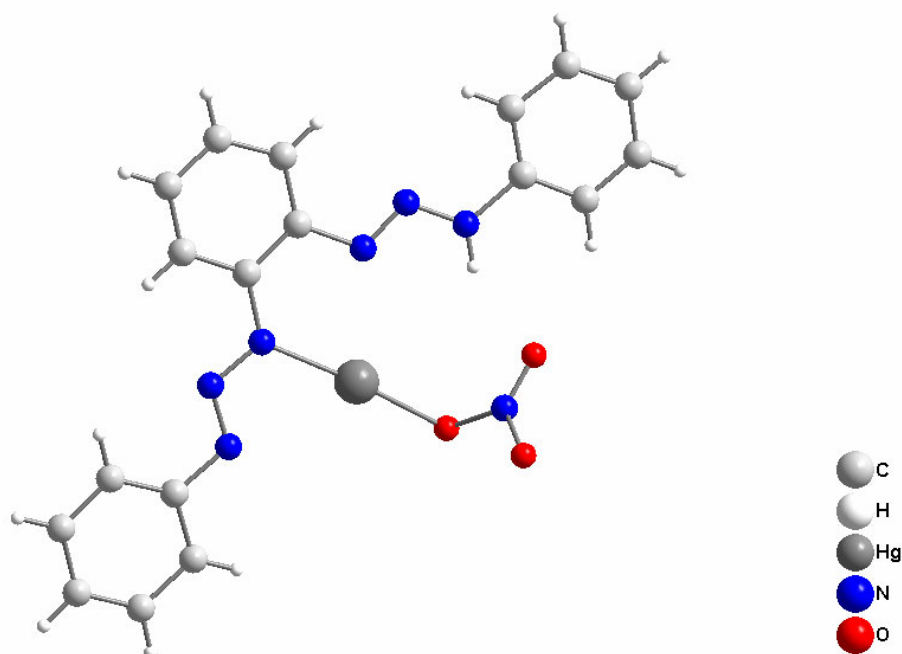


Figura 34: Representação estrutural molecular do complexo triazenido [(1-feniltriazenido)-2-(feniltriazeno)benzeno-*M*)-(nitrato-*O*)-mercúrio(II)]⁵⁴.

Em outro trabalho, Oliveira⁵⁵ sintetizou e caracterizou duas novas estruturas utilizando o pró-ligante 1,3-Bis(4-nitrofenil)triazeno e o íon mercúrio(II). O primeiro complexo $\{\text{Hg}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cl}][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\}$ é bastante semelhante àquela sintetizado por Ledesma, conforme mostra a **Figura 35**. Pode-se observar que o complexo apresenta um ânion cloro ocupando a terceira posição de coordenação do mercúrio(II), no lugar do ligante piridino.

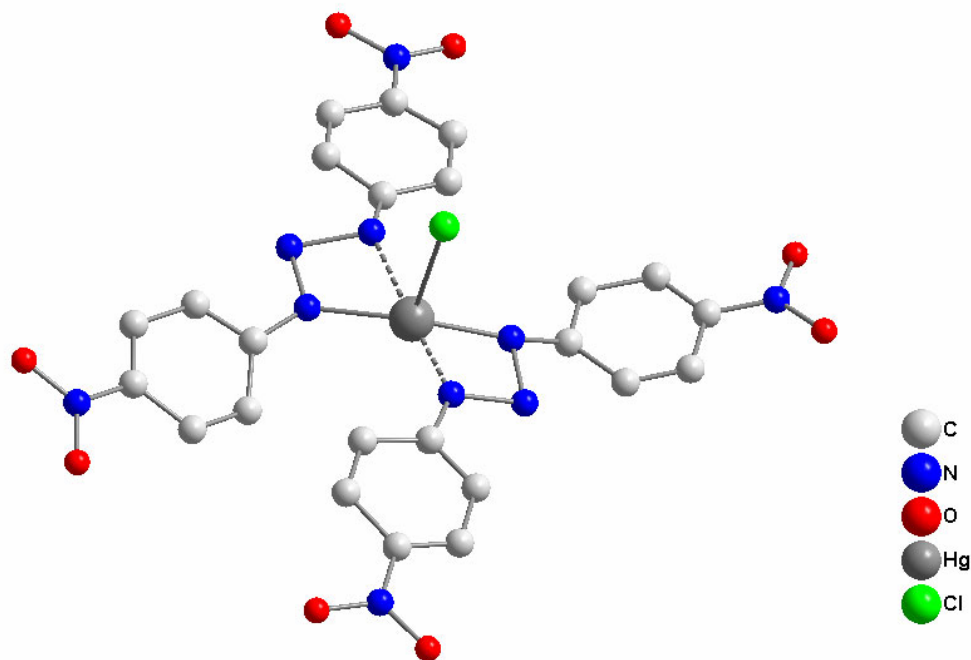


Figura 35: Representação estrutural molecular do ânion complexo $\{\text{Hg}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cl}]\}^-$, sem a presença do contra-íon $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^{+55}$, sem os átomos de hidrogênio.

O segundo complexo obtido por Oliveira⁵⁵ representado na **Figura 36**, apresenta o íon mercúrio(II) coordenado por duas moléculas desprotonadas do ligante e ainda uma molécula de trifenilfosfina. Pode-se observar que a presença da molécula de trifenilfosfina provocou uma reorientação espacial dos ligantes triazenos devido a fatores estéricos, desviando-os da planaridade.

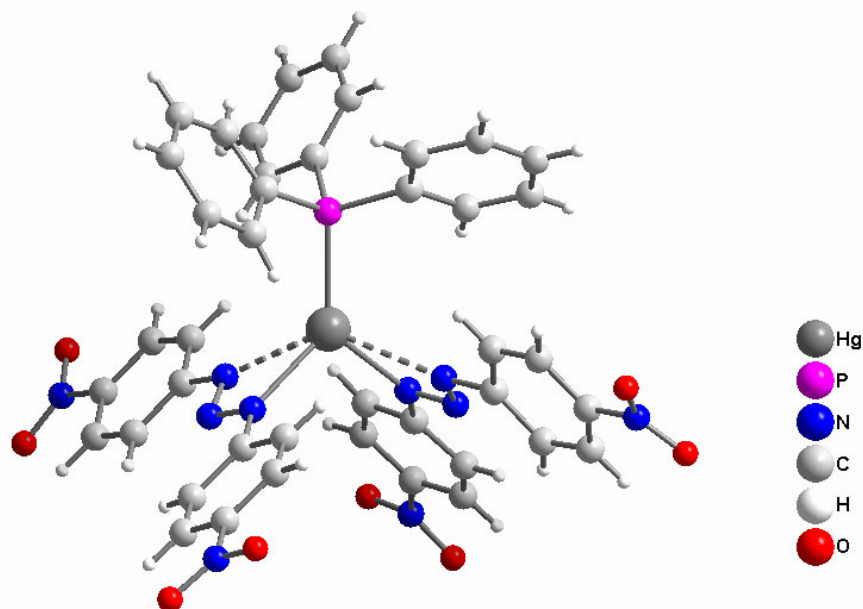


Figura 36: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3]^{55}$.

Naue e colaboradores¹⁰ sintetizaram e caracterizaram dois novos triazenidos complexos de mercúrio(II), ambos constituídos de duas moléculas aniônicas dos ligantes triazenidos. O primeiro representado na **Figura 37**, é um complexo contendo o pró-ligante 1-(3-trifluorometilfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, sendo que este não é totalmente planar, e sua esfera de coordenação é completada por uma molécula de piridina.

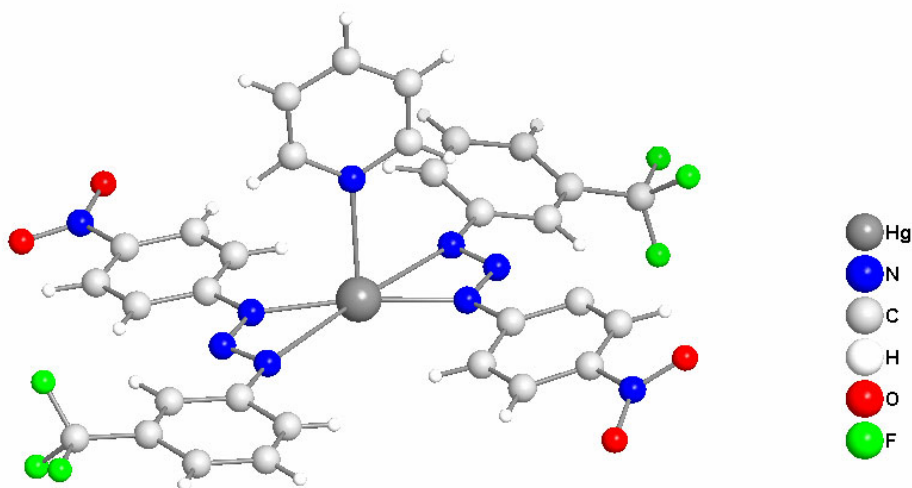


Figura 37: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{10}$.

O segundo complexo envolve o pró-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, apresentando também uma molécula de piridina em sua esfera de coordenação, como ilustra a **Figura 38**.

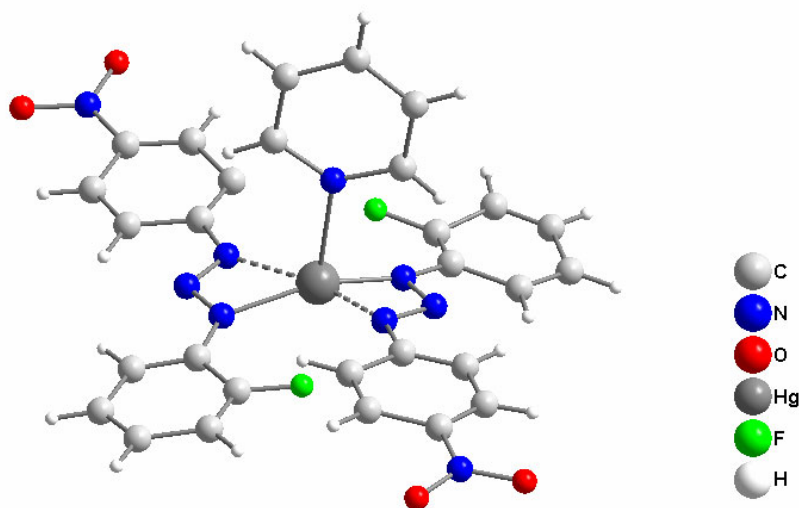


Figura 38: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{10}$.

Em 2005, Bonini⁵⁶ sintetizou e caracterizou a estrutura do triazenido complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$, ilustrado na **Figura 39**, onde o íon metálico mercúrio(II) apresenta-se coordenado apenas a duas moléculas de ligante desprotonadas.

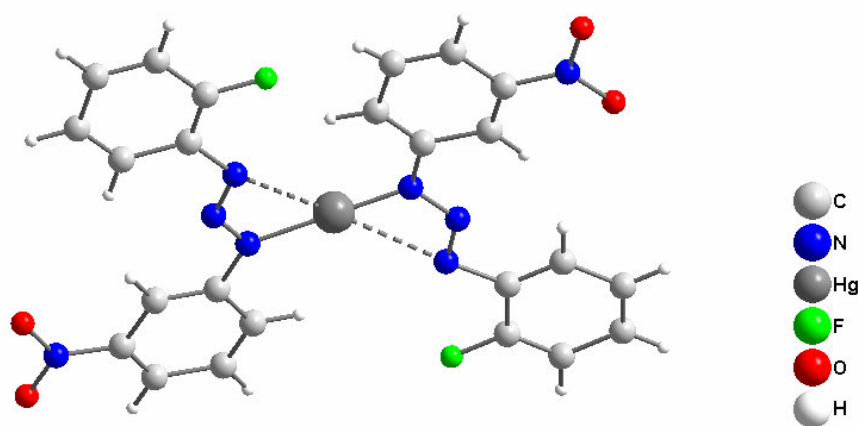


Figura 39: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]^{56}$.

É interessante também destacar dois complexos sintetizados e caracterizados por Crespan⁵⁷ no ano de 2005, utilizando o pró-ligante 1-(3-trifluorometil)-3-(3-nitrofenil)triazeno. O complexo triazenido, $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]$, está ilustrado na **Figura 40**.

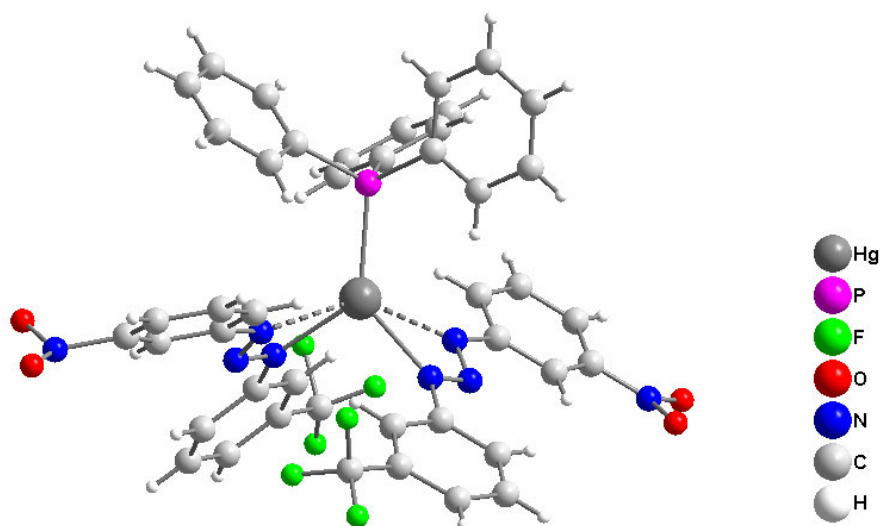


Figura 40: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^{57}$.

Pode-se observar a presença de duas moléculas de ligante desprotonadas e uma molécula de trifenilfosfina completando a esfera de coordenação do íon metálico mercúrio(II), sendo que esta provoca uma reorientação espacial dos ligantes no complexo, devido a fatores estéricos, ocasionando assim, um desvio da planaridade dos ligantes triazenos.

O segundo complexo sintetizado e caracterizado por Crespan⁵⁷, $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$, ilustrado na **Figura 41**, é bastante semelhante ao complexo anterior, apenas com a diferença da presença da molécula de piridina no lugar da molécula de trifenilfosfina.

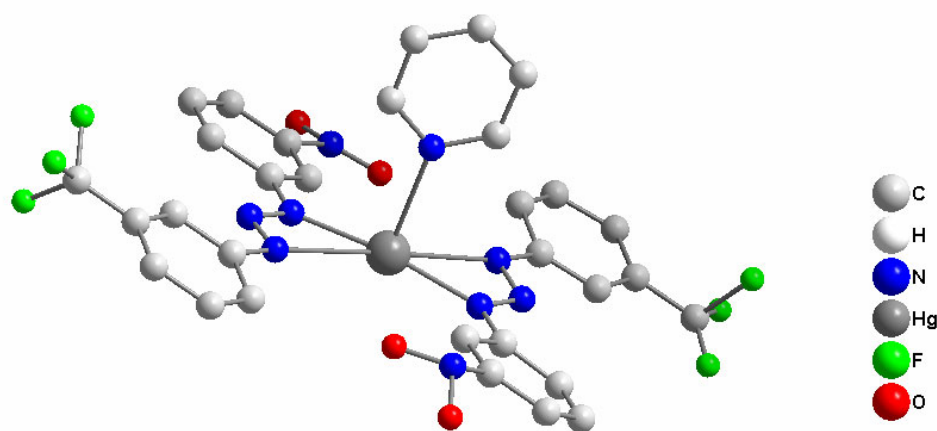


Figura 41: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{57}$, sem a presença dos átomos de hidrogênio para melhor visualização.

Giglio⁵⁸, sintetizou e caracterizou um complexo contendo Hg(II), o triazenido complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2]$, conforme mostra a **Figura 42**, onde o íon mercúrio apresenta-se coordenado de maneira monodentada apenas por duas moléculas de ligante desprotonadas formando um complexo essencialmente planar.

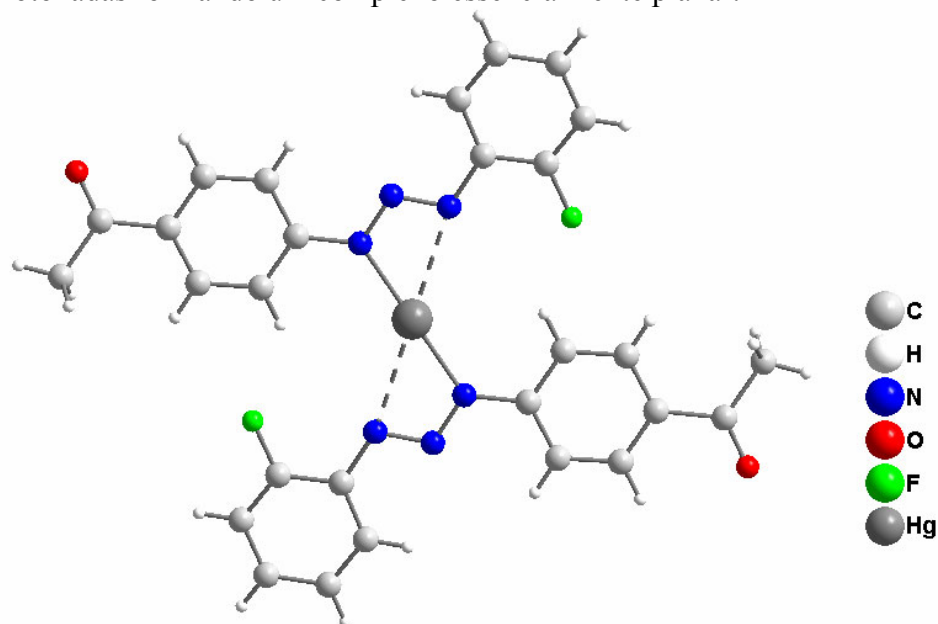


Figura 42: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2]$ ⁵⁹.

Por fim, Koehler⁵⁹ sintetizou o complexo $[\text{Hg}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{Py}]$, cuja estrutura está representada na **Figura 43**. Este complexo apresenta uma molécula de piridina coordenado ao centro metálico e forma um dímero unido aos pares através de interações intermoleculares.

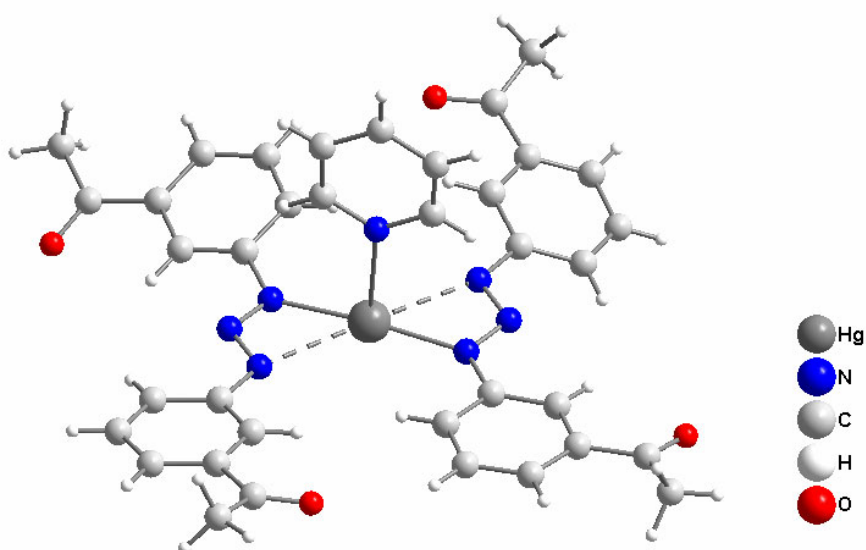


Figura 43: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2]$ ⁵⁹.

2.3 Complexos Triazenidos de Níquel

O elemento Ni apresenta sua química dominada pelo Ni(+II), geralmente formando complexos quadrado-planares ou octaédricos.

O primeiro complexo de níquel com pró-ligantes triazenos foi caracterizado por Corbett e colaboradores⁶⁰ em 1975, conforme mostra a **Figura 44**. Pode-se observar que existem quatro moléculas de ligante coordenados em ponte com o íon metálico níquel(II), e estes também se encontram coordenados entre si.

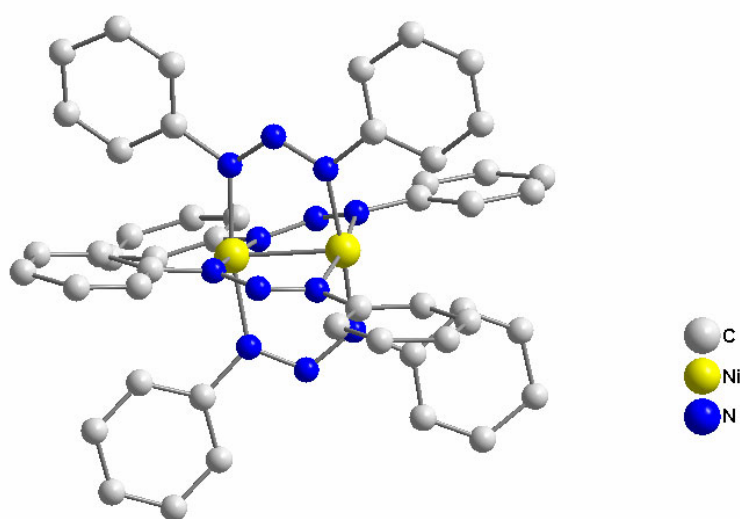


Figura 44: Representação estrutural molecular do complexo tetrakis-(μ_2 -1,3-difeniltriazenido- N, N')-di-níquel(II)⁶⁰, sem a presença dos átomos de hidrogênio para melhor visualização.

Xuming e colaboradores⁶¹ caracterizaram em 1985 o complexo de níquel, *cis*-Bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido- N^1, N^3)-níquel(II), ilustrado na **Figura 45**.

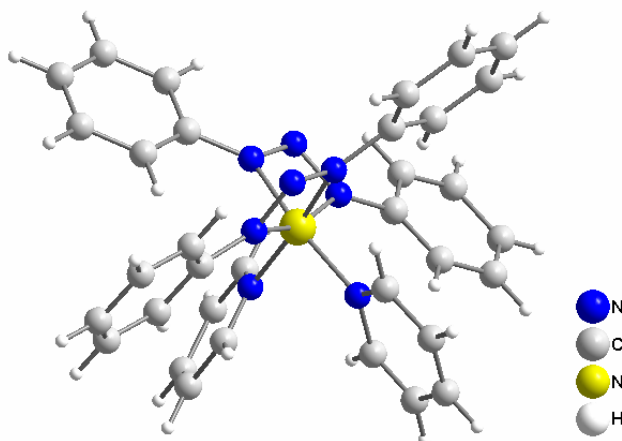


Figura 45: Representação do complexo triazenido *cis*-Bis(piridil)-bis(1,3-difeniltriazenido- N^1, N^3)-níquel(II)⁶¹.

Em 1988, Hörner e colaboradores⁶² obtiveram um complexo binuclear de níquel envolvendo um ligante biscatenado, o primeiro descrito na literatura, demonstrado na **Figura 46**.

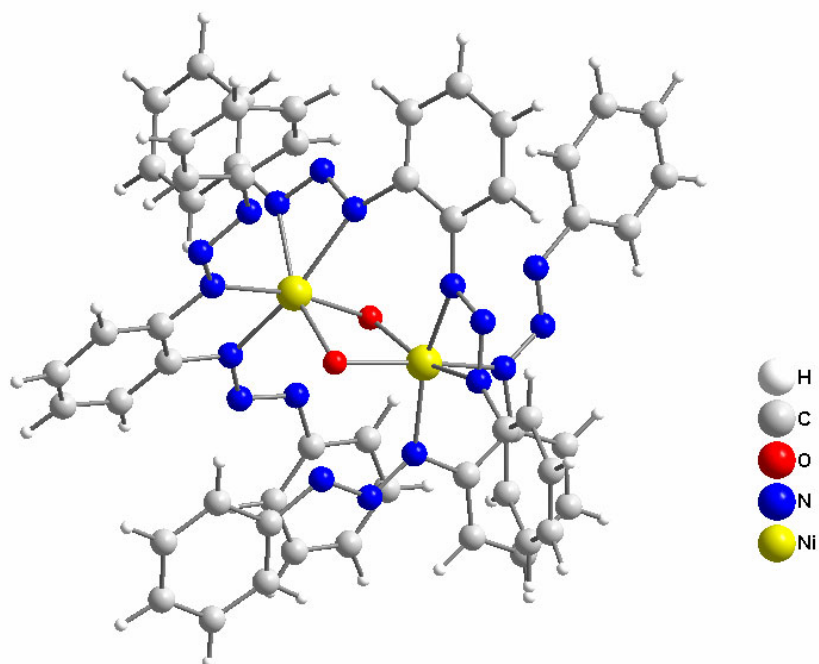


Figura 46: Representação estrutural molecular do complexo de níquel Bis(μ_2 -hidroxo)-(μ_2 -1,2-bis(feniltriazenido)benzeno-*N, N', N'', N'''*)-bis(1,2-bis(feniltriazenido)benzeno)-di-níquel(II), sem a molécula de tetrahidrofurano⁶².

Pode-se observar que este complexo apresenta-se coordenado em ponte pelo grupo Bis(feniltriazenidil)benzeno e por dois grupos hidroxil. Dois grupos neutros, 1,3-Bis(feniltriazenil)benzeno, fazem a quelação com cada íon metálico Ni(II), para completar sua esfera de coordenação. A estrutura apresenta uma molécula de tetrahidrofurano como solvato de cristalização.

No ano de 2000, Peregudov e colaboradores⁶³, sintetizaram e caracterizaram o composto *trans*-[1,3-Bis(4-fluorofenil)-3-triazenido-*N*)-(2-metilfenil)-bis(trietilfosfina) níquel(II)], conforme ilustra a **Figura 47**.

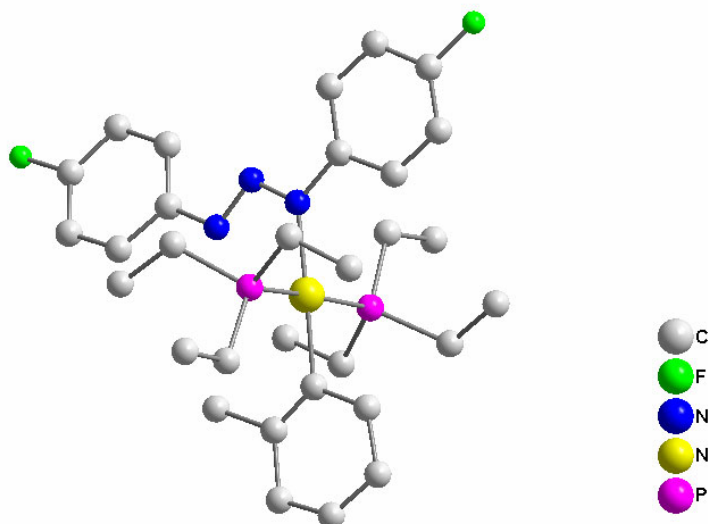


Figura 47: Representação estrutural molecular do complexo triazenido *trans*-[1,3-Bis(4-fluorofenil)-3-triazenido-*N*)-(2-metilfenil)-bis(trietilfosfina)níquel(II)], sem a presença dos átomos de hidrogênios para melhor visualização⁶³.

Pode-se observar que o íon metálico níquel(II) está coordenado a uma molécula de ligante desprotonado e duas moléculas de trietilfosfina, sendo a esfera de coordenação completada com a presença de uma metilfenil.

Em 2003, Villis⁶⁴ em seu trabalho de mestrado sintetizou e determinou a estrutura cristalina de um complexo de níquel, conforme mostra a **Figura 48**. O complexo $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ apresenta duas moléculas de ligante desprotonadas e ainda duas moléculas de piridina, coordenadas em posição *cis* em relação ao íon Ni(II).

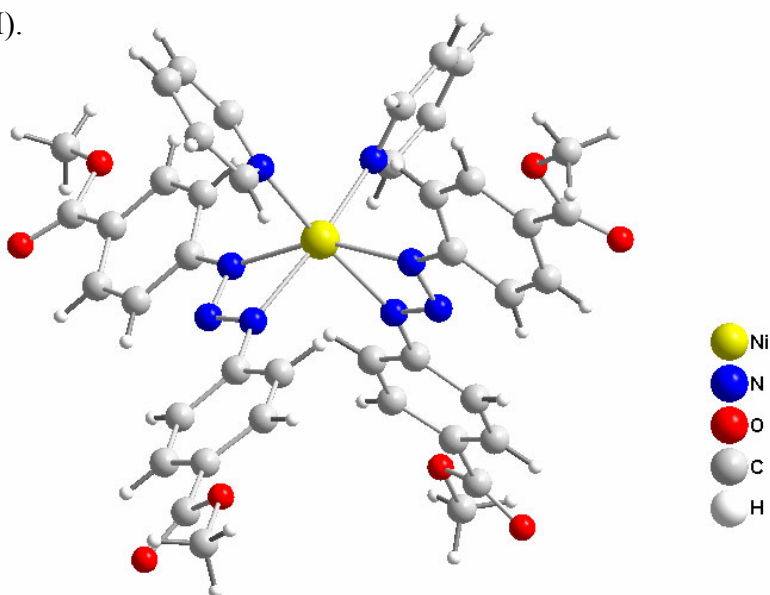


Figura 48: Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ⁶⁴.

Em 2004, Lyakhov e colaboradores⁶⁵ sintetizaram e caracterizaram o complexo *mer*-Bis(1,3-bis(2-metiltetrazol-5-il- k_2N^4)triazenido- kN^2)níquel(II), demonstrado na **Figura 49**.

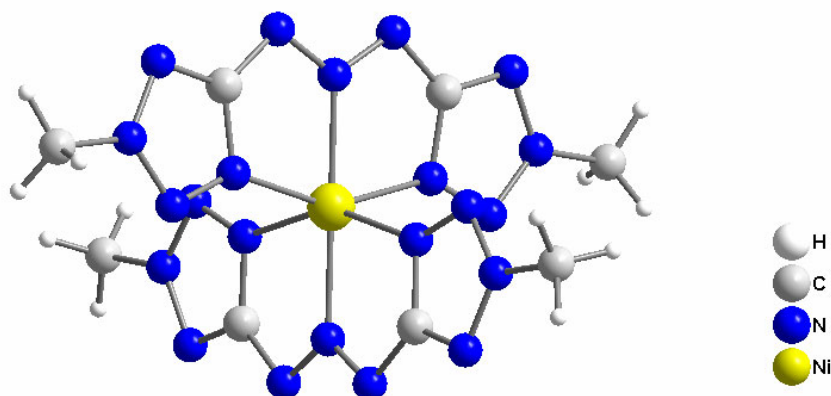


Figura 49: Representação estrutural molecular do complexo *mer*-Bis(1,3-bis(2-metiltetrazol-5-il- k_2N^4)triazenido- kN^2)níquel(II)⁶⁵.

Este complexo apresenta um modo de coordenação não muito comum entre os ligantes triazenos, onde o íon metálico apresenta-se coordenado pelo átomo central da cadeia nitrogenada.

2.4 Interações intermoleculares do tipo Hg – η^2 – areno π – Tectons

Existem moléculas que possuem a característica de se auto-arranjar em cadeias formando estruturas supramoleculares conhecidas como *Tectons*. De acordo com Simard e colaboradores⁶⁶, um tecton (do grego, construtor, tekton) é definido como uma unidade de construção cujas interações são dominadas por forças associativas que induzem a auto-formação da cadeia numa rede organizada com arquitetura específica e ainda características funcionais. Estes arranjos supramoleculares se formam através de ligações não-covalentes entre os tectons, através de ligações de hidrogênio e outros tipos de interações não-clássicas.

Recentemente, complexos triazenidos de Hg(II) foram estudados dentro destes arranjos supramoleculares na formação de tectons, com uma notável habilidade de se auto-arranjar em cadeias de diferentes maneiras através de interações metal – areno π , formando cadeias uni, bi ou tridimensionais.

Destaca-se, a seguir, a formação de cadeias tectônicas:

2.4.1 Unidimensionais infinitas

a) o complexo triazenido $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Py}]_2$ ¹⁰ pertencente ao sistema triclinico e ao grupo espacial $P\bar{1}$, forma arranjos tectônicos unidimensionais através de interações intermoleculares metal – areno π e ligações de hidrogênio não-clássicas C–H \cdots O;

b) o composto $\{\text{Hg}^{\text{II}}[(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]\}$ ⁵⁶ também pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$, forma cadeias unidimensionais infinitas ao longo do eixo cristalográfico a através de interações intermoleculares metal – areno π , do tipo Hg – η^2 – η^2 ;

c) o complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ ⁶⁷ caracterizado neste trabalho de mestrado, forma arranjos unidimensionais ao longo do eixo cristalográfico b , também através de interações intermoleculares metal – areno π (ver pg. 78).

2.4.2 Bidimensionais infinitas

d) o complexo triazenido, $[\text{Hg}(\text{II})(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ ⁵⁸ pertencente ao grupo espacial $C2/c$ forma arranjos bidimensionais ao longo do eixo cristalográfico b através de interações metal – areno π e ligações de hidrogênio não-clássicas C–H \cdots O ao longo do eixo cristalográfico a ;

e) o composto $[\text{Hg}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{Py}]$ ⁵⁹ é um dímero, sendo a unidade dimérica operada por um eixo 2_1 ao longo da direção cristalográfica $[010]$ e também por um plano de reflexão-translação ao longo do eixo c resultando num arranjo supramolecular bidimensional e as unidades diméricas unidas através de ligações de hidrogênio não-clássicas C–H \cdots O.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Solventes

Foram utilizados solventes de várias marcas como Nuclear[®], Quimex[®], Vetec[®], Dinâmica[®], sem tratamento prévio.

3.1.2 Ponto de Fusão

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por ponto de fusão, utilizando-se um aparelho Mel-Temp II, informando os valores encontrados.

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de solução sólida em KBr e CsI, utilizando-se de 3 à 5 mg de amostra por 100 mg de KBr ou CsI.

O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Nicolet – magna IR 760, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível

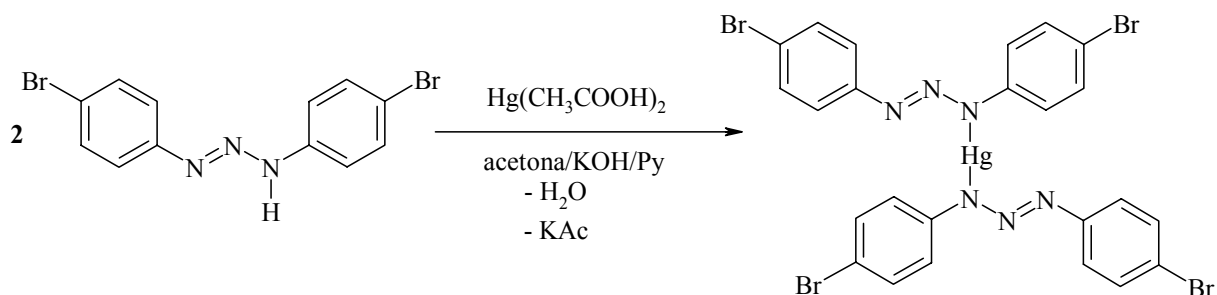
Os espectros de UV/VISÍVEL foram obtidos em espectrofotômetro UV – 1650 PC Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.5 Difração de raios-X

Para elucidar as estruturas moleculares dos complexos triazenidos, foi utilizado o método de difração de raios-X em monocristal, onde os dados de difração dos complexos foram coletados à temperatura ambiente, através do difratômetro Bruker APEXII-ccd, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.2.2 Síntese do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) – [Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂] (1)

Para a síntese do complexo **1**, realizou-se a reação do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno desprotonado com KOH em metanol, com acetato de mercúrio(II) na proporção 2:1, e posterior adição de piridina, conforme esquema abaixo:



Dissolve-se 0,050g (0,14 mmol) do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno em 15 mL de acetona. A esta solução adicionam-se algumas gotas da solução de KOH em metanol, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para laranja devido à desprotonação do pró-ligante. Paralelamente dissolve-se 0,022g (0,07 mmol) de acetato de mercúrio em 5 mL de metanol.

Misturam-se as duas soluções e deixa-se sob agitação por cerca de 24 horas. Do filtrado, preparam-se ensaios de cristalização. A lenta evaporação dos solventes promovem a formação de um pó cristalino de cor amarela, sendo este recristalizado em 20 mL de THF. Cristais laranja apropriados para difração de raios-X são obtidos após evaporação lenta desta solução.

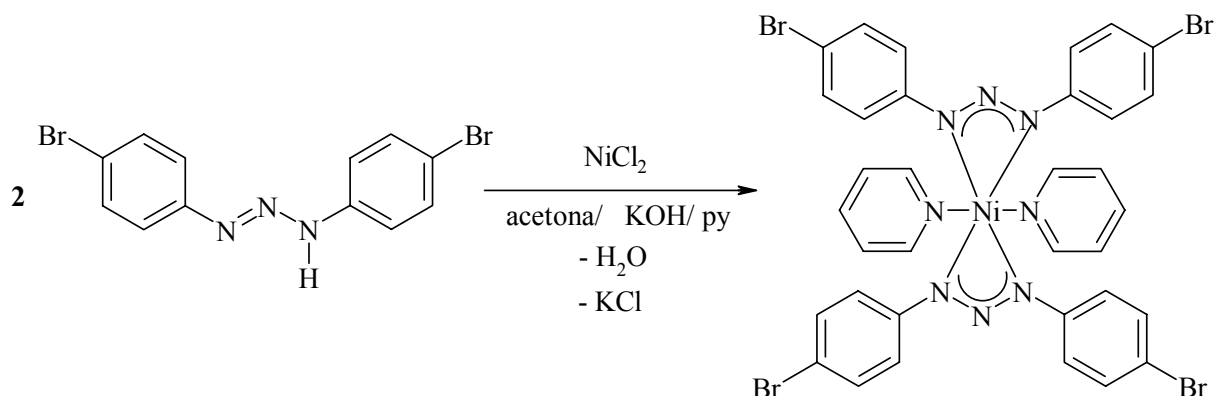
Caracterização: Ponto de Fusão = 230 ° - 232 °C

Espectroscopia de Infravermelho: pg. 59 – Principal banda observada na região de 1329 cm⁻¹ v(NNN).

Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: pg. 66 – Principais transições observadas em 390,5 nm (n → π*), 306,5 nm (π → σ*), 254 nm (π → π*).

3.2.3 Síntese do complexo *cis*-Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) – *cis*-[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (2)

Para a síntese do complexo **2**, realizou-se a reação do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno desprotonado com KOH em metanol, com cloreto de níquel(II) na proporção 2:1, e posterior adição de piridina, conforme esquema abaixo:



Dissolve-se 0,050g (0,14 mmol) do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno em 15 mL de acetona. A esta solução adicionam-se algumas gotas da solução de KOH em metanol, observando-se a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para laranja devido à desprotonação do pró-ligante. Paralelamente dissolve-se 0,017g (0,07 mmol) de cloreto de níquel em 3 mL de metanol.

Misturam-se as duas soluções e deixa-se sobre agitação por cerca de 6 horas. Do filtrado preparam-se ensaios de cristalização. Cristais verde escuros apropriados para a difração de raios-X são obtidos pela evaporação lenta do solvente.

Caracterização: Ponto de Fusão = 214 ° - 216 °C

Espectroscopia de Infravermelho: pg. 62 – Principal banda observada na região de 1258 cm⁻¹ v(NNN).

Espectroscopia Eletrônica de UV/VISÍVEL: não foi possível caracterizar o complexo por UV-Vis.

4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. Para caracterização dos compostos triazenos, a região de maior interesse está situada entre 4000 e 400 ou 200 cm^{-1} , sendo importante também a região do infravermelho distante (*FAR*) que corresponde a valores inferiores a 200 cm^{-1} , segundo a literatura⁶⁸.

A espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos oferece importantes informações à cerca das bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada que permite a caracterização destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes. Especial atenção deve ser dispensada para as frequências de absorção das ligações N–N, N=N e N–H características de compostos triazenos. Sendo assim, os pró-ligantes triazenos serão caracterizados, com base na identificação destas frequências de absorção características e, nos complexos será levada em consideração à alteração das bandas provenientes do pró-ligante triazeno, seja pela diminuição das intensidades, alteração da forma da banda ou pelo deslocamento dos mesmos. Ocorrendo assim, o desaparecimento das bandas referentes às ligações N–N, N=N e N–H seguido do surgimento de uma banda intermediária que se refere à deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica.

4.1 Espectro de Infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno

A análise por espectroscopia no infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno conforme **Figura 50**, apresenta as bandas características dos grupos funcionais que caracterizam esta espécie química. Apesar de ser atribuído efeito das ligações químicas a cada uma das principais bandas do espectro, será dada atenção especial nas que diz respeito à cadeia de nitrogênio. Isto porque ela caracteriza a classe de compostos deste trabalho e também porque são as bandas indexadas a estes átomos que sofrerão as maiores alterações nas reações de coordenação, conforme será demonstrado mais adiante com a interpretação dos espectros dos respectivos complexos.

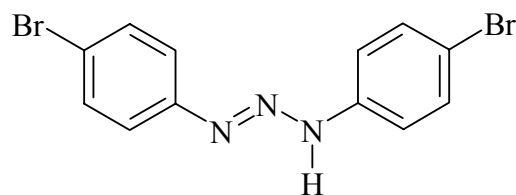


Figura 50: Fórmula estrutural do ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.

Com isso, são esperadas bandas características para os grupos bromo e para os anéis aromáticos que podem ser comparadas com as descritas na literatura para estes mesmos grupos.

Outra banda característica esperada é da ligação N–H. Esta banda é particularmente importante porque, como demonstrado na revisão da literatura e nos procedimentos experimentais deste trabalho, um grande número de sistemas de reação envolve a desprotonação do pró-ligante. A ausência deste hidrogênio ácido e a coordenação com o centro metálico envolvem necessariamente o desaparecimento desta banda.

Na **Tabela 1**, está demonstrada a atribuição dos valores das bandas do ligante e na **Figura 51** o espectro de infravermelho do ligante em questão.

Tabela 1: Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura^{68,69} e as obtidas experimentalmente par o pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno.

Atribuição	Literatura ^{68,69}		Pró-ligante	
	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade relativa
v(N–H)	3290	F	3192	F
v(N–N)	1202	F	1198	F
v(N=N)	1416	MF	1391	MF
v(C=C)	1600	F	1593	F
v(C–N)	850	F	826	F
v(C–Br)	1073	F	1071	F

Onde MF= muito forte, F= forte.

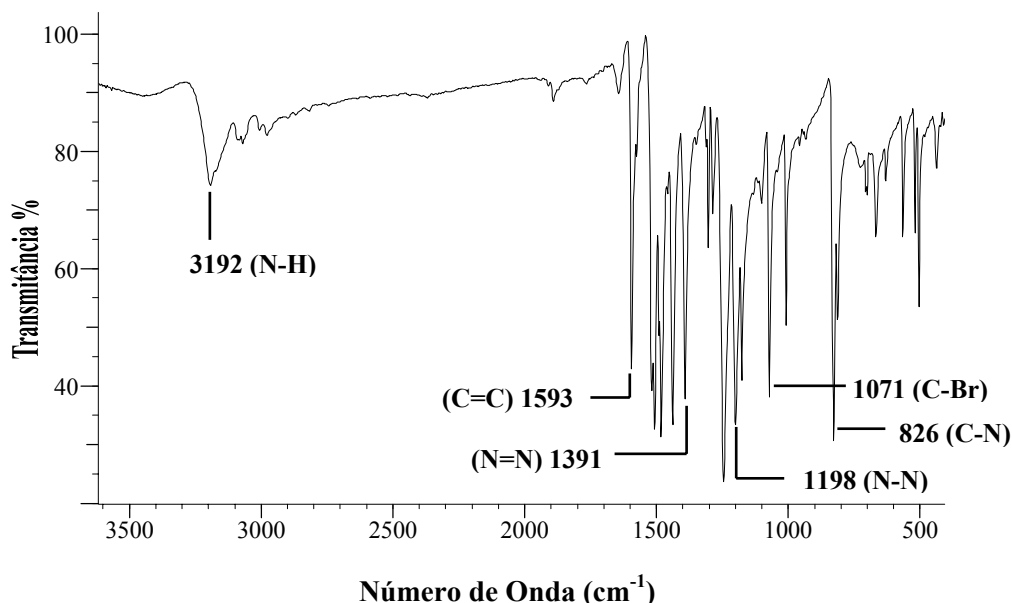


Figura 51: Espectro de infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazenido.

4.2 Espectro de Infravermelho do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) – [Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂] (1).

O complexo **1** possui o comportamento espectroscópico característico para complexos triazenidos. Isto se deve ao fato de ocorrer a deslocalização eletrônica na cadeia de nitrogênios. No pró-ligante neutro, conforme discutido anteriormente, temos as ligações N=N e N–N com as bandas características. A desprotonação do pró-ligante leva a uma deslocalização da densidade eletrônica, fato este que pode ser confirmado com a análise das distâncias de ligação entre os nitrogênios (N11–N12 = 1,324(7); N12–N13 = 1,280(7)Å) que apresentam valores intermediários entre os valores característicos para as ligações simples e duplas.

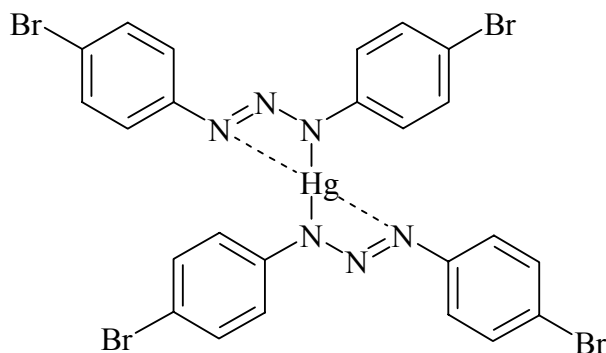


Figura 52: Projeção da fórmula estrutural do complexo **1**.

As distâncias entre os nitrogênios são muito próximas, sugerindo que não existem mais ligações N–N e N=N, mas uma deslocalização eletrônica entre eles, caracterizada pela desprotonação do pró-ligante. A banda do espectro de infravermelho terá um valor intermediário daquelas que caracterizam as ligações N–N e N=N, porém com uma intensidade maior.

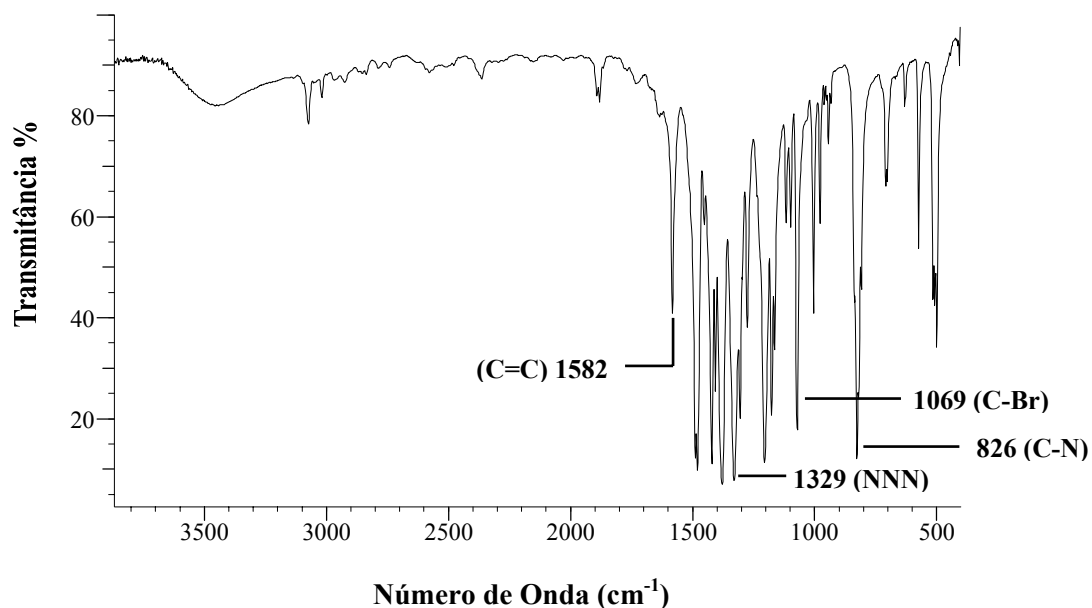


Figura 53: Espectro de infravermelho do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) – $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ (**1**).

Observa-se no infravermelho do complexo **1**, uma banda de maior intensidade cuja deslocalização corresponde a 1329 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{N}::\text{N}::\text{N})$ devido a compensação da ordem de ligação de caráter múltiplo 1,0 e 2,0 entre os átomos de nitrogênio componentes da cadeia, que concentra, formalmente, uma unidade de carga negativa.

Houve ainda, o desaparecimento da banda correspondente a frequência 3192 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de valência $\nu(\text{N-H})$, pela desprotonação do triazeno livre.

Tabela 2: Principais bandas de absorção do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno e do complexo 1.

Pró-ligante			Complexo 1		
Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade relativa	Atribuição	Frequência cm ⁻¹	Intensidade relativa
v(N-H)	3192	F	v(N-H)	—	—
v(N-N)	1198	F	v(NNN)	1329	MF
v(N=N)	1391	MF	v(N=N)	—	—
v(C=C)	1593	F	v(C=C)	1582	F
v(C-N)	826	F	v(C-N)	826	F
v(C-Br)	1071	F	v(C-Br)	1069	F

Onde MF= muito forte, F= forte.

Como efeito da coordenação com o centro metálico tem-se também o deslocamento das bandas atribuídas ao grupo bromo e aos anéis aromáticos para uma região de frequência menor. Este fato ocorre da polarização da densidade eletrônica do ligante para o centro metálico.

A **Figura 54** mostra uma comparação entre os espectros de infravermelho do pró-ligante e do complexo 1.

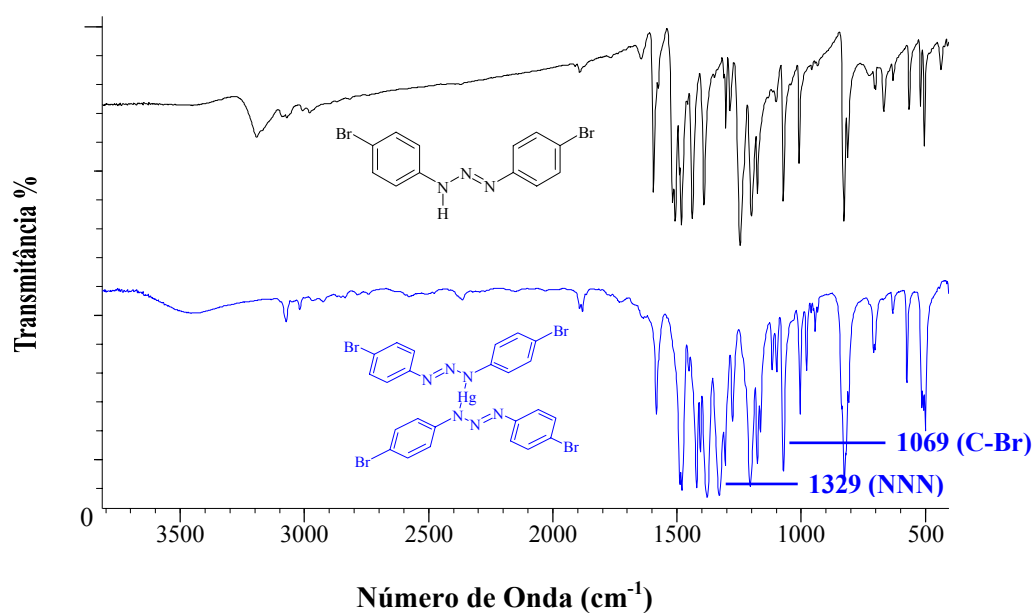


Figura 54: Comparação dos espectros no IV do pró-ligante e do complexo 1.

Para determinar as bandas características das ligações Hg–N do complexo é necessário se fazer à análise do espectro abaixo de 600 cm^{-1} , que caracteriza as ligações metal–N_{piridina} e também metal–N_{triazenido}, dos compostos triazenos, segundo a literatura, conforme está demonstrado na **Figura 55**.

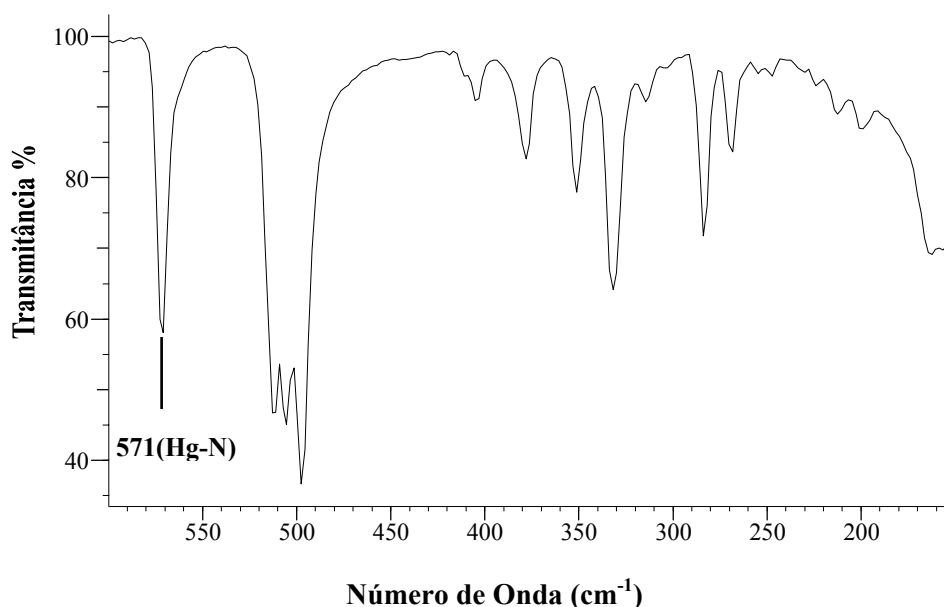


Figura 55: Espectro na região do infravermelho distante para o complexo **1**.

Para o complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) (**1**) é possível observar a ocorrência da banda de absorção que corresponde a ligação Hg–N_{triazenido} na região de 571 cm^{-1} do espectro. Conforme literatura, os estiramentos relacionados à ligação Hg–N devem aparecer na região entre $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ ^{68,69}.

4.3 Espectro de Infravermelho do complexo *cis*-Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) – *cis*-[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**)

O espectro de infravermelho do complexo **2** também apresenta um comportamento espectroscópico característico para complexos triazenidos. Conforme **Figura 56**, pode-se observar que as distâncias de ligação entre os nitrogênios são compatíveis com o efeito de deslocalização da densidade eletrônica nas cadeias nitrogenadas.

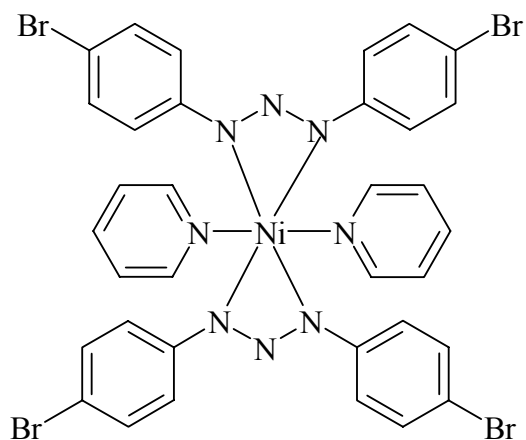


Figura 56: Representação da fórmula estrutural do complexo **2**.

Como as distâncias N–N e N=N nesta cadeia são muito próximas, sugere-se que elas sejam suprimidas no espectro do complexo, já que ocorre uma deslocalização da densidade eletrônica entre os átomos de nitrogênio. Este deriva necessariamente da desprotonação do pró-ligante.

A **Figura 57** mostra o espectro de infravermelho do complexo **2** e a banda referente a deslocalização da densidade eletrônica, caracterizada com uma intensidade maior.

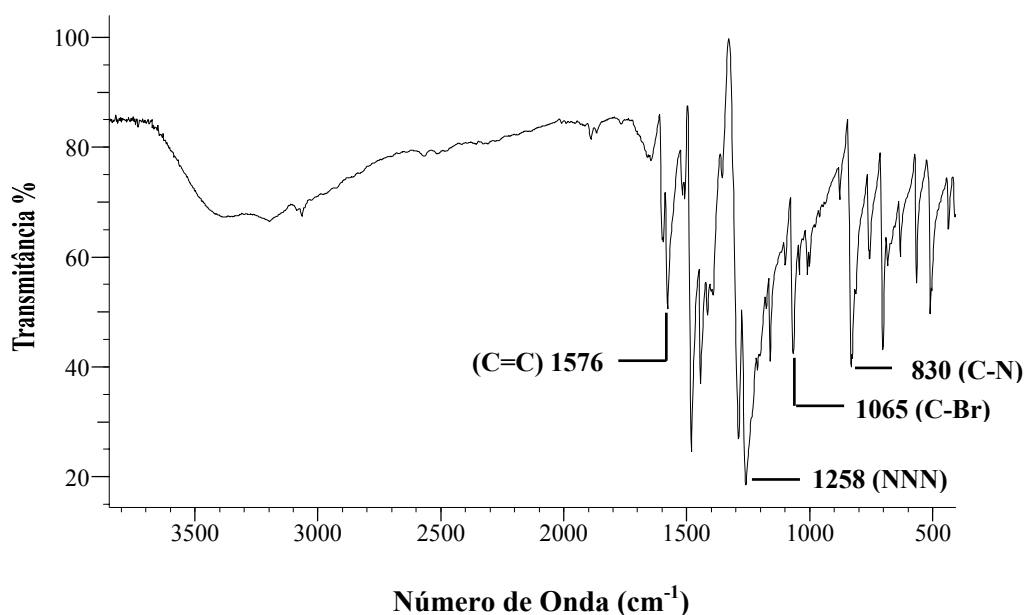


Figura 57: Espectro de infravermelho do complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**).

A análise espectroscópica do complexo **2**, evidencia a formação deste pelo surgimento da banda na região de 1258 cm^{-1} intermediária as bandas referentes a cadeia nitrogenada.

Houve ainda, o desaparecimento da banda correspondente a frequência 3192 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de valência $\nu(\text{N-H})$, pela desprotonação do triazeno livre.

A **Tabela 3** mostra uma comparação entre o pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno e o complexo **2**, quanto aos espectros na região do infravermelho e as principais bandas de absorção.

Tabela 3: Comparação dos espectros no Infravermelho do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno e o complexo **2**.

Pró-ligante			Complexo 2		
Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade relativa	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Intensidade relativa
$\nu(\text{N-H})$	3192	F	$\nu(\text{N-H})$	–	–
$\nu(\text{N-N})$	1198	F	$\nu(\text{NNN})$	1258	MF
$\nu(\text{N=N})$	1391	MF	$\nu(\text{N=N})$	–	–
$\nu(\text{C=C})$	1593	F	$\nu(\text{C=C})$	1576	F
$\nu(\text{C-N})$	826	F	$\nu(\text{C-N})$	830	F
$\nu(\text{C-Br})$	1371	F	$\nu(\text{C-Br})$	1065	F

Onde MF= muito forte, F= forte

Como efeito da coordenação com o centro metálico tem-se também o deslocamento das bandas atribuídas ao grupo bromo e aos anéis aromáticos para uma região de frequência menor. Este fato ocorre da polarização da densidade eletrônica do ligante para o centro metálico.

A **Figura 58** mostra uma comparação entre os espectros de infravermelho do pró-ligante e do complexo **2**.

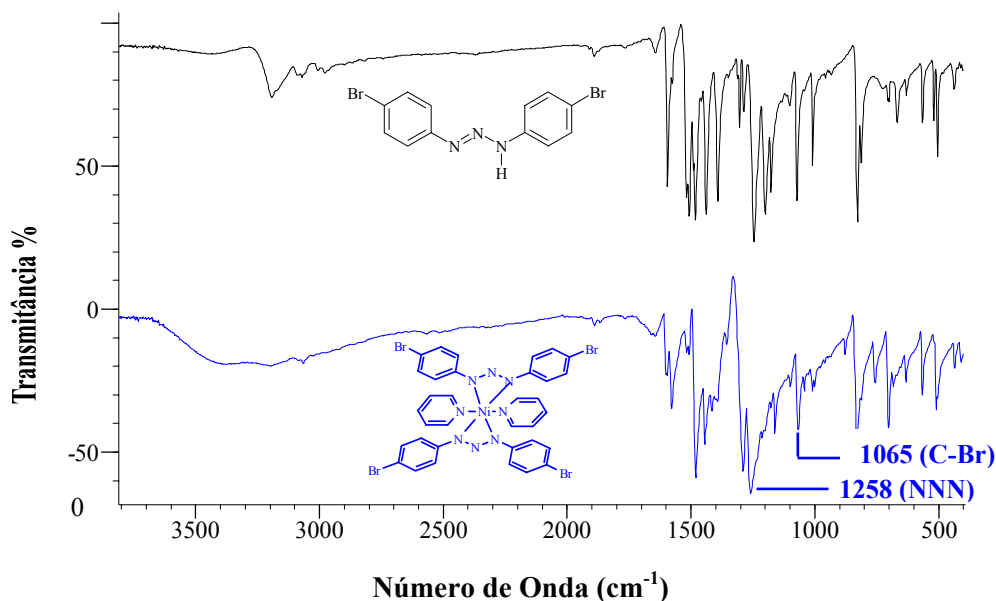


Figura 58: Comparação dos espectros no IV do pró-ligante e do complexo **2**.

Para determinar as bandas características das ligações Ni–N do complexo é necessário se fazer à análise do espectro abaixo de 600 cm^{-1} , conforme está demonstrado na **Figura 59**.

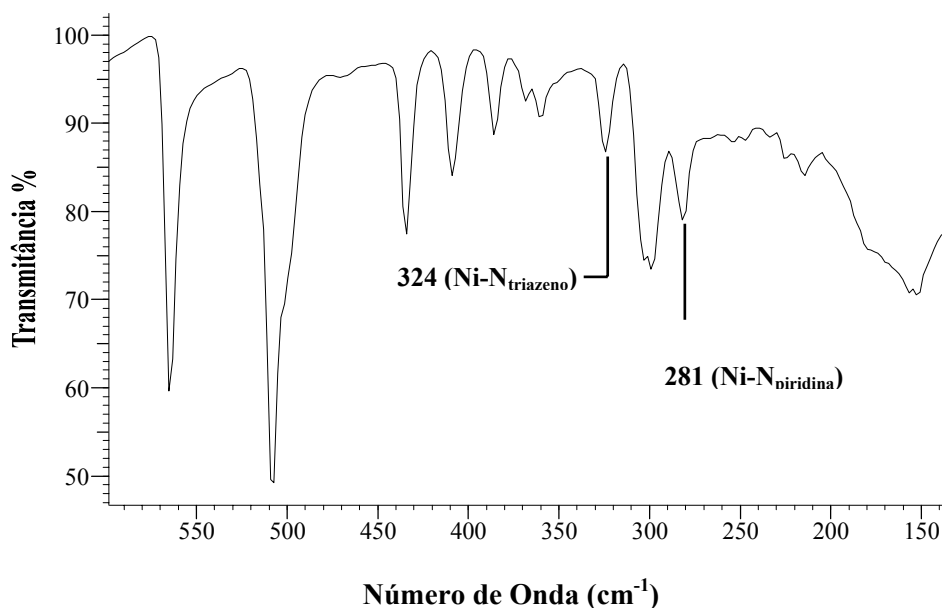


Figura 59: Espectro na região do infravermelho distante para o complexo **2**.

Para o complexo **2** é possível observar a ocorrência da banda de absorção que corresponde à ligação Ni–N_{triazenido} na região de 324 cm^{-1} do espectro. Conforme literatura, os estiramentos relacionados à ligação Ni–N de aminas devem aparecer na região acima de 300 cm^{-1} ^{66,67}. Outra banda de absorção que se destaca no espectro é referente à ligação Ni–N_{piridina} que está de acordo com a literatura^{68,69}.

5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV/VISÍVEL

A espectroscopia eletrônica, também chamada de espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), é decorrente da absorção luminosa na faixa típica de comprimento de onda (λ) entre 190nm e 780nm. Os valores de energia das absorções no UV-Vis são da ordem de grandeza do quanta de energia de algumas vibrações moleculares.

Na região típica do UV-Vis, os processos de absorção dão-se por mudança de estado energético dos elétrons constituintes da eletrosfera desses compostos. As transições ocorrerem devido a modificações estruturais que podem ocorrer no complexo quando dissolvido em solventes orgânicos. Isso se deve ao fato de que quanto maior a basicidade do solvente, maior a influência no espectro eletrônico.

O comportamento de solvatocromismo é característico dos compostos triazenos substituídos, devido às interações inter e/ou intramolecular destes em solução. O grau do solvatocromismo depende das propriedades do solvente empregado uma vez que, aumentará com o aumento da polaridade do solvente.

O espectro eletrônico dos triazenos pode apresentar vários tipos de transições, mas destacam-se principalmente as absorções relativas as transições $n \rightarrow \pi^*$ (atribuídas à, por exemplo, grupos carbonila, nitro e diazoamino), $\pi \rightarrow \sigma^*$ (atribuídas, por exemplo, $-\text{NH}$) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (atribuídas à, por exemplo, transições nos anéis aromáticos)⁷⁰.

5.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno

Determinações espectrofotométricas foram realizadas a fim de saber qual a região de absorção no UV-Vis do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno, fornecendo assim, informações preliminares que poderão ser estudadas para o desenvolvimento de um possível método analítico para determinação de triazenos, sendo que estes apresentam um máximo de absorção entre 330 – 400 nm, fazendo destes compostos excelentes cromogênicos⁷⁰.

Conforme espectro eletrônico realizado em THF, pode-se observar uma banda alargada na região do UV-Vis com máximo de absorção em 364 nm. Esta absorção pode ser atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo azo da cadeia diazoamínica do triazeno. O espectro apresenta também outras duas absorções, sendo uma em 300 nm referente à transição $\pi \rightarrow \sigma^*$ e outra em 241 nm que se refere a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. O espectro eletrônico e os dados espectroscópicos estão representados na **Figura 60**.

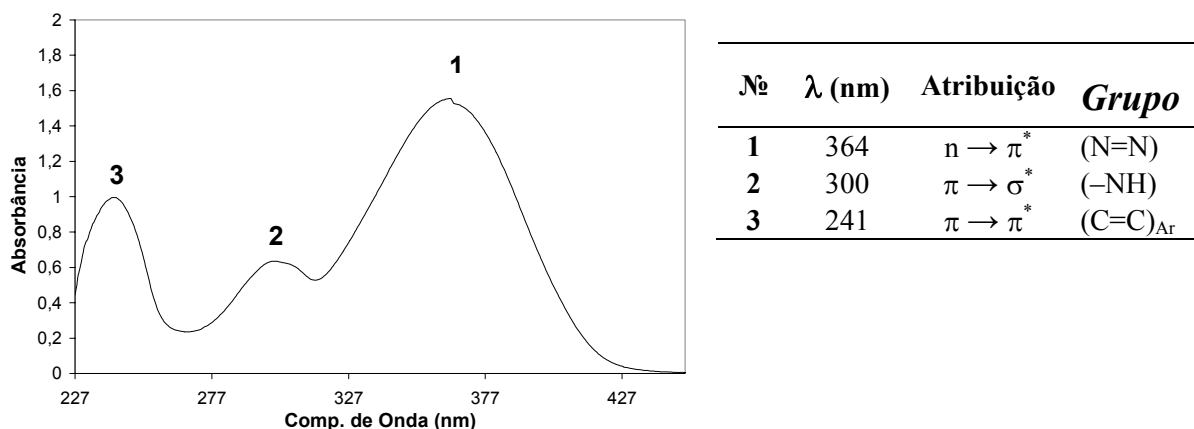


Figura 60: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do pró-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno em THF.

5.2 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) (1)

O espectro eletrônico e os dados espectroscópicos do complexo triazenido **1**, realizado em THF, está mostrado na **Figura 61**.

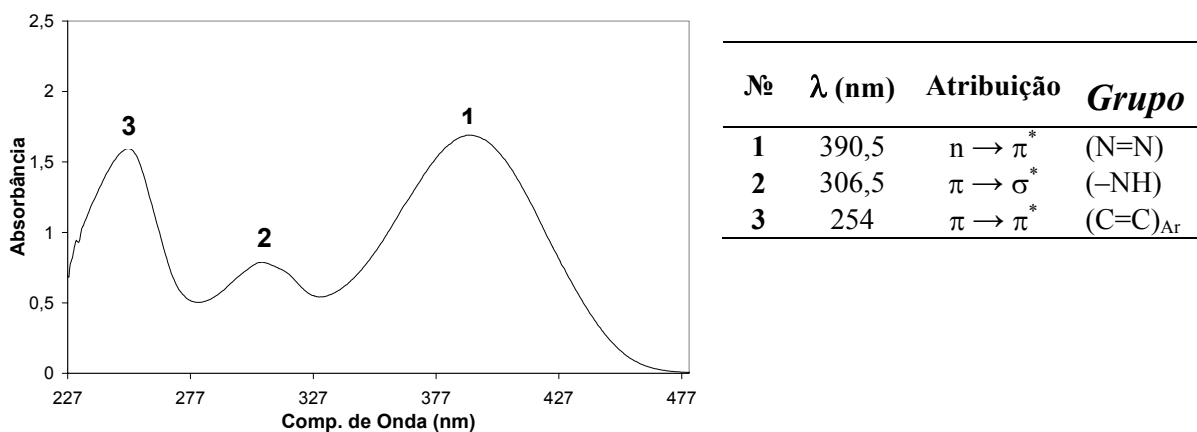


Figura 61: Espectro eletrônico e dados espectroscópicos do complexo **1**.

O espectro eletrônico do complexo **1** apresenta um máximo de absorvância em 390,5 nm, atribuído a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo azo da cadeia diazoamínica do triazeno. O espectro apresenta também outras duas absorções, sendo uma em 306,5 nm referente à transição $\pi \rightarrow \sigma^*$ e outra em 254 nm que se refere a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Importante destacar que o íon Hg(II) possui dez elétrons distribuídos em seus orbitais d , sendo assim, totalmente preenchidos e devido à isso não irá aparecer nenhuma transição $d-d$ no espectro eletrônico nos complexos de Hg(II). Desta forma espera-se um espectro semelhante ao do triazeno livre.

5.3 Dados de Espectroscopia Eletrônica UV-Visível do complexo *cis*-Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) (2)

Não foi possível realizar as determinações espectroscópicas para o complexo **2** já que este se mostrou insolúvel nos solventes testados, impossibilitando assim, a realização das medidas de UV-Vis.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) – [Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂] (1)

Isolou-se o complexo [Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂] na forma de cristais laranja-vítreos com formato de blocos, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo acetona. Um monocristal com as dimensões 0,38 x 0,10 x 0,09 mm fixado em fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração de raios-X à temperatura de 20(2) °C com um difratômetro com detector de área Bruker APEXII-ccd⁷¹.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos com base no refinamento de 18442 reflexões obtidas correspondentes a planos de rede com orientações aleatórias, tendo sido refinadas pelo método dos mínimos quadrados (Bruker Smart)⁷¹. A coleta de intensidades envolveu as técnicas de varredura φ / ω .

As 18442 intensidades coletadas foram submetidas à redução (correções de polarização e de Lorentz) com o programa Bruker SAINT⁷¹ resultando 2433 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,0322$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução da estrutura.

A **Tabela 4** concentra os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **1**.

Tabela 4: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **1**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₆ Br ₄ Hg N ₆
Peso molecular	908,66g
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo–K α

Continuação da **Tabela 4**

Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / $P2_1/n$ (nº 14 – <i>International Tables for Crystallography</i>) ⁷²
Parâmetros da cela unitária	$a = 15,1741(6) \text{ \AA}$ $b = 4,6587(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94,207(2)^\circ$ $c = 18,5342(7) \text{ \AA}$
Volume	1306,68(9) \AA^3
Z	2
Densidade (calculada)	2,309 mg/m^3
Coefficiente de absorção	12,031 mm^{-1}
F(000)	844
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,68 a 25,50 °
Região de índices	$-18 \leq h \leq 18$, $-5 \leq k \leq 5$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflexões coletadas	18442
Reflexões independentes	2433 [$R_{\text{int}} = 0,0322$]
Reflexões observadas	2114
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Transmissão, máxima, média e mínima	0,4106 e 0,0918
Solução da estrutura	SIR2004 ⁷³
Solução da estrutura	SHELXL97 (Sheldrick, 1998) ⁷⁴
Tabelas	SHELXL97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁴
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Solução primária	Métodos Diretos ⁷³
Dados / restrições / parâmetros	2433 / 0 / 160
S, Índice de confiança incluindo F^2	1,343
R Índices Finais $[I > 2(I)]$	$R_1 = 0,0278$, $wR_2 = 0,0798$
R Índices (todos dados)	$R_1 = 0,0386$, $wR_2 = 0,1119$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	1,265 e -0,925 e. \AA^{-3}

6. 1.1 Discussão da estrutura Cristalina e Molecular do Complexo 1

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados com um difratômetro de raios-X com detector de área para monocristal foram pertinentes a uma rede cristalina recíproca monoclinica. Após a redução dos dados obteve-se um arquivo contendo 18442 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número resultou em 2433 reflexões simetricamente independentes (índice de discordância interno, $R_{int} = 0,0322$).

O total de reflexões indexadas foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*)⁷⁵ para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial determinado foi $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)⁷². Importante destacar que esta é uma opção transformada do grupo espacial $P2_1/c$, envolvendo a troca dos eixos cristalográficos a e c entre si com o intuito de tornar o ângulo monoclinico maior que 90° .

A simetria de Laue $2/m$ (equivalente à operação $\bar{1}$) determina ao grupo espacial $P2_1/n$ ser centrossimétrico. Um dos elementos de simetria que descreve o conteúdo da cela elementar, a operação de inversão, normalmente coincide com a origem do sistema cristalográfico (coordenadas cristalográficas 0,0,0).

Solução da estrutura molecular

Como mencionado anteriormente, a partir da fórmula geral e empírica:

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

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

Para o efeito da solução de uma estrutura molecular, considera-se inicialmente que todos os átomos situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial identificado. Neste caso considerando-se o grupo espacial $P2_1/n$ e, um número de fórmulas elementares (Z)

igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da estrutura molecular do complexo resulta:

$$N_{AM} = 1306,68 \text{ \AA}^3/2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 36,29 \sim 36 \text{ átomos.}$$

Baseado nos componentes da reação de complexação, este número, que permite um erro experimental próximo à $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com a fórmula elementar empírica muito próxima a $C_{24}HgN_6Br_4$, (35 átomos não-hidrogenóides). Considerando-se o centro metálico Hg(II) na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/n$, deduziu-se a presença de dois íons triazenidos $[BrC_6H_4NNNC_6H_4Br]^-$ coordenados a um íon Hg(II) com geometria de coordenação linear. Este modelo previsto mostrou-se como correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **1**.

A solução da estrutura molecular decorreu *via* Métodos Diretos⁷³, incluindo 2433 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 18442 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/n$.

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

$$x = 1,5$$

$$y = -0,5$$

$$z = 0,5$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica geral do íon Hg(II), com um fator de ocupação 1 no grupo espacial $P2_1/n$. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio triazenídicos no ambiente de coordenação:

$$Hg-N_{\text{triazenido}} = 2,062 \text{ \AA} \text{ (ligação monodentada)} \rightarrow N11$$

$$Hg-N_{\text{triazenido}} = 2,782 \text{ \AA} \text{ (ligação polarizada Hg}\cdots\text{N)} \rightarrow N13$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 1,5$, $y = -0,5$, $z = 0,5$ do íon metálico ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado (R):

$$R = 0,1182 \text{ para o total de 2433 reflexões simetricamente independentes}$$

e

$$R = 0,1031 \text{ para 2114 reflexões observadas com intensidade } [I > 2\sigma(I)]$$

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

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Hg	1,5	-0,5	0,5	10,50000	0,03891

onde:

x, y, z – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado indicou que 89,69% da densidade eletrônica contida na parte assimétrica da cela elementar foi localizada com o íon Hg(II) nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Nesta etapa da Síntese de Fourier preliminar espera-se uma localização de uma fração percentual da densidade eletrônica maior que 40%, de forma que o valor de 89,69% comprova que as coordenadas fracionárias encontradas para o íon metálico são corretas, demonstrando-se assim a solução da estrutura molecular.

Na sequência da etapa da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O ciclo final do refinamento isotópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides do esqueleto da molécula do complexo, incluindo 70 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 10,31% para 2114 reflexões observadas com $[I > 2\sigma(I)]$ e 11,82%, considerando-se 2433 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o ciclo final de refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo,

refinou-se anisotropicamente estes átomos da estrutura do complexo, reunindo 160 parâmetros, conduzindo aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 3,07% para 2114 reflexões observadas com $[I > 2\sigma(I)]$ e 4,15% considerando-se 2433 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

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

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos de H e anisotrópicos para átomos não-hidrogênóides da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, reunindo 160 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 2,78% para 2114 reflexões observadas com $[I > 2\sigma(I)]$ e 3,86% considerando-se 2433 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97⁷⁴. Outros detalhes sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na **Tabela 4** (pág. 68).

A estrutura molecular de **1**, corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions descendentes da molécula 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno, atuam como ligantes monodentados, determinando uma geometria de coordenação linear ao centro metálico, típica para este íon com hibridização sp , conforme (**Figura 62**).

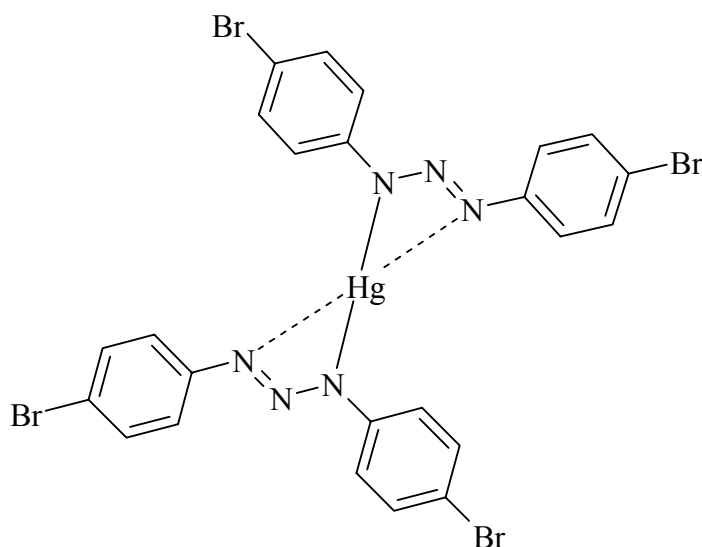


Figura 62: Projeção da estrutura molecular do complexo Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II).

A estrutura apresenta ligações secundárias, polarizadas e fracas, mas suficientes para estabilizar uma interação metal-nitrogênio, representada pelas linhas tracejadas.

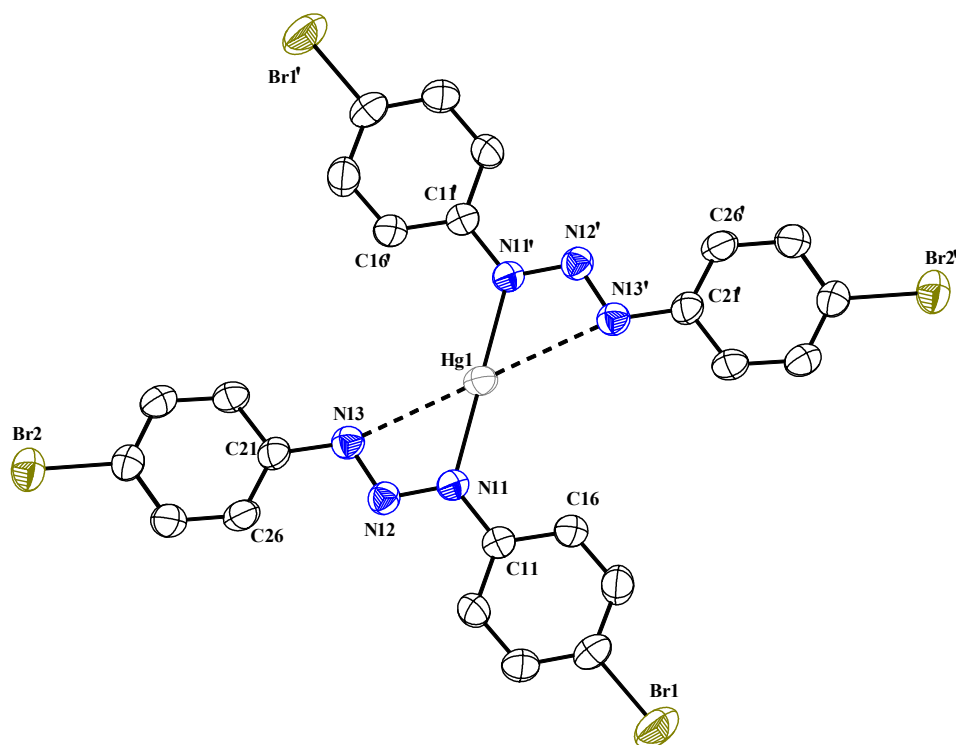


Figura 63: Projeção da estrutura molecular do complexo 1. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.

A cela elementar da estrutura cristalina de **1** inclui duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II) dicoordenado na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na **Figura 63**.

A estrutura molecular confirma a presença do íon Hg(II) em uma posição cristalográfica no grupo espacial $P2_1/n$ com as coordenadas fracionárias 1, 1, 0. O complexo apresenta uma geometria linear onde o íon mercúrio está coordenado por dois ânions triazenidos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]^-$ operados entre si através do centro de inversão coincidente com o íon Hg(II).

Os ligantes se coordenam com o íon Hg(II) através dos N(11) com uma distância de ligação Hg–N(11) [2,061(4) Å], que são próximas à soma dos raios covalentes Hg–N (2,275 Å) e ainda por ligações secundárias, polarizadas e mais fracas através dos N(13) Hg–N(13) [2,771(5) Å].

O ângulo de ligação N11–Hg–N11' com 180,0(2)°; (') $2-x, 2-y, -z$, admitindo-se a ordem de grandeza do erro experimental, pode ser considerado equivalente ao ideal para uma geometria de coordenação linear. Este valor é maior que o observado para o complexo com geometria de coordenação linear N–Hg–O, $\{\text{Hg}[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}](\text{NO}_3)\}^{56}$: [174,6(5)°].

Embora o modo de coordenação do ligante triazenido seja considerado predominantemente monodentado, os comprimentos das ligações N11–N12 [1,324(7) Å], N12–N13 [1,280(7) Å] pouco se diferenciam, indicando uma eficiente deslocalização eletrônica nas cadeias diazoamínicas desprotonadas. Estes valores são compatíveis aos fragmentos equivalentes observados nas cadeias diazoamínicas desprotonadas no complexo $[\text{Hg}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^{56}$: N11–N12 [1,322 Å] e N13–N14 [1,276 Å].

Os ângulos de ligação dos grupos triazenídicos, N11–N12–N13 [111,9(5) °] são semelhantes com os ângulos equivalentes observados em outros triazenidos complexo, como o $[\text{Hg}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^{56}$, no qual o ligante triazenido atua preferencialmente de maneira monodentada. Outros detalhes referentes a distâncias e ângulos de ligação do complexo **1** podem ser obtidos na **Tabela 5** (pág. 78).

O complexo $\{\text{Hg}[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]_2\}$ é essencialmente planar. O íon $\text{Hg}(\text{II})$ e todos os seis átomos de nitrogênio triazenídicos e os anéis fenila terminais $\text{C}(11)\text{--}\text{C}(16)\text{Br}(1)$ geram um desvio máximo da planaridade de $0,0364 \text{ \AA}$. O segundo anel fenila $\text{C}(21)\text{--}\text{C}(26)\text{Br}(2)$ exibe um apreciável desvio de $[10,9(2)^\circ]$ com o plano. A **Figura 64** mostra uma projeção do ligante simetricamente independente $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]^-$ isolado do ambiente de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$ indicando seu desvio da planaridade.

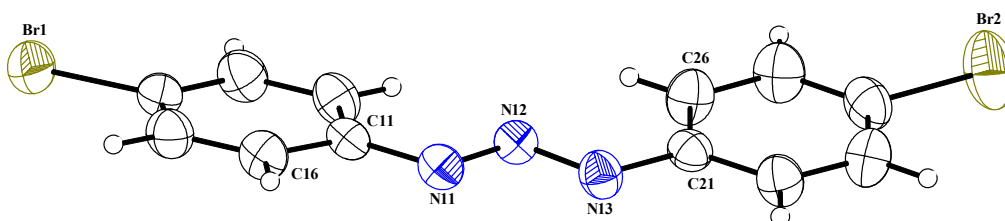


Figura 64: Projeção de um dos íons triazenido ligantes $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]^-$ livre do íon $\text{Hg}(\text{II})$ indicando a distorção da planaridade global.

A estrutura cristalina do complexo **1** demonstra moléculas operadas por translação resultando num arranjo unidimensional ao longo do eixo cristalográfico b através de interações metal-areno π ($\text{Hg}\text{--}\eta^2\text{--}\eta^2$) entre o íon $\text{Hg}(\text{II})$ e dois átomos de carbono ($\text{C}21''$ e $\text{C}22''$) do anel fenila periféricos de dois complexos vizinhos, conforme mostra a **Figura 65**.

A cela unitária do complexo **1** apresenta um arranjo de cadeias simples operadas através do eixo de rotação 2_1 paralelo ao eixo cristalográfico b . Além disso, este arranjo origina interações intramoleculares secundárias $\text{Hg}\cdots\text{N}$, conforme **Figura 65**, que também são responsáveis pela planaridade do complexo.

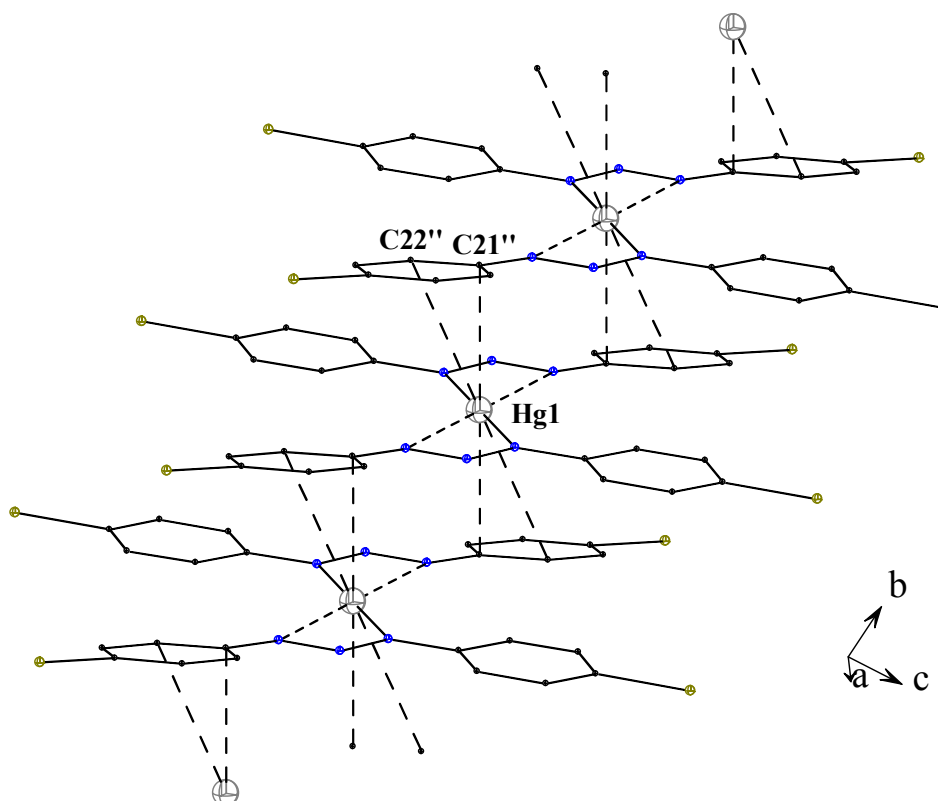


Figura 65: Projeção do arranjo unidimensional de três moléculas do complexo **1** ao longo do eixo cristalográfico *b*. As interações intermoleculares metal-areno π estão representadas por linhas tracejadas. [Código de simetria: (") $x, y + 1, z$].

Os dois anéis fenílicos do metaloceno semelhante às interações metal-areno π ($\text{Hg}-\eta^2-\eta^2$) estão localizados paralelamente ao plano principal da molécula do complexo e coordenados com o íon Hg(II) através de ligações π . Em cada molécula simples os dois anéis bromofenil das cadeias dos triazenos estão ligados através de dois centros metálicos, sendo um acima e o outro abaixo do plano, reforçando as cadeias da rede. Assim, cada complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ está ligado com dois outros através de quatro interações secundárias do tipo metal- η^2 .

Dois átomos de carbono do anel C21–C26 apresentam distâncias intermoleculares mais curtas do centro metálico Hg(II) para o anel fenílico, $\text{Hg(1)}\cdots\text{C(21)''}$ [3,297(6) Å] e $\text{Hg(1)}\cdots\text{C(22)''}$ [3,429(6) Å], código de simetria (") $x, y+1, z$, sendo a distância do centro metálico ao ponto médio dos C(21)''–C(22)'' de 3,36 Å.

Destacam-se também os ângulos formados entre as interações metal-areno π $\text{C(21)''}\cdots\text{Hg(1)}\cdots\text{C(22)''}$ [23,8(1) °], $\text{Hg(1)}\cdots\text{C(21)''}-\text{C(22)''}$ [83,4(4) °] e

C(21)"–C(22)"…Hg(1) [72,8(3) °]. Estes valores apresentam boa concordância com os observados no complexo [Hg^{II}(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄F)₂C₅H₅N]₂ [22,5(1) °, 74,3(3) ° e 83,3(3) °]¹⁰.

Importante salientar que não existindo interações além das que ocorrem entre Hg… π , as cadeias unidimensionais do complexo não formam cadeias supramoleculares bidimensionais, com isso, pode-se excluir a possibilidade da ocorrência de interações intermoleculares do tipo metal-areno π (Hg… η^6).

Tabela 5: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligações (°) selecionadas no complexo Bis[Hg(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂] (1). O desvio padrão está em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)–N(11)	2,061(4)	N11–Hg–N11'	180,0(2)
Hg(1)–N(13)	2,771(5)	N11–N12–N13	111,9(5)
N11 –N12	1,324(7)	C(21)–C(26)Br(2)	10,9(2)
N12–N13	1,280(7)	C(21)"…Hg(1)…C(22)"	23,8(1)
N11–C11	1,413(7)	Hg(1)…C(21)"–C(22)"	83,4(4)
N13–C21	1,413(8)	C(21)"–C(22)"…Hg(1)	72,8(3)
Hg(1)…C(21)"	3,297(6)		
Hg(1)…C(22)"	3,429(6)		

6.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo *cis*-Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) (2)

Obteve-se um complexo **2** na forma de cristais verde escuros com formato de blocos, a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo acetona. Um monocristal contendo as dimensões 0,13 x 0,12 x 0,12 mm fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura de 20(2) °C num difratômetro Bruker APEXII-ccd⁷¹.

Num total de 48852 intensidades de difração coletadas foi submetido à redução (correções de polarização e de Lorentz) com o programa *Bruker SAINT*⁷¹ resultando 5718 reflexões independentes (índice de discordância interno $R_{int} = 0,0362$) envolvidas para a determinação do grupo espacial e a solução de estrutura.

A **Tabela 6** concentra os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **2**.

Tabela 6: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular o complexo **2**. Desvio padrão entre parênteses.

Nome	<i>cis</i> -Bis {[1,3-(4-bromofenil)triazenido] (piridina)}níquel(II)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₆ Br ₄ N ₈ Ni
Peso molecular	924,98g
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo–K _α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$ (n° 14 – <i>International Tables for Crystallography</i> ⁷²)
Parâmetros da cela unitária	$a = 10,4677(5)$ Å $b = 19,6783(9)$ Å; $\beta = 91,681(3)$ ° $c = 17,5083(9)$ Å
Volume	3604,9(3) Å ³
Z	4

Continuação da **Tabela 6**

Densidade (calculada)	1,704 mg/m ³
Coefficiente de absorção	5,008 mm ⁻¹
$F(000)$	1816
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,56 ° a 24,14 °
Região de índices	$-12 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 20$
Reflexões coletadas	48852
Reflexões independentes	5718 [$R_{\text{int}} = 0,0362$]
Reflexões observadas	4398
Crítério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Transmissão, máxima, média e mínima	0,5919 e 0,5534
Decaimento de intensidade	< 1 %
Solução da estrutura	SIR2004 ⁷³
Solução da estrutura	SHELXL97 (Sheldrick, 1998) ⁷⁴
Tabelas	SHELXL97 (Sheldrick, 1997) ⁷⁴
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Solução primária	Métodos Diretos ⁷³
Dados / restrições / parâmetros	5718 / 0 / 424
R , Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0367, wR_2 = 0,0924$
S , Índice de confiança incluindo F^2	1,065
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0542, wR_2 = 0,1102$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,723 e -0,752 e.Å ³

6.2.1 Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo 2

Determinação do grupo espacial

Os dados coletados, com o difratômetro de raios-X para monocristal com detector de área, correspondentes a uma rede cristalina recíproca monoclinica formam reduzidos resultando em 48852 reflexões indexadas e corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e de polarização. Deste número total de reflexões coletadas, foram separadas aquelas simetricamente independentes, resultando 5718 então definidas como reflexões simetricamente independentes e incluídas nos processos de refinamento dos dados estruturais.

O total de reflexões indexadas foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no programa *WinGX*⁷⁵ para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria correspondentes do grupo espacial. O grupo espacial se confirmou como $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*⁷²), vinculada as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais, ligada aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e c . A inexistência de alguma sistemática na condição de reflexão para a classe integral corresponde a uma rede primitiva, portanto do tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

Solução da estrutura molecular

Aplicando-se a fórmula geral e empírica:

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

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

Considerando-se a premissa inicial de que todos os átomos da molécula situem-se em posições cristalográficas gerais no grupo espacial $P2_1/c$, o que corresponde a um número de formas elementares máximo na cela elementar (Z) igual a quatro, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da estrutura molecular do complexo corresponde:

$$N_{AM} = 3604,9 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 50,06 \sim 50 \text{ átomos}$$

Este número, que admite um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, levou a previsão um complexo mononuclear com fórmula elementar empírica $C_{34}H_{26}Br_4N_8Ni$. Esta molécula (excluindo os átomos de hidrogênio), considerando-se o íon Ni(II) na posição cristalográfica geral no grupo espacial $P2_1/c$, ou seja, admitindo-se uma molécula de complexo completa, reúne dois íons triazenidos, $[BrC_6H_4NNNC_6H_4Br]^-$ e duas moléculas de piridina coordenadas a um íon metálico Ni(II) que corresponde a uma fórmula empírica $[Ni(BrC_6H_4NNNC_6H_4Br)_2(C_5H_5N)_2]$. Este modelo previsto revelou ser verdadeiro após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de **2**.

A solução da estrutura, incluindo todas as 5718 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 48852 reflexões coletadas e o grupo espacial $P2_1/c$, foi obtida via Métodos Diretos⁷¹.

A obtenção das coordenadas cristalográficas do átomo de Ni(II) decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento de 50 conjuntos de fase. O modelo considerado como solução da estrutura molecular apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade na cela elementar:

$$x = 0,2277$$

$$y = 0,1999$$

$$z = 0,2724$$

Para a solução preliminar considerada correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o átomo metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos no ambiente de coordenação:

$$Ni-N_{\text{triazenido}} = 2,089 \text{ \AA} \text{ (N11)}$$

$$Ni-N_{\text{triazenido}} = 2,126 \text{ \AA} \text{ (N13)}$$

$$Ni-N_{\text{triazenido}} = 2,091 \text{ \AA} \text{ (N21)}$$

$$Ni-N_{\text{triazenido}} = 2,123 \text{ \AA} \text{ (N23)}$$

$$Ni-N_{\text{piridina}} = 2,109 \text{ \AA} \text{ (N51)}$$

$$Ni-N_{\text{piridina}} = 2,120 \text{ \AA} \text{ (N61)}$$

Submetendo-se as coordenadas, $x = 0,2277$, $y = 0,1999$, $z = 0,2724$ do íon Ni(II) ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não- ponderado(R):

$R = 0,2330$ para o total de 5718 reflexões simetricamente independentes

e

$R = 0,2041$ para 4398 reflexões observadas com intensidade [$I > 2\sigma(I)$]

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

	x	y	z	SOF	U_{eq}
Ni	0,2274	0,2001	0,2726	11,00000	0,0463

onde :

x, y, z – coordenadas cristalográficas fracionárias,

SOF – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição geral,

U_{eq} – parâmetro térmico isotrópico.

e, demonstrando que 79,59% da densidade eletrônica contida na cela elementar foi localizada com o átomo metálico nesta etapa da solução e do refinamento parcial da estrutura. Este valor de 79,59% indica que as coordenadas fracionárias encontradas são corretas para o íon de Ni(II) e para os átomos de N coordenados e conseqüentemente correspondem a solução da estrutura molecular.

A partir da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides componentes do esqueleto molecular do complexo, formam localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes o esqueleto molecular do complexo, incluindo 189 parâmetros, os índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR alcançados foram de 20,41% para 4398 reflexões observadas com [$I > 2\sigma(I)$] e 23,30% considerando-se 5718 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Após o ciclo final de refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides do complexo, refinou-se anisotropicamente estes átomos da estrutura do complexo, reunindo 424 parâmetros, conduzindo aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 5,04% para 4398 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 6,78% considerando-se 5718 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

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

A inclusão dos átomos de H no refinamento considerando parâmetros térmicos isotrópicos para todos os átomos de H e anisotrópicos para átomos não-hidrogenóides do complexo, reunindo 424 parâmetros, conduziu aos índices de discordância não-ponderado R e ponderado wR de 3,72% para 4398 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$ e 5,46% considerando-se 5718 reflexões simetricamente independentes, respectivamente.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*⁷⁴. Outros detalhes sobre a coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo podem ser obtidos na **Tabela 6** (pág. 79).

A estrutura molecular de **2** corresponde a um complexo mononuclear de Ni(II) com número de coordenação seis. Dois ânions obtidos pela desprotonação do pró-ligante 1,3-(4-bromofenil)triazeno atuam como ligantes bidentados, enquanto que duas moléculas de piridina atuam como ligantes monodentados neutros. O centro metálico apresenta uma geometria de coordenação rômbrica distorcida, conforme **Figura 66**.

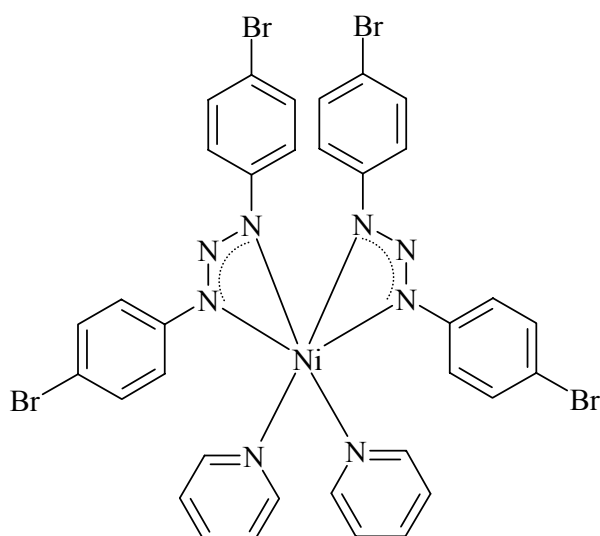


Figura 66: Estrutura esquemática da molécula do complexo **2**.

A estrutura cristalina de **2** reúne quatro moléculas discretas do complexo mononuclear de Ni(II) hexacoordenado na cela elementar, representada na **Figura 67**.

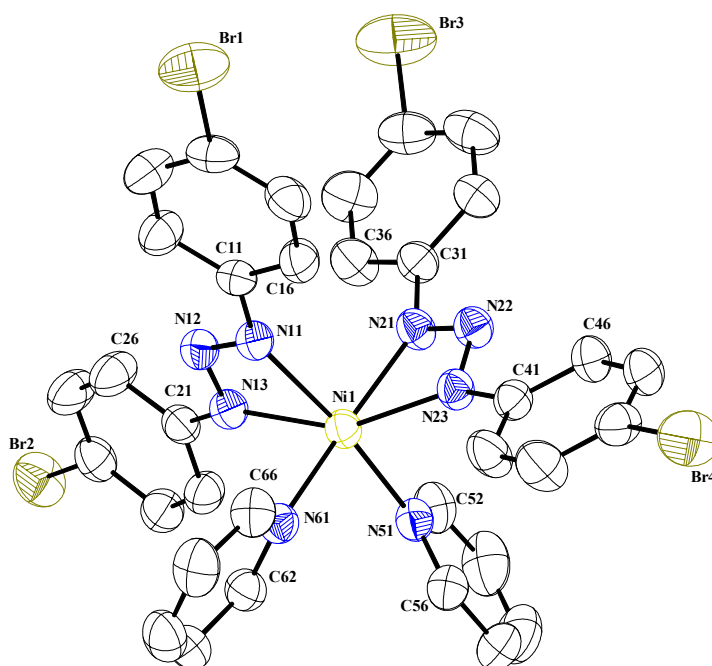


Figura 67: Projeção da estrutura molecular do complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**). Os átomos de hidrogênio foram excluídos para melhor visualização. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Conforme figura acima, pode-se notar que a molécula do complexo, compõe-se de dois íons ligantes $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]^-$ e de duas moléculas neutras de piridina. As moléculas de piridina encontram-se coordenadas *cis* uma relativa à outra.

A **Figura 68** mostra a projeção da estrutura molecular do complexo *cis*-Bis $[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**2**) sem utilizar os elipsóides térmicos para melhor visualização de todos os átomos presentes.

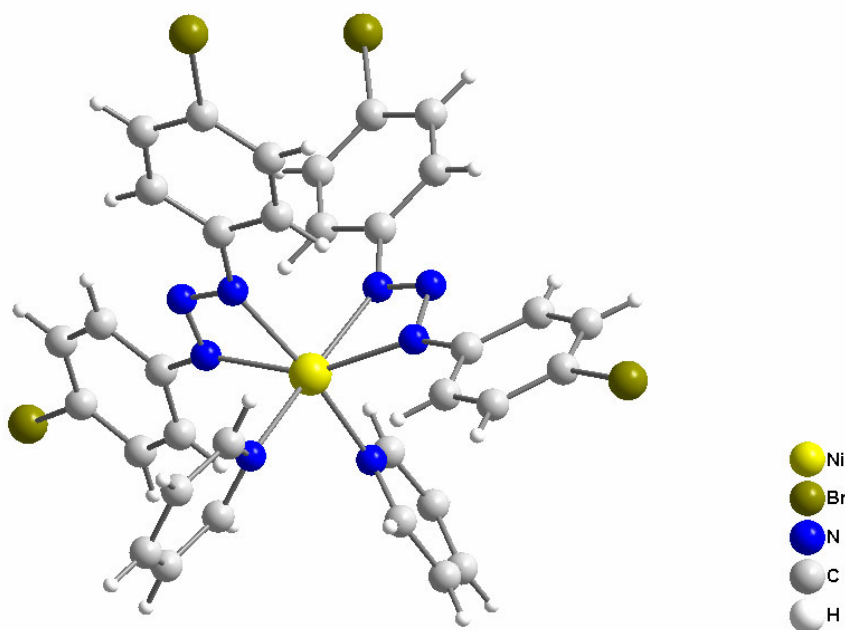


Figura 68: Projeção da estrutura molecular do complexo *cis*-Bis $[\text{Ni}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**2**).

Pode-se destacar ainda os comprimentos das ligações N11–N12 [1,310(5) Å] e N12–N13 [1,309(5) Å] que pouco se diferenciam entre si, indicando uma eficiente deslocalização eletrônica nas cadeias diazoamínicas desprotonadas. O mesmo se observa em relação aos comprimentos de ligação N21–N22 [1,303(5) Å] e N22–N23 [1,314(4) Å]. Estes valores são compatíveis aos respectivos fragmentos no complexo $[\text{Co}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^7$: N1–N3 [1,303(5) Å] e N2–N3 [1,305(5) Å].

Destaca-se também no complexo **2**, os comprimentos de ligação Ni–N(11) [2,085(3) Å], Ni–N(21) [2,086(3)], Ni–N(13) [2,110(3) Å], Ni–N(23) [2,119(3) Å], as quais são mais longas que a soma dos raios covalentes Ni–N (1,95 Å) que correspondem a ligações covalentes simples. Os ângulos de ligação dos grupos triazenídicos, N11–N12–N13

[107,3(3)°] são semelhantes aos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, como o [Co(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄CF₃)₂(C₅H₅N)₂] [108,3(4)°]⁷.

O anel de piridina (N51/C52–C56) forma um ângulo diedro de 46,22(1) ° com o fragmento N13–Ni–N23, enquanto que o segundo anel de piridina (N61/C62–C66) forma um ângulo diedro de 66,72(1) ° com o fragmento N13–Ni–N23. O comprimento da ligação Ni–N51 [2,102(3) Å] e Ni–N61 [2,105 Å] são bem próximos à soma dos respectivos raios covalentes (1,95 Å) e podem ser comparados com a média dos comprimentos observados para a ligação Ni–N no complexo NiC₁₈H₂₂N₈S₂⁷⁶.

As moléculas ligantes de piridina, (N51/C52–C56) [r.m.s. = 0,0037 Å] e (N61/C62–C66) [r.m.s. = 0,0045 Å] são planas no âmbito do erro experimental e formam um ângulo diedro de 43,68(0) ° entre si.

O modo de coordenação quelato dos ligantes triazenido combinado com o ângulo agudo N11–Ni–N13 [60,35(13) Å] e N21–Ni–N23 [60,16(12) Å] originam anéis tensionados com quatro membros Ni/N11–N13 e Ni/N21–N23, respectivamente. Os ângulos de ligação dos grupos triazenídicos, N11–N12–N13 [107,3(3) Å] e N21–N22–N23 [107,3(3) Å], diferenciam-se pouco dos ângulos equivalentes observados em outros triazenido complexos, como no complexo *trans*-[Pd(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂]⁷⁷ [110,0(3) °], nos quais o ligante triazenídico atua monodentado. Outros detalhes referentes a distâncias e ângulos de ligação do complexo **2** podem ser obtidos na **Tabela 7** (pág. 89).

O complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**) apresenta um desvio considerável entre os anéis fenila terminais do ligante formando um ângulo interplanar de 17,22(2) ° indicando um desvio da planaridade global. Ao se considerar todos os átomos do ligante, o desvio médio de cada átomo do plano do anel fenila C(11)–C(16)Br(1) é de apenas r.m.s. = 0,0087 Å, comprovando o pequeno desvio da planaridade do mesmo. Entre os átomos do segundo anel fenila C(21)–C(26)Br(2), o desvio é de r.m.s = 0,0021 Å. A **Figura 69** mostra uma projeção do ligante simetricamente independente [BrC₆H₄NNNC₆H₄Br]⁻ isolado do ambiente de coordenação do íon Ni(II) indicando seu desvio da planaridade.

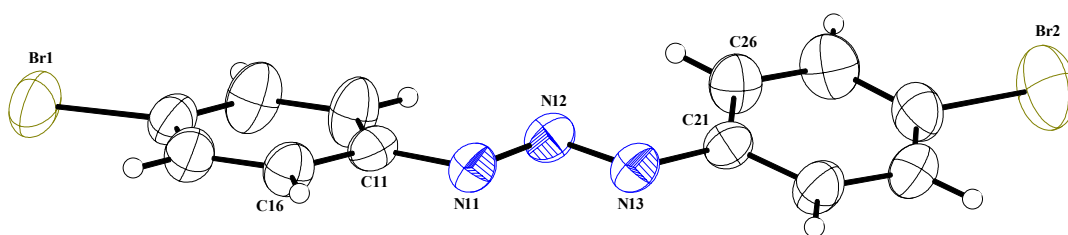


Figura 69: Projeção de um dos íons triazenido $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]^-$ livre do íon $\text{Ni}(\text{II})$ em **2** indicando a distorção da planaridade global.

A estrutura cristalina do complexo **2** demonstra moléculas operadas por rotação-translação (2_1) resultando cadeias orientadas na direção cristalográfica $[010]$ através de fracas ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$, conforme destaca a **Figura 70**.

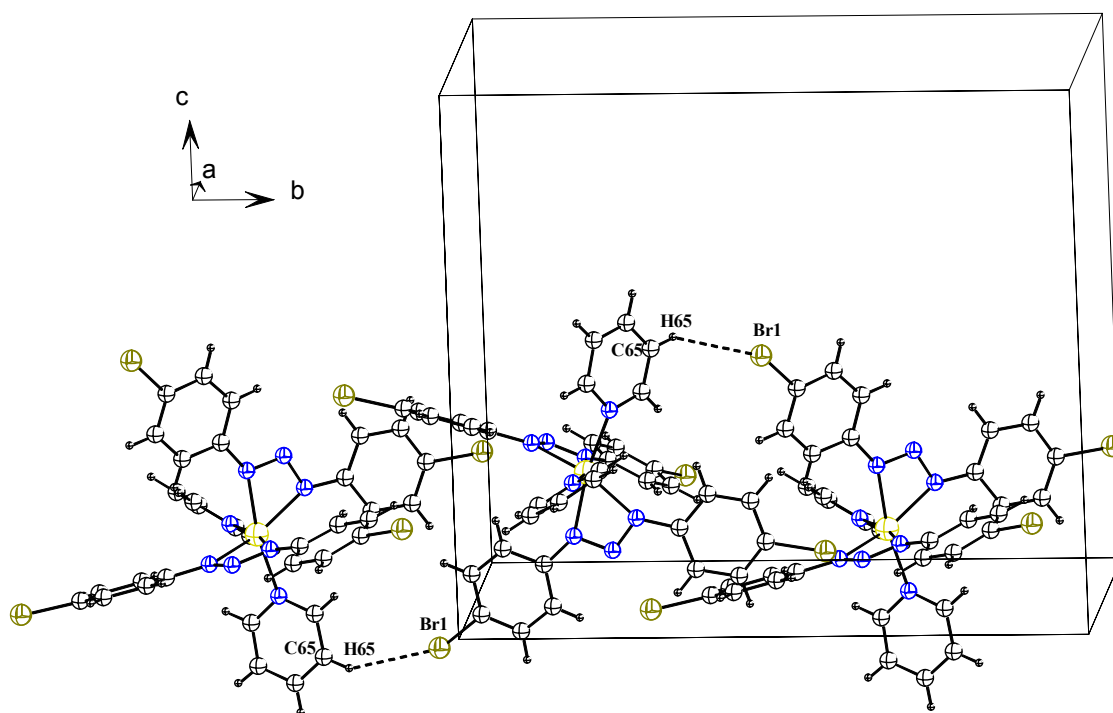


Figura 70: Projeção da cela unitária incluindo três moléculas do complexo **2**, em uma projeção unidimensional na direção cristalográfica $[010]$. As interações intermoleculares $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ estão representadas por linhas tracejadas. [Código de simetria: (') $1-x; \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-z$].

As moléculas do complexo **2** originam a cadeia destacada na **Figura 70** através de fracas ligações de hidrogênio não-clássicas $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ envolvendo uma das moléculas simetricamente independentes de piridina ($\text{N61}/\text{C62}-\text{C66}$). Estas ligações se repetem por uma unidade do comprimento do eixo cristalográfico b através da operação 2_1 . Esta operação de

simetria está relacionada ao grupo espacial $P2_1/c$. Podem-se citar os principais átomos envolvidos C65, H65 e o átomo Br1 operado pelo código de simetria ('): $1-x$; $1/2+y$; $1/2-z$ [$C65\cdots Br1 = 3,629(6)$ Å e $C65-H65\cdots Br1 = 142,77^\circ$].

Tabela 7: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionadas no complexo *cis*-Bis[Ni(BrC₆H₄NNNC₆H₄Br)₂(C₅H₅N)₂] (**2**). O desvio padrão está em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação ($^\circ$)	
Ni–N(11)	2,085(3)	N(13)–Ni–N(51)	107,08(13)
Ni–N(13)	2,110(3)	N(13)–Ni–N(61)	87,72(13)
Ni–N(21)	2,086(3)	N(13)–Ni–N(11)	60,35(13)
Ni–N(23)	2,119(3)	N(23)–Ni–N(21)	60,16(12)
Ni–N(51)	2,102(3)	N(13)–Ni–N(21)	99,66(13)
Ni–N(61)	2,105(3)	N(13)–Ni–N(23)	154,54(13)
N(11)–N(12)	1,310(4)	N(11)–Ni–N(21)	89,48(13)
N(12)–N(13)	1,309(5)	N(11)–Ni–N(23)	101,50(13)
N(21)–N(22)	1,303(4)	N(23)–Ni–N(51)	89,92(13)
N(22)–N(23)	1,314(4)	N(23)–Ni–N(61)	110,82(13)
N(11)–C(11)	1,401(5)	N(11)–N(12)–N(13)	107,3(3)
N(13)–C(21)	1,406(5)	N(21)–N(22)–N(23)	107,3(3)
N(21)–C(31)	1,401(5)		
N(23)–C(41)	1,404(5)		

7. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho sobre a síntese e a cristalografia de compostos de coordenação com os íons mercúrio(II) e níquel(II) com um triazeno monocatenado, conclui-se que:

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

II – as estruturas dos complexos triazenidos de mercúrio(II) Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido]}mercúrio(II) (**1**) e de níquel(II) *cis*-Bis{[1,3-(4-bromofenil)triazenido](piridina)}níquel(II) (**2**) foram caracterizadas por difração de raios-X em monocristal, IV e UV-Vis;

III – o íon metálico Hg(II) coordenado pelo ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazenido, apresenta geometria de coordenação linear. Já o íon metálico Ni(II) coordenado pelo ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazenido, apresenta geometria de coordenação rômica distorcida, onde o ligante está coordenado ao centro metálico de maneira quelante e as duas moléculas de piridina completam a esfera de coordenação de maneira monodentada;

IV – o complexo **1** desperta grande interesse, já que este apresenta uma estrutura diferenciada. O composto de coordenação somente por ligantes triazenidos e pelo centro metálico Hg(II), além de apresentar um arranjo de cadeias simples resultantes de interações intermoleculares do tipo Hg – η^2 – areno π , conforme Figura 63;

V – o complexo **2** mostra a existência de um arranjo supramolecular na forma de cadeias unidimensionais via ligações de hidrogênio entre os átomos BR1–H65–C65, conforme mostra a Figura 68.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – HAY, R., W. *Bio-inorganic Chemistry*; Ellis Horwood Limited, London, **1984**.
- 2 – POMOGAILO, A. D. *Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes*. Gordon and Breach: Amsterdam, **1998**.
- 3 – MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; **30**, 1-68, **1986**.
- 4 – LENAN, J. T.; ROMAN, H. A. ; BARROW, A. R. ; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 2183-2191; **1992**.
- 5 – GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London* **9**; 594, **1859**.
- 6 – BISHINOI, I. R.; PUROHIT, D. N.; BHATNAGAR, R.; *Acta Ciencia Indica*; 16-17, **1990**.
- 7 – DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2002**.
- 8 – FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **1989**.
- 9 – VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; **691**, **1977**.
- 10 – NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.; HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J., A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *J. Organomet. Chem.*; **691**, 1051 – 1054, 2006.
- 11 – SOLOMONS, T. W. G.; *Orgânica Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**.
- 12 – PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; SATARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *J. Organomet. Chem.*; **597**, 164, **2000**.
- 13 – RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*; **18**, 3051, **1999**.
- 14 – HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J. BECK, J.; *Acta Cryst. Section C* ; C59, m424-m426, **2003**.
- 15 – HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **622**, 1177-1181, **1996**.
- 16 – HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **628**, 1, **2002**.
- 17 – GUZEI, I. A.; LIABLE-SANDS, L. M.; RHEINGOLD, A. L.; WINTER, C. H.; *Polyhedron*; **16**(23), 4017-4022, **1997**.
- 18 – BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2003**.; HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BRESOLIN, L.; OLIVEIRA, A. B.; *J. Organ. Chem.; In Press*, 2006.

- 19 – HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A. et al, *Inorg. Chim. Acta* ; 256, 327-329, **1997**.
- 20 – HÖRNER, M.; OLIVEIRA, J. S.; BORDINHÃO, J.; BECK, J.; *Acta Cryst. Section C*, C58(12), m586-m587, **2002**.
- 21 – LEE, J. D.; *Concise Inorganic Chemistry*, Ed. Champman & Hall, **1991**.
- 22 – COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa Moriega Editores, 4º edição, **1996**.
- 23 – DESIRAJU, G. R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology*, Ed. Oxford University Press, **2001**.
- 24 – BONFIM, J. A. S.; *Tese de Mestrado*, UFRJ, **2003**.
- 25 – TOMA, H. E.; *Livros de resumos do XI Brazilian meeting on Inorganic Chemistry*, Conferência Plenária 01, Ouro Preto, **2002**.
- 26 – CARRATU, V. S.; *Tese de Doutorado*; UFSM, **2004**.
- 27 – HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSNER, C. M.; *Acta Cryst.*, Section C; C58, 193, **2002**.
- 28 – LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A. J.; BARRON, A. R.; *Inorg. Chem.*; 32, 4324, **1993**.
- 29 – POPA, G.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*; 25, 546-548, **1978**.
- 30 – DANET, A. F.; DAVID, V.; *Talanta*; 39(10), 1299-1306, **1992**.
- 31 – GORJI, D. K.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI, A. K.; PUROHIT, D. N.; *Reviews in Analytical Chemistry*; vol. XVII (4), **1998**.
- 32 – SHARMA, R. C.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI, A. K.; PUROHIT, D. N.; *Asian J. Chem.*; 7, 207, **1995**.
- 33 – SECCIA, M.; PERUGINI, C.; BELLOMO, G.; *Biochem. And Biophy. Res. Comm.*; 232, 613-617, **1997**.
- 34 – ISHIDA, K.; KINOSHITA, H.; KOBAYASHI, S.; SAKABE, T.; *Eur. J. Pharm.*; 371, 179-185; **1999**.
- 35 – JULLIARD, M.; VERNING, G.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; 20(2), 287-296, **1981**.
- 36 – SIEH, D. H.; ANDREWS, A. W.; MICHEJDA, C. J.; *Mutat. Res.*; 73, 227-235, **1980**.

- 37 – FARREL, N.; VARGAS, M. D.; MASCAREÑAS, Y. A.; GAMBARDELLA, M. T. D.; *Inorg. Chem.*; 26(9), 1426-1429, **1987**.
- 38 – KATSOULAS, A. ; RACHID, Z.; BRAHIMI, F.; McNAMEE, J.; JEAN-CLAUDE, B. J.; *Leukemia Res.*; 29, 693-700, **2005**.
- 39 – SHEALY, F. Y.; KRAUTH, C. A.; MONTGOMERY, J. A.; *J. Org. Chem.*; 27, 2150, **1962**.
- 40 – BLEHEN, N. M.; NEWLANDS, E. S.; LEE, S. M.; THATCHER, N.; SELBY, P.; BRAMPTON, M.; STEVENS, M. F. G.; *J. Clin. Oncol.*; 13, 910, **1995**.
- 41 – BURR, S.; MSELATI, A.; THOMAS, E. W.; *Tetrahedron Letters*; 44, 7307-7309, **2003**.
- 42 – RAJSKI, S. R.; WILLIAMS, R. M.; *Chem.. Rev.*; 98(8), 2723-2795, **1998**.
- 43 – WALTON, A. R.; JENKIS, T. C.; NEIDLE, S.; *Acta Cryst.*; B47, 771-775, **1991**.
- 44 – UNITED STATES PATENT. Agripat. Basilea. Suiza *Procedimiento para Preparar Agentes para Combater Insectos, Aracnidos Y Sus Estadios de Desarrollo*. IL33777. February 28. **1973**.
- 45 – UNITED STATES PATENT. Ronald B. Ames. Miesel. Uniroyal, Inc., a Corporation of New Jersey. *Method Controlling Weeds*. No. Drawing Filled. Ser. No. 591,442, Int. Cl. A01n9/20, 7/00. Nov. 2. **1966**.
- 46 – UNITED STATES PATENT. John L. Eli Lilly and company, Indianápolis, Ind. *3,3-Dialkil-1-(Substituted-phenil)Triazene-1-Óxides*. Published under the Second Trial Voluntary Protest Program. Doc. No. B 503,579. February 10. **1976**.
- 47 – KONDRASHEV, Y. D.; *Krist.*; 6, 515, **1961**.
- 48 – OMEL'CHENKO, Y. A.; KONDRASHEV, Y. D.; *Krist.*; 10, 822, **1965**.
- 49 – OMEL'CHENKO, Y. A.; KONDRASHEV, Y. D.; *Krist.*; 17, 947, **1972**.
- 50 – KUZ'MINA, L. G. STRUCHLOV, Y. T.; KAVTSOV, Z.; *Struky. Khim.*; 20(3), 552, **1979**.
- 51 – JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86, **1981**.
- 52 – VLIET, P. I.; KOKKES, M.; KOTEN, G.; VRIEZE, K.; *J. Organomet. Chem.*; 187, 413, **1980**.
- 53 – LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
- 54 – BORTOLUZZI, A. J.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **1995**.
- 55 – OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.

- 56 – BONINI, J. S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**; – HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER, H.; *J. Organomet. Chem.*; **691**, 655 – 658, **2006**.
- 57 – CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**.
- 58 – HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO V. F.; VISENTIN, L. C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorg. Chem. Acta*, **359**, 2309 – 2313, **2006**.
- 59 – HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E.; VISENTIN, L. C.; *Inorg. Chem. Acta*, **359**, 2309 – 2313, **2006**.
- 60 – CORBERT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY, B. P.; *Aust. J. Chem.*; **28**, 2377, **1975**.
- 61 – XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*; **32**, 1, **1985**.
- 62 – HÖRNER, M.; FENNER, H.; BECK, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*; **43**, 1174, **1988**.
- 63 – PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *Organomet. Chem.*; **597**, 164, **2000**.
- 64 – VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2003**.
- 65 – LYAKHOV, A. S.; GAPONIK, P. N.; PYTLEVA, D. S.; VOITEKHOVICH, S. V.; IVASHKEVICH, L. S.; *Acta Cryst., Section C: Cryst. Struct. Commun.*; **60**, m421, **2004**.
- 66 – SIMARD, S. D.; SU, D.; WUEST, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4696, **1991**.
- 67 – HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **632**, 615 – 618, **2006**.
- 68 – NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Comp.*; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1986**.
- 69 – COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E.; *Introd. to Infrared and Spectros.*; Third Edition; Academic Press, Inc.; London, **1990**.
- 70 – MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, M., A.; GHANI, M., A.; *Spectrochimica Acta Part A*; (in press), **2005**.
- 71 – Nonius (1997 – 2000). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- 72 – HAHN, T., *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*, 2^d Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

- 73 – BURLA M., C., CALIANDRO, R., CAMALLI, B., CARROZINNI, B., CASCARANO, G., L., DE CARO, L., GIACOVAZZO, C., POLIDORI, G., SPAGNA, R.; *SIR2004 – An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, 38, 381-388, **2005**.
- 74 – SHELDRICK, G. M. SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 75 – FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04, **1999**.
- 76 – BRESOLIN, L.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **1999**.
- 77 – HÖRNER, M.; VISENTIN, L. C.; DAHMER, M.; BORDINHÃO, J.; *Acta Cryst. C*58, m286 – 0287, **2002**.