

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

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS ESTRUTURAIS DE  
LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS  
ORTO-SUBSTITUÍDOS EM COMPLEXOS DE  
MERCÚRIO (II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Ângela Silva**

**Santa Maria, RS, Brasil.**

**2007**

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS ESTRUTURAIS DE  
LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS  
ORTO-SUBSTITUÍDOS EM COMPLEXOS DE  
MERCÚRIO (II)**

por

**Ângela Silva**

**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 como  
requisito para obtenção de grau de Mestre em Química**

**Professor Orientador Dr. Manfredo Hörner**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2007**

**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

**“INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS ESTRUTURAIS DE LIGANTES 1,3-  
DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS ORTO-SUBSTITUÍDOS EM COMPLEXOS  
DE MERCÚRIO(II)”**

elaborada por  
**Ângela Silva**

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

**Comissão Examinadora**

---

**Prof. Dr. Manfredo Hörner  
Universidade Federal de Santa Maria - UFSM**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki  
Universidade Federal de Paraná - UFPR**

---

**Prof. Dr. Herton Fenner  
Universidade Federal de Santa Maria - UFSM**

Santa Maria, 26 de Janeiro de 2007

**Dedico essa Dissertação aos meus pais, João Orlando e Neli Silva, que não mediram esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos e sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos. Para meu irmão Marcelo e minha cunhada Aline pela presença em todas as minhas conquistas.**

**Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, que me orientou desde a Iniciação Científica, presença constante durante todas as etapas deste trabalho a quem atribuo meu aprimoramento científico e elaboração desta dissertação.**

## Agradecimentos

A Deus por sempre estar ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Herton Fenner, pela dedicação e inúmeros exemplos de profissionalismo e caráter.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosmari Hörner pela orientação e oportunidade de conhecimento interdisciplinar com a Ciência da Saúde.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki pela disponibilidade em participar na defesa, além das sugestões dadas a fim de enriquecer este trabalho.

Prof. Dr. Jairo Bordinhão, pela amizade e momentos de descontração além, da valiosa contribuição.

Aos demais Professores do Setor de Química Inorgânica pelos ensinamentos durante as aulas.

Ao Prof. Dr. Félix Soares do Setor de Bioquímica pela amizade e contribuições durante a realização deste curso.

Aos meus amigos e colegas já distantes daqui, Ms. Marisa Dhamer, Dr. Lorenzo Visentin, Prof<sup>a</sup>. Ms. Ana Pula Vaniel, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa S. Carratú, Ms. Janaina Bonini e Prof. Dr. Leandro Bresolin que me ensinaram a dar os primeiros passos enquanto cientista e que me mostraram o valor de uma grande amizade e o prazer pelo trabalho.

Ao meu colega e amigo Ms. Paulo Villis por todo apoio e disponibilidade durante a escrita desta dissertação além da grande demonstração de entusiasmo e espírito científico no grupo de pesquisa.

À minha amiga e colega, Jéssie, que durante algum tempo, me auxiliou no laboratório contribuindo para o andamento do meu trabalho experimental.

Aos meus amigos e colegas do **NITriCo**, Estela, Mariana, Vinícius, Eduardo, Aline Marques, Aline Joana, Fernanda, Bernardo, Paulo Roberto, Renato, Leandro, André Bilibio, André Silva, Carlos Henrique, pela convivência agradável e momentos de estudo.

Às minhas grandes amigas Rosângela e Fátima, meninas muito especiais do Setor de Química Inorgânica, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos de alegria e dificuldades.

## RESUMO

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

### INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS ESTRUTURAIS DE LIGANTES 1,3-DIARILTRIAZENIDOS SIMÉTRICOS *ORTO*-SUBSTITUÍDOS EM COMPLEXOS DE MERCÚRIO (II)

Autora: Ângela Silva  
Orientador: Prof. Dr. Manfredro Hörner  
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de Janeiro de 2007.

Este trabalho foi realizado com o interesse na síntese de pré-ligantes *orto*-substituídos, com especial destaque aos grupamentos  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{Br}$  e  $-\text{NO}_2$  e posteriormente a complexação com  $\text{Hg(II)}$ . O primeiro resultado obtido foi a estrutura cristalina do pré-ligante (1), cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $Cc$ , com os seguintes dados cristalográficos  $a = 15,3122(12)\text{Å}$ ,  $b = 4,8544(3)\text{Å}$ ,  $c = 19,2804(15)\text{Å}$ ,  $\beta = 104,205(2)^\circ$ ,  $V = 1389,32(18)\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0330$  e  $wR_2 = 0,0988$ . A estrutura molecular do pré-ligante (1) confirma a esperada estereoquímica *trans* em relação à dupla ligação. O ângulo interplanar de  $8,3(1)^\circ$  entre os anéis de arilas terminais indica que a molécula é quase planar (r.m.s =  $0,0929\text{ Å}$ ). A molécula apresenta ligação de hidrogênio intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots(\text{F}_1, \text{F}_2)$  bifurcadas e ligações de hidrogênio não-clássicas  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ . A distribuição desigual do caráter da dupla ligação entre os átomos de N do grupo diazoamínico, indica a deslocalização dos elétrons  $\pi$  na cadeia  $\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})$  em direção aos substituintes terminais 2-trifluormetilfenil. Os resultados posteriores demonstraram as estruturas cristalinas de complexos (2), (3) e (4) envolvendo o íon  $\text{Hg(II)}$ . Os dados em relação às estruturas cristalinas estão reunidos na seqüência, respectivamente (2) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C2/c$ ,  $a = 23,0736(5)\text{Å}$ ,  $b = 7,82604(2)\text{Å}$ ,  $c = 14,7387(3)\text{Å}$ ,  $\beta = 99,6590(10)^\circ$ ,  $V = 2623,70(10)\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0232$  e  $wR_2 = 0,1187$ ; (3) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C2/c$ ,  $a = 20,8663(6)\text{ Å}$ ,  $b =$

9,9525(4) Å,  $c = 15,6013(5)$  Å,  $\beta = 118,007(2)^\circ$ ,  $V = 2860,52(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0666$  e  $wR_2 = 0,1435$  e o último resultado obtido é referente ao complexo (4) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C2/c$ ,  $a = 22,5163(3)$  Å,  $b = 8,2234(1)$  Å,  $c = 15,1037(2)$  Å,  $\beta = 111,282(1)$ ,  $V = 2605,9(11)$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,078$  e  $wR_2 = 0,232$ . Os complexos acima mencionados apresentam um comportamento cristalográfico bastante semelhante, pois estão reunidos no mesmo sistema cristalino e fazem parte do mesmo grupo espacial, porém uma particularidade de cada composto é destacada no que se refere aos efeitos eletrônicos dos grupos substituintes ligados aos anéis arila terminais da cadeia triazenídica, que tanto apresentam ângulos interplanares distintos assim como forte efeito estérico em relação ao Hg(II) blindando-o de outros ligantes.

Palavras-chave: Trizenos, Mercúrio(II).



**ABSTRACT**

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

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL EFFECTS OF LIGANDS 1,3-DIARIL  
TRIAZENIDOS SYMMETRICAL ORTO-SUBSTITUTEDS IN MERCURY'S  
COMPLEXES (II)**

Author: Ângela Silva

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredro Hörner  
Santa Maria, January 26<sup>th</sup>, 2007.

This work was accomplished with the interest in the synthesis of *orto*-substituted ligands, with special prominence to the moiety  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{Br}$  and  $-\text{NO}_2$  and later the complexação with  $\text{Hg}(\text{II})$ . The first obtained result was the crystalline structure of the ligand (**1**), it crystallizes in the system crystalline monoclinic, space group  $Cc$ , with the given following crystallographic the  $a = 15,3122(12)\text{Å}$ ,  $b = 4,8544(3)\text{Å}$ ,  $c = 19,2804(15)\text{Å}$ ,  $\beta = 104,205(2)^\circ$ ,  $V = 1389,32(18)\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0330$  and  $wR_2 = 0,0988$ . The molecular structure of the -ligand (**1**) it confirms the expected stereochemistry *trans* in relation to the double bond in the diazoamine moiety. The interplanar angle  $[8,3(1)^\circ]$  between the terminal phenyl rings indicate that the whole molecule is almost planar (r.m.s deviation =  $0,0929\text{ Å}$ ). The molecule shows intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots(\text{F}_1, \text{F}_2)$  bifurcated, and non-classical  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$  hydrogen bonds. The unequal distribution of the double bond character among the N atoms of the diazoamine group, indicates a delocalization of the  $\pi$  electrons over the  $\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})$  moiety towards the terminal 2-trifluoromethylphenyl substituents. The subsequent results resulted in crystalline structures of compounds involving the ion  $\text{Hg}(\text{II})$  (**2**), (**3**) and (**4**). The data in relation to the crystalline structures are gathered in the sequence, respectively: (**2**) it crystallizes in the system crystalline monoclinic, space group:  $C2/c$ , the  $a = 23,0736(5)\text{Å}$ ,  $b =$

7,82604(2)Å,  $c = 14,7387(3)$ Å,  $\beta = 99,6590(10)^\circ$ ,  $V = 2623,70(10)$ Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0232$  and  $wR_2 = 0,1187$ ; **(3)** it crystallizes in the system crystalline monoclinic, space group  $C2/c$ , the  $a = 20,8663(6)$  Å,  $b = 9,9525(4)$  Å,  $c = 15,6013(5)$  Å,  $\beta = 118,007(2)^\circ$ ,  $V = 2860,52(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,0666$  and  $wR_2 = 0,1435$  and the last obtained result is regarding the compound **(4)** it crystallizes in the system crystalline monoclinic, space group  $C2/C$ , The  $a = 22,5163(3)$  Å,  $b = 8,2234(1)$ Å,  $c = 15,1037(2)$  Å,  $\beta = 111,282(1)$ ,  $V = 2605,9(11)$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0,078$  e  $wR_2 = 0,232$ . The compounds above mentioned present a behavior similar plenty crystallographic, because they are gathered in the same crystalline system and they are part of the same space group, however a particularity of each compound is detached in what refers to the electronic effects of the groups linked substituents to the rings terminal phenyl, that so much presents angles different interplanares as well as strong effect estérico in relation to Hg(II) shielding it of other ligands.

Word-key: Triazene, Mercury(II).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	A relação da Química como Ciência e outras Ciências afins.	21
Figura 2:	Os complexos de $Pt^{2+}$ citados neste exemplo possuem os ligantes no vértice de um quadrado com o metal no centro, o complexo III apresenta-se nas configurações <i>cis</i> e <i>trans</i> <sup>3</sup> .	23
Figura 3:	Representação genérica de sistemas catenados de nitrogênio.	25
Figura 4:	Representação genérica em (a) de um triazeno e em (b) de um hidroxitriazeno.	26
Figura 5:	Principais modos de coordenação ligantes triazenidos: coordenação monodentada terminal neutra em (a); monodentada terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c) e coordenação em ponte em (d) e (e).	27
Figura 6:	O derivado triazeno Dacarbazina – DTIC.	28
Figura 7:	Representação molecular dos reagentes analíticos CADION A (a) e CADION 2B (b) <sup>16</sup> .	29
Figura 8:	Representação estrutural molecular do <i>p</i> -bromo-diazo-aminobenzeno <sup>21</sup> .	33
Figura 9:	Representação estrutural molecular do 2,4-dibromo-diazo-aminobenzeno <sup>22</sup> .	33
Figura 10:	Representação estrutural molecular do <i>p</i> -bromo-diazoaminobenzeno <sup>23</sup> .	34
Figura 11:	Representação estrutural do composto <i>p</i> -nitro-diazoaminobenzeno <sup>24</sup> .	34
Figura 12:	Representação estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno <sup>25</sup> .	35
Figura 13:	Representação estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno <sup>26</sup> .	35
Figura 14:	Representação estrutural molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno <sup>27</sup> .	36
Figura 15:	Estruturas genéricas de complexos de triazenidos de Hg(II) <sup>15</sup> .	37

Figura 16:	Representação estrutural molecular do complexo $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2]$ <sup>29</sup> .	38
Figura 17:	Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]$ <sup>30</sup> .	39
Figura 18:	Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ ( $\text{R} = m\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})$ ) <sup>31</sup> .	40
Figura 19:	Representação estrutural molecular do complexo $\{\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhR})_2]_2\}_n$ ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{F}$ ) <sup>32</sup> .	40
Figura 20:	Representação estrutural molecular do complexo $\text{Hg}[(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2](\text{R} = \text{NO}_2, \text{R}' = \text{F})$ <sup>33</sup> .	41
Figura 21:	Representação estrutural molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]$ ( $\text{R} = \text{acetil}, \text{R} = \text{F}$ ) <sup>34</sup> .	41
Figura 22:	Representação estrutural molecular do complexo $\text{Hg}[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br}]_2$ <sup>35</sup> .	42
Figura 23:	Representação estrutural molecular do complexo $\{\text{Hg}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{P}]\}$ <sup>36</sup> .	42
Figura 24:	Representação estrutural molecular do complexo $\{[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2\}_n$ [ $\text{R} = \text{EtOC}(\text{O})$ ] <sup>37</sup> .	43
Figura 25:	Fórmula estrutural do pré-ligante (1).	58
Figura 26:	Projeção <sup>43</sup> da estrutura molecular do pré-ligante (1).	58
Figura 27:	Estrutura molecular do pré-ligante (1) com esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. As interações intramoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ e $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ estão demonstradas pelas linhas pontilhadas.	62
Figura 28:	Fórmula estrutural do complexo (2).	71

Figura 29:	Projeção <sup>43</sup> da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos de átomos diferentes de carbono representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio representados com raios atômicos arbitrários.	71
Figura 30:	Projeção <sup>40</sup> da geometria da esfera de coordenação do íon Hg(II) no complexo (2).	73
Figura 31:	Projeção do complexo (2) destacando as ligações polarizadas com suas respectivas distâncias.	74
Figura 32:	Projeção do complexo (2) (a) ligante triazenido livre do ambiente de coordenação e em (b) uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-16 e C21-26.	76
Figura 33:	Fórmula estrutural do complexo (3).	80
Figura 34:	Projeção <sup>40</sup> da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	80
Figura 35:	Projeção do pré-ligante (1) na forma livre demonstrando pequeno desvio da planaridade global.	85
Figura 36:	Fórmula estrutural do complexo (4).	87
Figura 37:	Projeção da estrutura molecular do complexo (4), para melhor clareza foram omitidos os átomos de oxigênio do nitro grupo que apresentam desordem ocupacional.	87
Figura 38:	Projeção do complexo (4) em (a) o ligante livre do ambiente de coordenação e em (b) uma vista lateral evidenciando os planos N11-N12-N13-Hg1/ N11'-N12'-N13'-Hg1 com um desvio de 72,2 (3)°.	92
Figura 39:	Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> do pré-ligante (1).	98
Figura 40:	Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno.	99
Figura 41:	Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> do pré-ligante	100

- Figura 42: 1,3-*Bis*(2-nitrofenil)triazeno. Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  do pré-ligante (1) e o do complexo (3). 103
- Figura 43: Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno e complexo (2). 104
- Figura 42: Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-nitrofenil)triazeno e complexo (4). 105
- Figura 42: Eletroforese em gel de agarose, do pré-ligante 1,3-*bis*(bromofenil)triazeno, utilizando DNA plasmidial pBSKII. Da esquerda para a direita, conforme os números de 1 a 6, tem-se as concentrações: 0; 3,75; 1,875; 1,25; 0,75; 0,375 mM. 109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Representação da estereoquímica do Hg(II) em alguns compostos <sup>28</sup> .	37
Tabela 2:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento e da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.	56
Tabela 3:	Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o pré-ligante (1). $U(eq)$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses.	60
Tabela 4:	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °).	62
Tabela 5:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (1). Desvio padrão entre parênteses.	63
Tabela 6:	Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos do pré-ligante (1).	64
Tabela 7:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.	65
Tabela 8:	Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (2). $U(eq)$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses	67
Tabela 9:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (2). Desvio padrão entre parênteses. Anexo 1.	115
Tabela 10:	Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos do complexo (2).	75
Tabela 11:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.	77
Tabela 12:	Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (3). $U(eq)$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses.	81

Tabela 13:	Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] para o complexo (3). Anexo 1.	118
Tabela 14:	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °).	88
Tabela 15:	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.	88
Tabela 16:	Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (3). $U(eq)$ é definido como 1/3 do tensor ortogonal $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses. Anexo 1.	121
Tabela 17:	Comprimento das ligações [Å] e ângulos [°] para o complexo (4). Anexo 1.	123
Tabela 18:	Resultados obtidos para os complexos (2), (3) e (4).	
Tabela 19:	Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura <sup>49,50,51</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante (1).	94 97
Tabela 20:	Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura <sup>49,50</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno.	99
Tabela 21:	Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura <sup>54</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno.	100
Tabela 22:	Comparação da análise dos espectros de infravermelho do pré-ligante (1) e do complexo (3).	102
Tabela 23:	Comparação da análise dos espectros de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(2-bromofenil)triazeno e do complexo (2).	104
Tabela 24:	Comparação da análise dos espectros de infravermelho do pré-ligante 1,3-bis(2-nitrofenil)triazeno e do complexo (4).	105
Tabela 25:	Determinação do CIM do pré-ligante (1) frente à diversas bactérias.	107



**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DNA	Ácido Desoxirribonucléico
CIM	Concentração Inibitória Mínima
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
NCCLS	<i>Nacional Committee for Clinical Laboratory Standards</i>
ESBL	Betalactamases de Espectro Ampliado
ph	Grupo Fenila
py	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstron
°	Graus
v	Estiramento
v <sub>s</sub>	Estiramento simétrico
v <sub>as</sub>	Estiramento assimétrico
IV	Infravermelho
ppm	Partes por milhão
mmol	Milimol
µg/mL	Micrograma por mililitro

## SUMÁRIO

**AGRADECIMENTOS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	
3.1 Pré-ligantes Triazenos Monocatenados.....	<b>32</b>
3.2 Complexos Triazenidos de Mercúrio.....	<b>36</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
4.1 Métodos de Identificação e Aparelhagem Utilizada.....	<b>44</b>

## 4.2 Procedimentos Experimentais

4.2.1 Síntese do 1,3 <i>Bis</i> -(2-trifluormetilfenil)triazeno (1).....	45
4.2.2 Síntese do 1,3 <i>Bis</i> -(2-bromofenil)triazeno.....	46
4.2.3 Síntese do <i>trans</i> - <i>Bis</i> -(2-bromofenil)triazenido (2).....	47
4.2.4 Síntese do <i>trans</i> - <i>Bis</i> -(2-trifluormetilfenil)triazenido (3).....	49
4.2.5 Síntese do <i>trans</i> - <i>Bis</i> -(2-nitrofenil)triazenido (4).....	51
4.2.6 Dados das Coletas e Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular do Pré-ligante (1) e dos Complexos (2, 3 e 4).....	53
4.2.7 Avaliação da Atividade Biológica	
4.2.7.1 Pré-ligante (1) e 1,3 <i>Bis</i> -(2-bromofenil)triazeno.....	54
4.2.7.2 Atividade Bacteriostática.....	54
4.2.7.3 Capacidade de Clivagem do DNA Plasmidial.....	55

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Difração de Raios-X

5.1.1 Dados da Coleta e Determinação da Estrutura Cristalina do pré-ligante (1).....	56
5.1.2 Dados da Coleta e Determinação da Estrutura Cristalina do complexo (2).....	64
5.1.3 Dados da Coleta e Determinação da Estrutura Cristalina do complexo (3).....	77
5.1.4 Dados da Coleta e Determinação da Estrutura Cristalina do complexo (4).....	86
5.1.5 Complexos de Mercúrio (II) com Ligantes Triazenidos – um breve comentário.....	94

### 5.2 Espectroscopia de Infravermelho

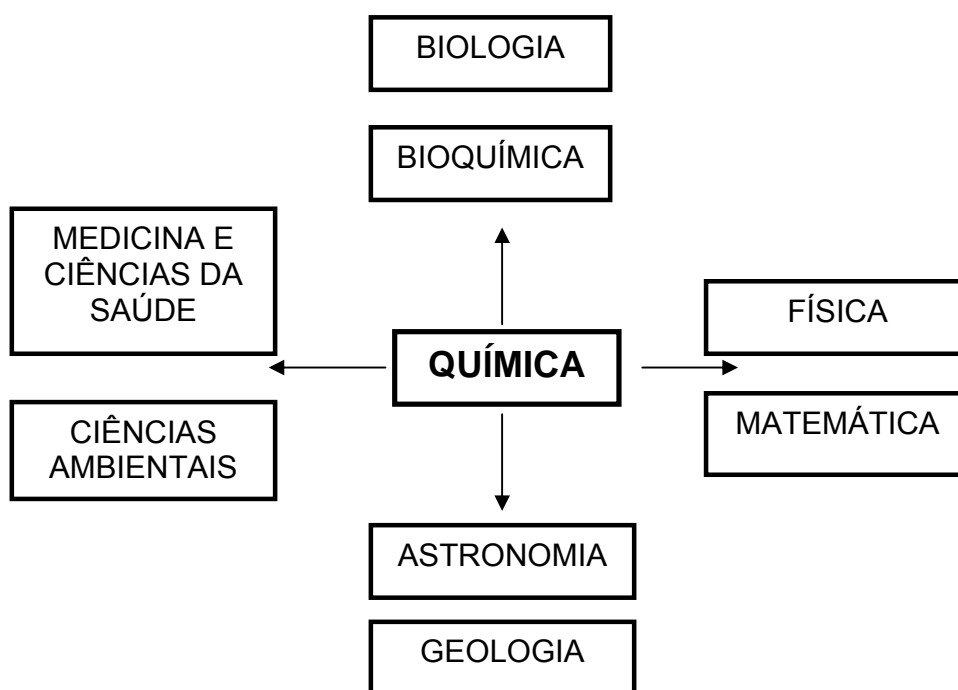
5.2.1 Discussão dos Espectros de Infravermelho de Pré-ligantes Trizenos.....	97
5.2.2 Discussão dos Espectros de Infravermelho dos Complexos (2, 3 e 4).....	101

5.3 Avaliação da Atividade Biológica	
5.3.1 Atividade Bacteriostática do pré-ligante (1).....	<b>106</b>
5.3.2 Capacidade de Clivagem do DNA Plasmidial do pré-ligante 1,3- <i>Bis</i> (2-bromofenil)triazeno.....	<b>108</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>110</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>115</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>127</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os séculos XVIII e XIX marcaram o surgimento da Química Moderna. A quantidade de fatos novos descobertos, reações e propriedades reconhecidas nas substâncias estimularam o crescimento dessa área do conhecimento.

Atualmente, a Química é uma ciência que ocupa posição central em todos os campos do conhecimento humano. A relação entre a Química com outras ciências pode ser observada no **Diagrama 1** seguinte.



**Figura 1.** A relação da Química como Ciência e outras Ciências afins.

A Química está dividida em cinco grandes áreas, Química Orgânica, Química Analítica, Físico-Química, Bioquímica e Química Inorgânica. Essa classificação é apenas didática, pois não devem existir barreiras entre uma área e outra, simplesmente auxiliam no melhor entendimento dessa ciência.

Todas as áreas da Química vêm se destacando nos últimos anos, a Química Inorgânica, área central desse trabalho, apresenta atualmente, uma grande variedade de compostos registrados na literatura<sup>1</sup>.

Um vigoroso trabalho experimental impulsionado por novos métodos de investigação, assim como inúmeras aplicações práticas, promoveu um salto espetacular no desenvolvimento da Química Inorgânica e num número expressivo de áreas de pesquisas afins, como Ciência de Materiais, Catálise, Química Bioinorgânica, Química Medicinal, Polímeros, Química de Coordenação etc.<sup>2</sup>. Todo esse progresso permitiu uma extensa racionalização da Química dos compostos inorgânicos e a preparação de milhares de substâncias sintéticas, sobretudo compostos de metais de transição.

### 1.1.1 A Química de Coordenação

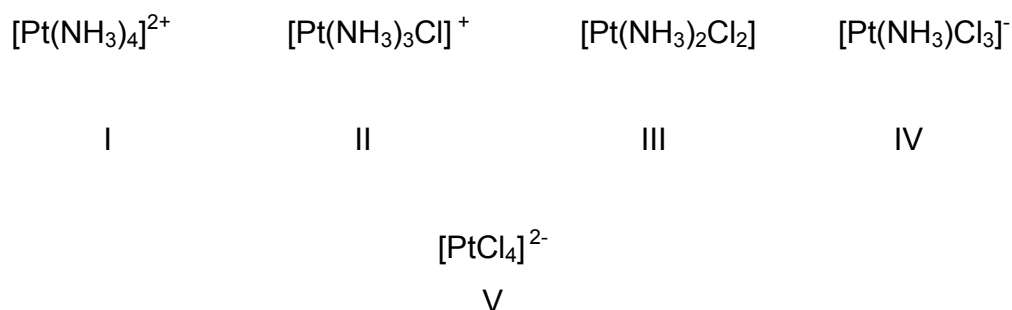
A teoria de coordenação de Werner, surgida ao final do século passado, teve um êxito enorme ao sistematizar, explicar e prever um grande número de fenômenos químicos, originando uma nova vertente da Química Inorgânica.

Dada a grande contribuição dos compostos de coordenação para o entendimento da ligação química, muitos foram os que se dedicaram à elaboração de teorias capazes de explicar a formação e propriedades desses compostos.

Em compostos de coordenação, metais estão circunvizinhos por grupos que são chamados de ligantes. Os tipos de grupos que podem circunvizinhar um átomo metálico ou um cátion são variados podendo ser ânions ou moléculas neutras. O ramo da Química Inorgânica preocupada com o comportamento dos cátions e seus ligantes é a Química de Coordenação.

A classificação de muitas substâncias como compostos de coordenação se justifica por sua química ser descrita em termos de uma espécie catiônica central ( $M^{n+}$ ), em torno da qual se pode colocar diversos ligantes,  $L$ ,  $L^1$ ,  $L^2$  etc., em um ilimitado número de combinações. Um exemplo importante a ser citado é o caso

da  $Pt^{2+}$ , que pode formar vários complexos com a alteração da concentração de diferentes ligantes como mostra a **Figura 2**.



**Figura 2.** Os complexos de  $Pt^{2+}$  citados neste exemplo possuem os ligantes no vértice de um quadrado com o metal no centro, o complexo III apresenta-se nas configurações *cis* e *trans*<sup>3</sup>.

Os compostos de coordenação estão presentes na maioria dos processos químicos que envolvem espécies inorgânicas em temperaturas não muito elevadas. Desta forma, em fenômenos vitais como a respiração e fotossíntese, bem como, em inúmeros processos industriais importantes no cotidiano e num número incalculável de experimentos de laboratórios, estão envolvidos processos ou produtos relacionados à Química de Coordenação.

### 1.1.2 Compostos Nitrogenados na Química de Coordenação

O átomo de Nitrogênio ( $N_{Z=7}$ ) é o primeiro elemento do grupo 15 da Tabela Periódica e é classificado como um não metal.

Na forma gasosa ( $N_2$ ), é incolor, inodoro e insípido estando presente na atmosfera de forma abundante, perfazendo um total de 78%.

O  $N_2$  foi descoberto em 1772 por Rutherford, sendo isolado em 1785 por Cavendish. Em 1908, Fritz Haber desenvolveu um processo de extração de nitrogênio do ar e a produção de amônia ( $NH_3$ ) ele é um elemento tão inerte, que Lavoisier o denominou de “Azoto”, que significa sem vida, seus compostos, entretanto, são muito reativos.

O Nitrogênio apresenta configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$  e para completar a sua valência pode arranjar-se da seguinte maneira<sup>4</sup>:

1. ganhando elétrons para formar o íon nitreto  $N^{3-}$ , que é encontrado nos nitretos salinos dos metais mais eletropositivos;
2. formando ligações com pares de elétrons: a) simples, como no  $NH_3$ ; b) ou múltiplas como no  $—N=N—$ ,  $N\equiv N$  ou  $NO_2$ ;
3. formando laços com par de elétrons e perda de um ou mais elétrons, como no  $NH_2^-$  e  $NH_2^{2-}$ ;
4. formando ligações com um par de elétrons e perda de elétron, como no amônio tetraédrico e nos íons amônio substituídos  $[NR_4]^+$ .

Existem poucas espécies estáveis em que, formalmente, a camada de valência do nitrogênio esteja incompleta. Os melhores exemplos são  $NO$ ,  $NO_2$  e  $R_2N=O$  (nitroxídios), esses têm elétrons desemparelhados e são paramagnéticos.

Compostos nitrogenados apresentam destacada importância no estudo da Química de Coordenação como espécies ligantes coordenados a centros metálicos. Esses complexos podem apresentar as mais variadas características e funções<sup>5</sup>.

Entre os compostos nitrogenados, podemos citar a amônia ( $NH_3$ ) molécula neutra e seus derivados; compostos imidazóis, biperidinas, amidínicos. Esses compostos podem ainda se apresentar em cadeias com dois ou mais átomos de nitrogênio, tais como azidas, diazenos, triazenos, tetrazenos, pentazenos, entre outros<sup>6</sup>.

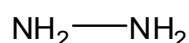
O envolvimento desses sistemas catenados de nitrogênio é de grande importância, pois se configuram como promissores para as mais variadas áreas de pesquisa.

Sistemas catenados de nitrogênio podem apresentar até 10 átomos de nitrogênio ligados em seqüência<sup>7</sup>. Uma característica de compostos assim descritos é a alta instabilidade devido as ligações simples e duplas alternadas. Uma maneira de se proceder à estabilização destas cadeias é a substituição dos átomos de hidrogênio terminais por grupamentos orgânicos, como fenilas

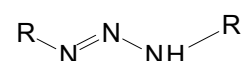


substituídas, acarretando numa deslocalização da densidade eletrônica presente na cadeia de nitrogênios, isto se dá, através de efeitos indutivos e mesoméricos provocados pelos grupos orgânicos adicionados.

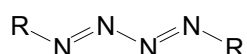
Apesar da baixa estabilidade de moléculas contendo sistemas catenados de nitrogênio, tem-se observado um grande número de estruturas contendo três ou mais átomos de nitrogênio ligados em seqüência, como pode ser observado a seguir<sup>8</sup> na **Figura 3**.



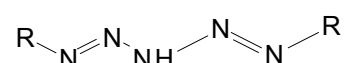
(Hidrazina)



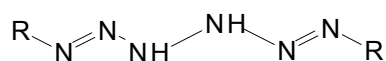
(1,3 –Triazenos)



(1,4 –Tetrazadienos)



(1,5 –Pentazadienos)



(1,6 –Hexadienos)

R = grupamentos substituintes, alquilas ou arilas.

**Figura 3.** Representação genérica de sistemas catenados de nitrogênio.

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

No presente trabalho, será destacado o comportamento de compostos nitrogenados, particularmente de pré-ligantes triazenos, frente ao átomo de mercúrio. Os pré-ligantes que serão abordados possuem substituintes arilas terminais com grupamentos  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{Br}$ , substituídos na posição *orto*, exercendo forte efeito estérico resultando em ligações polarizadas entre os grupamentos citados e o íon metálico.

### 1.1.3 Compostos Triazenos

Triazenos pertencem a um grupo de compostos orgânicos com uma longa história<sup>9</sup>. Estes compostos apresentam uma cadeia aberta, que contém três átomos de nitrogênio ligados em seqüência e são membros importantes da família dos compostos nitrogenados.

Em 1859 o primeiro triazeno foi sintetizado por **GRIESS**<sup>10</sup>, 1,3-difeniltriazeno. Compostos dessa natureza podem se coordenar a vários centros metálicos, apresentando habilidade de impor determinadas geometrias de coordenação.

Um triazeno pode ser representado genericamente por **(a)** e um hidroxitriazeno em **(b)**, onde um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo hidroxila (**Figura 4**). A letra “R” representa grupamentos aromáticos ou alifáticos, que podem conter heteroátomos.

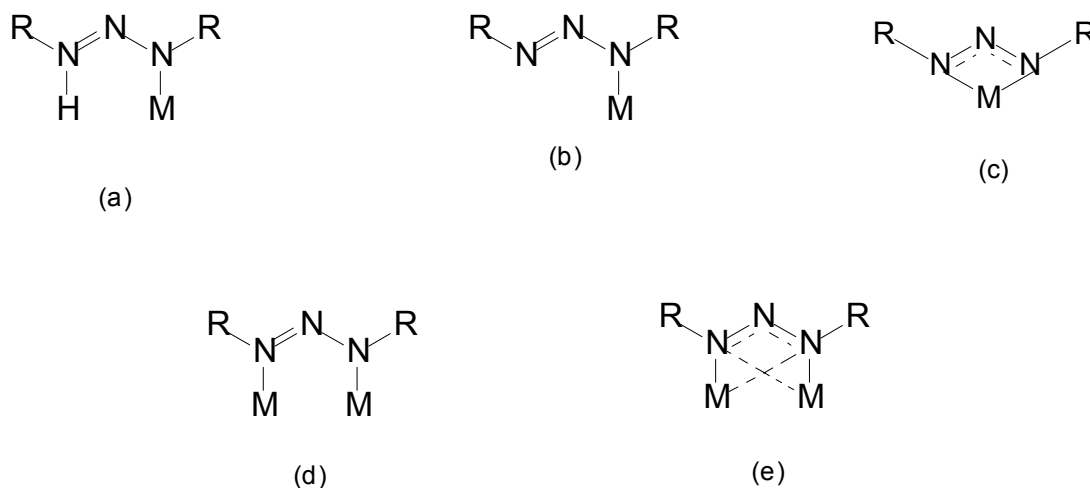


**Figura 4.** Representação genérica em **(a)** de um triazeno e em **(b)** de um hidroxitriazeno.

A síntese de pré-ligantes triazenos pode ser descrita por meio de três rotas sintéticas que são citadas na literatura a longa data. Através do acoplamento de

um sal de diazônio com uma amina aromática livre conforme HARTMAN e colaboradores<sup>11</sup>. Outro método também citado é a reação com nitrito isoamílico, onde este atua como agente de nitrosação gerando o sal de diazônio proveniente de uma amina *orto*-substituída, *in situ* e por fim, através da Reação de Grignard, onde a reação acontece entre bisazidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, o que permite a obtenção de triazenos biscatenados.

Triazenos e ligantes triazenidos podem demonstrar diferentes modos de coordenação em complexos metálicos<sup>12</sup>. Em (a) e (b) estão representados os modos monodentados terminais com ligante na forma neutra ou aniônica, respectivamente. Em (c) tem-se a representação da forma bidentada do tipo quelato. E em (d) e (e) representa-se a coordenação em ponte entre dois centros metálicos, sendo esta última do tipo *syn-syn* -  $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ . (Figura 5)

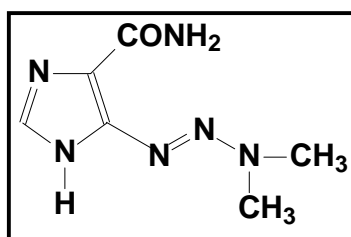


**Figura 5.** Principais modos de coordenação ligantes triazenidos: coordenação monodentada terminal neutra em (a); monodentada terminal aniônica em (b); quelante bidentada em (c) e coordenação em ponte em (d) e (e).

### 1.1.3.1 Qual a Importância dos Compostos Triazenos?

O investimento em pesquisa para a classe de compostos triazenos, nos últimos anos, é justificada pela grande variedade de aplicações que vão desde a Química Medicinal, Agroquímicos, até a Química Fina como reagentes para determinação de metais em química analítica, sendo úteis também, em síntese orgânica como agentes protetores e alquilantes, ligantes em catálise organometálica, iniciadores de reações de polimerização, entre outras aplicações<sup>13</sup>.

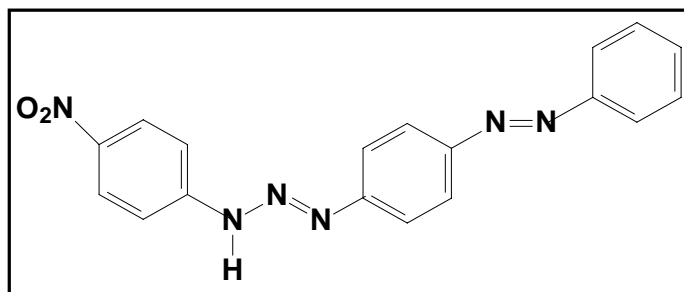
Além destas aplicações, destacam-se aquelas que demonstram atividade biológica destes compostos no tratamento de câncer. Um exemplo é o 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxoamida (Dacarbazina - DTIC), (**Figura 6**) considerado um agente antimetabólito, pois exerce o seu efeito bloqueando bioquimicamente a síntese do DNA<sup>14</sup>. A Dacarbazina exige ativação inicial pelo citocromo P-450, através de uma reação de N-desmetilação. Na célula alvo, a clivagem espontânea do composto libera um componente alquilante que impede a síntese do DNA nos processos tumorais, promovendo mutações já observadas em microorganismos<sup>15</sup>.



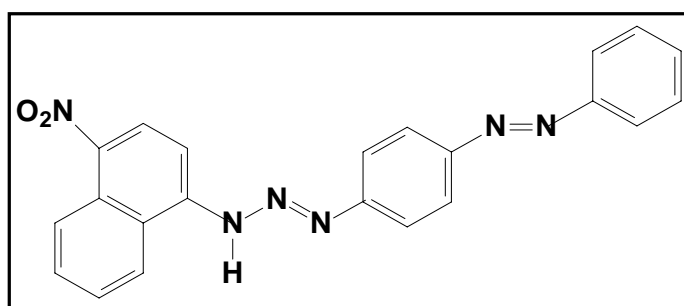
**Figura 6.** O derivado triazeno Dacarbazina – DTIC.

Os reagentes 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno, (CADION A) e 1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)-, triazeno (CADION 2B) representados na **Figura 7**, são exemplos de compostos utilizados em Química Analítica objetivando a determinação de íons metálicos. Este fato deve-se a grande afinidade química

que os compostos trizenos possuem por determinados íons metálicos, sendo empregados como reagentes analíticos para determinação espectrofotométrica<sup>16</sup>.



(a)



(b)

**Figura 7.** Representação molecular dos reagentes analíticos CADION A (a) e CADION 2B (b)<sup>16</sup>.

#### 1.1.4 O Mercúrio e sua Química

A família 12 da Classificação Periódica é de importância sem par; possuindo três membros: zinco (Zn), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg), que são conhecidos da humanidade desde a antiguidade mais remota em sua forma elementar. O mercúrio em particular, tem um comportamento único que o diferencia, nitidamente, do Zn e do Cd.

O mercúrio é o único metal que é líquido à temperatura ambiente. Isso pode ser explicado pela energia de ionização muito grande, que dificulta a participação dos elétrons na formação das ligações metálicas. Além disso, o Hg possui valência variável (I e II)<sup>17</sup>.

O íon mercurioso -  $\text{Hg}_2(\text{II})$  é formado pela redução de sais mercúricos em soluções aquosas. Os compostos de Hg(I) também são importantes, o íon

monovalente  $\text{Hg}^+$  não existe, pois os compostos de  $\text{Hg(I)}$  se dimerizam. Assim, o cloreto de mercúrio (I),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , contém o íon  $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ , onde os dois íons  $\text{Hg}^+$  se ligam utilizando seus elétrons s. Sendo, portanto, diamagnéticos<sup>18</sup>.

A investigação pelo método de Difração de Raios-X, de vários compostos como  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mostra que a distância  $\text{Hg}-\text{Hg}$  varia de 2,50 até 2,70 Å, dependendo dos ânions associados. As menores distâncias encontram-se com ânions com ligações menos covalentes; por exemplo, o  $\text{NO}_3^-$ .

O íon  $\text{Hg}^{2+}$  forma muitos complexos estáveis. Os números de coordenação característicos e as disposições estereoquímicas são 2, com estrutura linear e 4, com estrutura tetraédrica. A coordenação 6 é menos comum; conhecem-se alguns complexos tricoordenados e pentacoordenados. Parece que há considerável caráter covalente nos laços entre o mercúrio e os ligantes, especialmente nos complexos bicoordenados.

Os compostos de  $\text{Hg(II)}$  são mais covalentes, e seus complexos são mais estáveis que os correspondentes compostos de Zn e Cd. Como o íon  $\text{Hg(II)}$  têm camada *d* completa, ele não se comporta como um típico metal de transição, assemelhando-se aos metais alcalinos terrosos<sup>18</sup>.

Outra característica bastante importante sobre a Química do Hg está relacionada com sua alta toxicidade. O íon mercurioso converte-se a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (metilmercúrio) quando presente nos organismos vivos, podendo perturbar seriamente o metabolismo, originando fenômenos de intoxicação. A principal característica deste elemento em meios biológicos é a sua ação como agente precipitante de proteínas. Todos os compostos de Hg, considerando-o também na sua forma elementar são potenciais formadores do já citado íon.

Neste trabalho, realizou-se reações de complexação com pré-ligantes trizenos e  $\text{Hg(II)}$  originando-se complexos inéditos no estado sólido.

Devido a grande versatilidade dos compostos trizenos frente ao íon  $\text{Hg(II)}$ , demonstrou-se o interesse de investigação destes complexos como agentes quelantes ou agentes descontaminantes em trabalhos posteriores.

## 2. OBJETIVOS

A síntese de compostos trizenos é de especial interesse para a Química de Coordenação, devido a grande versatilidade que estes compostos impõem a variados centros metálicos.

Portanto, este trabalho destaca alguns aspectos importantes relacionados a compostos desta natureza:

- a síntese de pré-ligantes trizenos com substituintes arilas terminais em posição *orto*: 1,3-*Bis*(2-trifluorometilfenil)triazeno, 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno e posterior complexação com o íon Hg(II);
- a influência dos grupamentos substituintes da cadeia trizenídica na posição *orto* exercendo efeito estérico sobre o centro metálico, conferindo proteção e impedindo a coordenação de outros ligantes;
- a mesma influência dos grupos substituintes volumosos conferindo ângulos interplanares globais com diferenças consideráveis entre um complexo e outro;
- a caracterização e elucidação estrutural dos pré-ligantes trizenos e complexos formados, através da análise estrutural cristalina e molecular, por difração de Raios-X em monocristais;
- a avaliação da atividade bacteriostática no pré-ligante (1) e da clivagem do DNA no pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno como proposta da avaliação da atividade biológica nestas espécies.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Os compostos trizenos monocatenados ou multicatenados constituem-se uma classe de compostos estudados principalmente devido a sua atividade biológica e da capacidade de se coordenar a centros metálicos<sup>19</sup>.

Foi realizada pesquisa no *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*<sup>20</sup> utilizando como tema de busca, moléculas de pré-ligantes trizenos monocatenados, *orto* – substituídos, envolvendo grupamentos –Br, –NO<sub>2</sub> e –CF<sub>3</sub> e complexos metálicos de pré-ligantes trizenos com o íon Hg(II), não sendo encontrada nenhuma referência semelhante, portanto, seguem alguns exemplos de pré-ligantes trizenos e complexos já conhecidos na literatura, mas, não expressam necessariamente o tema a ser focado neste trabalho. Cabe-se ressaltar ainda, que pré-ligantes trizenos *orto*-substituídos, com grupamento –CF<sub>3</sub>, não são encontrados na literatura.

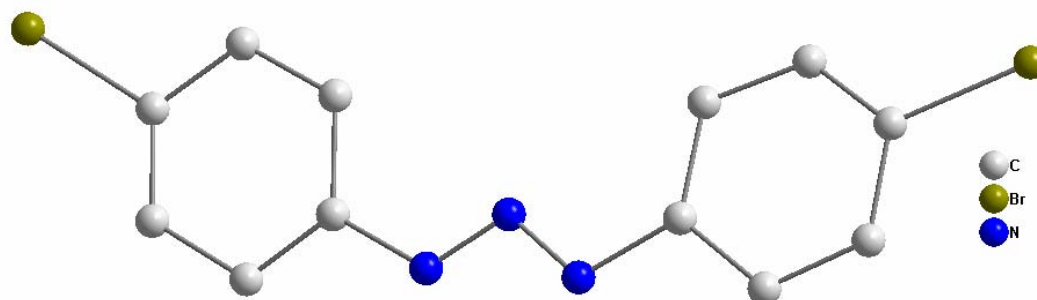
Em alguns compostos que mostramos a seguir não se encontram representados os átomos de hidrogênio de cadeias trizenídicas devido ausência dos parâmetros térmicos e geométricos no banco de dados do *CCDC*.

#### 3.1 Pré-ligantes Trizenos Monocatenados

O objetivo deste tópico é de apresentar as estruturas de pré-ligantes trizenos monocatenados.

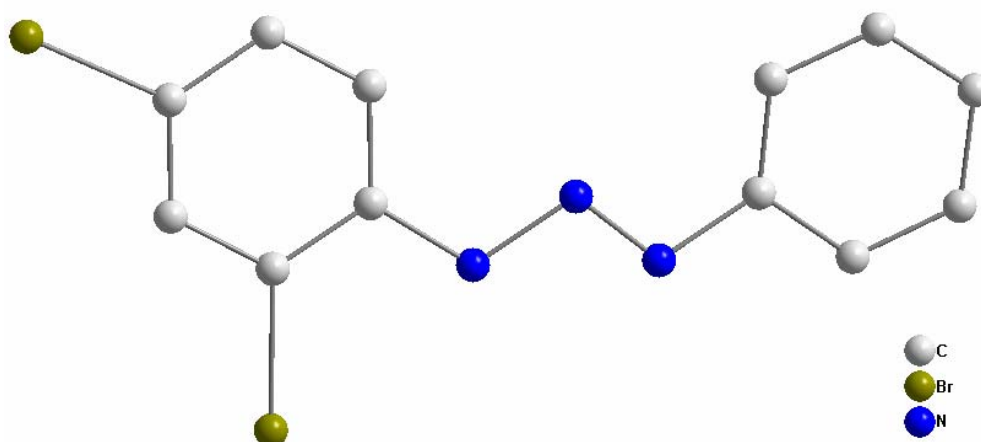
Em 1961, KONDRASHEV<sup>21</sup> e colaboradores, determinaram a estrutura do composto assimétrico, *p*-dibromo-diazoaminobenzeno, representado na **Figura 8**, contendo os grupamentos bromo nas posições *para* dos anéis fenílicos.





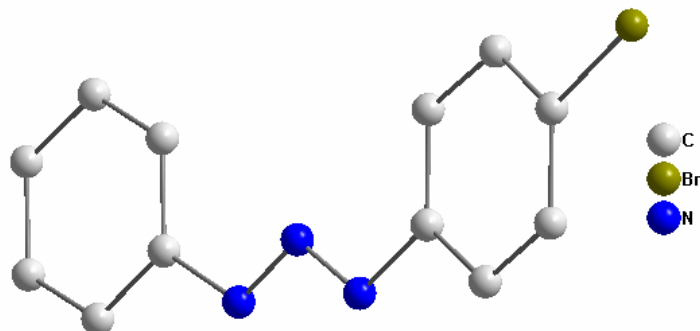
**Figura 8.** Representação estrutural molecular do *p*-dibromo-diazoaminobenzeno<sup>21</sup>.

Em 1965, OMEL'CHENKO<sup>22</sup> e colaboradores, determinaram a estrutura do composto assimétrico, 2,4-dibromo-diazoaminobenzene, representado na **Figura 9**, contendo os grupamentos bromo nas posições *orto* e *para* de um dos anéis fenílicos.



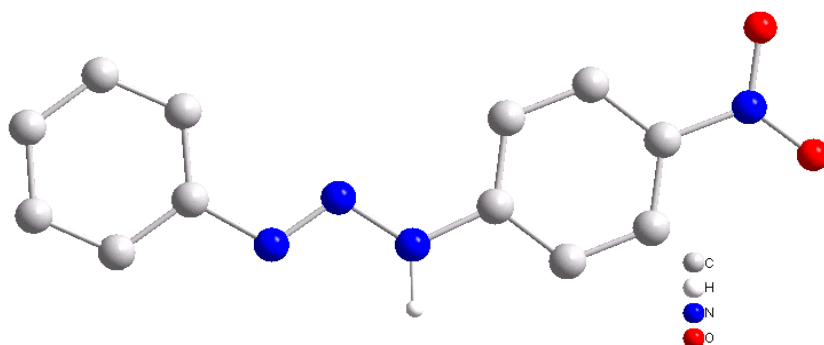
**Figura 9.** Representação estrutural molecular do 2,4-dibromo-diazoaminobenzeno<sup>22</sup>.

Em 1972, OMEL'CHENKO<sup>23</sup> e colaboradores, determinaram a estrutura do composto assimétrico, *p*-Br-diazoaminobenzene, representado na **Figura 10**, contendo o grupamento bromo na posição *para* de um dos anéis fenílicos.



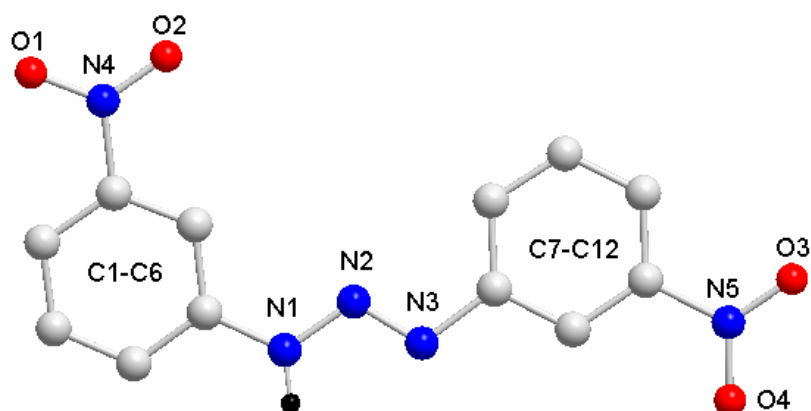
**Figura 10.** Representação estrutural molecular do *p*-bromo-diazoaminobenzeno<sup>23</sup>.

KONDRASHEV<sup>24</sup> no ano de 1974 elucidou a estrutura cristalina do *p*-nitro-diazoaminobenzeno, representada na **Figura 11**, um pró-ligante assimétrico contendo o grupamento nitro (-NO<sub>2</sub>) na posição “*para*” de um dos anéis fenílicos.



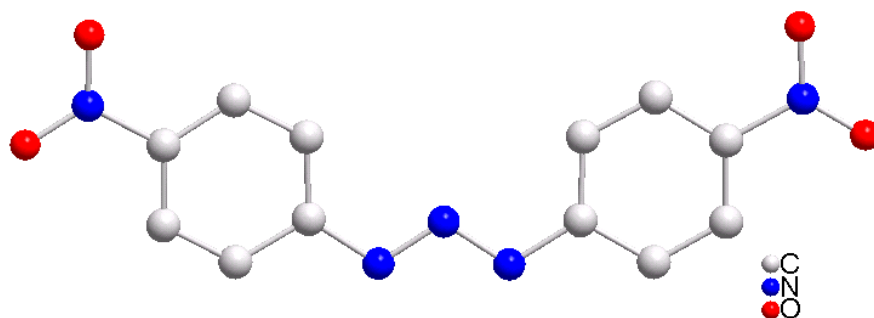
**Figura 11.** Representação estrutural do composto *p*-nitro-diazoaminobenzeno<sup>24</sup>.

ZHANG<sup>25</sup> e colaboradores, em 1999, relataram a estrutura do composto 1,3-*Bis*(3-nitrofenil)triazeno, como mostra a **Figura 12**, onde os substituintes dos anéis fenílicos, grupamentos nitro (-NO<sub>2</sub>), estão em posição *meta* em relação à cadeia de nitrogênios.



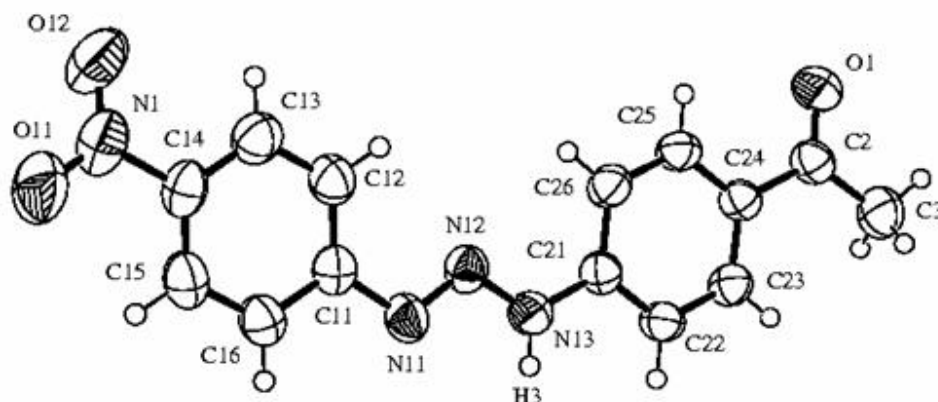
**Figura 12.** Representação estrutural do composto 1,3-*Bis*(3-nitrofenil)triazeno<sup>25</sup>.

HÖRNER<sup>26</sup> e colaboradores em 2003 sintetizaram e caracterizaram preliminarmente por difração de raios-X o composto 1,3-*Bis*(4-nitrofenil)triazeno (**Figura 13**). Na cadeia nitrogenada do pré-ligante é possível observar os substituintes aromáticos com dois grupamentos nitro (-NO<sub>2</sub>) em posição *para* nos anéis arila terminais.



**Figura 13.** Representação estrutural do composto 1,3-*Bis*(4-nitrofenil)triazeno<sup>26</sup>.

No ano de 2004, HÖRNER e colaboradores<sup>27</sup> publicaram a síntese e estrutura cristalina do triazeno assimétrico 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno representada na **Figura 14**.



**Figura 14.** Representação estrutural molecular do 3-(4-acetilfenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno<sup>27</sup>.

### 3.2 Complexos Triazenidos envolvendo Hg (II)

A literatura registra um vasto número de complexos que envolvem o íon mercúrio.

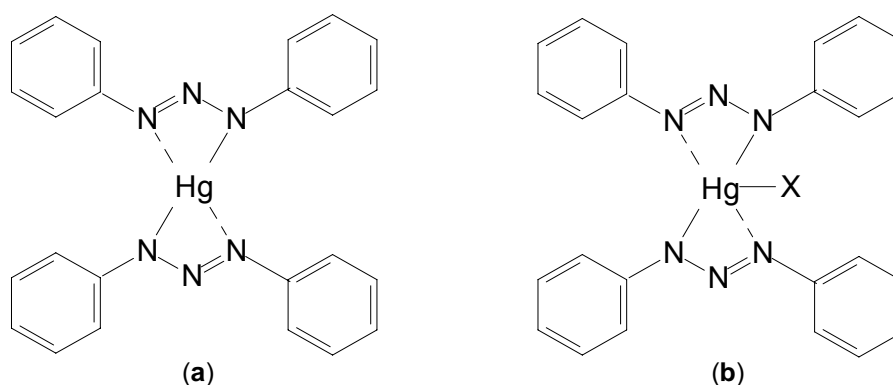
O Hg(II) tem mostrado uma forte tendência a formar complexos com números de coordenação e geometrias característicos. Os números de coordenação dois e quatro são os mais comuns, bem como, as geometrias lineares e tetraédricas, o número de coordenação seis com geometria octaédrica é menos comum<sup>28</sup>.

A **Tabela 1** apresenta alguns exemplos de complexos de Hg(II), com os números de coordenação e geometrias citados anteriormente.

**Tabela 1.** Representação da estereoquímica do Hg(II) em alguns compostos<sup>28</sup>.

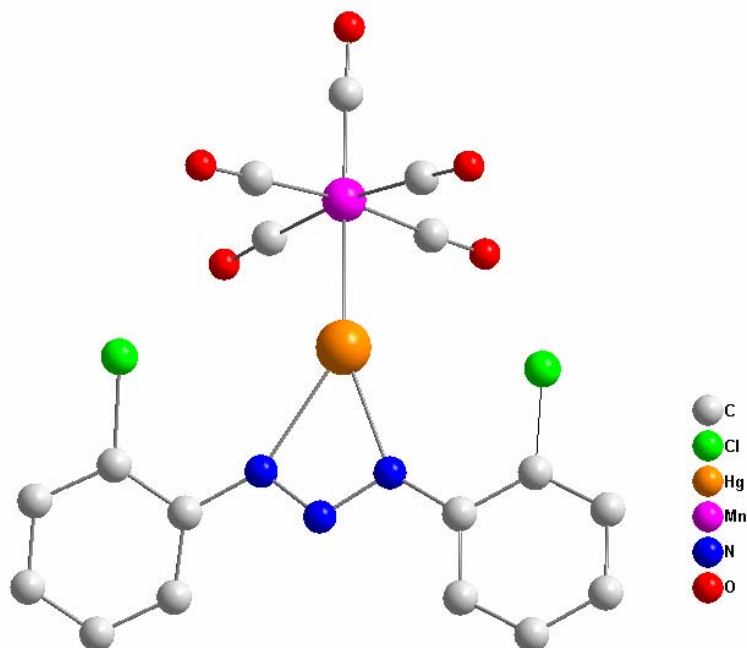
Número de Coordenação	Geometria	Exemplos
2	Linear	[MeHg <b>bipy</b> ] <sup>+</sup>
4	Tetraédrica	HgCl <sub>2</sub> (OAsPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
6	Octaédrica	[Hg(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>

No entanto, quando nos referimos aos complexos envolvendo pré-ligantes triazenos, verificamos uma tendência à formação de complexos com número de coordenação dois e três, conforme pode ser observado nas estruturas (a) e (b) demonstradas na **Figura 15**, onde X corresponde a haletos, piridina, trifenilfosfina entre outros<sup>15</sup>.



**Figura15.** Estruturas genéricas de complexos de triazenidos de Hg(II)<sup>15</sup>.

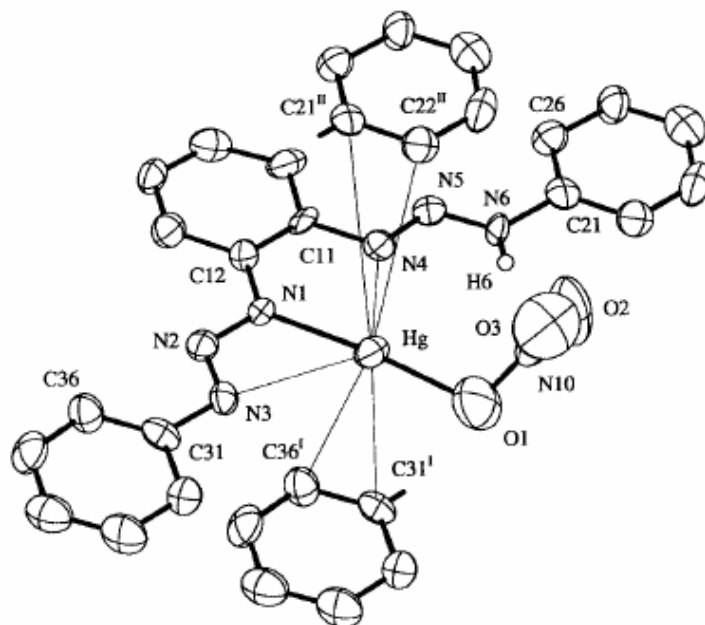
No ano de 1980, JAITNER e colaboradores<sup>29</sup>, descreveram a estrutura cristalina e molecular de um complexo heteronuclear envolvendo os íons mercúrio e manganês com a fórmula geral [HgMn(CO)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>(2-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl, Br ou I). A **Figura 16** mostra o complexo [HgMn(CO)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>(2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] que apresenta átomos de cloro em posição *orto* nos anéis arila terminais do ligante triazeno.



**Figura 16.** Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{HgMn}(\text{CO})_5\text{N}_3(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2]^{29}$ .

Em 2002, HÖRNER e colaboradores<sup>30</sup> publicaram a síntese e estrutura cristalina por difração de Raios-X do complexo,  $\{\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5](\text{NO}_3)\}$  representado na **Figura 17**.

A estrutura molecular representada mostra uma visão do complexo paralelo ao plano da molécula. Os átomos de hidrogênios são omitidos para melhor clareza, exceto o H(6). Os anéis fenílicos periféricos de dois complexos vizinhos são incluídos e as distâncias destes ao átomo central estão indicadas por linhas finas.

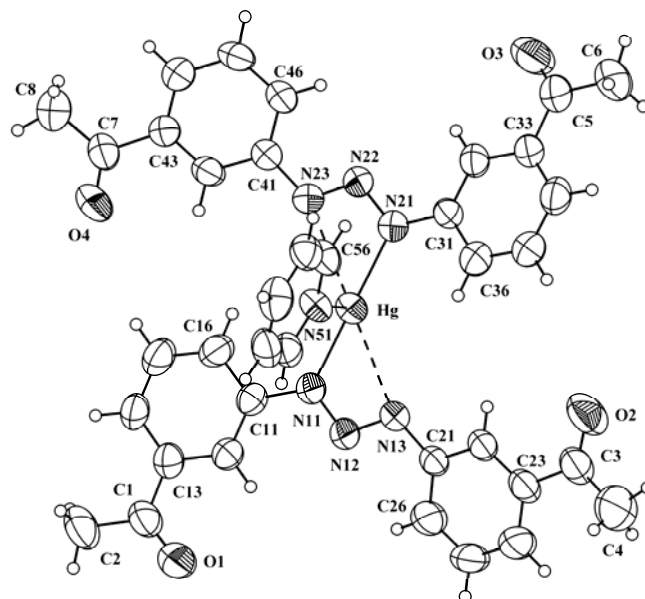


**Figura 17.** Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]^{30}$ .

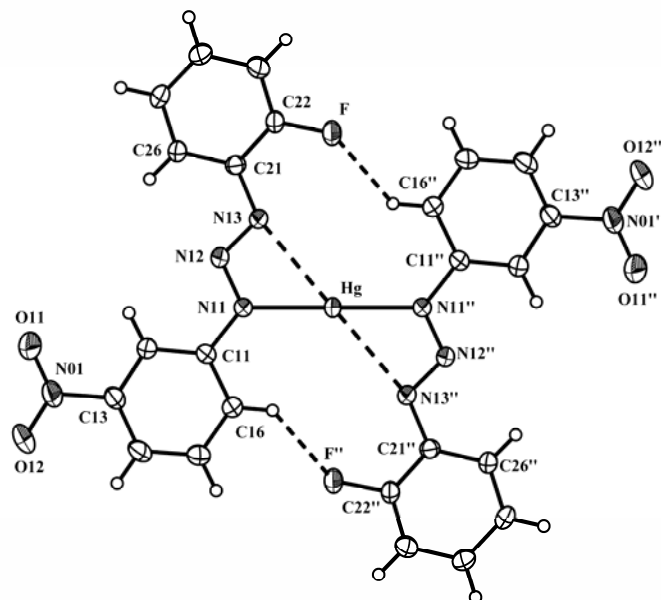
Em recentes publicações, HÖRNER e colaboradores<sup>31, 32, 33, 34, 35, 36 e 37</sup> propuseram uma série de estruturas cristalinas, elucidadas por Difração de Raios-X envolvendo o íon Hg(II), conforme pode ser observado nas **Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23 e 24**.

Nestas estruturas moleculares, destacam-se interações  $\pi$  recíprocas do tipo Metal- $\eta^2$ -Areno e também ligações de hidrogênio não-clássicas como, por exemplo, C---H(O)CCH<sub>3</sub> observadas na **Figura 18**.

Os fatos observados anteriormente levam a formação de arranjos cristalinos supramoleculares em uma ou mais dimensões.

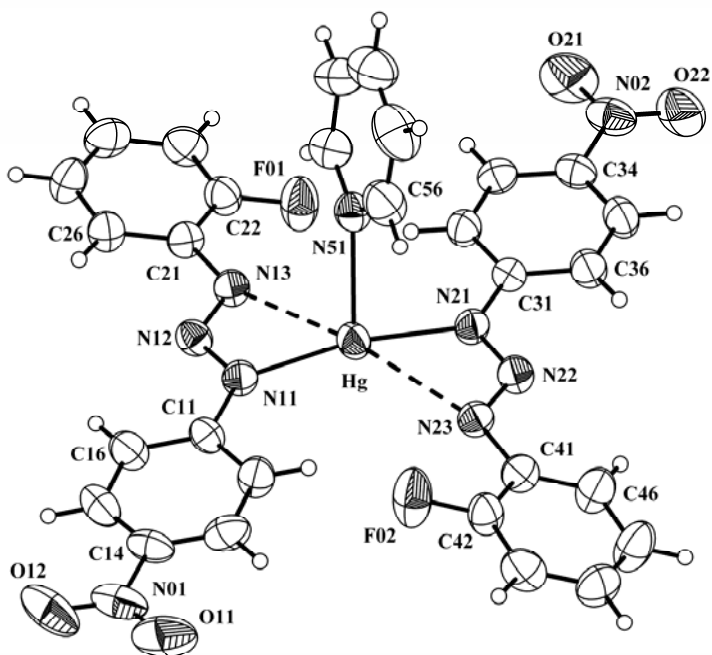


**Figura 18.** Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$  ( $\text{R} = m\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})$ )<sup>31</sup>.

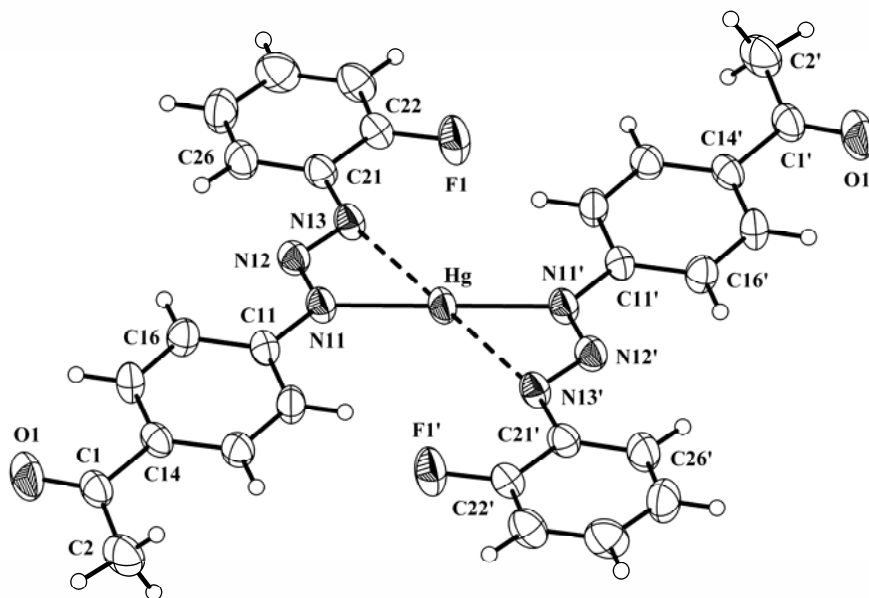


**Figura 19.** Representação estrutural molecular do complexo  $\{\text{Hg}[\text{NNN}(\text{PhR})_2]_2\}_n$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{F}$ )<sup>32</sup>.



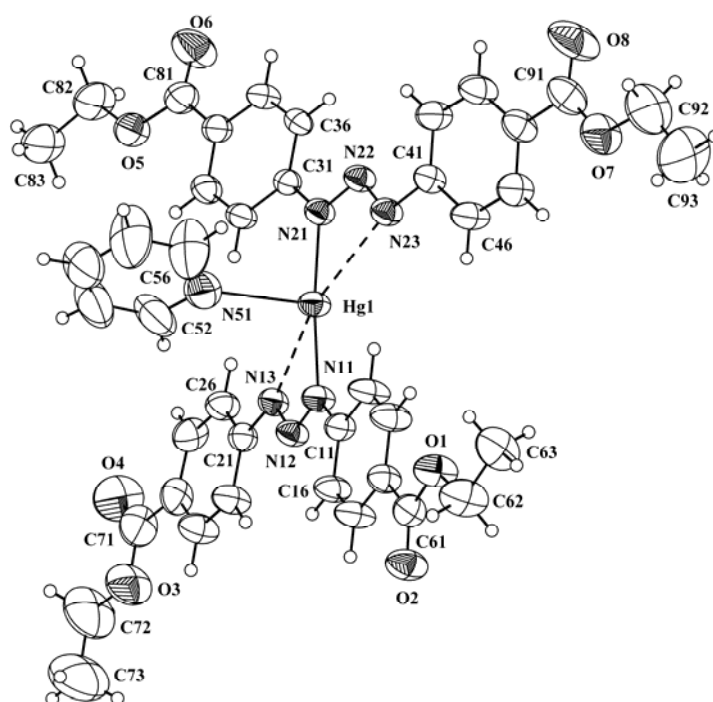


**Figura 20.** Representação estrutural molecular do complexo  $\text{Hg}[(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2]$  ( $\text{R}=\text{NO}_2, \text{R}'=\text{F}$ )<sup>33</sup>.



**Figura 21.** Representação estrutural molecular do complexo  $[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2]$  ( $\text{R} = \text{acetil}, \text{R} = \text{F}$ )<sup>34</sup>.





**Figura 24.** Representação estrutural molecular do complexo  $\{[\text{Hg}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]_2\}_n$   
[R = EtCOO]<sup>37</sup>.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO E APARELHAGEM UTILIZADA**

#### **4.1.1 Reagentes**

Foram utilizados solventes de várias marcas como Nuclear<sup>®</sup>, Quimex<sup>®</sup>, Vetec<sup>®</sup>, Dinâmica<sup>®</sup>, sem tratamento prévio.

#### **4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho**

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

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

#### **4.1.3 Difração de Raios-X**

Os dados de difração de raios-X em monocristais dos compostos obtidos foram coletados à temperatura ambiente, através do Difratorômetro Bruker APEXII-ccd, pertencente ao Departamento de Química – UFSM.

#### **4.1.4 Ponto de Fusão**

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

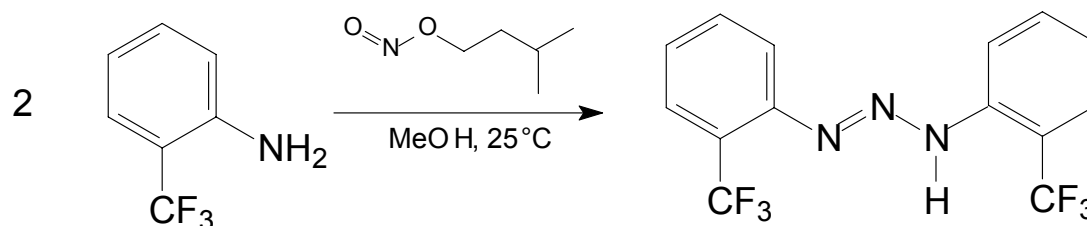
#### 4.1.5 Determinação da Atividade Biológica

Para a avaliação da atividade biológica foram utilizados os seguintes materiais: estufa de esterilização e incubação FANEN<sup>®</sup>, autoclave, centrífugas FANEN<sup>®</sup> e HSIANGTAI CCB-200<sup>®</sup>, cuba de eletroforese AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH – EPS 301<sup>®</sup> e micropipetadores. As análises da avaliação da atividade biológica e equipamentos foram feitos em colaboração com o Setor de Bacteriologia Clínica do Departamento de Análises Clínicas – UFSM.

### 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.2.1 Síntese do Pré-ligante(1)

##### Reação



##### Procedimento

O pré-ligante 1,3-Bis(2-fluormetilfenil)triazeno foi obtido a partir da reação de diazotação da 2-trifluormetilaniлина com nitrito isoamílico na proporção 2 :1.

A 2-trifluormetilaniлина (2,59g, 16,1 mmol) foi dissolvida em 40 mL de metanol anidro a temperatura ambiente, o nitrito isoamílico (0,94g, 8,05 mmol) foi adicionado na seqüência. Em instantes seguintes, sob agitação constante, observou-se um precipitado amarelo claro, o produto foi separado por filtração

submetido a lavagens com excesso de metanol e posteriormente o novo composto foi reservado para secagem sob vácuo. A reação se procede em aproximadamente 30 minutos.

Rendimento de 90% comparado com o rendimento teórico.

### Caracterização

**Ponto de Fusão:** 175 - 177 °C.

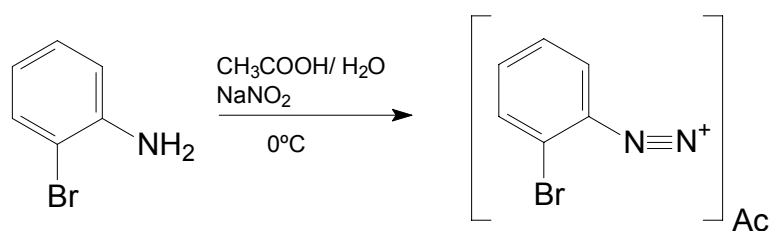
**Espectroscopia de Infravermelho:** pág. 97 **Figura 39** destacando-se os principais estiramentos, 3354,8 ( $\nu_{\text{as}}$  N—H) forte; 1428,8 ( $\nu_{\text{s}}$  N=N) muito forte; 1334,0 ( $\nu_{\text{as}}$  C—F) muito forte; 1193,7 ( $\nu_{\text{s}}$  N—N) muito forte.

**Difração de Raios-X:** em monocristais (vide discussão na pág. 56)

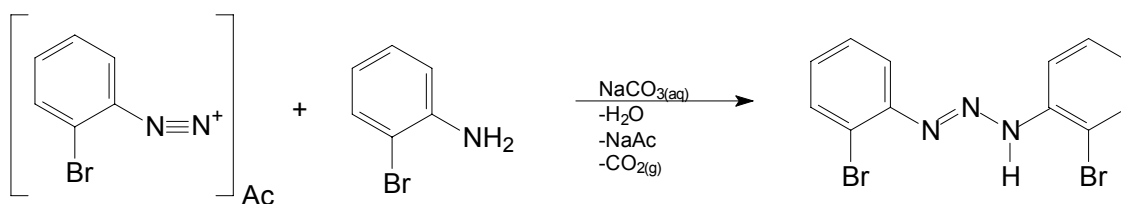
### 4.2.2 Síntese do 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno

#### Reação

1ª Etapa:



2ª Etapa:



## Procedimento

O pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno foi sintetizado a partir da reação de diazotação em meio ácido da 2-bromoanilina com nitrito de sódio, na proporção 2:1 em temperatura próxima a 0°C para formação do triazeno simétrico.

A 2-bromoanilina (2,0g, 11,63 mmol) foi dissolvida em 40 mL de ácido acético e 20 mL de água deionizada e resfriada a temperatura de 0°C, posteriormente foi adicionado a solução aquosa de nitrito de sódio (0,40g, 5,83 mmol), sob constante agitação. Após alguns minutos foi possível observar um precipitado amarelo. A reação permaneceu em agitação por uma hora, em seguida, o novo composto foi devidamente neutralizado com solução a 10% de carbonato de sódio. Separou-se o produto por filtração à vácuo com excesso de água gelada e reservado para a secagem sob vácuo.

Rendimento de 80% comparado com o rendimento teórico.

## Caracterização

**Ponto de Fusão:** 119 °C.

**Espectroscopia de Infravermelho:** pág. 98 **Figura 40** destacando-se os principais estiramentos, 3303 ( $\nu_{\text{as}}$  N—H) forte; 1435 ( $\nu_{\text{s}}$  N=N) muito forte; 1024 ( $\nu_{\text{as}}$  C—Br) muito forte; 1261 ( $\nu_{\text{s}}$  N—N) muito forte.

### 4.2.3 Síntese do complexo (2)

#### Reação

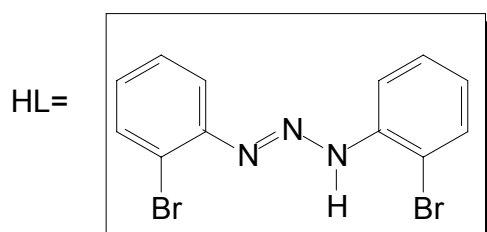
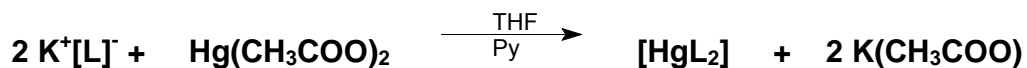
1ª Etapa



2ª Etapa



3ª Etapa



### Procedimento

Para a síntese do complexo (2), realizou-se a reação do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno previamente desprotonado com hidróxido de potássio em metanol, com acetato de mercúrio na proporção 2:1, em metanol e THF, a piridina foi adicionada posteriormente, conforme o procedimento a ser mencionado abaixo.

Dissolveu-se 0,089g (0,25 mmol) do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno em 20 mL de THF, sendo desprotonado pelo metóxido de potássio formado no meio de reação. Posteriormente, os 0,040g (0,125 mmol) de  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  foram dissolvidos em 20 mL de metanol. Essa última solução é adicionada à do pré-ligante ocorrendo rapidamente a mudança de coloração do meio de reação de amarelo claro para alaranjado, a adição de piridina ao meio foi de interesse para que a mesma atuasse como co-ligante. O tempo de reação é de



aproximadamente 24 horas. Os cristais apropriados para difração de Raios-X foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta dos solventes na solução mãe.

Rendimento de 80% comparado com o rendimento teórico.

### Caracterização

**Ponto de Fusão:** 182 °C

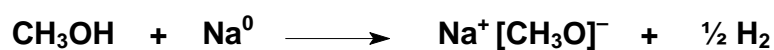
**Espectroscopia de Infravermelho:** pág. 103 **Figura 43** destacando-se os principais estiramentos, 1185 ( $\nu_{\text{as}}$  NNN) muito forte e 1022 ( $\nu_{\text{as}}$  C—Br) muito forte.

**Difração de Raios-X:** em monocristais (vide discussão na pág. 64)

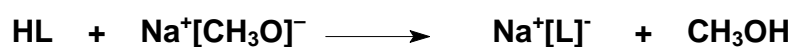
#### 4.2.4 Síntese do complexo (3)

##### Reação

1ª Etapa

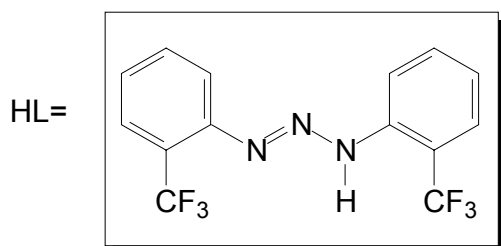


2ª Etapa



3ª Etapa





## Procedimento

Para a síntese do complexo (**3**), realizou-se a reação do pré-ligante (**1**) previamente desprotonado com o acetato de mercúrio na proporção 1:1, em metanol e THF, conforme o procedimento a ser mencionado a seguir.

Dissolveu-se 0,083g (0,25mmol) do pré-ligante (**1**) em 20 mL de THF, sendo desprotonado pelo metóxido de sódio formado no meio de reação. Posteriormente, dissolveu-se 0,080g (0,25 mmol) de  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  em 20 mL de metanol. Essa última solução é adicionada à do pré-ligante, observando-se rapidamente a mudança de coloração do meio de reação de amarelo claro para alaranjado com aparecimento de precipitado. O precipitado é separado por filtração e recristalizado em acetato de etila/ acetona/ metanol/ piridina na proporção 1:1:1:1 sob aquecimento. O tempo de reação é de aproximadamente 24 horas. Os cristais alaranjados apropriados para difração de Raios-X são obtidos após 48 horas pela evaporação lenta dos solventes utilizados na recristalização.

Rendimento de 80% comparado com o rendimento teórico.

## Caracterização

**Ponto de Fusão:** 235 °C

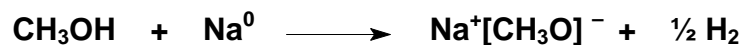
**Espectroscopia de Infravermelho:** pág. 102 **Figura 42** destacando-se os principais estiramentos, 1371 ( $\nu_{\text{as}}$  NNN) muito forte e 1321 ( $\nu_{\text{as}}$  C—CF<sub>3</sub>) muito forte.

**Difração de Raios-X em monocristais:** pág. 77

#### 4.2.5 Síntese do complexo (4)

##### Reação

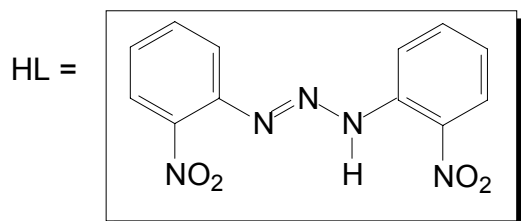
1ª Etapa



2ª Etapa



3ª Etapa



##### Procedimento

Para a síntese do complexo (4), realizou-se a reação do pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno previamente desprotonado a posterior adição de acetato de mercúrio na proporção 1:1, em metanol e THF.

Dissolveu-se 0,072 g (0,25 mmol) do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-nitrofenil)triazeno em 20 mL de THF , sendo desprotonado pelo métóxido de sódio formado no meio de reação. Posteriormente, dissolve-se 0,080g (0,25 mmol) de  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  em 20 mL de metanol. Essa última solução é adicionada à do pré-ligante, observando-se rapidamente a mudança de coloração do meio de reação de amarelo claro para alaranjado com aparecimento de precipitado. O precipitado é separado por filtração e recristalizado em acetato de etila/ acetona/ metanol/ piridina na proporção 1:1:1:1 sob aquecimento. O tempo de reação é de aproximadamente 24 horas. Os cristais alaranjados apropriados para difração de Raios-X são obtidos após 48 horas pela evaporação lenta dos solventes do meio de recristalização.

Rendimento de 80% comparado com o rendimento teórico.

### **Caracterização**

**Ponto de fusão:** 250 °C

**Espectroscopia de Infravermelho:** pág. 105 **Figura 44** destacando-se os principais estiramentos, 1259 ( $\nu_{\text{as}}$  NNN) muito forte e 11137 ( $\nu_{\text{as}}$  C—NO<sub>2</sub>) muito forte.

**Difração de Raios-X em monocristais:** pág. 86

#### 4.2.6 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante (1) e dos complexos (2), (3) e (4)

Um monocristal da amostra foi fixado em um fio de vidro e submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22 °C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K $\alpha$  monocromatizada com monocromador de grafite<sup>38</sup>. A coleta de intensidades envolveu a técnica de varredura  $\varphi$  e  $\Omega$ . A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT*<sup>38</sup> e *SADABS*<sup>39</sup>, respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos<sup>40</sup> e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado ( $F^2$ ) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides<sup>41</sup>. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidas geometricamente (C–H = 0,93 Å para os átomos Csp<sup>2</sup>) e refinados na forma anexada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores  $U_{iso}(H)$  relacionados a  $1,2U_{eq}Csp^2$ .

Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*<sup>42</sup>.

As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos foram geradas com o programa *DIAMOND*<sup>43</sup>.

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

## 4.2.7 Avaliação da Atividade Biológica

Os reagentes utilizados, os meios de cultura e os materiais necessários aos experimentos biológicos foram anteriormente esterilizados, em autoclave (121 C, 1 atm por 15 minutos) ou e estufa de esterilização (180 C, por 2 horas).

### 4.2.7.1 Pré-ligantes (1) e 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno

As amostras para o estudo da atividade biológica estavam devidamente purificadas para que o trabalho pudesse ter sido realizado.

### 4.2.7.2 Atividade Bacteriostática do pré-ligante (1)

Para este estudo foram utilizadas cepas provenientes do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM) e cepas *American Type Culture Collections* (ATCC).

A partir de uma solução estoque etanólica 65%, contendo 128 µg/mL do pré-ligante (1), foram realizadas diluições seriadas em etanol para o emprego da técnica de diluição em caldo *Muller Hinton* preconizada pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI)*<sup>44</sup>, antigo *National Committee from Clinical Laboratory Standards (NCCLS)*<sup>45</sup>.

#### 4.2.7.3 Capacidade de Clivagem do DNA Plasmidial Dupla Fita para o pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno

Esta técnica é considerada minuciosa, com diversas etapas. A primeira etapa é a preparação das bactérias componentes através do método do cloreto de cálcio gelado, assim as membranas bacterianas passam a ser mais permeáveis para que na próxima etapa o plasmídeo seja inserido. A segunda etapa é justamente, a transformação das bactérias, isto é, a inserção do plasmídeo de interesse através do choque térmico. E por último, após o repique e o crescimento da bactéria transformada, procede-se à extração do DNA plasmidial dupla fita empregando-se a técnica da lise alcalina.

Para as análises da clivagem do DNA foram utilizados plasmídeos pUC18 (com 2690pb-pares de bases, ou melhor, nucleotídeos) e pBSKII ( com 2960pb-pares de bases) extraídos da *Escherichia Coli XLBlue*. Para o preparo das amostras, além de plasmídeos, também foram utilizados alguns reagentes com pH controlado e diluições seriadas do pré-ligante. Após, as alíquotas foram incubadas. Decorrido o tempo de incubação, as amostras já coradas, foram inseridas no gel de agarose que continha um corante intercalante e fluorescente, só então, procede-se à separação das frações de DNA plasmidial por eletroforese, sendo a Forma I (circular superenovelado) mais rápida que a Forma III (linear) que por sua vez é mais rápida do que a Forma II (circular aberto)<sup>46</sup>.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Difração de Raios-X

#### 5.1.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante (1)

Obteve-se o pré-ligante (1) na forma de cristais amarelos vítreos, com hábito prismático à partir da evaporação lenta do meio de recristalização, contendo uma mistura de acetona, acetato de etila, piridina e metanol (1:1:1:1). Um monocristal apto para medida com dimensões 0,17 x 0,18 x 0,50 mm fixado em fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração de raios-X à temperatura ambiente com um Difratorômetro Brucker APEXII-CCD.

Os parâmetros de cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 2498 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 2,74° a 24,05° e refinados pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades<sup>38</sup>.

O total de 17731 reflexões envolveu a rejeição de 11462, totalizando 6279 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*<sup>47</sup> para determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura<sup>40</sup>.

A **Tabela 2** concentra os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante (1).

**Tabela 2.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.

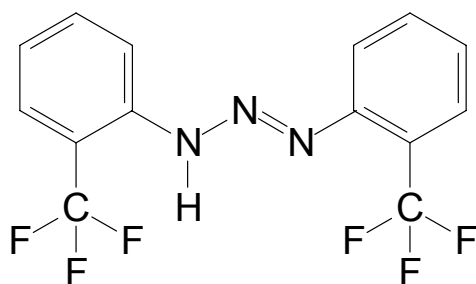
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub>
Massa Molecular	333,24 g
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	Cc
Z	4



Continuação da **Tabela 2.**

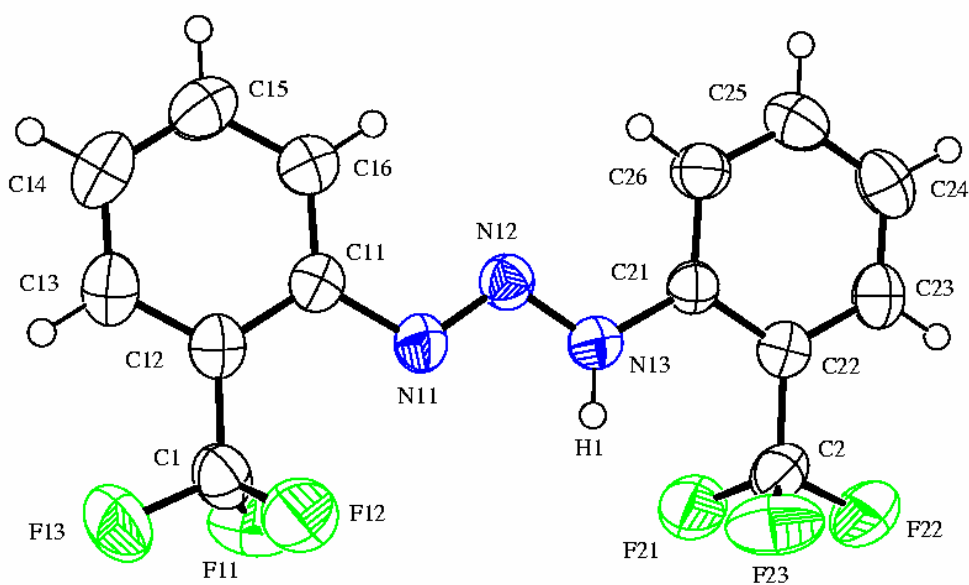
<i>a</i>	15,3122(12)Å
<i>b</i>	4,8544(3)Å
<i>c</i>	19,2804(15)Å
$\beta$	104,205(2)°
<i>V</i>	1389,32(18)Å <sup>3</sup>
<i>D<sub>x</sub></i>	1,593 g/cm <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	0,154 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (0 0 0)	672
Dimensões do cristal (mm)	0,17 x 0,18 x 0,50
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,18 a 25,50°
Região de índices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflexões coletadas	17731
Reflexões independentes	2582 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0156]
Transmissão máxima e mínima	0,9743 e 0,9270
Dados/ restrições/ parâmetros	2582 / 2 / 208
<i>S</i> , Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	1,164
<i>R</i> Índices Finais [ <i>I</i> > 2( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0330, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0988
<i>R</i> Índices (todos os dados)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0497, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1308
Densidade eletrônica residual	(max. e mín.) = 0,310 e -0,348 e.Å <sup>-3</sup>

A fórmula estrutural do pré-ligante (1) pode ser observada na **Figura 25.**



**Figura 25.** Fórmula estrutural do pré-ligante (1).

A estrutura cristalina deste composto reúne quatro moléculas discretas na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na **Figura 26**, sendo que nenhum átomo se encontra desordenado.



**Figura 26.** Projeção<sup>43</sup> da estrutura molecular do pré-ligante (1).

## Determinação do grupo espacial e solução da estrutura cristalina e molecular

A solução da estrutura decorreu com um grupo espacial Cc (nº 9 – *Internacional Tables for Crystallography*<sup>38</sup>). A condição sistemática de reflexão  $h + k = 2n$  observada para as reflexões integrais ( $hkl$ ), confirma o Tipo de Bravais C para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial Cc (simbologia completa) não é centrossimétrico apresentando a simetria de Laue  $m$ .

### Solução da Estrutura Molecular

A fórmula empírica:

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

permite prever o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular.

Considerando-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial Cc e assim, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a quatro, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto (**1**) resulta em:

$$N_{AM} = 1389,32 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 19,29 \sim 19 \text{ átomos}$$

Incluindo um erro experimental permitido próximo a  $\pm 10\%$ , este valor levou a uma previsão da parte assimétrica da fórmula elementar empírica.

Os átomos não-hidrogenóides da molécula do pré-ligante (**1**) formam localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais a partir da solução da estrutura e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O

refinamento final do esqueleto molecular incluindo apenas átomos não-hidrogenóides, inclui parâmetros térmicos anisotrópicos, conduzindo aos dados que estão relacionados na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para o pré-ligante (1).  $U(eq)$  é definido como 1/3 do tensor ortogonal  $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses.

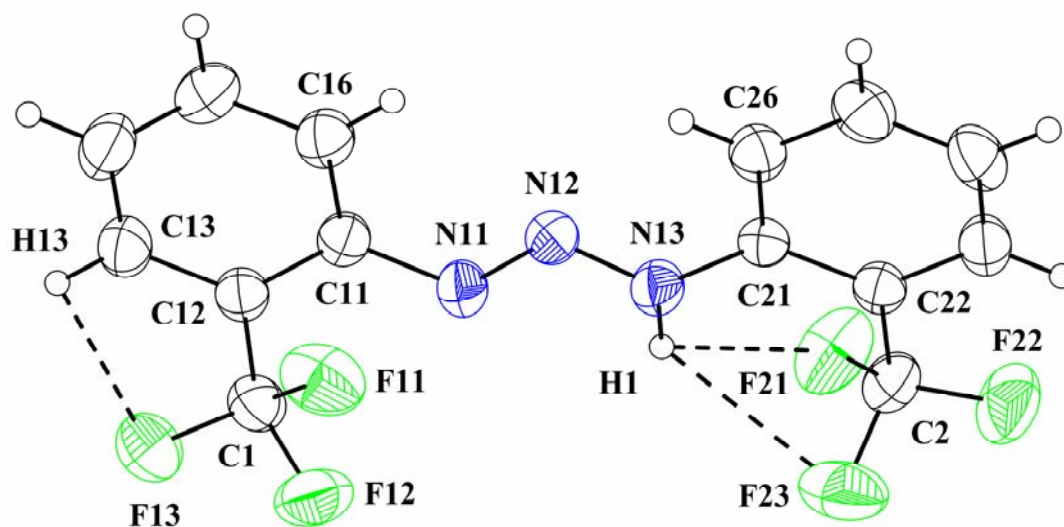
Átomos	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	2274(2)	-2402(6)	4855(1)	54(1)
C(2)	2531(2)	7049(6)	2223(2)	56(1)
C(11)	815(2)	-922(5)	4016(1)	44(1)
C(12)	1273(2)	-2560(5)	4587(1)	46(1)
C(13)	793(2)	-4370(5)	4908(2)	57(1)
C(14)	-131(2)	-4575(6)	4678(2)	65(1)
C(15)	-584(2)	-2933(7)	4121(2)	63(1)
C(16)	-114(2)	-1129(6)	3787(1)	55(1)
C(21)	989(2)	5758(5)	2360(1)	41(1)
C(22)	1528(2)	7326(4)	2018(1)	43(1)
C(23)	1131(2)	9166(5)	1482(1)	52(1)
C(24)	212(2)	9457(6)	1278(1)	62(1)
C(25)	-321(2)	7885(6)	1605(2)	60(1)
C(26)	54(2)	6061(5)	2143(1)	52(1)
N(11)	1326(1)	865(4)	3688(1)	50(1)
N(12)	876(1)	2395(4)	3186(1)	44(1)
N(13)	1396(1)	3948(4)	2910(1)	49(1)
F(11)	2712(1)	-3180(5)	4374(1)	86(1)
F(12)	2566(1)	140(4)	5049(1)	82(1)
F(13)	2576(1)	-3965(4)	5427(1)	92(1)

Continuação da **Tabela 3**.

F(21)	2812(1)	4449(4)	2218(2)	86(1)
F(22)	2928(1)	8409(5)	1784(1)	86(1)
F(23)	2899(1)	7958(6)	2881(1)	92(1)

A estrutura molecular do pré-ligante (1) confirma a esperada estereoquímica *trans* em relação à dupla ligação (N11=N12). Uma característica típica dos pré-ligantes 1,3-diariltriazenos é a deslocalização dos elétrons  $\pi$  da cadeia triazenídica com os grupamentos arilas terminais. Este comportamento pode ser explicado através dos desvios observados nos comprimentos das ligações N—N e C<sub>Ph</sub>—N. A ligação N11=N12 [1,281(2)Å] é mais longa que o valor característico para a dupla ligação (1,236 Å), uma vez que a ligação N12—N13[1,302(2)Å] é menor do que o valor esperado para a ligação simples (1,404 Å). Por outro lado, as ligações N13—C21 [1,398(2)Å] e N11—C11 [1,417(2)Å] são mais curtas do que as ligações simples N—C<sub>Ph</sub> (aminas secundárias, R<sub>2</sub>NH, R = C<sub>sp</sub><sup>2</sup>; 1,452 Å).

A molécula (1) demonstra ligações de hidrogênio intramoleculares com uma geometria bifurcada D—H $\cdots$ (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) (D = átomo doador, A = átomo aceptor), N13—H1 $\cdots$ (F21, F23) e ligações de hidrogênio não-clássicas C13—H13 $\cdots$ F13 (**Figura 27 e Tabela 4**).



**Figura 27.** Estrutura molecular da molécula (1) com esquema de numeração dos átomos. Os elepsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. As interações intramoleculares N13–H1···F(21,23) e C13–H13···F13 estão demonstradas pelas linhas pontilhadas.

Comprimentos das ligações de hidrogênio  $D-H\cdots A$  (Å), observadas na molécula (1), **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) do pré-ligante (1).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N13–H1···F21	0,86	2,33	2,821(2)	117
N13–H1···F23	0,86	2,52	3,026(2)	119
C13–H13···F13	0,93	2,33	2,675(3)	102
C23–H23···F22	0,93	2,35	2,691(3)	101

Além disso, podem-se ressaltar os parâmetros geométricos que estão mencionados na **Tabela 5**, onde se verifica o ângulo formado entre os átomos

F21...H1...F23 que é de 51,6° e a elevação no plano do H1 pelos átomos de N13, F21 e F23 a 0,5866(5) Å.

**Tabela 5.** Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (1). Desvio padrão entre parênteses.

C(1)-C(12)	1,494(4)
C(2)-C(22)	1,495(4)
C(1)-F(11)	1,27(3)
C(1)-F(12)	1,335(3)
C(1)-F(13)	1,326(3)
C(2)-F(21)	1,334(4)
C(2)-F(22)	1,332(3)
C(2)-F(23)	1,330(3)
C(11)-N(11)	1,417(3)
C(21)-N(13)	1,401(3)
N(11)-N(12)	1,280(3)
N(12)-N(13)	1,301(3)
F(13)-C(1)-F(11)	106,6(2)
F(11)-C(1)-F(12)	105,4(2)
F(23)-C(2)-F(22)	106,8(2)
F(23)-C(2)-F(21)	105,0(3)
F(22)-C(2)-F(21)	105,4(2)
N(12)-N(11)-C(11)	116,0(2)
N(12)-N(13)-C(21)	118,01(19)
N(11)-N(12)-N(13)	112,02(19)

O pré-ligante (1) apresenta um pequeno desvio da planaridade global sendo confirmado pelas análises dos ângulos interplanares entre os principais fragmentos da estrutura molecular. Os anéis fenílicos C11-C16 (r.m.s. = 0,0041) e C21-C26 (r.m.s. = 0,0046) são planos no âmbito do erro experimental, formando um ângulo diedro de 8,3 (2)° entre si. Os ângulos interplanares estão indicados na **Tabela 6**.

**Tabela 6.** Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos do pré-ligante (1).

<b>Fragmento 1/2</b>	<b>Plana 1/2</b>	<b>Ângulo interplanar 1/2</b>
C11-C16/ N11-N13	0,0041/ 0	5,0 (2)
C21-C26/ N11-N13	0,0046/ 0	5,0 (2)
C1-F11-F12-F13/ C2-F21-F22-F23	0,2233/ 0,2251	9,0 (1)

### 5.1.2 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

O complexo (2) foi obtido na forma de cristais alaranjados vítreos, com hábito prismático a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol, THF e piridina (1:1:1).

Os parâmetros da cela unitária foram determinados a partir de 5854 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald vinculados à região de varredura angular de 1,79 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades<sup>38</sup>.

O total de 17450 reflexões envolveu a rejeição de 11671, totalizando 5779 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*<sup>38</sup> para determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura<sup>40</sup>.



Os parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados da estrutura do complexo (2) estão listados na **Tabela 7**.

**Tabela 7.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{24}H_{16}Br_4HgN_6$
Massa Molecular	908,66 g
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$
$Z$	4
$a$	23,30736(5)Å
$b$	7,8260(2)Å
$c$	14,7387(3)Å
$\beta$	99,6590(10)°
$V$	2623,70(10)Å <sup>3</sup>
$D_x$	2,3 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorção	11,984 mm <sup>-1</sup>
$F(0\ 0\ 0)$	1688
Dimensões do cristal (mm)	0,22 x 0,12 x 0,07
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,79 a 25,50°
Região de índices	$-27 \leq h \leq 27, -7 \leq k \leq 9, -17 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	17450
Reflexões independentes	2440 [ $R_{int} = 0,0247$ ]
Transmissão máxima e mínima	0,4876 e 0,1780
Dados/ restrições/ parâmetros	2440 / 0 / 159
$S$ , Índice de confiança incluindo $F^2$	1,371
$R$ Índices Finais [ $I > 2(I)$ ]	$R_1 = 0,0232, wR_2 = 0,0741$
$R$ Índices (todos os dados)	$R_1 = 0,0370, wR_2 = 0,1187$
Densidade eletrônica residual	(max. e mín.) = 0,987 e -2,290 e.Å <sup>-3</sup>

## Determinação do grupo espacial e solução da estrutura cristalina e molecular

A solução da estrutura decorreu com um grupo espacial  $C/2c$  (nº 15 – *Internacional Tables for Crystallography*<sup>38</sup>). A condição sistemática de reflexão  $h + k = 2n$  ( $n =$  número inteiro) observada para as reflexões integrais ( $hkl$ ), confirma o Tipo de Bravais  $C$  para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial  $C/2c$  (simbologia completa) é centrossimétrico apresentando a simetria de Laue  $2/m$ .

### Solução da Estrutura Molecular

A fórmula empírica:

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

permite prever o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) que compõe a estrutura molecular.

Admitindo-se todos em posições cristalográficas gerais do grupo espacial  $C/2c$  todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial e assim, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a oito (máximo nesse grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto (**2**) resulta em:

$$N_{AM} = 2623,7 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 18,2 \sim 18 \text{ átomos.}$$

Este número, que pode apresentar um erro experimental de aproximadamente  $\pm 10\%$ , admitiu a previsão um complexo mononuclear com a fórmula empírica  $C_{12}Br_2HgN_3$ . Considerando-se a carga formal  $2+$  do mercúrio e um complexo neutro, o complexo deveria se apresentar com a fórmula

[Hg(BrC<sub>6</sub>NNNC<sub>6</sub>Br)<sub>2</sub>] incluindo dois ligantes triazenido na esfera de coordenação do íon Hg(II). O resultado prevê dois íons triazenidos no ambiente de coordenação do íon Hg(II) com uma geometria de coordenação linear. A estrutura molecular neste caso seria centrossimétrica com simetria local cristalográfica  $C_{2h}$ , considerando-se o íon Hg(II) ocupando uma posição cristalográfica especial no centro de inversão da molécula. Este modelo previsto mostrou-se correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular do complexo (2), entretanto, com ressalva do íon Hg(II) situado sobre um eixo axial de rotação secundário (cristalográfico 2) ao invés do centro de inversão previsto.

A partir da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (2) foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos anisotrópicos, sendo que os dados serão observados na **Tabela 8**.

**Tabela 8.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (2).  $U(eq)$  é definido como 1/3 do tensor ortogonal  $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses.

Átomos	x	y	z	$U(eq)$
Hg(1)	5000	2011(1)	2500	45(1)
Br(1)	4074(1)	-408(1)	1326(1)	63(1)
Br(2)	6401(1)	4650(1)	3641(1)	75(1)
N(11)	5091(2)	2111(6)	1098(4)	40(1)
N(12)	5596(2)	2814(6)	1007(3)	38(1)
N(13)	5900(2)	3164(6)	1791(4)	41(1)
C(21)	6456(2)	3874(7)	1762(4)	41(1)
C(22)	6748(3)	4644(8)	2566(5)	49(1)
C(23)	7288(3)	5416(9)	2582(6)	62(2)
C(24)	7541(3)	5454(10)	1824(7)	72(2)
C(25)	7260(3)	4687(10)	1017(6)	66(2)
C(26)	6725(3)	3902(9)	988(5)	51(2)

C(11)	4678(3)	1915(7)	287(4)	39(1)
C(12)	4186(3)	887(7)	275(4)	45(1)
C(13)	3756(3)	734(9)	-502(5)	59(2)
C(14)	3831(4)	1565(10)	-1302(5)	64(2)
C(15)	4323(4)	2555(10)	-1312(5)	60(2)
C(16)	4742(3)	2742(8)	-521(5)	48(1)

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Hg(II) na cela elementar foram obtidas a partir da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de um conjunto de ângulos de fase pré-estabelecido pelo programa *SIR2004*<sup>40</sup> (Métodos Diretos). O modelo escolhido como melhor figura de mérito para a solução da estrutura molecular apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição eletrônica na cela elementar:

$$x = 1,00000$$

$$y = 0,20091$$

$$z = 0,25000$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica especial do íon Hg(II) sobre um eixo de rotação secundário (cristalográfico 2), com um fator de ocupação 0,5 no grupo espacial *C/2c*. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o Hg(II) metálico e os átomos de nitrogênio triazenídicos no ambiente de coordenação:





Os demais dados dos comprimentos e ângulos de ligações para o complexo (2) encontram-se listados na **Tabela 9** – Anexo 1; pág. 115.

Submetendo-se as coordenadas  $x = 1,0$ ;  $y = 0,20091$  e  $z = 0,25$  do íon metálico e dos correspondentes átomos de nitrogênio considerados como N11 e N13 ao refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos, a convergência da estrutura ocorreu para um índice não-ponderado ( $R$ ):

$$R_1 \text{ (dados observados)} = 44,74\%$$

$$R_1 \text{ (todos os dados)} = 48,28\%$$

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

	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$U_{eq}$
Hg(1)	1,00	0,201464	0,25	0,5	0,03763

onde:

$x$ ,  $y$  e  $z$  – coordenadas cristalográficas fracionárias;

$SOF$  – multiplicidade ocupacional do átomo condizente a posição especial;

$U_{eq}$  – parâmetro térmico isotrópico.

Este resultado indicou que 55,26% 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.

Em etapa posterior da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados a partir de Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O ciclo final do refinamento anisotrópico reunindo

todos os átomos não-hidrogenóides do esqueleto da molécula do complexo, incluindo 159 parâmetros, foram alcançados os índices de discordância não-ponderado  $R_1$  (dados observados) igual a 2,42%,  $R_1$  (todos os dados) igual a 2,78% e ponderado  $wR_2$  igual a 6,98% para 2231 reflexões observadas com  $[I > 2(I)]$ .

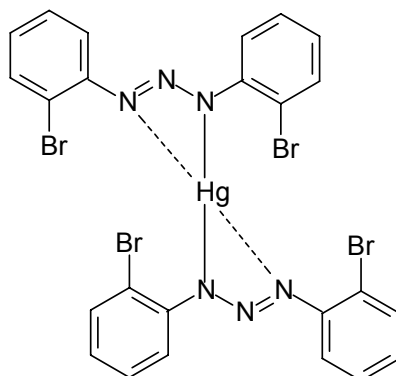
O refinamento final envolvendo a estrutura molecular completa, com parâmetros térmicos isotrópicos para o átomo de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a inclusão da correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*<sup>38</sup>, reunindo 159 parâmetros, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$  (dados observados) igual a 2,06%,  $R_1$  (todos os dados) igual a 2,42% e ponderado  $wR_2$  igual a 1,2% para 2231 reflexões observadas com  $[I > 2(I)]$ , respectivamente. Nesta final do refinamento, foi observada a equação de ponderação,  $w = 1/[I s^2(Fo^2) + (0,0000P)^2 + 0,0000P]$  onde  $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi de 0,001.

Nenhum átomo não-hidrogenóide foi observado com desordem ocupacional na estrutura molecular.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*<sup>38</sup>.

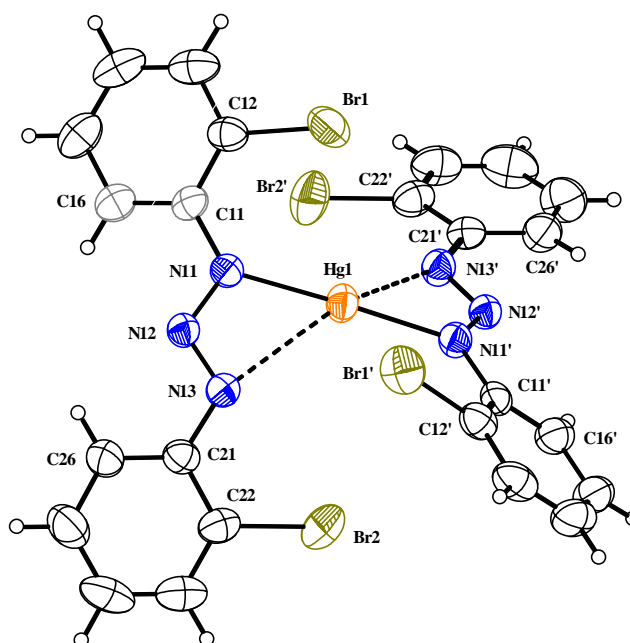
## Solução cristalina e molecular do complexo (2)

A fórmula estrutural do complexo (2) pode ser observada na **Figura 28**, correspondendo a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions oriundos da molécula 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno aparecem como ligantes monodentados, conferindo uma geometria linear ao centro metálico, comum para este íon metálico com hibridização *sp*.



**Figura 28.** Fórmula estrutural do complexo (2).

A rede cristalina do complexo (2) é formada de moléculas discretas de um complexo mononuclear neutro de Hg(II) com número de coordenação dois (**Figura 29**).



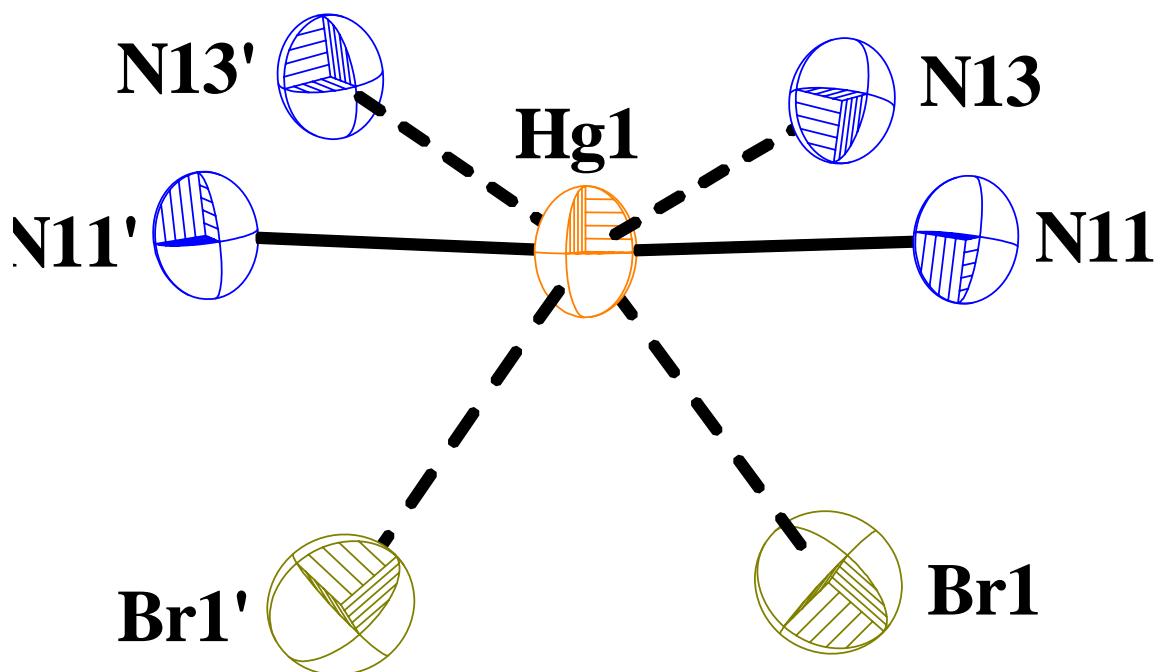
**Figura 29.** Projeção<sup>43</sup> estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos de átomos diferentes de carbono representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio representados com raios atômicos arbitrários.

O íon metálico se situa em uma posição cristalográfica especial correspondente a um eixo cristalográfico axial de segunda ordem (cristalograficamente 2), com as coordenadas fracionárias [Hg1: 0,5; 0,2011(1) e 0,25]. A molécula do complexo inclui dois íons ligantes [RNNNR]<sup>-</sup> (R = 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) na esfera de coordenação do íon Hg(II). Resultando em uma entidade molecular mononuclear com simetria cristalográfica local 2.

O íon Hg(II) encontra-se coordenado linearmente e de forma terminal por dois ânions 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazenido através dos átomos N11 e N11' [Hg1—N11, N11' = 2,113(5)Å; ângulo N11—Hg— N11' = 175,8(2)°; código de simetria (') 1-x, y, ½ - z]. Estes valores apresentam uma boa concordância com os citados na literatura para o complexo {Hg[NNN(PhR)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (R = NO<sub>2</sub>, F) [Hg1—N11, N11'' = 2,077(4)Å; ângulo N11—Hg— N11'' = 180,0(2)°; código de simetria (') 1-x, 1-y, -z]<sup>32</sup>.

Adicionalmente, observam-se para o complexo (2) fracas interações, Hg1··N13, N13' = 2,635(5)Å e Hg1··Br1, Br1' = 3,145(5)Å, gerando-se uma geometria de coordenação octaédrica fortemente distorcida para o íon Hg(II) ao contrário da esperada geometria linear prevista anteriormente (**Figura 30**).





**Figura 30.** Projeção da esfera de coordenação do íon Hg(II) no complexo (2).

Deduz-se uma geometria de coordenação octaédrica distorcida para o íon Hg(II), considerando-se o grupamento N11—Hg— N11' (ângulo N11—Hg— N11' =  $175,8(2)^\circ$ ) com eixo axial principal do poliedro de coordenação. Neste caso, o plano equatorial do poliedro distorcido é formado pelos átomos N13, N13', Br1 e Br1' (ângulo =  $85,24^\circ$ ).

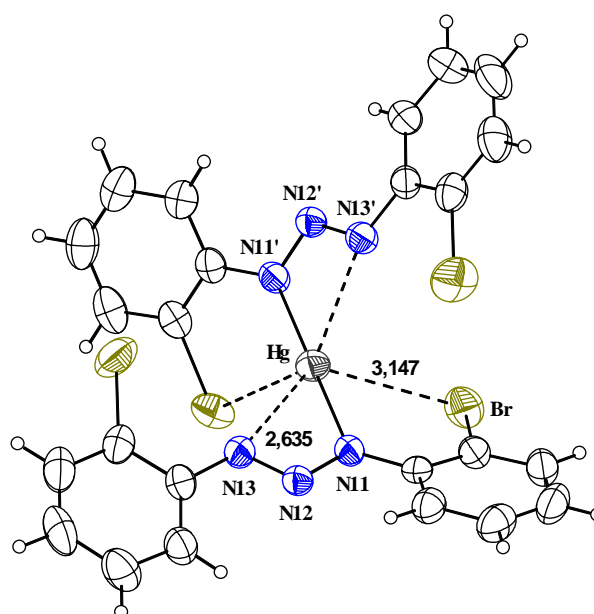
Outra questão importante a ser mencionada refere-se à presença do grupamento substituinte volumoso em posição *orto*, que para o complexo (2) nos anéis fenílicos terminais encontram-se posicionados átomos de bromo.

A investigação deste efeito tem despertado grande interesse, pois se acredita que a presença destes, acarreta entre outros fatores, na proteção em relação ao centro metálico e distorção na planaridade das moléculas.

Durante a descrição da síntese do complexo (2) foi relatada a presença de piridina no ensaio de cristalização, no entanto, a mesma não participou da esfera de coordenação do íon Hg(II), este fator pode ser atribuído a grande densidade eletrônica oriunda dos átomos de bromo posicionados nos anéis aromáticos terminais conferindo um efeito protetor e impedindo a coordenação à outros ligantes.

Ainda estudando o efeito do substituinte volumoso em posição *orto*, podemos verificar que o complexo (2) sofreu um considerável desvio da planaridade quando comparado ao pré-ligante livre (1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno). Efeitos eletrônicos, como de ressonância, deveriam contribuir para uma coplanaridade na estrutura do ligante triazenido ligado ao centro metálico de Hg(II). Dois fatores são apontados para a interpretação deste desvio, o primeiro, pode estar relacionado aos volumes dos grupos substituintes, onde se verifica que o raio atômico do bromo está na ordem de 1,12 Å, acarretando numa alta densidade eletrônica nas proximidades do ambiente de coordenação. Como segundo fator, podemos mencionar a possibilidade das interações polarizadas estarem interferindo no desvio da planaridade.

Na **Figura 31** podem ser observadas as interações polarizadas no complexo (2) bem como as suas distâncias. Esta projeção pode esclarecer a distorção que ocorre no composto, destacando-se os fragmentos N13-Hg1-N13', Br1'-Hg1 e Br2'-Hg1.



**Figura 31.** Projeção do complexo (2) destacando as ligações polarizadas com suas respectivas distâncias.

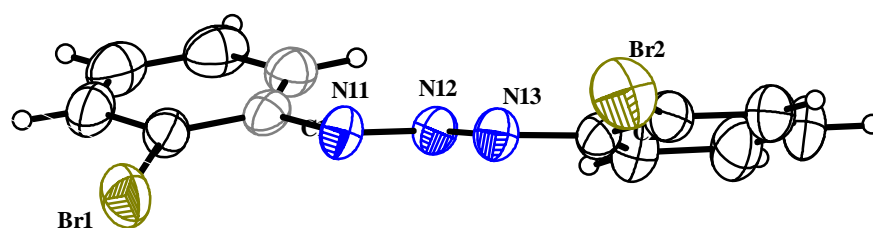
Os anéis fenílicos que compõem o ligante triazenido não são planos. O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s) para os anéis C11-C16 e C21-C26 comprova a não planaridade dos mesmos.

Analisando os desvios da planaridade para os planos que envolvem os anéis C11-C16 e C21-C26 no complexo (2), observa-se um ângulo interplanar de 33,4°. A deslocalização de elétrons  $\pi$  via grupamento Br1 passando por C11-C16 do anel fenílico e pela cadeia diazoamínica N11-N13 é favorecida, pois o bromo é doador de elétrons pelo efeito mesomérico negativo (-M) e assim, a densidade eletrônica estabiliza o sistema insaturado, porém não é capaz de minimizar o ângulo interplanar desviado. Para o plano do anel C11-C16 e plano N11-N13 o ângulo interplanar é de 20,1° e entre o anel C21-C26 e plano N11-N13 o ângulo é de 14,5°. O íon Hg(II) e todos os átomos de nitrogênio da cadeia triazenídica juntamente com os átomos de bromo também exibem um valor alto de desvio da planaridade. Os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no complexo (2) bem como, os desvios médios quadráticos (r.m.s) observados nos fragmentos analisados, estão reunidos na **Tabela 10**.

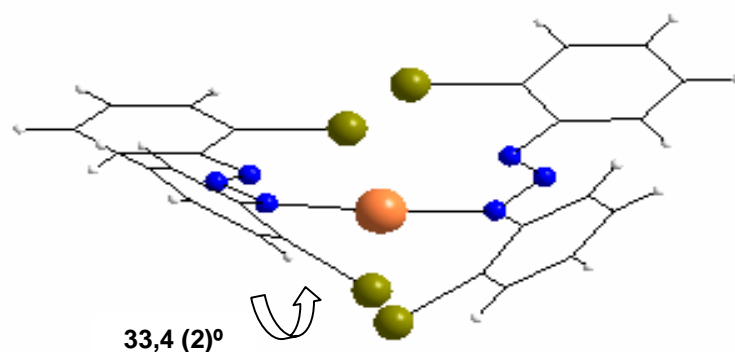
**Tabela 10.** Ângulos interplanares (°) entre os principais fragmentos do complexo (2).

<b>Fragmento 1/2</b>	<b>Planaridade 1/2</b>	<b>Ângulo interplanar 1/2</b>
C11-C16/ C21-C26	0,0100/ 0,0036	33,4 (2)
C11-C16/ N11-N13	0,0100/ 0	20,1 (4)
C21-C26/ N11-N13	0,0036/ 0	14,5 (4)
N13- Hg1-N13'/ Br1-Hg1- Br'	0,2739/ 0,0438	61,6 (4)

Na **Figura 32** está representado o desvio interplanar que existe entre os anéis fenílicos terminais, projetado no ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação assim como na molécula completa.



(a)



(b)

**Figura 32.** Projeção do complexo (2) (a) ligante triazenido livre do ambiente de coordenação e em (b) uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido entre os anéis C11-C16 e C21-C26.

Bhem<sup>35</sup> trabalhando com o pré-ligante 1,3-Bis(4-bromofenil)triazeno obteve o complexo  $[\text{Hg}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ , no qual o ligante triazenido não sofreu um desvio do plano com um valor significativo. A diferença entre uma estrutura e outra

deve estar relacionada com a posição do substituinte bromo, que neste trabalho encontra-se na posição *orto* e na citação da literatura, localiza-se em posição *para*, ou seja, distante do ambiente de coordenação do íon Hg(II) não causando destruição da planaridade.

### 5.1.3 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (3)

O complexo (3) foi obtido na forma de cristais alaranjados vítreos, com hábito prismático a partir da evaporação lenta do meio de recristalização, contendo metanol, acetato de etila, acetona e piridina (1:1:1:1).

Os parâmetros cela unitária foram determinados a partir das 2655 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald vinculados à região de varredura angular de 2,2 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades<sup>38</sup>.

Do total de 14256 reflexões foram rejeitadas 1704, totalizando 15960 reflexões. Estas foram submetidas ao programa *XPREP*<sup>38</sup> para a determinação do grupo espacial para proceder a solução da estrutura<sup>40</sup>.

Os parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados da estrutura do complexo (3) estão listados na **Tabela 11**.

**Tabela 11.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3)

Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> F <sub>12</sub> HgN <sub>6</sub>
Massa Molecular	865,06 g
Sistema Cristalino	Monoclínico
Z	4
Grupo Espacial	C2/c

Continuação da Tabela 11.

<i>a</i>	20,8663(6) Å
<i>b</i>	9,9525(4) Å
<i>c</i>	15,6013(5) Å
$\beta$	118,007(2)°
<i>V</i>	2860,52(17) Å <sup>3</sup>
<i>D<sub>x</sub></i>	2,009 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorção	5,491 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (0 0 0)	1656
Dimensões do cristal	0,49 x 0,35 x 0,18 mm
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,2 a 25,50°.
Região de índices	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexões coletadas	15960
Reflexões independentes	2649 [R(int) = 0,0196]
Transmissão, máxima e mínima	0,4331 e 0,1731
Dados/ restrições/ parâmetros	2649 / 0 / 214
<i>S</i> , Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	1,120
<i>R</i> Índices Finais [ <i>I</i> > 2( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0666, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1435
<i>R</i> Índices (todos os dados)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0806, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1519
Densidade eletrônica residual	2,416 e – 3,533 e.Å <sup>-3</sup>

### Determinação do grupo espacial e solução da estrutura cristalina e molecular

A solução da estrutura decorreu com o grupo espacial *C2/c* (n°. 15 - *International Tables for Crystallography*<sup>38</sup>). A condição sistemática de reflexão *h* +

$k=2n$  ( $n =$  número inteiro) observada para reflexões integrais ( $hkl$ ), confirma o Tipo de Bravais C para a rede cristalina tridimensional.

O grupo espacial  $C2/c$  (simbologia completa) é centrossimétrico em função da simetria de Laue  $2/m$ .

### Solução da Estrutura Molecular

A fórmula empírica:

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

permite prever o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) integrantes da estrutura molecular.

Admitido-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial  $C2/c$  e assim, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a oito (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da estrutura molecular do complexo resulta em:

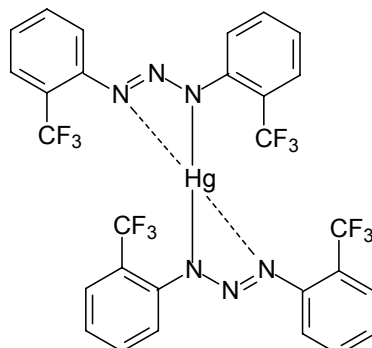
$$N_{AM} = 2860,52 \text{ \AA}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 19,86 \sim 20 \text{ átomos.}$$

Este número, que pode apresentar um erro experimental cerca de  $\pm 10\%$ , admitiu um complexo mononuclear com a fórmula empírica,  $C_{14}F_6HgN_3$ , ou seja  $[Hg(II)(CF_3C_6H_4NNNC_6H_4CF_3)]$ , consistente portanto, com a parte assimétrica de uma molécula completa  $[Hg(II)(CF_3C_6H_4NNNC_6H_4CF_3)_2]$  em função da carga +2 do íon mercúrio.

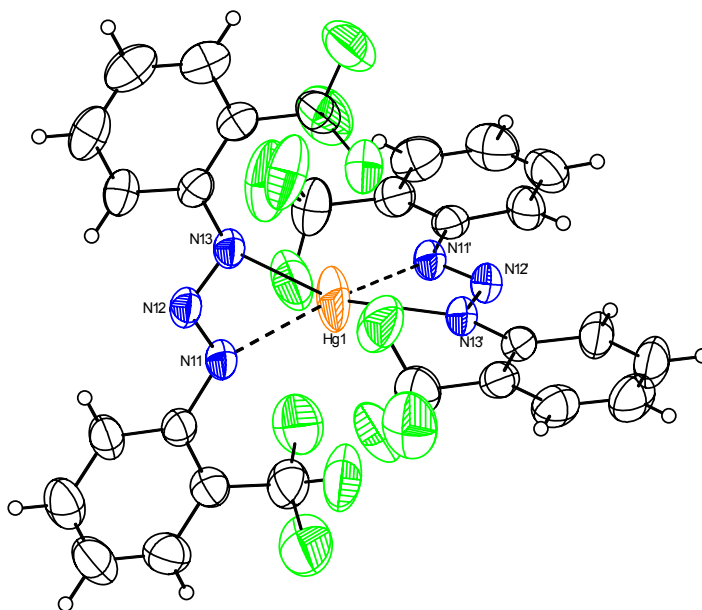
A estrutura molecular de **(3)** corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions descendentes pré-ligante **(1)** atuam fundamentalmente como ligantes monodentados, determinando uma

geometria de coordenação linear em relação ao centro metálico típica para esse íon com hibridização  $sp$ , conforme pode ser observado na **Figura 33**.



**Figura 33.** Fórmula estrutural do complexo (3).

A estrutura cristalina de (3) inclui duas moléculas discretas do complexo mononuclear de Hg(II) dicoordenado na célula elementar, de acordo com a **Figura 34**.



**Figura 34.** Projeção<sup>43</sup> da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos de átomos diferentes de carbono representados com um nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio representados com raios atômicos arbitrários.



No complexo, dois ligantes 1,3-diaril substituídos desprotonados estão coordenados numa via oposta para um íon Hg(II) por meio de duas ligações primárias Hg—N e duas interações secundárias Hg—N, as interações secundárias são polarizadas e fracas, mas suficientes para estabilizar uma interação metal-nitrogênio. A unidade assimétrica é formalmente relacionada com a outra metade da molécula através de um centro de inversão, localizado sobre o íon Hg(II).

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos<sup>40</sup> incluindo todas as reflexões coletadas (15960) com exclusão das rejeitadas (1704) e o grupo espacial *C*/2*c*.

Os átomos não-hidrogenóides da molécula do complexo (**3**) formam localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenças a partir da solução da estrutura molecular e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos, sendo que os dados são observados na **Tabela 12**.

**Tabela 12.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (**3**).  $U(eq)$  é definido como 1/3 do tensor ortogonal  $U^{ij}$ . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6163(6)	6010(11)	4167(8)	73(3)
C(2)	3579(6)	11036(11)	1318(7)	69(2)
C(11)	5338(4)	7117(8)	4747(5)	44(2)
C(12)	5888(4)	6196(8)	4886(6)	52(2)

Continuação da Tabela 12.

---

C(13)	6207(5)	5426(10)	5735(7)	69(2)
C(14)	5987(6)	5556(11)	6430(7)	75(3)
C(15)	5461(6)	6452(10)	6308(6)	69(3)
C(16)	5138(5)	7230(9)	5471(5)	55(2)
C(21)	3654(4)	10257(7)	2902(5)	43(2)
C(22)	3332(4)	11072(8)	2077(6)	49(2)
C(23)	2778(5)	11948(9)	1944(7)	66(2)
C(24)	2528(5)	12017(10)	2639(9)	75(3)
C(25)	2842(5)	11230(10)	3437(8)	73(3)
C(26)	3398(4)	10365(9)	3581(6)	58(2)
N(11)	5006(3)	7911(7)	3897(4)	46(1)
N(12)	4488(3)	8686(6)	3836(4)	45(1)
N(13)	4225(3)	9378(6)	3041(4)	44(1)
F(11)	5642(4)	5639(8)	3293(5)	103(2)
F(12)	6450(4)	7100(7)	4012(6)	108(2)
F(13)	6668(4)	5067(8)	4419(6)	124(3)
F(21)	4279(3)	11358(7)	1672(5)	96(2)
F(22)	3508(4)	9831(7)	912(4)	99(2)
F(23)	3218(4)	11880(8)	590(5)	108(2)
Hg(1)	5000	8483(1)	2500	105(1)

---

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Hg(II) na cela elementar foram obtidas a partir da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de um conjunto de ângulos de fase pré-estabelecido pelo programa *SIR2004*<sup>40</sup> (Métodos Diretos). O modelo escolhido com a melhor figura de mérito para a solução da estrutura molecular

apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição da intensidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0,5000$$

$$y = 0,8479$$

$$z = 0,2500$$

Estas coordenadas confirmam a posição cristalográfica especial do íon Hg(II) situado sobre um eixo axial de rotação secundário (cristalográfico 2), no grupo espacial  $C2/c$ . Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon Hg(II) metálico e os átomos de nitrogênio triazenídicos no ambiente de coordenação: Hg-N<sub>triazenido</sub> = 2,247(6) (ligação monodentada) Hg -N11 e Hg-N<sub>triazenido</sub> = 2,325(5) (ligação polarizada) Hg-N13.

Em etapas seguintes foi localizado então o átomo pesado (Hg) que resultou em uma densidade eletrônica alta e a resolução parcial da estrutura cristalina.

Os demais átomos não-hidrogenóides complementares da molécula foram localizados através de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos.

O refinamento final envolvendo a estrutura molecular completa, com parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a inclusão da correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*<sup>39</sup>, reunindo 214 parâmetros, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$  (dados observados) = 0,096,  $R_1$  (todos os dados) = 0,120 e ponderado  $wR_2 = 0,357$ .

Nenhum átomo não-hidrogenóide foi observado com desordem ocupacional na estrutura molecular.

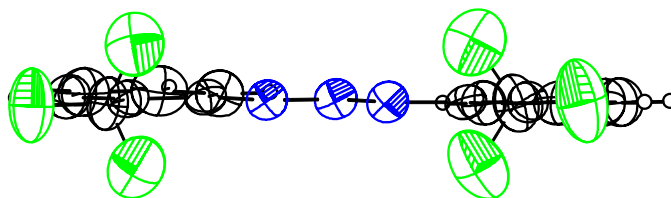
Os demais dados relacionados a comprimentos e ângulos de ligações da estrutura cristalina do complexo (**3**) estão reunidos na **Tabela 13** – Anexo 1; pág. 118.

Analisando a estrutura do complexo (**3**) destacam-se as ligações Hg1-N(11) [2,247(6)Å] e Hg1-N(13) [2,325(5)], esta última considerada secundária, polarizada e fraca, porém capaz de estabilizar a ligação entre o íon metálico Hg(II) com o átomo de nitrogênio.

O efeito estérico imposto pelos substituintes *orto*-CF<sub>3</sub> nos anéis fenilas terminais obviamente se reflete nos ângulos de ligações N13-Hg1-N13' de 134,94(0)° e N11-Hg1-N11' de 150,66(0)°; (<sup>o</sup>)1 - x, y, ½ -z, fortemente desviados frente ao ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear.

Uma consequência do modo de coordenação monodentado dos ligantes triazenidos é o observado nos comprimentos das ligações diferenciados<sup>8</sup>, no entanto, para este complexo temos os seguintes valores, N(11)-N(12) [1,295(8)Å] e N(12)-N(13) [1,294(8)Å] que se apresentaram muito próximos. O comprimento da ligação N(11)-N(12) é menor do que o esperado para a ligação simples (1,44 Å)<sup>8</sup>, assim como, o comprimento da ligação N(12)-N(13) que está acima do valor esperado para a dupla ligação (1,24Å)<sup>8</sup>. As ligações N(11)-C(11) [1,414(9)Å] e N(13)-C(21) [1,411(9)Å], são mais curtas que a esperada para a ligação simples N-C<sub>aril</sub> [1,452 Å; para aminas secundárias, RNH<sub>2</sub>, com R envolvendo C sp<sup>2</sup>]<sup>8</sup>. Estes últimos valores, juntamente com os comprimentos de ligação acima observados, implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica NNN desprotonada na direção dos substituintes 2-trifluormetilfenila terminais.

A **Figura 35** mostra a projeção do ligante triazenido  $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]^-$  livre da coordenação ao centro metálico de Hg(II). O ligante é praticamente plano com um pequeno desvio da planaridade de  $3,14 (8)^\circ$ .



**Figura 35.** Projeção do pré-ligante (1) na forma livre demonstrando pequeno desvio da planaridade global.

Neste complexo (3) observa-se um vantajoso desvio da planaridade envolvendo os planos N11-N12-N13-Hg1 e N11'-N12'-N13'-Hg1 de  $88,9 (3)^\circ$ . Fato este que pode ser explicado pelo efeito estérico dos grupamentos substituintes em posição *orto*, assim como, pela presença de ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo os átomos C13—H13 $\cdots$ F13, C16—H16 $\cdots$ N12 e C23—H23 $\cdots$ F23.

Os comprimentos das ligações de hidrogênio  $D\cdots H\cdots A$  (Å), observadas no complexo (3) estão listados na **Tabela 14**.

**Tabela 14.** Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å,  $^\circ$ ).

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\cdots H\cdots A$
C13—H13 $\cdots$ F13	0,93	2,30	2,66(2)	102
C16—H16 $\cdots$ N12	0,93	2,37	2,69(13)	100
C23—H23 $\cdots$ F22	0,93	2,35	2,691(3)	101

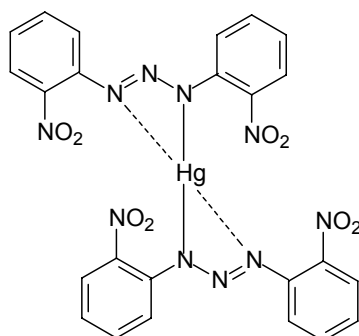
#### 5.1.4 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo (4)

A estrutura cristalina do complexo (4) é composta por dois ânions triazenidos  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$  coordenados ao centro metálico de Hg(II) caracterizando um complexo. A estrutura molecular do ligante triazenido é composta por uma cadeia de nitrogênios  $[\text{NNN}]^-$ , onde os nitrogênios terminais estão ligados a anéis arilas *orto*-substituídos.

A geometria de coordenação do complexo (4) é linear. Os ligantes estão coordenados um oposto ao outro com o íon Hg(II) em comum. O complexo apresenta simetria cristalográfica local  $2/m$  com o íon Hg(II) em um centro de inversão.

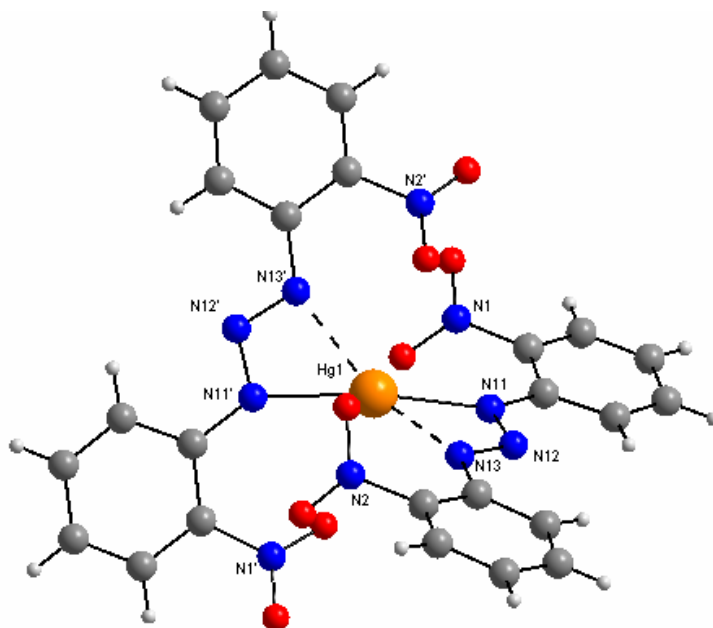
O conteúdo de cela é gerado por simetria pertinente ao grupo espacial  $C2/c$ . Através das operações de simetria  $2/m$ ,  $2$ ,  $2_1$ ,  $c$  e  $n$  são geradas quatro fórmulas elementares equivalentes e o conteúdo total de cela, assim como nos demais complexos observados anteriormente.

O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado com a cadeia nitrogenada desprotonada, conferindo uma carga formal  $-1$  para cada ânion ligante. A carga formal negativa da cadeia diazoamínica é contrabalançada pela carga positiva do íon metálico Hg (II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. Através da **Figura 36** observa-se a representação estrutural no estado sólido do complexo (4).



**Figura 36.** Fórmula estrutural do complexo (4).

A projeção da molécula do  $[\text{Hg}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$  com a respectiva simbologia dos átomos, encontra-se representada na **Figura 37**.



**Figura 37.** Projeção da estrutura molecular do complexo (4), para melhor clareza foram omitidos os átomos de oxigênio do nitro grupo que apresentam desordem ocupacional.

A **Tabela 15** reúne dados adicionais quanto a coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4).

**Tabela 15.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{24}H_{16}N_{10}O_8Hg$
Massa Molecular	773 g
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$
$Z$	4
$a$	22,5163(3) Å
$b$	8,2234(1) Å
$c$	15,1037(2) Å
$\beta$	111,282(2)°
$V$	2605,9(11) Å <sup>3</sup>
$D_x$	1,97 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorção	5,978 mm <sup>-1</sup>
$F(0\ 0\ 0)$	1496
Dimensões do cristal	0,31 x 0,10 x 0,07 mm
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,9 a 28,4°.
Região de índices	$-30 \leq h \leq 13, -7 \leq k \leq 10, -9 \leq l \leq 1$
Reflexões coletadas	3993
Reflexões independentes	2460 [R(int) = 0,0131]
Transmissão, máxima e mínima	0,6797 e 0,2587



Continuação da **Tabela 15**.

Dados/ restrições/ parâmetros	2460/ 0 / 196
S, Índice de confiança incluindo $F^2$	1,132
R Índices Finais [ $I > 2(I)$ ]	$R_1 = 0,078$ , $wR_2 = 0,232$
R Índices (todos os dados)	$R_1 = 0,107$ , $wR_2 = 0,275$
Densidade eletrônica residual	$2,359 \text{ e} - 3,942 \text{ e.Å}^{-3}$

### Solução da Estrutura Molecular

A fórmula empírica:

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

permite prever o número de átomos não-hidrogenóides ( $N_{AM}$ ) integrantes da estrutura molecular.

Admitido-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial  $C2/c$  e assim, um número de fórmulas elementares ( $Z$ ) igual a oito (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes da estrutura molecular do complexo resulta em:

$$N_{AM} = 2606 \text{ Å}^3/8 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 36,19 \sim 36 \text{ átomos.}$$

Este número, que pode apresentar um erro experimental cerca de  $\pm 10\%$ , admitiu um complexo mononuclear com a fórmula empírica,  $C_{24}N_{10}O_8Hg$ , ou seja  $[Hg(NO_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]$ , consistente portanto, com a parte assimétrica de uma molécula completa  $[Hg(NO_2C_6H_4NNNC_6H_4NO_2)_2]$  em função da carga +2 do íon mercúrio.

As coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Hg(II) na cela elementar foram obtidas a partir da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo incluindo o refinamento de um conjunto de ângulos de fase pré-estabelecido pelo programa *SIR2004*<sup>40</sup> (Métodos Diretos). O modelo escolhido com a melhor figura de mérito para a solução da estrutura molecular apresentou as seguintes coordenadas fracionárias preliminares para o íon metálico no mapa da distribuição da intensidade eletrônica na cela elementar:

$$x = 0,0000$$

$$y = 0,0854$$

$$z = 0,7500$$

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica especial do íon Hg(II) situado sobre um eixo axial de rotação secundário (cristalográfico 2), com um fator de ocupação 0,5 no grupo espacial *C2/c*. Para a solução preliminar da estrutura molecular também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon Hg(II) metálico e os átomos de nitrogênio triazenídicos no ambiente de coordenação:

$$\text{Hg-N}_{\text{triazenido}} = 2,220 \text{ (ligação monodentada) Hg -N11}$$

$$\text{Hg-N}_{\text{triazenido}} = 2,358 \text{ (ligação polarizada) Hg-N13}$$

Em etapas seguintes foi localizado então o átomo pesado (Hg) que resultou em uma densidade eletrônica alta e a resolução parcial da estrutura cristalina.

Os demais átomos não-hidrogenóides complementares da molécula foram localizados através de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em

cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos, sendo que os dados podem ser vistos na **Tabela 16** – Anexo 1; pág. 121.

O refinamento final envolvendo a estrutura molecular completa, com parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a inclusão da correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*<sup>1</sup>, reunindo 196 parâmetros, resultou nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$  (dados observados) = 0,078,  $R_1$  (todos os dados) = 0,107 e ponderado  $wR_2$  = 0,232.

Os átomos de oxigênio do nitro grupo em posição *orto* apresentam uma desordem ocupacional.

Os demais dados relacionados à comprimentos e ângulos de ligações da estrutura cristalina do complexo (4) estão reunidos na **Tabela 17** - Anexo 1; pág.123.

A ligação entre Hg1-N(11) no complexo (4), tem comprimento de 2,220(1)Å e para Hg1-N(13) 2,358(0) Å, sendo a primeira mais intensa do que a segunda, pois esta é polarizada e fraca.

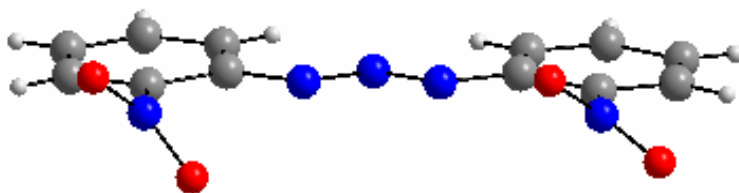
Os comprimentos das ligações N12-N13 e N12-N11 não diferem significativamente, sendo iguais a 1,301(12)Å e 1,305(14) , respectivamente. Neste caso a elevada simetria do ligante triazenido impõe a equivalência das duas ligações. O comprimento das ligações N11-C11 [1,409(14)Å e N13-C21 [1,391(15)] também são menores do que o esperado para uma ligação simples [soma dos raios covalentes N-C<sub>aril</sub> = 1,452Å]<sup>16</sup>.

Da mesma forma apresentada nos complexos (2 e 3) o complexo (4) deve sofrer o efeito estérico imposto pelos substituintes *orto*-NO<sub>2</sub> nos anéis fenilas

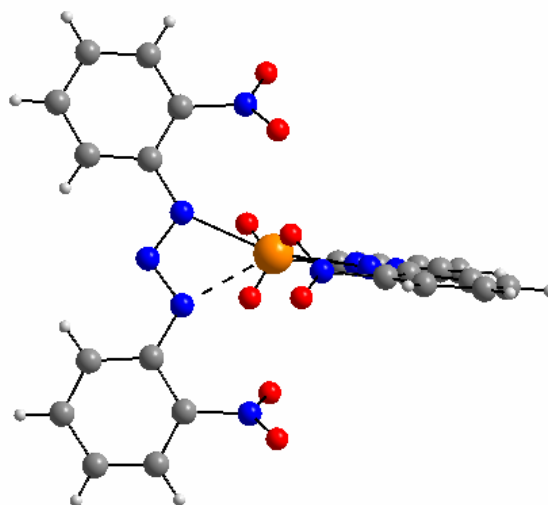
terminais, a consequência direta deste efeito, está relacionada com os ângulos de ligações N13-Hg1-N13' de 137,5(0)° e N11-Hg1-N11' de 159,84(0)°; ( $\bar{1}$ )1 - x, y,  $\frac{1}{2}$  - z, os valores apresentados encontram-se distantes do ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear.

Um comportamento bastante semelhante como apresentado pelo complexo (2) também foi evidenciado no que diz respeito aos fragmentos C11-C16 e C21-C26 dos anéis fenílicos terminais, que praticamente não sofreram desvio quando um relacionado ao outro, o ângulo interplanar observado foi de 4,40 (8)°. No entanto, quando analisado os fragmentos N11-N12-N13-Hg1 e N11'-N12'-N13'-Hg1 houve um desvio de 72,2 (3)°. Mais uma vez, acredita-se que o efeito do substituinte esteja causando a destruição da planaridade. O efeito de ressonância deveria contribuir para a acomodação do íon metálico de Hg(II) no ambiente de coordenação bem como, o envolvimento da cadeia triazenídica, porém, levando em consideração que o substituinte *o*-NO<sub>2</sub> é um grupo deficiente em elétrons o efeito mesomérico exercido neste caso, não é suficiente para manter a planaridade do sistema.

Na **Figura 38** temos a projeção do ligante triazenido livre do ambiente de coordenação do íon Hg(II) bem como a projeção do complexo (4) com uma vista lateral onde observa-se o desvio envolvendo os planos N11-N12-N13-Hg1/ N11'-N12'-N13'-Hg1 com um desvio de 72,2 (3)°.



(a)



(b)

**Figura 38.** Projeção do complexo (4) em (a) o ligante livre do ambiente de coordenação e em (b) uma vista lateral evidenciando os planos N11-N12-N13-Hg1/ N11'-N12'-N13'-Hg1 com um desvio de 72,2 (3)°.

Uma consideração que pode ser feita com relação ao complexo (4) é compará-lo ao trabalho desenvolvido por Ledesma<sup>48</sup> onde utilizando o pré-ligante 1,3-*Bis*(4-nitrofenil)triazeno, obteve o complexo [Hg(NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]. N C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, com os nitro-grupos em posição *para*, distantes dos ambiente de coordenação e portanto, favorecendo a entrada de um terceiro ligante na esfera de coordenação do íon Hg(II), formando uma geometria de coordenação *T*-distorcida. Além de mantida a planaridade total da molécula, sem sofrer distorção na sua estrutura.

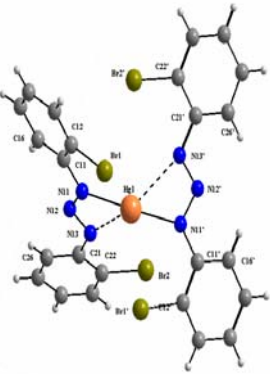
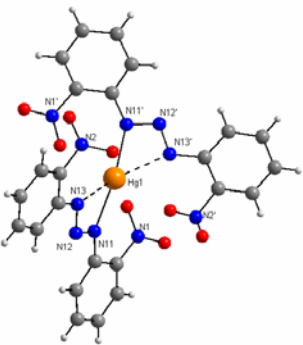
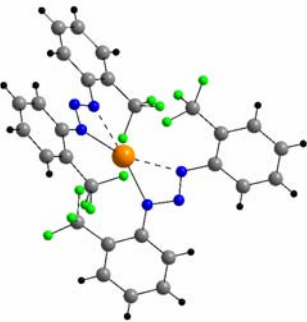
### 5.1.5 Complexos de Mercúrio (II) com Ligantes Triazenidos – um breve comentário dos resultados

O íon mercúrio(II) possui uma configuração eletrônica  $5d^{10}$  e levando em consideração que não há efeito de estabilização no campo cristalino do íon (devido a sua camada  $d$  completa), a estereoquímica está determinada somente por considerações de tamanho, forças eletrostáticas, efeitos eletrônicos e forças covalentes de ligação. Os números de coordenação e a geometria mais prováveis para o Hg(II) são: dois (linear), Três (trigonal plana), embora existam casos de geometria tetraédrica e octaédrica. O mercúrio forma freqüentemente ligações lineares, sendo que a coordenação linear é mais característica do Hg(II) que de qualquer outra espécie metálica.

Os complexos de Hg(II) obtidos neste trabalho resultaram em primeira instância, em estruturas lineares, com hibridização  $sp$ , típica para este íon, porém devido aos efeitos eletrônicos fortemente presentes nos grupamentos substituintes aos ligantes triazenidos, houve a apresentação de uma distância muito grande em relação ao ângulo ideal ( $180^\circ$ ) para uma geometria de coordenação linear. Um comparativo entre alguns dos dados dos resultados obtidos podem ser observados na **Tabela 18**.

**Tabela 18.** Resultados obtidos para os complexos (2), (3) e (4).

Complexo de Mercúrio(II)	Ângulo de desvio da planaridade para os planos N11-N12-N13-Hg1/ N11'-N12'-N13'-Hg1	Ângulos da ligação envolvendo o fragmento N11-Hg1-N11'	Geometria de Coordenação

<p>Complexo (2)</p> 	61,6°	175,8°	Octaédrica Distorcida
<p>Complexo (4)</p> 	72,2°	159,8°	Linear
<p>Complexo (3)</p> 	88,9°	150,7°	Linear

O efeito eletrônico imposto pelos substituintes nos anéis fenilas terminais, próximos ao ambiente de coordenação também confere a proteção ao centro metálico de Hg(II), blindando-o de outros ligantes.

O interesse em complexos desta natureza, com tais efeitos eletrônicos, inspiram a mais investigação e mais resultados que possam contribuir e justificar as possibilidades levantadas.

## 5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha é outra espécie de radiação eletromagnética cujo espectro começa num dos limites do espectro da luz (o vermelho) e se estende até à zona das ondas hertzianas (radar, televisão, rádio). É caracterizada por um comprimento de onda compreendido entre cerca de 800 e 105 nm.

Nas moléculas, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar os seus estados de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado.

Como não é possível a uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos das moléculas. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes em amostras.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos trizenos, oferecem importantes informações relacionadas às bandas de absorção observadas na cadeia nitrogenada, permitindo a caracterização de ligantes livres bem como de espécies complexadas. Assim sendo, as principais frequências de absorção são as que envolvem estiramentos simétricos e assimétricos, além de deformações apresentadas pelos grupos (**N=N**), (**N-N**), (**-CF<sub>3</sub>**), (**-Br**), (**-NO<sub>2</sub>**), que serão detalhadas neste trabalho.

Uma especial atenção deve ser dada para as frequências de absorção das ligações **N=N**, **N-N** e **N-H** características de compostos trizenos. Estas absorções fornecem informações importantes sobre a formação das moléculas de pré-ligantes e dos complexos, visto que inúmeros trabalhos descritos na literatura



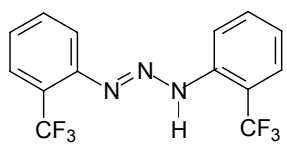
mostram que a desprotonação acaba causando uma mudança nas frequências de absorção destas moléculas. Desta forma, ocorre o desaparecimento das bandas referentes às ligações **N=N**, **N-N** e **N-H** seguido do surgimento de uma banda intermediária que se refere a deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica.

### 5.2.1 Discussão dos Espectros no Infravermelho de Pré-ligantes Trizenos

Bandas Intensas consideradas características dos grupos substituintes ligados aos pré-ligantes utilizados neste trabalho serão observadas na seqüência e podem ser comparadas com as descritas na literatura<sup>49,50,51</sup>.

Na **Tabela 19** Observa-se um comparativo entre as bandas descritas na literatura e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante (1).

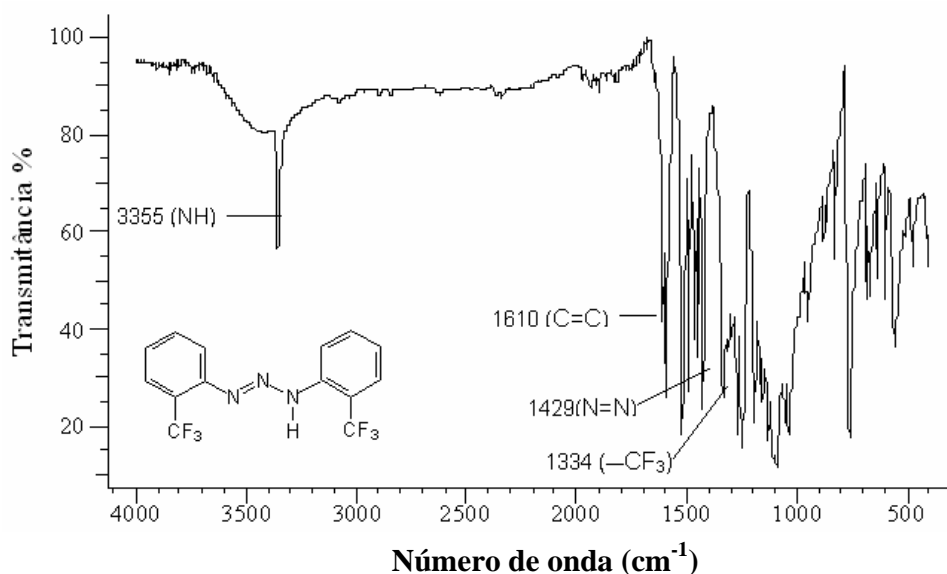
**Tabela 19.** Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura<sup>49,50,51</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante (1).

Literatura <sup>49,50,51</sup>			Pré-ligante (1)	
				
Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade relativa
$\nu_{as}$ (N-H)	3290	F	3355	F
$\nu_s$ (N-N)	1202	F	1194	F
$\nu$ (N=N)	1416	MF	1429	MF
$\nu_{as}$ (C=C)	1600	F	1610	F
$\nu_{as}$ (-CF <sub>3</sub> )	1330	MF	1334	MF

Onde: MF = muito forte, F = forte.

As bandas normalmente utilizadas na caracterização dos trizenos pela espectroscopia de infravermelho são as que correspondem aos estiramentos N=N e N—N na cadeia nitrogenada, sendo possível observar que a dupla ligação absorve a uma frequência ligeiramente maior por possuir uma maior ordem de ligação. Para o pré-ligante (1), essas bandas ocorrem em  $1429\text{cm}^{-1}$  v (N=N) e  $1194\text{cm}^{-1}$  v<sub>s</sub>(N—N).

O pré-ligante em questão apresenta v<sub>as</sub>(N—H) em  $3355\text{ cm}^{-1}$ , banda de absorção importante, pois constata-se se houve ou não desprotonação do ligante na coordenação ao centro metálico.

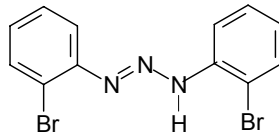


**Figura 39.** Espectro no infravermelho na região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  do pré-ligante (1).

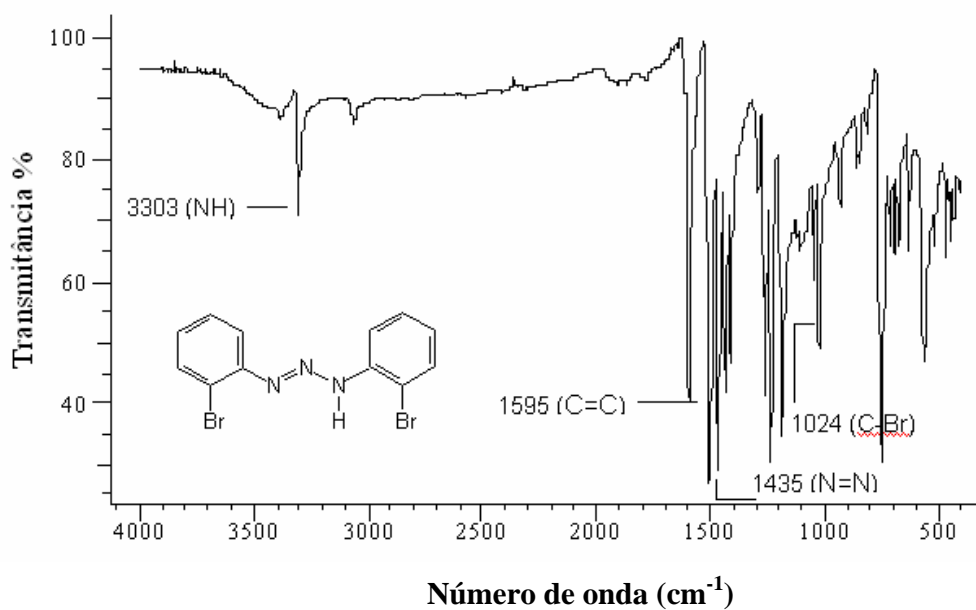
Na seqüência observa-se a **Tabela 20** com um comparativo entre as bandas descritas na literatura e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno.

O pré-ligante em questão não foi cristalizado e sua estrutura cristalina, portanto não foi resolvida, mas para fins de comparação com seu respectivo complexo de Hg(II) se faz necessário os dados apresentados a seguir.

**Tabela 20.** Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura<sup>51,52</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno.

Literatura <sup>49,50</sup>			Pré-ligante	
				
Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade relativa	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade relativa
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	3290	F	3303	F
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1202	F	1261	F
N (N=N)	1416	MF	1435	MF
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1600	F	1595	F
$\nu_{\text{as}}(\text{C-Br})$	1073	F	1024	F

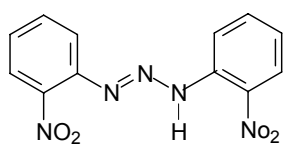
Onde: MF = muito forte, F = forte.



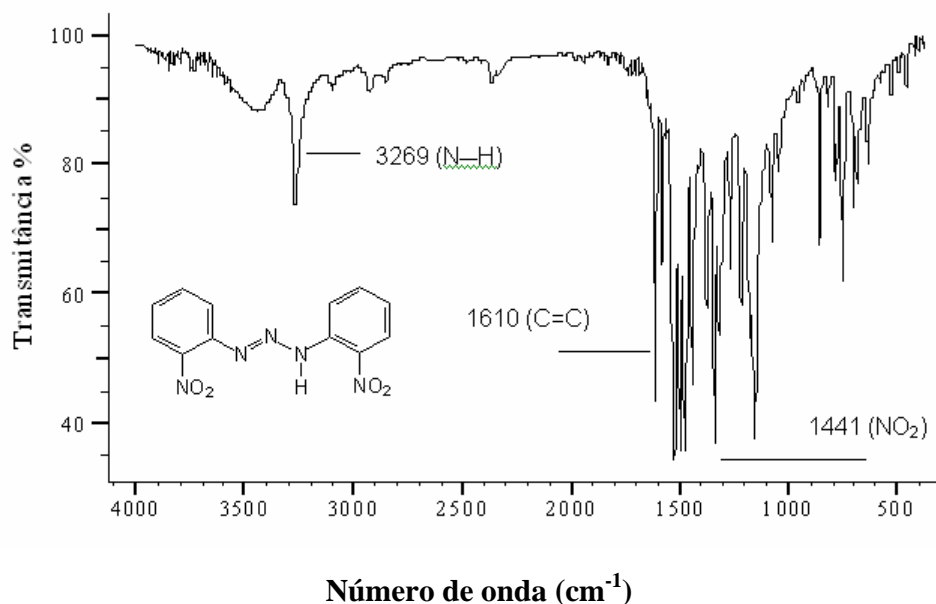
**Figura 40.** Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno.

Na **Tabela 21** encontra-se um comparativo entre as bandas descritas na literatura e as obtidas experimentalmente caracterizando o pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno.

**Tabela 21.** Comparação das bandas de infravermelho descritas na literatura<sup>52</sup> e as obtidas experimentalmente neste trabalho caracterizando o pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno.

Literatura <sup>52</sup>			Pré-ligante	
				
Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade relativa	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade relativa
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	3272	F	3269	F
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1170	F	1175	F
$\nu_{\text{s}}(\text{N=N})$	1409	MF	1441	MF
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1590	F	1610	F
$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	1345	MF	1441	MF

Onde: MF = muito forte, F = forte.



**Figura 41.** Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno.

Conforme os dados reunidos nas tabelas acima, bem como os espectros de infravermelho também relacionados, pode-se perceber que os grupamentos substituintes eletronegativos exercem efeitos eletrônicos indutivo (-I) e mesomérico (-M) sobre os anéis aromáticos, removendo parcialmente a densidade eletrônica da cadeia triazenídica e aumentando a acidez do hidrogênio imínico. Desse modo, os estiramentos  $\nu(\text{N}-\text{N})$  e  $\nu(\text{N}=\text{N})$ , são deslocados para uma região de menor frequência no espectro de absorção, essa afirmação é consistente no momento que os pré-ligantes são comparados a diaril triazenos não substituídos como o 1,3- bisfeniltriazeno.<sup>16</sup>

### 5.2.2 Discussão dos Espectros no Infravermelho para os Complexos (2), (3) e (4).

Os espectros de infravermelho para os complexos denotam uma característica bastante importante na interpretação, pois a banda de absorção N-H é de grande interesse, a presença ou ausência da mesma no espectro de infravermelho de um complexo contendo pré-ligante triazeno, indica que o ligante quando complexado ao íon metálico se encontra desprotonado ou na forma neutra<sup>8</sup>.

Em relação aos espectros dos complexos (2), (3) e (4), o desaparecimento da banda característica da ligação N-H, na região próxima aos  $3200\text{ cm}^{-1}$ , comprova a desprotonação dos pré-ligantes e conseqüentemente a deslocalização da densidade eletrônica na cadeia de nitrogênio.

As vibrações atribuídas às ligações N-N e N=N nos pré-ligantes são perturbadas na formação do complexo. As distâncias entre os nitrogênios são muito próximas e a banda no infravermelho terá um valor intermediário daquelas que caracterizam as ligações N-N e N=N, porém com uma intensidade maior que caracteriza a formação do complexo  $(\text{N}-\text{N}-\text{N})_{\text{vas}}$ .

Como efeito da coordenação com o centro metálico temos também o deslocamento das bandas atribuídas ao grupo retiradores de elétrons e aos anéis aromáticos para regiões de frequência menores. Este fato deriva da polarização da densidade eletrônica dos ligantes para os íons metálicos.

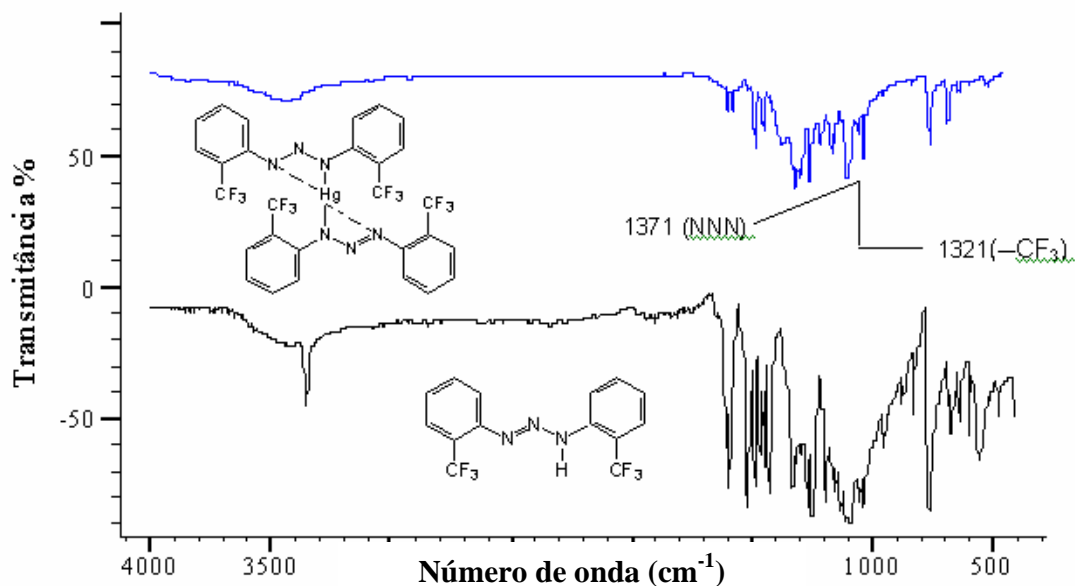
Os espectros de infravermelho do pré-ligante (1) discutido anteriormente e de seu respectivo complexo (3) formam registrados na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  e ambos estão representados na **Figura 42**.

Os dados comparativos à análise de espectroscopia de infravermelho entre as duas espécies estão listados na **Tabela 22**.

**Tabela 22.** Comparação da análise dos espectros de infravermelho do pré-ligante (1) e do complexo (3).

Pré-ligante (1)			Complexo (3)		
Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa	Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	3355	F	----	----	----
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1194	F	----	----	----
$\nu(\text{N=N})$	1429	MF	----	----	----
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1610	F	$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1607	F
$\nu_{\text{as}}(-\text{CF}_3)$	1331	MF	$\nu_{\text{as}}(-\text{CF}_3)$	1321	MF
$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	----	----	$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	1371	MF

Onde: MF = muito forte, F = forte.



**Figura 42.** Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  do pré-ligante (1) e complexo (3).

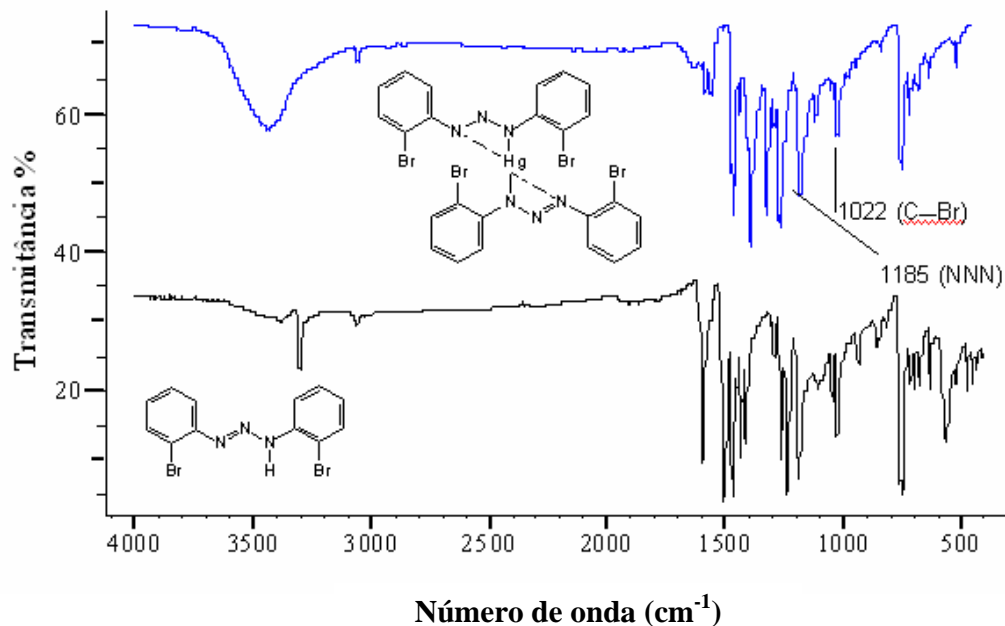
Os espectros de infravermelho do pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno discutido anteriormente e de seu respectivo complexo *trans-Bis*[2-bromofenil)triazenido]Hg(II) (2) formam registrados na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  e ambos estão representados na **Figura 43**.

Os dados comparativos à análise de espectroscopia de infravermelho entre as duas espécies estão listados na **Tabela 23**.

**Tabela 23.** Comparação da análise dos espectros de IV do pré-ligante 1,3-bis(2-bromofenil)triazeno e do complexo (2).

Pré-ligante			Complexo (2)		
Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa	Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa
v <sub>as</sub> (N—H)	3303	F	----	----	----
v <sub>s</sub> (N—N)	1261	F	----	----	----
v (N=N)	1435	MF	----	----	----
v <sub>as</sub> (C=C)	1595	F	v <sub>as</sub> (C=C)	1584	F
v <sub>as</sub> (—Br)	1024	MF	v <sub>as</sub> (—CBr)	1022	MF
v <sub>as</sub> (NNN)	----	----	v <sub>as</sub> (NNN)	1185	MF

Onde: MF = muito forte, F = forte.



**Figura 43.** Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> do pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno e complexo (2).



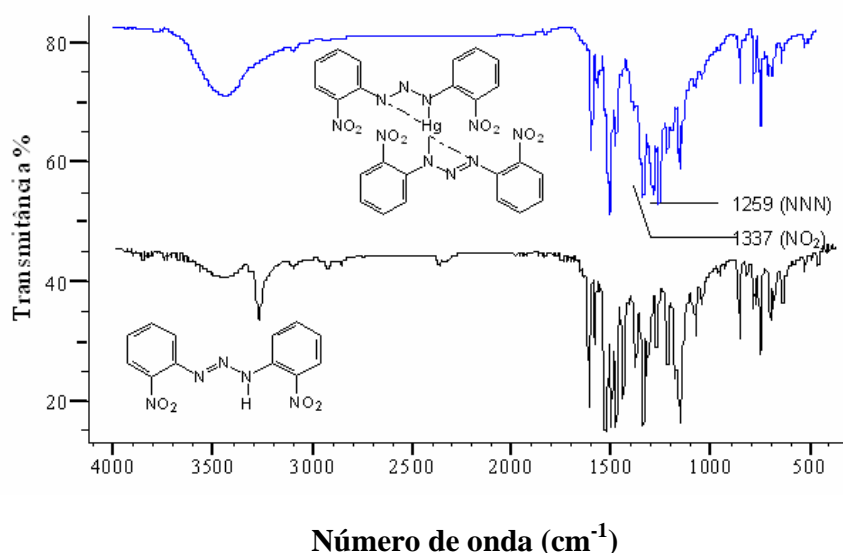
Os espectros de infravermelho do pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno discutido anteriormente e de seu respectivo complexo (4) foram registrados na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  e ambos estão representados na **Figura 44**.

Os dados comparativos à análise de espectroscopia de infravermelho entre as duas espécies estão listados na **Tabela 24**.

**Tabela 24.** Comparação da análise dos espectros de infravermelho do pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno e do complexo (4).

Pré-ligante			Complexo (4)		
Atribuição	Freqüência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa	Atribuição	Freqüência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	3269	F	----	----	----
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1175	<i>F</i>	----	----	----
$\nu(\text{N=N})$	1441	MF	----	----	----
$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1610	F	$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	1598	F
$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	1338	MF	$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	1337	MF
$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	----	----	$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	1259	MF

Onde: MF = muito forte, F = forte.



**Figura 44.** Espectro no infravermelho na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  do pré-ligante 1,3-Bis(2-nitrofenil)triazeno e complexo (4).

## 5.3 Atividade Biológica

### 5.3.1 Atividade Bacteriostática do pré-ligante (1)

Os experimentos envolvendo o pré-ligante (1), envolveram amostras puras.

A concentração mais alta empregada nas diluições do pré-ligante (1) foi de 128 µg/mL, pois concentrações maiores poderiam ser tóxicas aos organismos hospedeiros e não apenas aos microorganismos parasitas em questão.

Além das cepas ATCC utilizaram-se cepas de bactérias produtoras de betalactamase de espectro ampliado (ESBL). Estas cepas são bem mais resistentes à ação de antibióticos quando comparadas com as cepas ATCC.

As bactérias produtoras de betalactamase de espectro estendido (ESBL), as quais representam um dos mais importantes problemas de resistência bacteriana nos hospitais brasileiros<sup>45</sup>. As bactérias capazes de produzir betalactamases inativam os antibióticos beta-lactâmicos. Os β-lactâmicos representam a classe mais variada, maior e mais amplamente utilizada de antimicrobianos. Este grupo inclui penicilinas, cefalosporinas, monobactâmicos e carbapenêmicos, sendo responsáveis por cerca de 50% dos antimicrobianos utilizados de forma sistêmica, devido à sua baixa toxicidade e grande variedade de compostos disponíveis<sup>53, 54</sup>.

As ESBL são enzimas capazes de hidrolisar todos os antimicrobianos β-lactâmicos com exceção das cefamicinas (cefotetina, cefotetan) e os carbapenens (imipenem, meropenem, ertapenem)<sup>55</sup>. O significado clínico da detecção de ESBL é que os pacientes acometidos com infecções causadas por estes microorganismos têm elevado risco de falha no tratamento com os antimicrobianos β-lactâmicos, pois no antibiograma de rotina utilizando a metodologia de difusão do disco, estas cepas podem expressar seu fenótipo como sensíveis, necessitando de pesquisa específica para a confirmação da resistência<sup>53,56</sup>.

Neste trabalho, as bactérias produtoras de ESBL utilizadas são cepas hospitalares isoladas no ano de 2006 no Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), sendo a grande maioria proveniente de amostras de urina; as demais

foram isoladas de culturas de escaras, secreção de fístula e lavabo broncoalveolar. Estas bactérias são resistentes a inúmeros antibióticos, sendo *K. pneumoniae* um dos bacilos Gram-negativos mais freqüentemente isolados como causa de infecções hospitalares.

O pré-ligante (1) foi sujeito à análise para se determinar a concentração inibitória mínima (CIM) e os resultados estão reunidos na **Tabela 25**.

Determinação do CIM do pré-ligante (1) frente à diversas bactérias.

**Tabela 25.** Determinação do CIM do pré-ligante (1) frente à diversas bactérias.

<b>BACTÉRIA</b>	<b>CIM** (µg/mL)</b>
<i>Bacillus cereus</i>	CIM > 128
<i>Bordetella bronchiseptica</i>	CIM > 128
<i>Enterobacter cloacae</i>	CIM > 128
<i>Enterococcus spp</i>	CIM > 128
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	CIM > 128
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	CIM > 128
<i>Micrococcus spp</i>	CIM > 128
<i>Morganella morganii</i>	CIM > 128
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	CIM > 128
<i>Raulstonia pickettii</i>	CIM > 128
<i>Rhodococcus spp</i>	CIM > 128
<i>Salmonella spp</i>	CIM > 128
<i>Serratia marcescens</i>	CIM > 128
<i>Shigella spp</i>	CIM > 128
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	CIM > 128
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	CIM > 128
<i>Streptococcus agalactiae</i>	CIM > 128
<i>Streptococcus pyogenes</i>	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella oxytoca</i> 14	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 23	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 24	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 25	CIM > 128
ESBL <i>Escherichia coli</i> 26	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 27	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 31	CIM > 128
ESBL <i>Escherichia coli</i> 32	CIM > 128
ESBL <i>Klebsiella pneumoniae</i> 37	CIM > 128
ESBL <i>Escherichia coli</i> 38	CIM > 128

\* Cepas produtora de betalactamase de espectro ampliado (ESBL) com teste de screening e confirmatório realizados conforme *CLSI*<sup>67</sup>

\*\* O pré-ligante (1) foi testado em concentrações crescentes de 2 - 128 µg/mL em etanol PA e incubado a 37°C por 24 horas. CIM = concentração inibitória mínima.

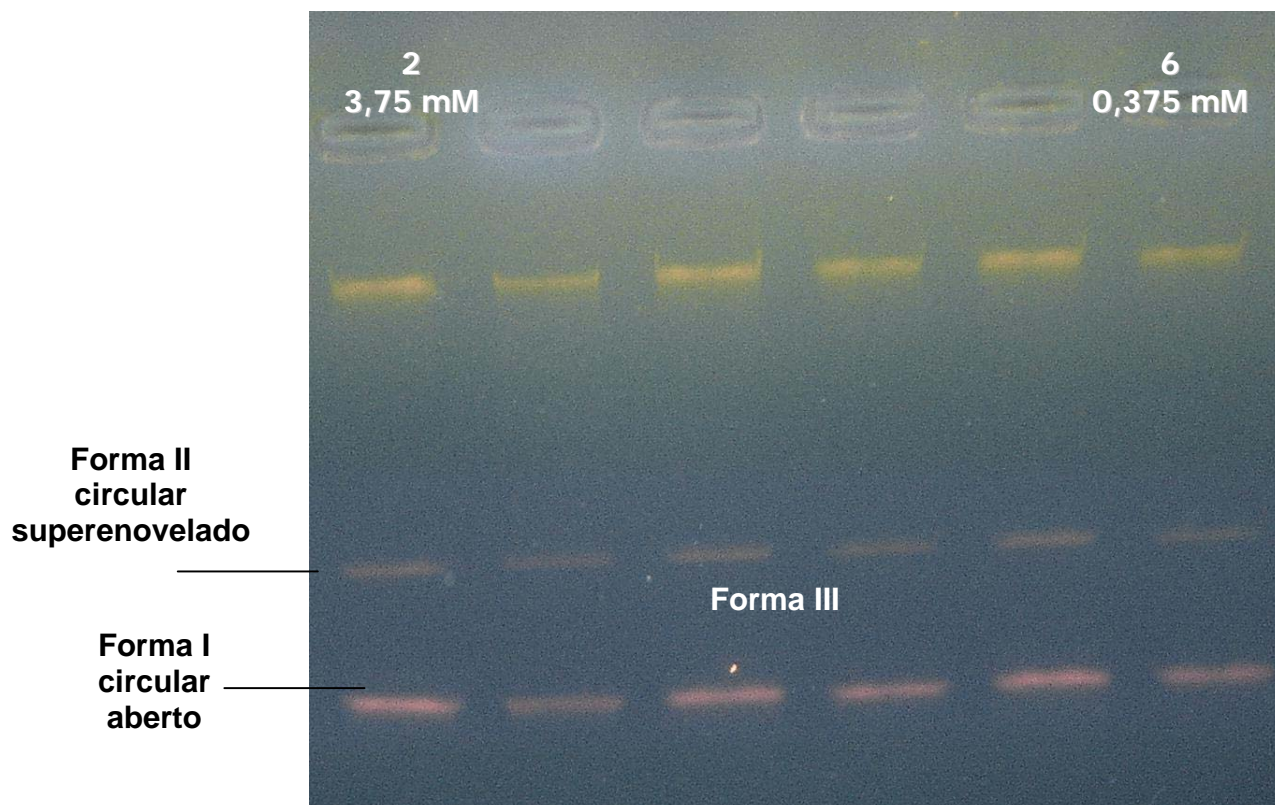
O pré-ligante (1) não inibiu o crescimento das bactérias testadas.

### **5.3.2 Capacidade de Clivagem de DNA Plasmidial Dupla Fita envolvendo o pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno**

Em relação ao estudo da clivagem do DNA, o composto testado foi o pré-ligante 1,3-Bis(2-bromofenil)triazeno.

A clivagem do DNA plasmidial pBSKII, demonstrou através da eletroforese em gel que não houve a capacidade de clivagem, pelo fato de não terem ocorrido alterações nas Formas I (circular superenovelado) e II (circular aberto) quando as diferentes diluições do composto são comparadas ao padrão (0 mM) como pode-se observar na **Figura 45**.

Da mesma forma para o DNA plasmidial pBSKII, o pré-ligante em questão ainda foi testado com DNA plasmidial pUC18, sendo que também não apresentou capacidade de clivagem.



**Figura 45.** Eletroforese em gel de agarose, do pré-ligante 1,3-*bis*(2-bromofenil)triazeno, utilizando DNA plasmidial pBSKII. Da esquerda para a direita, conforme os números de 1 a 6, tem-se as concentrações: 0; 3,75; 1,875; 1,25; 0,75; 0,375 mM.

## 6. CONCLUSÕES

Frente aos objetivos propostos no início deste trabalho envolvendo a síntese e cristalografia de pré-ligantes triazenos livres e complexos de mercúrio pode-se concluir que:

- os pré-ligantes *o*-substituídos sintetizados foram submetidos a ensaios de cristalização, porém somente foi obtida a estrutura cristalina do 1,3-*Bis*(2-trifluormetilfenil)triazeno (**1**), os demais pré-ligantes foram usados somente nas reações de complexação;
- os pré-ligantes citados no item anterior frente ao Hg(II) formaram complexos com estruturas cristalinas inéditas no estado sólido (**2**), (**3**) e (**4**);
- os três complexos envolvendo triazenos e íons Hg(II) aqui relatados apresentam-se coordenados por duas moléculas de triazeno atuando de modo monodentado na qual a esfera de coordenação não é completada com nenhum co-ligante;
- os complexos obtidos neste trabalho possuem grupamentos bastante volumosos na posição 2, este fato comprovou que nenhum co-ligante conseguiu se aproximar da esfera de coordenação do íon metálico, portanto os grupamentos substituintes atuaram como grupos protetores;
- em relação a estes mesmos grupamentos em posição 2, observou-se que na forma livre, os pré-ligantes apresentaram pequeno desvio da planaridade global envolvendo os anéis fenílicos terminais (planos C11-C16/C21-C26), porém quando complexados formaram ângulos interplanares envolvendo os fragmentos N11-Hg1-N11'/ N13-Hg1-N13'; com um desvio bastante considerável um em relação ao outro. Estes ângulos estão relacionados na ordem seguinte: (**2**) 61,6(1)°, (**3**) 88,92° e para (**4**) 72,2(3)°;
- O pré-ligante (**1**) quando submetido à análise bacteriostática e bactericida não apresentou sensibilidade frente as bactérias testadas;
- O pré-ligante 1,3-*Bis*(2-bromofenil)triazeno quanto a capacidade de clivagem do DNA plasmidial não apresentou atividade.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOMA, H.; DA COSTA FERREIRA, A. M.; SERRA, O. A.; *Química Nova*; 25; **2002**.
2. FILGUEIRAS, C. A. L.; *Química Nova*; 21 (2); **1988**.
3. FARIAS, R. F.; *Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades*; 1ª Edição; Editora Átomo; Campinas; **2005**.
4. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*; fifth edition; John Wiley & Sons; Inc; New York, USA, **1998**.
5. VANIEL, A. P. H.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM, **2003**.
6. MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30, 1-68, **1986**.
7. FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM, **1989**.
8. BONINI, J.S.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
9. KARADAYI, N.; ÇAKMAK, S.; ODABASOGLU, M., BÜYÜKGÜNGÖR, O.; *Acta Crystallographica – Section C*; C61(o303-o305); **2005**.
10. GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; (9); p. 594; **1859**.
11. HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; (691); **1943**.
12. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J.S.; FENNER, H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691; 655-658; **2006**.
13. HÖRNER, M.; CRESPIAN, E.R.; BEHN, M. B.; GIGLIO, V. F.; *Síntese e Estrutura Cristalina do Complexo de Hg(II) com o ligante 1-(3-trifluormetilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido*; 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ; **2006**.
14. ALMEIDA, V. L.; *Química Nova*; 28; 118-129; **2005**.
15. CRESPIAN, E.R.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2005**.
16. DHAMER, M.; *Dissertação de Mestrado*; DQ-UFSM; **2002**.
17. HURSTHOUSE, M. B.; MAZID, M. A.; CLARRK, T.; ROBINSON, S. D.; *Polyedron*; 12, 563; **1993**.

18. LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa; 5ª ed.; São Paulo; Edgard Blücher Ltda; 1996.*
19. BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado; UFSM, 2003.*
20. *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC – Banco de Dados, 2006.*  
[www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)
21. KONDRASHEV, Y. D.; *Kris.*; 6; 515; **1961.**
22. OMEL'CHENKO, Y. A.; KONDRASHEV, Y. D; *Kris.*; 10; 822; **1965.**
23. OMEL'CHENKO, Y. A.; KONDRASHEV, Y. D; *Kris.*; 17; 947; **1972.**
24. KONDRASHEV, Y. D.; *Zh.Strukt. Khim.*; 15(3); pág. 517-522; **1974.**
25. ZHANG, D. et al; *Acta Cryst.*; C55; 102; **1999.**
26. HÖRNER, M.; BRESOLIN, L.; BORDINHÃO, J.; HARTMANN, E.; STRÄHLE, J. *Acta Cryst.* C59, o426-o42; **2003.**
27. HÖRNER, M.; BRANCHER, A.; SILVA, A.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, M.; *Acta Cryst.*; o303; C59; o426-o427; **2004.**
28. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Química Inorgânica; 1ª ed.; Editora LTC; Rio de Janeiro; 1978.*
29. JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTENER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6; 86; **1980.**
30. HÖRNER, M.; BORTOLUZZI, A. J.; *Z. Allg. Chem.*; 628; 1104 –1107; **2002.**
31. HÖRNER, M; MANZONI, G. O.; KOEHLER, E. G.; VISENTIN; L. C.; *Journal of Organometalic Chemistry*; 691; 1311-1314; **2006.**
32. HÖRNER, M; MANZONI, G. O.; BONINI, J. S.; FENNER, H.; *Journal of Organometalic Chemistry*; 691; 655-658; **2006.**
33. HÖRNER, M; MANZONI, G. O.; NAUE, J. A.; DANIELS; J.; BECK, J.; *Journal of Organometalic Chemistry*; 691; 1051-1054; **2006.**
34. HÖRNER, M; MANZONI, G. O.; FELTRIN, V.; VISENTIN; L. C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorganica Chimica Acta*; 359; 2309-2313; **2006.**
35. HÖRNER, M; MANZONI, G. O.; BEHN, M. B.; FENNER, H.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*; 632; 615-618; **2006.**
36. HÖRNER, M; CRESPIAN, E. R.; VILLIS, P.; *Analytical Sciences X-Ray Structure Analysis Online; Submetido; 2006.*



37. HÖRNER, M; VILLIS, P.; MANZONI, G. O.; *Journal American Chemical Society*; Aceito; **2006**.
38. BRUCKER (**2004**). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
39. G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
40. BURLA, M. C. ; R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2004 – An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 381.
41. SELDRICK, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
42. FARRUGIA, L.J. (**1999**). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04.
43. K. Brandenburg. *DIAMOND*. **2004-2005**, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
44. NACIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS (NCCLS); *Performance standards for antimicrobial susceptibility testing*; 8<sup>th</sup> Informational Supplement Table M100-S12 (M7); Wayne; PA; **2002**.
45. PEREIRE, A. S. et al; *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*; 39; pág. 301-308; **2003**.
46. HÖRNER, R.; *Estudo de compostos capazes de clivar o DNA*; Tese de Doutorado; UFSC-SC; **2003**.
47. SHELDRIK, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, (1990).
48. LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
49. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*; 5<sup>a</sup> edição; Ed. LTC; São Paulo; **1991**.

50. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. And Coord. Comp.*; 4<sup>th</sup> edition; John Wiley & Sons; Inc.; USA; **1998**.
51. COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S. E.; *Introd.. to Infrared and Spectros*; Third edition; Academic Press; Inc.; USA; **1990**.
52. HARTMANN, E.; *Dissertation der Fakultät für Chemi und Pharmazie der Eberhard-Karls*; Universität Tübingen; pág. 90; **1998**.
53. COUNDRON, P. E.; HANSON, N. D.; CLIMO, M. W.; *J Clin Microbiol*; 41; 7712; **2003**.
54. JACKSON, L. A. et al. *Ann Intern Med*; 123; 415; **1995**
55. SCHUCHAT, A. ; *Clin Microbiol Rev* ; 11, 497; **1998**.
56. LIVERNORE, D. M; *Scand J Inf Dis*; 79; 7; **1991**.
57. CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE (CLSI); *Performace standards for antimicrobial susceptibility testing*; 15<sup>th</sup> Informational Supplement Table M100-S15; Wayne; PA; **2005**.

**ANEXO 1****Tabela 9.** Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligações para o complexo (2)

---

Hg(1)-N(11)	2,113(5)
Hg(1)-N(11)#1	2,113(5)
Hg(1)-N(13)	2,635(5)
Hg(1)-N(13)#1	2,635(5)
Br(1)-C(12)	1,904(7)
Br(2)-C(22)	1,892(7)
N(13)-N(12)	1,277(7)
N(13)-C(21)	1,406(7)
N(11)-N(12)	1,316(7)
N(11)-C(11)	1,407(7)
C(21)-C(26)	1,388(9)
C(21)-C(22)	1,396(8)
C(22)-C(23)	1,382(11)
C(26)-C(25)	1,372(10)
C(26)-H(26)	0,9300
C(23)-C(24)	1,344(12)
C(23)-H(23)	0,9300
C(25)-C(24)	1,392(12)
C(25)-H(25)	0,9300
C(24)-H(24)	0,9300
C(11)-C(16)	1,385(9)
C(11)-C(12)	1,388(8)
C(12)-C(13)	1,389(9)
C(16)-C(15)	1,392(10)
C(16)-H(16)	0,9300
C(14)-C(15)	1,378(13)
C(14)-C(13)	1,382(12)
C(14)-H(14)	0,9300
C(15)-H(15)	0,9300
C(13)-H(13)	0,9300

---

## Continuação da Tabela 9.

---

N(11)-Hg(1)-N(11)#1	175,8(2)
N(11)-Hg(1)-N(13)	52,09(18)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)	126,09(17)
N(11)-Hg(1)-N(13)#1	126,09(17)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)#1	52,09(18)
N(13)-Hg(1)-N(13)#1	139,9(2)
N(12)-N(13)-C(21)	115,1(5)
N(12)-N(13)-Hg(1)	86,3(3)
C(21)-N(13)-Hg(1)	158,6(4)
N(12)-N(11)-C(11)	116,4(5)
N(12)-N(11)-Hg(1)	110,5(4)
C(11)-N(11)-Hg(1)	131,5(4)
N(13)-N(12)-N(11)	111,0(5)
C(26)-C(21)-C(22)	118,2(6)
C(26)-C(21)-N(13)	124,6(5)
C(22)-C(21)-N(13)	117,2(6)
C(23)-C(22)-C(21)	120,6(7)
C(23)-C(22)-Br(2)	119,5(5)
C(21)-C(22)-Br(2)	119,9(5)
C(25)-C(26)-C(21)	120,3(7)
C(25)-C(26)-H(26)	119,8
C(21)-C(26)-H(26)	119,8
C(24)-C(23)-C(22)	120,7(7)
C(24)-C(23)-H(23)	119,7
C(22)-C(23)-H(23)	119,7
C(26)-C(25)-C(24)	120,5(8)
C(26)-C(25)-H(25)	119,7
C(24)-C(25)-H(25)	119,7
C(23)-C(24)-C(25)	119,7(7)
C(23)-C(24)-H(24)	120,1
C(25)-C(24)-H(24)	120,1
C(16)-C(11)-C(12)	117,7(6)
C(16)-C(11)-N(11)	121,6(6)

---

## Continuação da Tabela 9.

---

C(11)-C(12)-C(13)	122,0(7)
C(11)-C(12)-Br(1)	121,3(5)
C(12)-C(11)-N(11)	120,6(6)
C(13)-C(12)-Br(1)	116,7(5)
C(11)-C(16)-C(15)	120,8(7)
C(11)-C(16)-H(16)	119,6
C(15)-C(16)-H(16)	119,6
C(15)-C(14)-C(13)	119,7(6)
C(15)-C(14)-H(14)	120,2
C(13)-C(14)-H(14)	120,2
C(14)-C(15)-C(16)	120,5(8)
C(14)-C(15)-H(15)	119,8
C(16)-C(15)-H(15)	119,8
C(14)-C(13)-C(12)	119,3(7)
C(14)-C(13)-H(13)	120,4
C(12)-C(13)-H(13)	120,4

---

Operações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,y,-z+1/2

**Tabela 13.** Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligações para o complexo (3)

---

C(1)-F(12)	1,314(12)
C(1)-F(13)	1,326(11)
C(1)-F(11)	1,336(12)
C(1)-C(12)	1,492(12)
C(2)-F(23)	1,326(11)
C(2)-F(22)	1,331(12)
C(2)-F(21)	1,336(11)
C(2)-C(22)	1,497(12)
C(11)-C(16)	1,381(10)
C(11)-C(12)	1,403(11)
C(11)-N(11)	1,414(9)
C(12)-C(13)	1,398(12)
C(13)-C(14)	1,370(14)
C(13)-H(13)	0,9300
C(14)-C(15)	1,356(14)
C(14)-H(14)	0,9300
C(15)-C(16)	1,389(12)
C(15)-H(15)	0,9300
C(16)-H(16)	0,9300
C(21)-C(26)	1,397(10)
C(21)-C(22)	1,398(11)
C(21)-N(13)	1,411(9)
C(22)-C(23)	1,383(12)
C(23)-C(24)	1,385(14)
C(23)-H(23)	0,9300
C(24)-C(25)	1,368(15)
C(24)-H(24)	0,9300
C(25)-C(26)	1,375(12)
C(25)-H(25)	0,9300
C(26)-H(26)	0,9300
N(11)-N(12)	1,295(8)
N(11)-Hg(1)	2,247(6)

---

Continuação da Tabela 13.

---

N(12)-N(13)	1,294(8)
N(13)-Hg(1)	2,325(5)
Hg(1)-N(11)#1	2,247(6)
Hg(1)-N(13)#1	2,325(5)
F(12)-C(1)-F(13)	105,8(8)
F(12)-C(1)-F(11)	105,2(9)
F(13)-C(1)-F(11)	105,0(9)
F(12)-C(1)-C(12)	113,9(9)
F(13)-C(1)-C(12)	113,4(8)
F(11)-C(1)-C(12)	112,6(8)
F(23)-C(2)-F(22)	105,8(8)
F(23)-C(2)-F(21)	105,8(8)
F(22)-C(2)-F(21)	105,5(9)
F(23)-C(2)-C(22)	113,3(8)
F(22)-C(2)-C(22)	113,3(8)
F(21)-C(2)-C(22)	112,5(8)
C(16)-C(11)-C(12)	117,7(7)
C(16)-C(11)-N(11)	121,3(7)
C(12)-C(11)-N(11)	121,0(6)
C(13)-C(12)-C(11)	119,8(8)
C(13)-C(12)-C(1)	117,6(8)
C(11)-C(12)-C(1)	122,6(7)
C(14)-C(13)-C(12)	120,7(9)
C(14)-C(13)-H(13)	119,7
C(12)-C(13)-H(13)	119,7
C(15)-C(14)-C(13)	120,1(9)
C(15)-C(14)-H(14)	119,9
C(13)-C(14)-H(14)	119,9
C(14)-C(15)-C(16)	120,1(9)
C(14)-C(15)-H(15)	120,0
C(16)-C(15)-H(15)	120,0
C(11)-C(16)-C(15)	121,6(9)

---

Continuação da Tabela 13.

---

C(11)-C(16)-H(16)	119,2
C(15)-C(16)-H(16)	119,2
C(26)-C(21)-C(22)	117,7(7)
C(26)-C(21)-N(13)	121,8(7)
C(22)-C(21)-N(13)	120,4(6)
C(23)-C(22)-C(21)	120,7(8)
C(23)-C(22)-C(2)	118,0(8)
C(21)-C(22)-C(2)	121,4(7)
C(22)-C(23)-C(24)	120,3(9)
C(22)-C(23)-H(23)	119,9
C(24)-C(23)-H(23)	119,9
C(25)-C(24)-C(23)	119,6(9)
C(25)-C(24)-H(24)	120,2
C(23)-C(24)-H(24)	120,2
C(24)-C(25)-C(26)	120,6(9)
C(24)-C(25)-H(25)	119,7
C(26)-C(25)-H(25)	119,7
C(25)-C(26)-C(21)	121,1(9)
C(25)-C(26)-H(26)	119,4
C(21)-C(26)-H(26)	119,4
N(12)-N(11)-C(11)	115,2(6)
N(12)-N(11)-Hg(1)	98,8(4)
C(11)-N(11)-Hg(1)	145,9(5)
N(13)-N(12)-N(11)	110,5(5)
N(12)-N(13)-C(21)	115,1(6)
N(12)-N(13)-Hg(1)	95,2(4)
C(21)-N(13)-Hg(1)	149,7(5)
N(11)#1-Hg(1)-N(11)	150,7(3)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)#	155,4(2)
N(11)-Hg(1)-N(13)#1	139,6(2)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)	139,6(2)
N(11)-Hg(1)-N(13)	55,4(2)
N(13)#1-Hg(1)-N(13)	134,9(3)

---



Operações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,y,-z+1/2

**Tabela 16.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para o complexo (4).  $U(\text{eq})$  é definido como 1/3 do tensor ortogonal  $U^j$ . Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
O(6)	-770(20)	6030(40)	1720(30)	108(5)
O(3)	-1422(15)	5130(40)	1060(20)	108(5)
O(4)	-1336(14)	7660(40)	1130(20)	108(5)
O(5)	-1720(20)	6500(50)	640(30)	108(5)
Hg(1)	0	9126(2)	2500	93(1)
N(12)	487(5)	8773(10)	1062(8)	39(2)
N(13)	-43(4)	8087(10)	1023(7)	36(2)
N(11)	724(5)	9598(11)	1851(7)	38(2)
C(15)	2157(7)	11129(17)	1457(13)	59(4)
C(11)	1303(6)	10394(13)	1979(9)	39(3)
C(12)	1647(7)	11217(14)	2838(10)	48(3)
C(16)	1588(6)	10350(14)	1307(9)	43(3)
C(13)	2219(7)	11972(16)	2964(11)	55(3)
C(14)	2473(6)	11944(16)	2285(12)	58(4)
C(25)	-478(7)	6131(15)	-1335(10)	51(3)
C(21)	-350(5)	7168(12)	212(8)	34(2)
C(26)	-146(6)	7044(13)	-556(8)	40(3)

Continuação da **Tabela 16.**

---

C(23)	-1233(7)	5382(17)	-661(12)	54(3)
C(22)	-908(6)	6300(15)	125(10)	46(3)
C(24)	-1023(7)	5316(16)	-1400(11)	55(3)
N(1)	1416(7)	11366(16)	3612(11)	67(4)
N(2)	-1163(7)	6337(18)	883(12)	69(4)
O(1)	835(7)	11550(19)	3419(11)	101(5)
O(2)	1800(10)	11450(30)	4419(12)	127(6)

---

**Tabela 17.** Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligações para o complexo (4)

---

O(6)-N(2)	1,28(5)
O(6)-O(3)	1,63(5)
O(3)-N(2)	1,23(3)
O(3)-O(5)	1,34(5)
O(4)-N(2)	1,26(3)
O(4)-O(5)	1,32(5)
O(5)-N(2)	1,18(4)
Hg(1)-N(11)#1	2,220(8)
Hg(1)-N(11)	2,220(8)
Hg(1)-N(13)#1	2,358(9)
Hg(1)-N(13)	2,358(9)
N(12)-N(13)	1,301(12)
N(12)-N(11)	1,305(14)
N(13)-C(21)	1,391(15)
N(11)-C(11)	1,409(14)
C(15)-C(14)	1,37(2)
C(15)-C(16)	1,376(18)
C(11)-C(16)	1,383(14)
C(11)-C(12)	1,42(2)
C(12)-C(13)	1,80(19)
C(12)-N(1)	1,446(17)
C(13)-C(14)	1,34(2)
C(25)-C(26)	1,367(18)
C(25)-C(24)	1,37(2)
C(21)-C(26)	1,398(14)
C(21)-C(22)	1,410(16)
C(23)-C(24)	1,36(2)
C(23)-C(22)	1,37(2)

---

Continuação da Tabela 17.

---

C(22)-N(2)	1,456(18)
N(1)-O(2)	1,21(2)
N(1)-O(1)	1,24(2)
N(2)-O(6)-O(3)	48(2)
N(2)-O(3)-O(5)	54(2)
N(2)-O(3)-O(6)	51,0(17)
O(5)-O(3)-O(6)	95(3)
N(2)-O(4)-O(5)	54(2)
N(2)-O(5)-O(4)	60(2)
N(2)-O(5)-O(3)	58(2)
O(4)-O(5)-O(3)	103(4)
N(11)#1-Hg(1)-N(11)	159,8(5)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)#	55,2(3)
N(11)-Hg(1)-N(13)#1	134,2(3)
N(11)#1-Hg(1)-N(13)	134,2(3)
N(11)-Hg(1)-N(13)	55,2(3)
N(13)#1-Hg(1)-N(13)	137,5(4)
N(13)-N(12)-N(11)	109,4(8)
N(12)-N(13)-C(21)	115,5(8)
N(12)-N(13)-Hg(1)	94,4(7)
C(21)-N(13)-Hg(1)	150,1(6)
N(12)-N(11)-C(11)	114,8(9)
N(12)-N(11)-Hg(1)	100,9(6)
C(11)-N(11)-Hg(1)	144,3(8)
C(14)-C(15)-C(16)	121,5(13)
C(16)-C(11)-N(11)	122,6(12)
C(16)-C(11)-C(12)	116,1(11)

---

Continuação da Tabela 17.

---

N(11)-C(11)-C(12)	121,2(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120,9(11)
C(13)-C(12)-N(1)	116,2(13)
C(11)-C(12)-N(1)	122,9(11)
C(15)-C(16)-C(11)	121,3(13)
C(14)-C(13)-C(12)	121,4(14)
C(13)-C(14)-C(15)	118,8(12)
C(26)-C(25)-C(24)	121,8(12)
N(13)-C(21)-C(26)	124,3(10)
N(13)-C(21)-C(22)	119,9(9)
C(26)-C(21)-C(22)	115,9(11)
C(25)-C(26)-C(21)	120,8(11)
C(24)-C(23)-C(22)	119,7(12)
C(23)-C(22)-C(21)	122,5(12)
C(23)-C(22)-N(2)	116,9(11)
C(21)-C(22)-N(2)	120,6(12)
C(23)-C(24)-C(25)	119,3(13)
O(2)-N(1)-O(1)	122,3(16)
O(2)-N(1)-C(12)	118,9(15)
O(1)-N(1)-C(12)	118,5(15)
O(5)-N(2)-O(3)	68(2)
O(5)-N(2)-O(4)	66(2)
O(3)-N(2)-O(4)	114,5(19)
O(5)-N(2)-O(6)	128(3)
O(3)-N(2)-O(6)	81(2)
O(4)-N(2)-O(6)	93(2)
O(5)-N(2)-C(22)	116(2)
O(3)-N(2)-C(22)	120,4(18)

---

Continuação da **Tabela 17.**

---

O(4)-N(2)-C(22)	120,2(16)
O(6)-N(2)-C(22)	116,1(19)

---

Operações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1  $-x, y, -z+1/2$ .

**ANEXO 2**