

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

Guilherme Alves de Moraes

**TRIAZENOS N-ÓXIDOS E SEUS COMPLEXOS DE Au(I) E Pd(II):
UMA ABORDAGEM NO CONTEXTO DA ENGENHARIA DE
CRISTAIS.**

Santa Maria, RS
2018

Guilherme Alves de Moraes

**TRIAZENOS N-ÓXIDOS E SEUS COMPLEXOS DE Au(I) E Pd(II):
UMA ABORDAGEM NO CONTEXTO DA ENGENHARIA DE
CRISTAIS.**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS
2018

Moraes, Guilherme
TRIAZENOS N-ÓXIDOS E SEUS COMPLEXOS DE Au(I) E Pd(II):
UMA ABORDAGEM NO CONTEXTO DA ENGENHARIA DE CRISTAIS. /
Guilherme Moraes.- 2018.
296 p.; 30 cm

Orientador: Manfredo Hörner
Coorientador: Davi Back
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2018

1. Síntese de modelos moleculares para aplicação na
engenharia de cristais. 2. Mecanismos de cristalização de
compostos orgânicos e complexos metálicos. 3.
Entendimento das interações do tipo C-H...Metal. I.
Hörner, Manfredo II. Back, Davi III. Título.

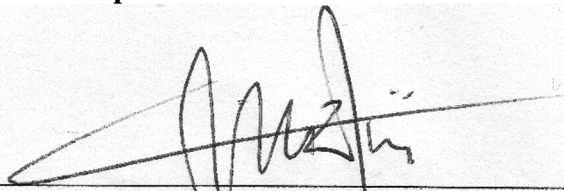
sistema de geração automática de ficha catalográfica da usm, dados fornecidos pelo

Guilherme Alves de Moraes

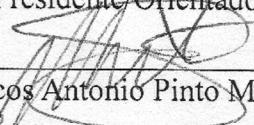
**TRIAZENOS N-ÓXIDOS E SEUS COMPLEXOS DE Au(I) E Pd(II):
UMA ABORDAGEM NO CONTEXTO DA ENGENHARIA DE
CRISTAIS.**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

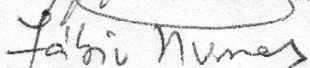
Aprovado em 02 de fevereiro de 2018:



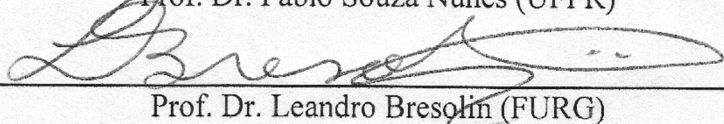
Prof. Dr. Manfredo Hörner (UFSM)
(Presidente/Orientador)



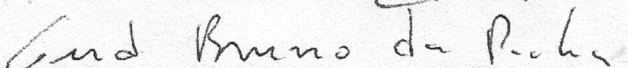
Prof. Dr. Marcos Antonio Pinto Martins (UFSM)



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes (UFPR)



Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG)



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha (UFPB)

DEDICATÓRIA

A minha família, meus pais Eloína e Antônio Carlos e meus irmãos Aline, Gustavo e Fernando. Dedico também a minha namorada Angélica pelo amor, incentivo e apoio dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antônio Carlos e Eloína, por sempre estarem juntos a mim, pelo amor, confiança, dedicação, apoio emocional e financeiro;

Ao prof. Manfredo Hörner, meu orientador e uma das melhores pessoas que já conheci, pela amizade, por todas as oportunidades a mim concedidas e por todos os ensinamentos transmitidos durante estes 10 anos de convívio;

Ao Prof. Marcos, uma das pessoas mais inteligentes que convivi, pela co-orientação e ensinamentos (principalmente os de formação humana) no período em que estive junto ao grupo Nuquimhe e pela amizade.

A Priscilla Zambiasi, minha grande amiga de 10 anos de convívio em laboratório e que vou levar pra vida, pela amizade, confiança, ajuda e ensinamentos desde o período do mestrado até o final do doutorado.

Ao Paulo Salbego, meu amigo de longa data, que recentemente tive o prazer de trabalhar em conjunto, pela amizade e por toda a ajuda na elaboração da Tese e artigos. Pelo exemplo de pessoa competente e dedicada.

Aos amigos da vida: Lucas, Adriano, Paulo, Bruno (Alemão), Angélica, Fabi, Cássio, Débora, Lenise, Fernando Clavé, Luciano, meus sobrinhos, Camargo, Nino, Nikolas, pessoal do futebol,... por toda amizade e companheirismo.

Aos demais amigos do grupo Nitríco: Assolan, Aline Locatelli, Mari, Vini, Dieisson, Fernandinha, Gustavo, Vanessa, Ana Júlia, Dani Sassi... pela amizade, descontração e ensinamentos.

Aos grandes amigos do prédio 17, Tanize, Maria de Fátima, Paulo Muraro, Augusto, Gian, Rafa, prof. Fátima, prof. Herton, Rosângela, pela amizade e pelo bom papo nas horas de descontração.

Aos amigos do grupo "Robustos": Carol, Tainara, Geórgia e Anderson, pessoas acolhedoras, solidárias e competentes. Por toda a ajuda nos trabalhos durante o tempo de Nuquimhe.

Aos Professores Fábio S. Nunes, Leandro Bresolin e Gerd da Rocha pela participação na banca de exame de defesa e pelas contribuições.

Aos professores da pós-graduação, em especial os do grupo Nuquimhe, por suas contribuições e ensinamentos passados.

Aos colegas do grupo Nuquimhe, Alexandre, Fabrício, Andrei, Letícia, Aniele e demais colegas pela ajuda, discussões, e pelo convívio.

Aos funcionários do Napo/Nuquimhe e do departamento de química.

À UFSM pela estrutura oferecida e ao CNPq, CAPES, FAPERGS e FATEC pelo apoio financeiro.

“Preciso envolver essa areia pontuda que me machuca
com uma esfera lisa que lhe tire as pontas...”
“Ostras felizes não fazem pérolas...”

(Rubem Alves)

RESUMO

TRIAZENOS N-ÓXIDOS E SEUS COMPLEXOS DE Au(I) E Pd(II): UMA ABORDAGEM NO CONTEXTO DA ENGENHARIA DE CRISTAIS

AUTOR: Guilherme Alves de Moraes
ORIENTADOR: Manfredo Hörner

Este trabalho apresenta a síntese de diversos modelos moleculares, divididos em quatro capítulos, e que foram estrategicamente sintetizados para aplicação na Engenharia de Cristais. No primeiro capítulo é demonstrada a síntese de uma série de 1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno-*N*1-óxidos (**1-4**). Essa série juntamente com o 1-(fenil)-3-feniltriazeno-*N*1-óxido (**5**) tiveram seus respectivos mecanismos de cristalização avaliados utilizando o cluster supramolecular como demarcação do estudo. Os compostos **1** e **4** mostram cristalização em duas etapas principais, enquanto os compostos **2** e **3** apresentam três etapas principais. Já o processo de cristalização para **5** ocorre em três etapas principais. Parâmetros normalizados foram utilizados para auxiliar na interpretação do processo de cristalização - $N_{CG\%}$ (fornece a porcentagem de contribuição topológica e energética) e NG/NC (fornece o parâmetro dominante na etapa). Além disso, foi analisada especificamente a interação $X \cdots \pi$ por critérios geométricos e por *QTAIM*. Foi demonstrada a existência destas interações e observadas como consequência de um processo topológico e sem contribuições importantes para a formação dos cristais. No segundo capítulo foram sintetizados uma série de complexos de Au(I) inéditos (**6-9**), a partir de **1-4**. Os compostos tiveram suas interações intramoleculares do tipo $C-H \cdots Au$ e $Au \cdots O$ avaliadas por critérios geométricos e por *QTAIM*. Foi possível confirmar a interação $C-H \cdots Au$ nos compostos e classificá-las como anagósticas. A interação $Au \cdots O$ mostrou-se distinta, apresentando os menores valores de distância reportados na literatura. Esta interação propiciou a ocorrência da interação $C-H \cdots Au$. No terceiro capítulo foram sintetizados uma série de complexos inéditos {bis-[1-(4-halofenil)-3-feniltriazenido *N*3-óxido- $k^2 N^1, O^4$]paládio(II)} (**10-13**), a partir de **1-4**, e tiveram seus respectivos mecanismos de cristalização avaliados. Todos os compostos da série apresentaram mecanismo de cristalização em duas etapas principais, envolvendo formação de colunas e a aproximação destas. No último capítulo foram sintetizados uma série de complexos organometálicos de Pd(II) (**14-17**), a partir de **1-4**. Foram avaliados seus respectivos mecanismos de cristalização. O composto **14** apresentam mecanismo de cristalização ocorrendo em duas etapas principais enquanto os demais compostos ocorrem em três etapas.

Palavra-chave: Triazeno *N*-óxidos. Mecanismo de cristalização. Engenharia de cristais Complexos. *QTAIM*. Paládio(II). Ouro(I).

ABSTRACT

TRIAZENOS N-OXIDES AND ITS COMPLEXES OF Au(I) AND Pd(II): AN APPROACH IN THE CONTEXT OF CRYSTAL ENGINEERING.

AUTHOR: Guilherme Alves de Moraes

ADVISOR: Manfredo Hörner

This work presents the synthesis of several molecular models, divided into four chapters, and which were strategically synthesized for application in Crystal Engineering. In the first chapter the synthesis of a series of 1-(4-halophenyl)-3-phenyltriazene-*N*1-oxides (**1-4**) is shown. This series together with 1-(phenyl)-3-phenyltriazene-*N*1-oxide (**5**) had their respective crystallization mechanisms evaluated using the supramolecular cluster as the demarcation of the study. Compounds **1** and **4** show crystallization in two main steps, while compounds **2** and **3** have three main steps. The process of crystallization for **5** occurs in three main stages. Normalized parameters were used to assist in the interpretation of the crystallization process - $N_{CG}\%$ (provides the percentage of topological contribution and energy) and NG/NC (provides the dominant parameter in the step). In addition, the interaction $X\cdots\pi$ was specifically analyzed by geometric criteria and by QTAIM. It was demonstrated the existence of these interactions and observed as a consequence of a topological process and without important contributions to the formation of crystals. In the second chapter a series of unpublished Au(I) complexes (**6-9**) were synthesized, starting from **1-4**. The compounds had their intramolecular interactions of type $C-H\cdots Au$ and $Au\cdots O$ evaluated by geometric criteria and by QTAIM. It was possible to confirm the interaction $C-H\cdots Au$ in the compounds and classifies them as anagostics. The $Au\cdots O$ interaction was distinct, presenting the lowest distance values reported in the literature. This interaction facilitated the occurrence of the $C-H\cdots Au$ interaction. In the third chapter a series of unpublished complexes {bis-[1-(4-halophenyl)-3-phenyltriazene-*N*1-oxide- $k^2 N^1, O^4$]palladium(II) (**10-13**) was synthesized from **1-4**, and had their respective crystallization mechanisms evaluated. All the compounds of the series presented crystallization mechanism in two main stages, involving formation of columns and their approximation. In the last chapter a series of organometallic complexes of Pd(II) (**14-17**), from **1-4**, were synthesized. Their respective crystallization mechanisms were evaluated. Compound **14** exhibit crystallization mechanism occurring in two main steps while the others compounds occur in three steps.

Keyword: Triazene N-oxides. Mechanism of crystallization. Complex. crystal engineering. QTAIM. Palladium(II). Gold(I).

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Resumo esquemático do tratamento dos dados a partir da delimitação do cluster supramolecular.....	5
Figura 2 - Tipos de interações de halogênio C–X···X' e C–X···A. Em (a) interação tipo I de geometria cis em (b) tipo I de geometria trans e (c) tipo II de geometria em L. Em (d) geometria característica para interações C–X···A.....	11
Figura 3 - Parâmetros geométricos da interação halogênio (X)··· π : semilocalizada (SL), Localizada (L) ou deslocalizada D.	14
Figura 4 - Principais tipos de interações de empilhamento π ··· π (π -stacking). Em (a) empilhamento π centrado, (b) empilhamento π deslocado e (c) aresta-face de superfície	15
Figura 5 - Representação geral de Triazeno monocatenado, onde R' = R'' ou R' \neq R'', sendo R' e R'' = Alquil, fenil	17
Figura 6 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por Acoplamento de sais de diazônio, onde R1 pode ser praticamente qualquer substituinte e R2 substituinte orgânico....	17
Figura 7 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por nitrito isoamílico em meio aprótico, onde R1 pode ser praticamente qualquer substituinte.	18
Figura 8 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por Grignard, R1 e R2 são substituintes orgânicos alquil ou aril	18
Figura 9 - Representação das fórmulas estruturais dos Tautômeros (I) e (II).	19
Figura 10 - Cluster supramolecular formado para o composto 1,3-(bisfenil)-triazeno.	25
Figura 11 - Reação de obtenção dos compostos NI-óxidos	40
Figura 12 - Projeção das estruturas cristalinas e moleculares de 1 - 5 . A estrutura molecular está representada com elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.	46
Figura 13 - Cluster supramolecular do composto 1	48
Figura 14 - Gráfico dos dados normalizados topológicos e energéticos dos compostos 1, 2 e 5	50
Figura 15 - Mecanismo de cristalização do composto 1	51
Figura 16 - Mecanismo de cristalização do composto 2	53
Figura 17 - Mecanismo de cristalização do composto 5	54
Figura 18 - Resumo das etapas de cristalização dos compostos 1-5 com a contribuição topológica e energética (N _{CG} %). O parâmetro NG/NC também é demonstrado para cada estágio.	55
Figura 19 - Destaque das interações halogênio··· π , para 1- 4	57

Figura 20 - Representação das interações $X \cdots \pi$ (1-4) e $C-H \cdots \pi$ (1 e 5) através dos BCPs observados pela análise <i>QTAIM</i> . A energia envolvida em cada interação é destacada (em kcal mol ⁻¹).....	60
Figura 21 - Potencial eletrostático molecular para compostos 1-4 . O V_{max} está destacado. ...	62
Figura 22 - Sobreposição de termogramas TGA de 1- 4 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	63
Figura 23 – (a) Curvas de Absorbância versus Comprimento de onda (λ) e (b) Absorvência versus Concentração, em etanol à 25 ° C, para 1	66
Figura 24 - Síntese dos complexos de ouro(I) 6 X=F, 7 X=Cl, 8 X=Br e 9 X=I.	70
Figura 25 - Projeção da estrutura cristalina e molecular dos compostos 6 - 9 . As estruturas moleculares estão representadas em elipsoides térmicos com probabilidade de 50%.	74
Figura 26 - Compostos 6 - 9 , com destaque nas interações $C-H \cdots Au$	77
Figura 27 - Gráfico do número de compostos nas faixas de distâncias selecionadas para $Au \cdots O$	78
Figura 28 - BCP das interações intramoleculares dos compostos 6 – 9 . Os compostos 7-9 que possuem duas unidades moleculares, tiveram uma das unidades omitidas da imagem.	79
Figura 29 – Interações intramoleculares verificadas geometricamente para os compostos R1 e R2	81
Figura 30 - ·Dados de <i>QTAIM</i> destacando os caminhos de interação dos compostos R1 e R2	82
Figura 31 - Representação genérica dos complexos triazenidos de Au(I) com destaque no ângulo β e nos potenciais parciais.	83
Figura 32 - Esquema de síntese dos complexos 10 - 13	88
Figura 33 - Projeção das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos de Pd(II) 10 - 13 . As estruturas moleculares estão representadas com elipsoides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	91
Figura 34 - Ângulos entre os planos das moléculas dos compostos 12 e 13	94
Figura 35 - Caminhos de interações destacados através de parâmetros geométricos clássicos.	95
Figura 36 - Cluster supramolecular do composto 10	98
Figura 37 - Cluster supramolecular do composto 13 molécula A	100
Figura 38 - Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para 10	102
Figura 39 - Mecanismo de cristalização para o composto 10	103
Figura 40 - Mecanismo de cristalização para o composto 11	104

Figura 41 - Mecanismo de cristalização para o composto 12 para o cluster A	105
Figura 42 - Mecanismo de cristalização para o composto 12 para o cluster B	106
Figura 43 - Mecanismo de cristalização para o composto 13 para o cluster A	107
Figura 44 - Mecanismo de cristalização para o composto 13 para o cluster B	107
Figura 45 – Gráfico resumo das contribuições energéticas das interações para 10 - 13	111
Figura 46 - Ângulos internos das colunas dos compostos 10 - 13	113
Figura 47 - Ângulo de aproximação das colunas para os compostos 10 e 11	114
Figura 48 - Ângulo de aproximação das colunas para os compostos 12 e 13	114
Figura 49 - Destaque do comportamento das colunas dos compostos 10 - 13	115
Figura 50 - Arranjo supramolecular bidimensional para composto 10	116
Figura 51 - Arranjo supramolecular bidimensional para composto 11	117
Figura 52 - Arranjo supramolecular bidimensional para composto 12	118
Figura 53 - Arranjo supramolecular bidimensional para composto 13	119
Figura 54 - Termogramas dos compostos 10 -13	120
Figura 55 - Esquema de síntese dos compostos 14 - 17	124
Figura 56 - Projeção das estruturas cristalinas e moleculares dos compostos 14 - 17 . As estruturas moleculares estão representadas com elipsoides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	129
Figura 57 - Caminhos de interações destacados através de parâmetros geométricos clássicos para 14 - 17	131
Figura 58 - Cluster supramolecular para o composto 14	133
Figura 59 - Cluster supramolecular para o composto 15	135
Figura 60 - Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para 14 – 15	137
Figura 61 - Mecanismo de cristalização do composto 14	138
Figura 62 - Mecanismo de cristalização do composto 15	139
Figura 63 – Gráfico resumo das contribuições energéticas das interações para 14-17	144
Figura 64 - Arranjos supramoleculares para 14	145
Figura 65 - Arranjos supramoleculares para 15	146
Figura 66 - Arranjos supramoleculares para 16	147
Figura 67 - Arranjos supramoleculares para 17	148

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos critérios geométricos para interações agósticas e anagósticas.	15
Tabela 2 - Resumo dos parâmetros de <i>QTAIM</i> para interações agósticas e anagósticas	16
Tabela 3 - Dados referentes a revisão da literatura das moléculas 1 – 5	20
Tabela 4 : Dados referente a revisão da literatura dos complexos de Pd(II) coordenados a triazenos N1-óxidos.	22
Tabela 5 - Dados cristalográficos dos compostos 1-5	45
Tabela 6 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para 1	49
Tabela 7 - Parâmetros geométricos para as interações de halogênio observadas nos compostos 1 – 4	57
Tabela 8 - Dados de <i>QTAIM</i> e energia de interação dos átomos. (G_{AI}) ^c para dímeros com interações $H\cdots\pi$ e $X\cdots\pi$, para 1 - 5	61
Tabela 9 - Dados termogravimétricos obtidos por TGA em uma taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	64
Tabela 10 - Comprimentos de onda ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) e absortividade molar (ϵ) em cada λ para os compostos em etanol.....	66
Tabela 11 - Dados de coleta e refinamento dos compostos 6-9	75
Tabela 12 - Interação intramolecular (Å) e ângulos (°) selecionados para compostos 6 - 9 . ..	77
Tabela 13 - Densidade eletrônica ρ BCP dos compostos 6 - 9 e respectivos ligantes.	80
Tabela 14 - Desvio da linearidade indicada pelo angulo β , para os compostos 6 - 9 e n e R2	84
Tabela 15 - Valores de $\nabla^2\rho$ (Laplaciano), H_b (Energia no BCP) e da razão $-V_b/G_b$ (Energia potencial/Energia cinética) para as interações destacadas nos compostos 6 – 9	84
Tabela 16 - Dados experimentais de difração de raios X em monocristais para os complexos de paládio(II) 10 – 13	92
Tabela 17 - Dados de densidade de carga, $\rho(rc)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(rc)$ para 10 - 13	96
Tabela 18 - Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster 10	99
Tabela 19 - Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster 13 A	101
Tabela 20 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) das interações dos dímeros do composto 10	108
Tabela 21 - Dados termogravimétricos obtidos por TGA em uma taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , para os compostos 10 – 13	120

Tabela 22 - Dados experimentais de difração de raios X em monocristais para os complexos de paládio(II) 14 – 17	128
Tabela 23 - Dados de densidade de carga, $\rho(rc)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(rc)$ para 14 - 17	132
Tabela 24 – Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para 14	134
Tabela 25 - Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para 15	136
Tabela 26 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto 14	140
Tabela 27 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto 15	142

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Å	Angstroms
a.u.	Do inglês atomic units - Unidades atômicas
BCP	Do inglês Bond Critical Point - Ponto Crítico de Ligação
col.	Colaboradores
C _{cluster}	Superfície de Contato Total do Cluster
CP	Critical Point (Ponto Crítico)
d	Dupleto
dd	Dupleto dupleto
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Exploratória Diferencial
DFT	Do inglês Density Functional Theory - Teoria dos Funcionais da Densidade Eletrônica
G _{INT}	Energia total do cluster
HMQC	Do inglês Heteronuclear Multiple Bond Correlation - Espectroscopia de correlação heteronuclear em múltiplas ligações
HSQC	Do inglês Heteronuclear Single-Quantum Correlation - Correlação heteronuclear de simples quantum
IUPAC	Do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry - União Internacional de Química Pura e Aplicada
ESI-MS	Do inglês Electrospray Ionisation Mass Spectrometry - Espectrometria de massas com ionização electrospray
m	Multipleto (quando usado para representar multiplicidade em espectroscopia de RMN)
MEP	Do inglês, Molecular Electrostatic Potential – Potencial Eleostático Molecular
NCM	Número de Coordenação Molecular
NC	Área de contato normalizado
NG	Energia normalizada
NC/NG	Parâmetro da predominância da contribuição topológica/energética da etapa
N _{CG} %	Parâmetro para quantificar a contribuição energética e topológica
QTAIM	Do inglês Quantum Theory of Atoms in Molecules - Teoria Quântica dos átomos em Moléculas
Ph	Fenil
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
t	Tripleto
TGA	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
VDP	Do inglês Voronoi-Dirichlet Polyhedron - Poliedro de Voronoi- Dirichlet
Z	Número de moléculas na cela unitária
Z'	Número de moléculas na parte assimétrica da cela unitária
δ	Deslocamento químico
ρ	Densidade Eletrônica no Ponto Crítico de Ligação
°	Grau
Σ	Somatório

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	7
3.1.1. Interações Intra e intermoleculares	8
3.1.1.1 <i>Ligação de Hidrogênio</i>	9
3.1.1.2 <i>Ligação de Halogênio</i>	10
3.1.1.3 <i>Interação σ-hole-π</i>	12
3.1.1.4 <i>Interação Halogênio$\cdots\pi$ (lone pair- π)</i>	13
3.1.1.5 <i>Interação $\pi\cdots\pi$ (π-stacking)</i>	14
3.1.1.6 <i>Interações C-H\cdotsMetal: Agósticas e Anagósticas</i>	15
3.2. TRIAZENOS E TRIAZENOS NI-ÓXIDOS	16
3.3. QUÍMICA DO PALÁDIO	21
3.4. QUÍMICA DO OURO	23
3.5. DI- μ -CLORO-BIS(<i>N,N</i> -DIMETILBENZAMINA-2-C, N)DIPALÁDIO(II).....	23
3.6. CLUSTER SUPRAMOLECULAR	24
3.7. CÁLCULOS TEÓRICOS	27
3.7.1. Métodos semi-empíricos	28
3.7.2. Métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	28
3.7.3. Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Pleset (MP2)	29
3.7.4. Coupled Cluster	30
3.8. <i>QTAIM</i>	31
3.9. POTENCIAL ELETROSTÁTICO MOLECULAR.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. SOLVENTES E REAGENTE	35
4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	35
4.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV/VIS	35
4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H E ^{13}C	35
4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN	36

4.6.	TERMOGRAVIMETRIA.....	36
4.7.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	36
4.8.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	37
4.9.	ESI-MS.....	37
4.10.	CALCULOS DE MECÂNICA QUÂNTICA.....	37
4.11.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MONOCRISTAL	38
5.	DESENVOLVIMENTO	39
5.1.	COMPREENSÃO DA FORMAÇÃO CRISTALINA DE TRIAZENOS <i>N</i> -ÓXIDOS E O PAPEL DAS INTERAÇÕES HALOGÊNIO···Π.....	40
5.1.1.	Síntese.....	40
5.1.1.1.	<i>Síntese do 1-(4-fluorofenil)-3-feniltriazeno N1-óxido (1).....</i>	40
5.1.1.2.	<i>Síntese do 1-(4-clorofenil)-3-feniltriazeno N1-óxido (2).....</i>	41
5.1.1.3.	<i>Síntese do 1-(4-bromofenil)-3-feniltriazeno N1-óxido (3).....</i>	42
5.1.1.4.	<i>Síntese do 1-(4-iodofenil)-3-feniltriazeno N1-óxido (4).....</i>	42
5.1.2.	Resultados e Discussões	43
5.1.2.1.	<i>Descrição Molecular.....</i>	44
5.1.2.2.	<i>Cluster Supramolecular</i>	48
5.1.2.3.	<i>Mecanismo de Cristalização.....</i>	51
5.1.2.4.	<i>Interações Intermoleculares.....</i>	56
5.1.2.5.	<i>Abordagem de QTAIM</i>	59
1.1.1.1.	<i>Análises Termicas</i>	62
1.1.1.2.	<i>UV-Vis.....</i>	65
5.2.	AVALIAÇÃO DAS INTERAÇÕES C-H···Au: UMA ABORGADEM GEOMÉTRICA E DE QTAIM.....	69
5.2.1.	Síntese.....	70
5.2.1.1.	<i>Síntese do {[1-(4-fluorofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4] (trifenilfosfina-κP) ouro (I)} (6).....</i>	70
5.2.1.2.	<i>Síntese do {[1-(4-clorofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4] (trifenilfosfina-κP) ouro (I)} (7).....</i>	71
5.2.1.3.	<i>Síntese do {[1-(4-bromofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4] (trifenilfosfina-κP) ouro (I)} (8).....</i>	71
5.2.1.4.	<i>Síntese do {[1-(4-iodoofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4] (trifenilfosfina-κP) ouro (I)} (9).....</i>	71

5.2.2. Resultados e Discussões.....	72
5.2.2.1. <i>Descrição Molecular</i>	73
5.2.2.1.1. Interações Intramoleculares: Abordagem Geométrica.....	76
5.2.2.1.2. Interações Intermoleculares: Abordagem de <i>QTAIM</i>	79
5.2.2.1.3. Investigação dos compostos de referência, R1 e R2	81
5.3. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS SUBSTITUINTES <i>P</i> -HALOGENADOS NOS COMPLEXOS DE PALÁDIO(II)	87
5.3.1. Síntese	88
5.3.1.1. <i>Síntese do {bis-[1-(4-fluorofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4]paládio(II)} (10)</i>	88
5.3.1.2. <i>Síntese do {bis-[1-(4-clorofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4]paládio(II)} (11)</i>	89
5.3.1.3. <i>Síntese do {bis-[1-(4-bromofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4]paládio(II)} (12)</i>	89
5.3.1.4. <i>Síntese do {bis-[1-(4-iodofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-κ² N1, O4]paládio(II)} (13)</i>	89
5.3.2. Resultados e Discussões.....	90
5.3.2.1. <i>Cristalografia</i>	90
5.3.2.2. <i>Análise Molecular</i>	93
5.3.2.3. <i>Interações Intramoleculares</i>	95
5.3.2.4. <i>Delimitação do Cluster Supramolecular</i>	97
5.3.2.5. <i>Mecanismos de Cristalização</i>	102
5.3.2.6. <i>Análise por QTAIM das interações intermoleculares</i>	108
5.3.2.7. <i>Influência do átomo de Halogênio na série</i>	112
1.1.1.1. <i>Interações intermoleculares: Abordagem Geométrica</i>	115
1.1.1.2. <i>Análises Térmicas</i>	119
5.4. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO E ANÁLISE DO ARRANJO SUPRAMOLECULAR NA SÉRIE DE ORGANOMETÁLICOS DE PALÁDIO(II).....	123
5.4.1. Síntese	124
5.4.1.1. <i>Síntese do {[1-(4-flúorofenil)-3-feniltriazeno N₃-óxido-κ² N¹, O⁴](dimetilbenzilamina-κ² C¹, N⁴)paládio(II)} (14)</i>	124
5.4.1.2. <i>Síntese do {[1-(4-clorofenil)-3-feniltriazeno N₃-óxido-κ² N¹, O⁴](dimetilbenzilamina-κ² C¹, N⁴)paládio(II)} (15)</i>	125

5.4.1.3. Síntese do {[1-(4-bromofenil)-3-feniltriazeno N_3 -óxido- κ^2 N^1 , O^4](dimetilbenzilamina- κ^2 C^1 , N^4)paládio(II)} (16).....	125
5.4.1.4. Síntese do {[1-(4-iodofenil)-3-feniltriazeno N_3 -óxido- κ^2 N^1 , O^4](dimetilbenzilamina- κ^2 C^1 , N^4)paládio(II)} (Pd(dmba)LI).....	126
5.4.2. Resultados e Discussões	127
5.4.2.1. Cristalografia.....	127
5.4.2.2. Análise Molecular	129
5.4.2.3. Interações Intramoleculares	130
5.4.2.4. Delimitação do Cluster supramolecular.....	132
5.4.2.5. Mecanismos de Cristalização	137
5.4.2.6. Análise por QTAIM das interações intermoleculares.....	139
5.4.2.7. Análise Geométrica das interações intermoleculares.....	145
6. CONCLUSÕES	149
7. REFERÊNCIAS	151
APÊNDICES.....	165

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o entendimento e a aplicação da química supramolecular tem fornecido ferramentas importantes para análise de diversos compostos. Diante disso, modelos químicos, estrategicamente funcionalizados, tem sido sintetizados com a finalidade de investigação nos campos da química supramolecular e da engenharia de cristais (NOORI et al., 2018). Em uma busca realizada no banco de dados do *Web of Science*, em janeiro de 2018, foi constatado mais de 21,5 mil publicações envolvendo o termo "*Crystal Engineering*". Porém, deste total, apenas 4,6 % correspondem a complexos metálicos, como modelos químicos.

A química supramolecular é definida como a química das ligações não coordenadas intermoleculares. Ou seja, como conceituada por Jean-Marie Lehn (LEHN, 1988) como: "a química além da molécula". O foco deixa de estar nos átomos e ligações envolvidas no âmbito molecular, passando a ser nas interações intermoleculares, provenientes das afinidades específicas entre moléculas (BRAGA, 2003; LEHN, 1988; TOMA, 2007).

Já o conceito de engenharia de cristais é definido por Dario Braga (BRAGA, 2003) como: estratégias ordenadas, utilizando conhecimento, para construção de materiais funcionais a partir de blocos de construção moleculares ou iônicos. Em suma, há uma mudança de paradigma pois o amplo conceito de supramolecularidade, quando aplicado a sólidos cristalinos, remete diretamente à engenharia de cristais (BRAGA, 2003). É um campo de natureza interdisciplinar que envolvem as químicas sintética, dos materiais, estrutural e teórica (BRAMMER, 2004).

Estudos acerca das interações intermoleculares, em arranjos cristalinos, são de suma importância, pois permitem a comparação de forma análoga com sistemas vivos, os quais também apresentam estas interações. Desta forma é possível compreender mecanismos biológicos, como por exemplo: a manutenção estrutural, especificidade e atividade molecular do DNA, RNA (sistemas de biomoléculas em que são observados interações intermoleculares), proteínas e complexos enzima:substrato (AUFFINGER et al., 2004; VOTH; HAYS; HO, 2007).

Tendo em vista os conceitos da supramolecularidade e da engenharia de cristais, bases aniônicas bidentadas, que possuem átomos de nitrogênio como doadores de elétrons, são preciosos ligantes na química de coordenação e na química bioinorgânica. Estas moléculas são aptas a atuar como quelantes, capazes de estabilizar e proteger sítios reativos (KALDEN et al., 2015). Nos últimos anos, compostos nitrogenados, como por exemplo os amidinatos,

guanidinos e β -dicetoiminos, tem sido amplamente utilizados como base de Lewis. Estes compostos s3o coordenados a centros met3licos, para obten33o de complexos, e t3m suas estruturas cristalinas e arranjos supramoleculares, vastamente explorados (KALDEN et al., 2015).

Diante disto, compostos triazenos, sobretudo os *N*-3xidos, surgem como interessantes modelos qu3micos, para aplica33o na engenharia de cristais, j3 que esta classe 3 isoeletr3nica 3 dos formamidinos e tamb3m apresentam modo de coordena33o compar3veis 3s demais classes citadas (KALDEN et al., 2015).

Triazenos constituem uma classe de compostos qu3micos nitrogenados formados por tr3s 3tomos de nitrog3nio, interligados entre si, de forma sequencial em uma cadeia alif3tica (PATIL; BUGARIN, 2016). Os *N1*-3xidos derivam dos triazenos cl3ssicos pela substitui33o do 3tomo H no fragmento -N(H) por uma fun33o hidroxila (OH), resultando um sistema taut3mero na forma de um *N*-3xido/*N*-hidr3xido triazeno. Estes compostos apresentam a peculiaridade de atuarem preferencialmente como quelatos frente a 3ons met3licos, principalmente os de transi33o, promovendo a forma33o de um anel com cinco membros livre de carbono (MANZONI DE OLIVEIRA et al., 2011). Coordenam-se tanto a metais de car3ter mole quanto a metais mais duros, como por exemplo o van3dio (H3RNER et al., 2008).

Os compostos triazenos ou diazoaminas, como tamb3m s3o denominados, de um modo geral, apresentam um importante destaque nos diversos ramos da ci3ncia, devido a sua elevada gama de aplica33es. Atuam nas 3reas da qu3mica, sendo alvo de pesquisas principalmente em: qu3mica org3nica, anal3tica, medicinal, bioinorg3nica, cat3lise, qu3mica de coordena33o, cristalogr3fica e supramolecular (ESCOBAR et al., 2010).

A maioria dos trabalhos envolvendo a t3cnica de difra33o de raios X em monocristal, e que abordam discuss3es de intera33es intra e intermoleculares, s3o tratadas essencialmente por crit3rios geom3tricos (BACK et al., 2015; MAYER et al., 2017; SCHWADE et al., 2016; SRIDHAR; RAVIKUMAR, 2017). Este tipo de abordagem, muitas vezes, acaba levando a compreens3o e interpreta33es equivocadas ou incompletas (SCHERER et al., 2015). Muitos caminhos de intera33o, observados geometricamente, podem n3o ser confirmadas por outras t3cnicas como a teoria qu3ntica de 3tomos na mol3cula (*QTAIM*). Portanto uma interpreta33o adequada da supramolecularidade de um composto, a fim de evitar interpreta33es equivocadas, deve-se incluir conjuntamente dados geom3tricos, topol3gicos e principalmente, energ3ticos.

Muitos trabalhos utilizam *synthons*, *motifs*, arranjos supramoleculares, como m3todo para compreens3o do cristal. Dentre os diversos m3todos existentes, o m3todo do cluster

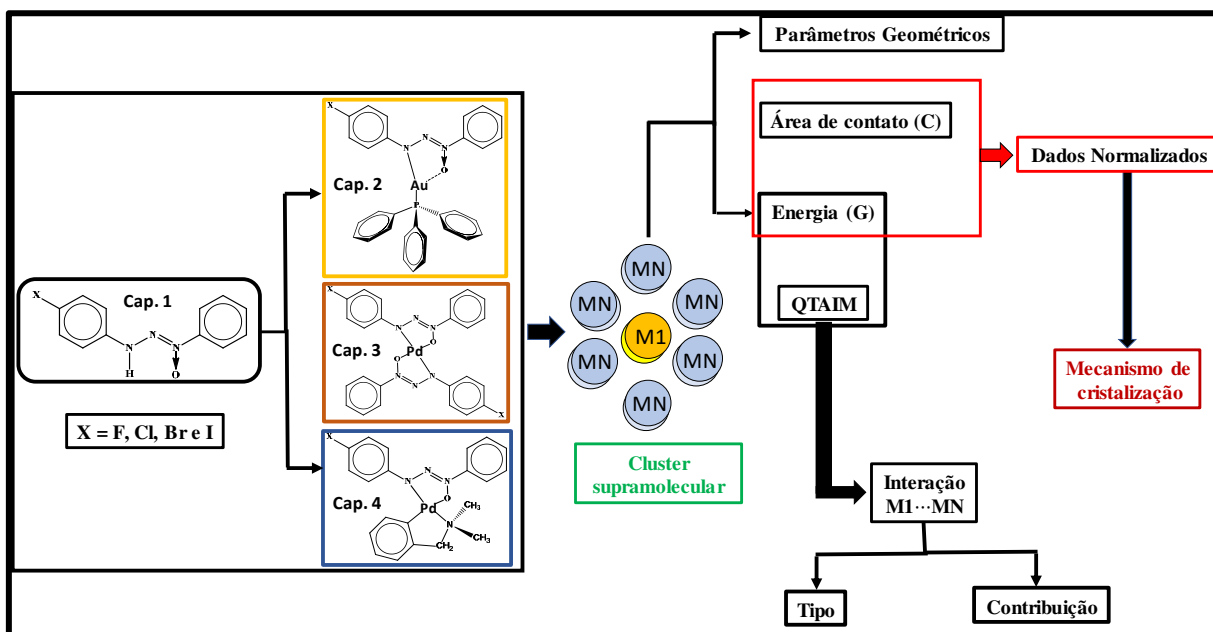
supramolecular, proposto por (MARTINS et al., 2014) cumpre bem este papel de demarcação. O cluster supramolecular compreende o conjunto de MN moléculas da primeira esfera de coordenação no entorno de uma molécula central M1. Isto representa a menor porção de uma estrutura cristalina capaz de trazer todas informações acerca das interações intermoleculares envolvidas em toda a rede cristalina (MARTINS et al., 2014). Vários artigos com diferentes sistemas como por exemplo: líquidos iônicos (FRIZZO et al., 2015), heterociclos (MARTINS et al., 2015), macrociclos e polimorfos (MARTINS et al., 2016), foram publicados utilizando esta metodologia. Este método é uma ferramenta eficiente para avaliar o mecanismo de cristalização dos compostos e, conseqüentemente, as etapas envolvidas na formação de cristais. (MARTINS et al., 2015, 2017).

A partir desta delimitação o objetivo deste trabalho é contribuir para a compreensão da supramolecularidade de sistemas cristalinos orgânicos e principalmente inorgânicos, como os complexos metálicos, os quais ainda não foram abordados por esta metodologia.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste na obtenção e construção de modelos moleculares, baseados em moléculas orgânicas de triazenos *NI*-óxido e seus derivados complexos. Desta forma, possibilitando analisar tanto a estrutura dos triazenos livres quanto na forma complexada, com metais de transição como: ouro-Au(I) e paládio -Pd(II). Em vista disso, compreender as interações intra e intermoleculares envolvidas, no entendimento da estrutura molecular e do arranjo cristalino, utilizando ferramentas geométricas e cálculos de mecânica quântica, a partir da delimitação do cluster supramolecular, **Figura 1**.

Figura 1- Resumo esquemático do tratamento dos dados a partir da delimitação do cluster supramolecular.



2.1.OBJETIVOS ESPECIFICOS

Capítulo 1: Compreensão da Formação Cristalina de Triazenos *N*-óxidos e o papel das interações Halogênio... π

Síntese dos compostos 1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno-*NI*-óxido, onde X=F **1**, Cl **2**, Br **3** e I **4**. Estudo da estrutura molecular e supramolecular. Compreensão do efeito provocado pelos diferentes substituintes *p*-halogenados, em uma das fenilas. Entendimento das interações halogênio... π quanto a relevância das respectivas contribuições para o empacotamento

crystalino. Propor mecanismos de cristalização para compreender a formação da rede cristalina. Desenvolver parâmetros que auxiliem no entendimento do mecanismo de cristalização.

Capítulo 2: Estudo das interações C-H...Au: Abordagem geométrica e por QTAIM

Síntese dos complexos inéditos {[1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno N3-óxido- κ^2 N¹, O⁴](trifenilfosfina- κ^P)ouro(I)}, onde X= F **6** , Cl **7**, Br **8** e I **9**. Estudo da estrutura cristalina molecular, geometria de coordenação e a natureza das interações intramoleculares de tipo C-H...Au e Au...O.

Capítulo 3: Mecanismo de Cristalização e Compreensão do Efeito dos substituintes p-halogenados nos Complexos de Paládio(II)

Síntese dos complexos inéditos {bis-[1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno N3-óxido- κ^2 N¹, O⁴]paládio(II)}, onde X= F **10** , Cl **11**, Br **12** e I **13**. Estudo da estrutura cristalina molecular, geometria de coordenação e suas interações intra e intermoleculares. Propor mecanismos de cristalização dos compostos para compreensão da formação cristalina. Entendimento do efeito provocado pelos substituintes *p*-halogenado

Capítulo 4: Mecanismo de Cristalização e Estudo do Arranjo Supramolecular em Complexos Organometálicos de Paládio(II)

Síntese dos complexos organometálicos inéditos {[1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno N₃-óxido- κ^2 N¹, O⁴](dimetilbenzilamina- κ^2 C¹, N⁴)paládio(II)}, onde X= F **14** , Cl **15**, Br **16** e I **17**. Estudo da estrutura cristalina molecular, geometria de coordenação e suas interações intra e intermoleculares. Propor mecanismos de cristalização dos compostos para compreensão da formação cristalina.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção serão abordados temas e referências da literatura que permeiam diretamente os estudos propostos nesta tese. Será abordado inicialmente uma breve revisão a respeito da Química Supramolecular, tratando a respeito da sua história e conceitos, destacando alguns tipos de interações intermoleculares, tais como: ligação de hidrogênio, interações de halogênio-halogênio, halogênio... π do tipo *lone pair*- π e σ -hole- π , e π - π (π -stacking). A química dos Triazenos, com enfoque nos derivados *N1*-óxido, a respeito de sua origem, aplicações, características e rotas sintéticas conhecidas. A química do ouro, do paládio e do precursor organometálico di- μ -cloro-bis(N,N-dimetilbenzamina-2-c, N)dipaládio(II). A delimitação do cluster supramolecular, a metodologia para sua construção, tratamento dos dados topológicos e energéticos, além da classificação quanto aos tipos de interações envolvidas e a fragmentação energética a partir de dados de *QTAIM*.

3.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

O francês Jean-Marie Lehn, em 1978, criou o termo “química supramolecular”, ainda que a química supramolecular, como área, já ser conhecida desde os meados de 1960. De acordo com Lehn, química supramolecular é definida como : -"a química das associações moleculares e da ligação intermoleculares" (LEHN, 1988; W. STEED; L. ATWOOD, 2009).

Em 1987, Jean-Marie Lehn juntamente com os norte-americanos Donald Cram e Charles Pedersen foram laureados com o Nobel de Química por suas pesquisas, explorando-as de forma tridimensional (M. SCHMECK, 1987). Os três cientistas sintetizaram e utilizaram éteres coroa e *Cryptands*, que são uma família de ligantes sintéticos multidentados bi- e policíclicos capazes de coordenar uma variedade de íon específicos e partículas moleculares carregadas eletricamente (LEHN, 1988). Estas moléculas são capazes de se reconhecer e escolher com quais outras moléculas formarão “complexos” (M. SCHMECK, 1987).

Pedersen, Lehn e Cram, com o Nobel, estabeleceram de vez a importância do que hoje é um dos campos mais ativos e em expansão da pesquisa química. O campo denominado pelo termos "química supramolecular", de acordo com Lehn ou "*host-guest*", de acordo com Cram (M. SCHMECK, 1987)

A química supramolecular sendo um campo de pesquisa bastante recente, traz dificuldades para se entender e definir o que exatamente o conceito engloba. Principalmente

por ser um campo que se desenvolveu rapidamente, trazendo contribuições de uma variedade de áreas relacionadas, como: química orgânica, cristalografia, físico-química, biologia, ciência dos materiais (ARIGA; KUNITAKE, 2006).

Segundo Katsuhiko e colaboradores., a química supramolecular pode ser classificada em três categorias: (i) a química associada a uma molécula que reconhece uma molécula parceira (química de reconhecimento molecular) *host-guest*; (ii) a química das moléculas construídas para formas específicas; (iii) a química da associação molecular a partir de numerosas moléculas (ARIGA; KUNITAKE, 2006).

A química supramolecular quando aplicada essencialmente a sólidos cristalinos remete diretamente à engenharia de cristais (BRAGA, 2003). De acordo com Brammer, a engenharia de cristais busca permitir o ajuste das propriedades químicas e/ou físicas dos sólidos cristalinos através do design de cristal ao nível molecular (BRAMMER, 2004; DESIRAJU, 2003).

Assim sendo, a engenharia de cristais tem como objetivo a síntese controlada do produto cristalino. Usa-se uma abordagem focada na montagem modular de blocos de construção a nível de molécula. Ou seja, empregam-se blocos de construção (neutros ou iônicos) que podem e devem ser vinculados de maneira previsível. Desta forma, é necessário que haja um entendimento detalhado das interações intermoleculares preferenciais, a fim de estabelecer preferências geométricas e forças de interação. Dado que, a construção do material cristalino é efetuada por auto associação dos blocos de construção através do reconhecimento molecular (DESIRAJU, 2003).

Braga e Grespioni destacaram o interessante papel que íons metálicos podem desempenhar no arranjo supramolecular, quando complexos inorgânicos são usados como modelos de blocos de construção, na engenharia de cristais. Tais funções incluem a pré-organização das interações intermoleculares, através do uso de geometrias específicas de coordenação de metais. Desta forma alterando a polaridade do ligante ou seu comportamento ácido-base e o reforço das interações intermoleculares através de "assistência de carga", decorrente da natureza frequentemente iônica dos complexos metálicos (BRAGA; GREPIONI, 1999, 2000; BRAGA; GREPIONI; DESIRAJU, 1998; DESIRAJU, 2003).

3.1.1. Interações Intra e intermoleculares

Interações intermoleculares, também conhecidas por ligações não covalentes, são forças que mantêm unidos componentes funcionais de sistemas químicos. Estas forças são capazes de

formarem construções altamente complexas, denominadas arranjos supramoleculares.(LEHN, 2007). Estas interações, intermoleculares não covalentes reversíveis, podem ser: ligação de hidrogênio, interações hidrofóbicas, forças van der Waals, interações $\pi \cdots \pi$, forças eletrostáticas, entre outras. (ARIGA et al., 2012; FRIZZO, 2010; LEHN, 1993)

3.1.1.1 Ligação de Hidrogênio

O termo “ligação de hidrogênio” é tão utilizado que em uma pesquisa feita de 2010-2017, no “*SciFinder*”, existia cerca de 1.693.070 artigos publicados contendo esse termo.

A definição adotada pela *IUPAC*, em 2011, para unificar e universalizar o conceito de ligação de hidrogênio, estabelece que: “A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento molecular X–H (em que X é mais eletronegativo do que H) e um átomo, um grupo átomos ou uma molécula diferente, em que há evidência de formação de ligação”. Como esta definição requer uma evidência para a formação da ligação, fez-se necessário alguns critérios que a comprovem. Para tanto, foram adotados seis critérios para a existência de uma ligação de hidrogênio (X–H \cdots Y–Z), onde X–H representa o doador da ligação de hidrogênio, e o acceptor pode ser um átomo, um íon Y, um fragmento ou uma molécula Y–Z, em que Y esteja ligado ao Z. Em alguns casos X e Y são o mesmo, mas sempre o receptor é uma região rica em elétrons (ARUNAN et al., 2011a).

A lista de Critérios para uma ligação de hidrogênio segundo a *IUPAC* (ARUNAN et al., 2011a, 2011b) :

1. As forças envolvidas na formação de uma ligação de hidrogênio incluem: as de origem eletrostática, as provenientes de transferência de carga entre o doador e o receptor levando à formação de ligação covalente parcial entre H e Y, e as originárias de dispersão;
2. Os átomos X e H são ligados covalentemente um ao outro e a ligação X–H é polarizada, a força da ligação H \cdots Y aumenta com o aumento da eletronegatividade do X.;
3. O ângulo X–H \cdots Y é normalmente linear (180 °) e quanto mais próximo de 180 ° mais forte é a ligação e mais curta a distância H \cdots Y;
4. O comprimento da ligação X–H geralmente aumenta, quando ocorre a formação da ligação de hidrogênio, levando a um deslocamento para região do vermelho, na frequência do estiramento X–H no infravermelho. Também

há um aumento da seção transversal de absorção de infravermelho para a vibração de estiramento X–H. Quanto maior for o comprimento da ligação X–H em X–H···Y, mais forte é a ligação H···Y. Simultaneamente, novos modos de vibração associados com a formação da ligação de H···Y são geradas;

5. A ligação de hidrogênio X–H···Y–Z, mostra um comportamento característico no espectro de RMN, que geralmente incluem desblindagem pronunciada para ^1H em X–H, através de acoplamento *spin-spin* da ligação de hidrogênio entre X e Y, e melhorias no efeito nuclear *Overhauser*;
6. A energia de Gibbs para a formação de ligação de hidrogênio deve ser maior do que a energia térmica do sistema, para a ligação de hidrogênio poder ser detectada experimentalmente. (ARUNAN et al., 2011a).

Além disso, diversas características presentes nas ligações de hidrogênio foram destacadas, tais como: cooperatividade nas redes formadas por ligações de hidrogênio, transferência de próton como um intermediário entre X–H···Y e X···H–Y; correlação entre transferência de carga e força de interação; observação de um caminho de interação com ponto crítico entre X e Y na análise da topologia da densidade eletrônica.

3.1.1.2. Ligação de Halogênio

Com a definição da ligação de hidrogênio bem estabelecida, os pesquisadores começaram a se questionar se outros átomos poderiam apresentar interações específicas, como por exemplos os átomos da família dos halogênios. Os halogênios com exceção do F são conhecidos por exibir múltiplas valências, como ClF_3 e IF_5 , que são conhecidas como moléculas estáveis. Assim, átomos de halogênios ligados a mais de um átomo não poderiam constituir uma ligação de halogênio análoga a ligação de hidrogênio (ARUNAN, 2013).

A definição de ligação de halogênio proposto pelo grupo de trabalho *IUPAC* diz: " Uma ligação de halogênio ocorre quando há evidência de um caminho de interação atrativo entre uma região eletrófila associada a um átomo de halogênio pertencente a uma entidade molecular e uma região nucleófila em um outro, ou na mesma entidade molecular."

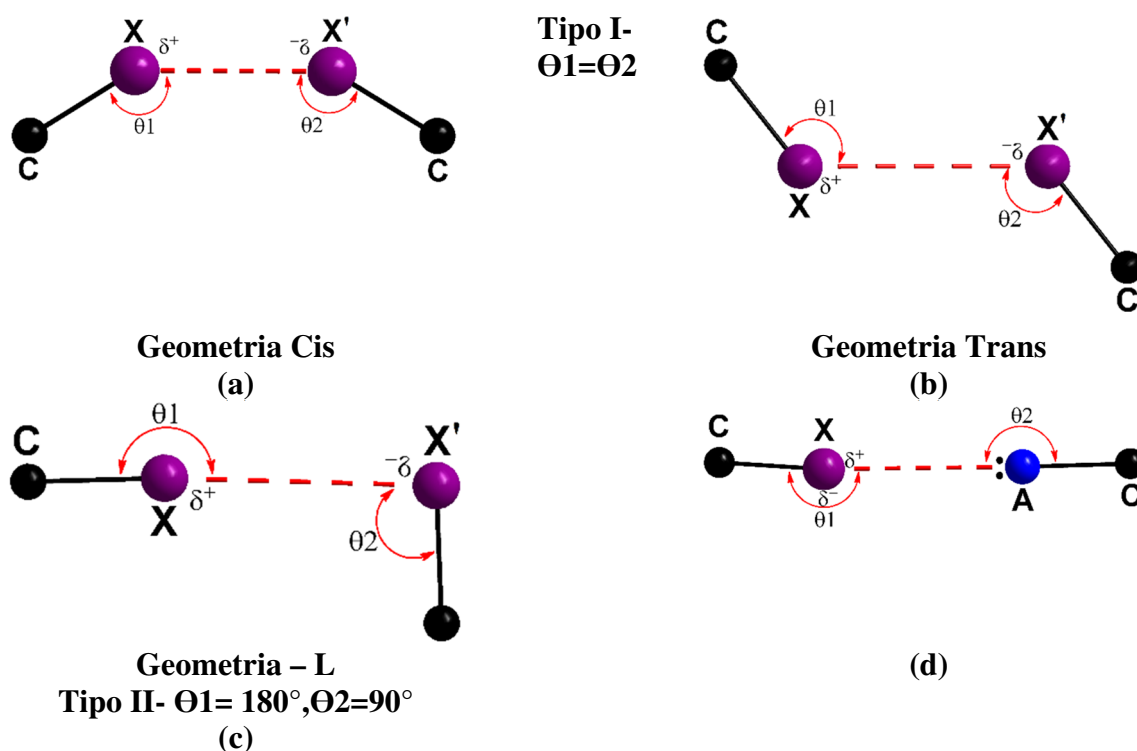
A definição ainda evita o uso do termo " eletronegatividade " comumente usado por muitos químicos e biólogos.(ARUNAN, 2013)

Se olharmos para uma típica ligação de hidrogênio e de halogênio, uma coisa é comum, os átomos de hidrogênio e de halogênio envolvidos nestas ligações são "eletrofílicos" e possuem "carga parcial positiva" ou regiões de deficiência de elétrons, denominado como σ -hole por Politzer (ARUNAN, 2013; POLITZER; MURRAY, 2013). Desta forma, estes átomos eletrofílicos interagem atrativamente com outras moléculas que possuem ou átomos que apresentam regiões nucleófilas.

A interação halogênio...halogênio se caracteriza por um próximo contato entre os átomos envolvidos, em que a distância deles é menor do que a soma dos raios de van der Waals. Este tipo de interação pode ser separada em dois grupos $C-X \cdots X'$ em que X' é o halogênio doador de elétrons, e $C-X \cdots A$, em que A pode ser qualquer átomo eletronegativo doador de elétrons (O, N, S). (MUNSHI; GURU ROW, 2005; SANTOS, 2013)

A interação do tipo $C-X \cdots A$ é encontrada na geometria linear. Já para a interação do tipo $C-X \cdots X'$ existe uma tendência a formar um sistema ortogonal entre o eixo paralelo a ligação $C-X$ e o eixo paralelo a ligação $X'-C$, classificada como geometria tipo I ou tipo II. Os parâmetros para determinar esta classificação são os ângulos $\Theta 1$ e $\Theta 2$ formados em cada sistema, conforme ilustrado na **Figura 2** (FOURMIGUÉ, 2009).

Figura 2 - Tipos de interações de halogênio $C-X \cdots X'$ e $C-X \cdots A$. Em (a) interação tipo I de geometria cis em (b) tipo I de geometria trans e (c) tipo II de geometria em L. Em (d) geometria característica para interações $C-X \cdots A$.



3.1.1.3. Interação σ -hole- π

O conceito σ -hole- π foi introduzido por (CLARK et al., 2007) dentro de um contexto de ligação de halogênio. Era intrigante aos cientistas que estas interações envolvendo par de átomos, ambos com potenciais negativos, existissem. Até que alguns pesquisadores evidenciaram que átomos de halogênio X, em algumas moléculas R-X, apresentavam regiões com potenciais eletrostáticos positivos nas suas superfícies exteriores, sobre as extensões das ligações R-X. e o restante da superfície do halogênio continuaria sendo de potencial eletrostático negativo. (CLARK et al., 2007; MURRAY; LANE; POLITZER, 2009)

O termo σ -hole- π foi adotado de modo a exemplificar a deficiência de elétrons no lóbulo mais externo de orbitais p semipreenchidos envolvidos na formação de uma ligação covalente. Se a deficiência de elétrons é suficiente, naquele lugar pode resultar em um potencial eletrostático positivo no halogênio que pode interagir por atração eletrostática (não covalente) com sítios de potenciais negativos de outras moléculas, formando a interação σ -hole- π . A interação é altamente direcional, ao longo da extensão da ligação covalente, em que o ângulo da interação normalmente fica em torno de 180° . (MURRAY; LANE; POLITZER, 2009)

O caráter de potencial positivo do halogênio é proporcional a sua polarizabilidade, ou seja, aumenta com o tamanho do raio do halogênio ($F << Cl < Br < I$). Apesar de ser muito raro este tipo de interação envolvendo átomos de flúor devido a sua grande eletronegatividade e pouca polarizabilidade, são conhecidos exemplos na literatura (POLITZER; MURRAY; CONCHA, 2007; WANG et al., 2008). Outro fator importante para o aumento do caráter positivo do halogênio é o poder retirado de elétrons (eletronegatividade) do restante da molécula em que o halogênio está ligado.

É sabido agora que átomos do Grupo V e VI ligados covalentemente podem fazer interações análogas à σ -hole (já que para ser consideradas σ -hole necessitaria incluir um halogênio). Pode ser interpretada de forma similar em termos de elétrons (σ -hole) em outros lóbulos de orbitais p semipreenchidos (ou quase p) que estão envolvidos em ligações covalentes. Se átomos do Grupo V e VI tem três ou dois orbitais p semipreenchidos, respectivamente eles podem ter três e dois σ -holes em suas superfícies, no lado oposto à sua ligação covalente. Da mesma forma, se estes σ -holes forem suficientemente positivos, podem interagir com moléculas de potencial negativo. Assim como no grupo dos halogênios, o caráter positivo do Grupo V e VI aumentam com a polarizabilidade do átomo ($N < P < As < Sb$; $O < S < Se < Te$). (MURRAY; LANE; POLITZER, 2009)

No trabalho de Murray e colaboradores (MURRAY; LANE; POLITZER, 2009) foi descoberto que uma antiga crença em relação a força σ -hole que estava associada ao mínimo de caráter “s” no orbital “p”, ou seja quanto mais puro o orbital p fosse, mais positiva seria o σ -hole, porém neste trabalho Murray e colaboradores encontraram casos em que este aspecto não se confirma.

3.1.1.4. Interação Halogênio... π (lone pair- π)

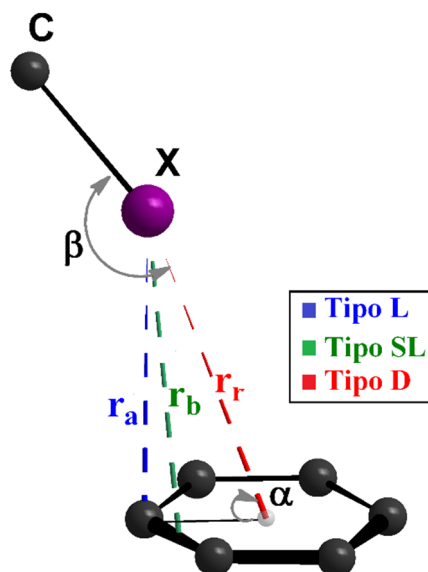
Um novo tipo de interação supramolecular chamada (do inglês) *lone pair (LP) - π* foi reconhecida como tal pela comunidade científica (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008). Em 1995, Egli e colaboradores mostraram casos deste tipo de interação em biomoléculas, como por exemplo Z-DNA (EGLI; SARKHEL, 2007). Também foi demonstrado que a dupla fita de DNA também apresenta a interações *halogênio... π* . Este tipo de interação pode ser conceituada como uma interação intermolecular entre um átomo rico em elétrons e qualquer átomo do anel aromático ou heteroaromático de seis membros (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008).

Normalmente a interação halogênio... π possui uma orientação ortogonal (na faixa de 75 – 90°), do halogênio em relação ao plano do anel aromático. Com esta orientação pode-se deduzir que ocorre uma interação eletrostática entre o par de elétrons não ligantes do átomo rico em elétrons e a deficiência de elétrons do anel aromático (SHISHKIN, 2008).

Considerando apenas critérios geométricos, uma interação halogênio... π é considerada significativa se a distância que separa o átomo rico em elétrons de outro átomo do anel de seis membros é menor que a soma do raio de van der Waals, caso seja maior que a soma dos raios de van der Waals a interação é considerada fraca (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008).

A interação halogênio- π possui uma classificação quanto a localização do átomo de halogênio em relação a plano do anel aromático. Pode ser classificada como deslocalizada (D), semilocalizada (SL) e localizada (L), como mostra a **Figura 3**. Estas classificações são realizadas por comparação das distâncias entre o halogênio e o ponto centroide de anel aromático (r_r), do halogênio e o centro da ligação mais próxima C=C constituinte do anel (r_b) e do halogênio ao átomo do anel mais próximo (r_a). A menor distância analisada nesses três pontos indica qual é o tipo de interação halogênio- π em questão (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008; SHISHKIN, 2008).

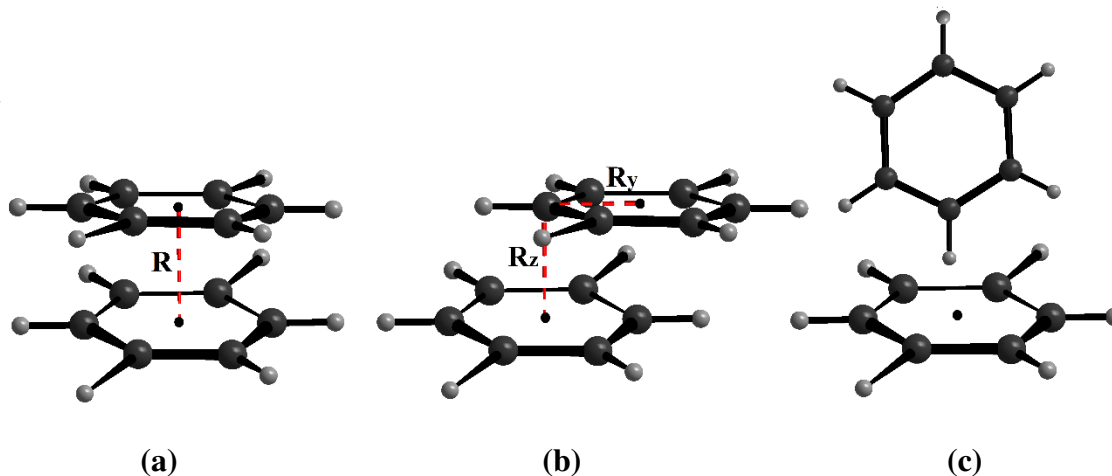
Figura 3 - Parâmetros geométricos da interação halogênio (X)⋯π: semilocalizada (SL), Localizada (L) ou deslocalizada D.



3.1.1.5. Interação $\pi\cdots\pi$ (π -stacking)

As interações entre grupos aromáticos, como benzenos e fenilas (interação $\pi\cdots\pi/\pi$ -stacking) são interações intermoleculares bastante importantes que estão no centro de muitas áreas da química, ciências dos materiais e biologia molecular. A interação de empilhamento π - π dependem da polarização dos sistemas π em decorrência dos substituintes do anel, ou seja, um substituinte fortemente eletronegativo retiram a densidade eletrônica do anel, que está apto a interagir com outro anel rico em densidade eletrônica (WHEELER, 2011). Na **Figura 4** estão demonstradas algumas geometrias de interações π - π mais comuns, em que (a) está representado o empilhamento π centrado (sanduiche), em (b) o empilhamento π deslocado e em (c) aresta-face de superfície. Sendo importante destacar que os valores das distâncias em (a) $R \approx 3,5 \text{ \AA}$; em (b) $R_y = 1,0\text{--}2,5 \text{ \AA}$ e $R_z \approx 3,5 \text{ \AA}$ e em (c) o valor é aproximadamente 5 \AA . (CHONG et al., 2009; MCGAUGHEY, 1998; WHEELER, 2011)

Figura 4 - Principais tipos de interações de empilhamento $\pi \cdots \pi$ (π -stacking). Em (a) empilhamento π centrado, (b) empilhamento π deslocado e (c) aresta-face de superfície



3.1.1.6. Interações C-H \cdots Metal: Agósticas e Anagósticas

As interações do tipo C-H \cdots Metal tem sido amplamente estudadas por apresentarem um papel importante quanto a atividade biológica e principalmente em processos catalíticos (HUSAIN et al., 2011; HUYNH; WONG; NG, 2008). Estas interações são classificadas como agósticas ou anagósticas. As interações da natureza agóstica ocorrem através de contatos atraentes entre os átomos de hidrogênio, ligados covalentemente a um átomo de carbono, com um átomo metálico (base de Lewis) dando origem a uma interação do tipo 3c-2e. Já para as interação anagóstica, muitos autores a tratam como uma interação C-H \cdots Metal de natureza repulsiva, do tipo 3c-4e- (BROOKHART; GREEN; PARKIN, 2007; SCHERER et al., 2015; ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015). Porém é preciso cuidado ao classificá-las como repulsivas. Em 2015 SCHERER e colaboradores comprovaram a existência da interação, anagóstica C-H \cdots Metal atrativa, com base em diversos parâmetros geométricos e energéticos.

No que se refere às propriedades geométricas, Brookhart e Green propuseram (BROOKHART; GREEN; PARKIN, 2007) os critérios resumidos na **Tabela 1**, os quais são usados para distinguir uma interação agóstica de uma anagóstica.

Tabela 1 - Resumo dos critérios geométricos para interações agósticas e anagósticas.

C-H \cdots Metal	Agóstica	Anagóstica
Distância M \cdots H (Å)	1,8 – 2,3	2,3 – 2,9
Ângulo C-H \cdots M (°)	90 - 140	110 - 170

Outra forma de investigação das interações agósticas e anagósticas é através de dados de *QTAIM*. A densidade de elétrons ρ no ponto crítico de ligação (BCP) da interação X-H também é uma indicação da doação- σ para o centro metálico e, portanto, da força da interação analisada (BADER, 1991, 1994).

Utilizando a comparação direta dos valores de *QTAIM* pode-se classificar a força das ligações anagósticas ou agósticas de uma série de compostos. Para tal, de acordo com (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015) pode-se usar a relação entre ρ (BCP) M...H, ρ (BCP) C-H do complexo e ρ (BCP) C-H do ligante livre, cuidando para que este não esteja envolvido em uma outra interação. Na **Tabela 2** estão resumidos os principais parâmetros envolvendo *QTAIM* para classificação da interação C-H...Metal (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015)..

Tabela 2 - Resumo dos parâmetros de *QTAIM* para interações agósticas e anagósticas

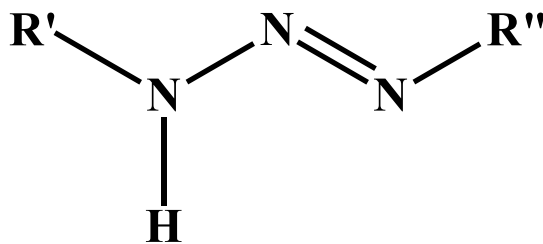
	ρ BCP (C-H) _{complexo}	ρ BCP (C-H) _{ligante}	$\frac{\rho \text{ BCP(C - H)complexo}}{\rho \text{ BCP (C - H)ligante}}$
Agóstica	0,20 – 0,27	0,28 – 0,29	<0,9
Anagóstica	-	-	$\geq 0,9$

3.2. TRIAZENOS E TRIAZENOS NI-ÓXIDOS

A química dos triazenos tem sido estudada desde 1859 quando Griess sintetizou o primeiro triazeno 1,3-bis(fenil)triazeno (GRIESS, 1859). Estes compostos sintetizados por Peter Griess foram utilizados inicialmente como corantes, pelas indústrias. Desde então, estes compostos nitrogenados passaram a receber um importante enfoque em diversas linhas de pesquisa e nas mais diversas áreas da química, engenharia e farmácia (GRIESS, 1859; MELDOLA; STREATFEILD, 1887; MOORE; ROBINSON, 1986; SANTOS, 2013).

Os triazenos correspondem a uma classe de compostos que possuem uma cadeia triazoalífica [(-N=N-N(H)-)] (**Figura 5**), que atuam como base de Lewis (KALDEN et al., 2015). Podem ser classificados, quanto sua repetição da cadeia diazoaminica, por mono-, bis- e recentemente, tris-triazeno (PARAGINSKI, 2013).

Figura 5 - Representação geral de Triazeno monocatenado, onde $R' = R''$ ou $R' \neq R''$, sendo R' e $R'' =$ Alquil, fenil

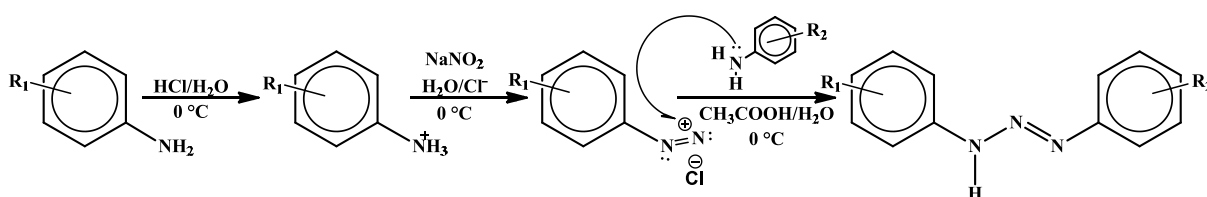


Fonte: Adaptada de (LEMAN; ROMAN; BARRON, 1992) (MOORE; ROBINSON, 1986)

A química orgânica fornece três principais rotas de síntese distintas de pró-ligantes triazeno monocatenados: (a) Acoplamento de sais de Diazônio, (b) Reação com nitrito Isoamílico em meio aprótico e (c) Reação de Grignard:

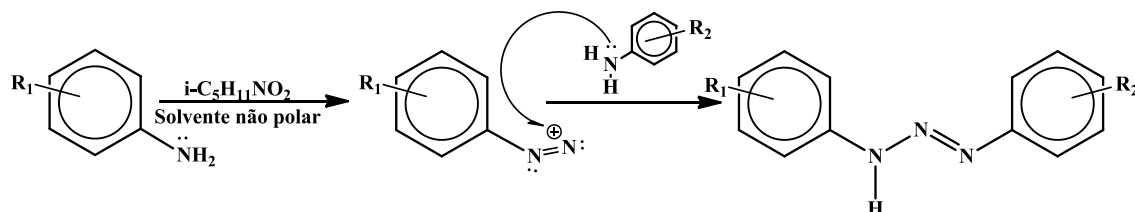
Acoplamento de sais de diazônio: é o método mais comum na síntese de pro-ligantes triazenidos, envolve um acoplamento de um sal de diazônio com uma amina alifática primária ou secundária com pH controlado e específico, a baixa temperatura, entre 0°C e -5°C , **Figura 6**. Este método de síntese serve para obtenção tanto do triazeno simétrico quanto assimétrico, porém em alguns casos não viabiliza a obtenção de compostos simétricos com substituintes em posição orto, devido ao possível processo de ciclização da cadeia (ZOLLINGER, 1994).

Figura 6 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por Acoplamento de sais de diazônio, onde R_1 pode ser praticamente qualquer substituinte e R_2 substituinte orgânico.



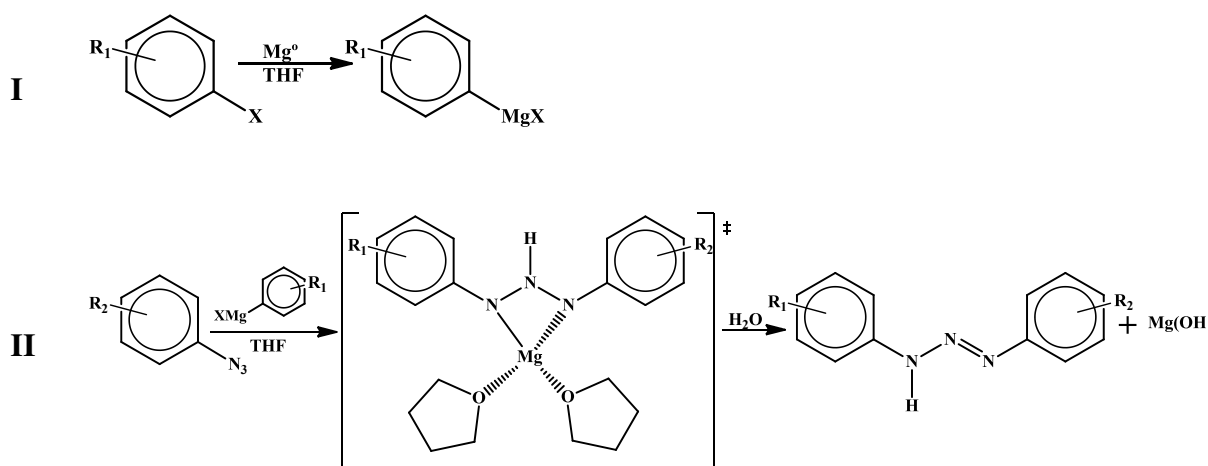
Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico: a reação ocorre à temperatura ambiente com quantidades equivalentes de amina e do nitrito isoamílico dissolvidos em solvente não polar, como por exemplo Hexano. Este método apresenta um elevado rendimento combinado de alta pureza, porém só pode ser usado para síntese de compostos simétricos. Na síntese de Triazenos utilizando nitrito isoamílico podem ser usadas aminas aromáticas substituídas em qualquer posição, **Figura 7**. (VERNIN et al., 1977)

Figura 7 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por nitrito isoamílico em meio aprótico, onde R1 pode ser praticamente qualquer substituinte.



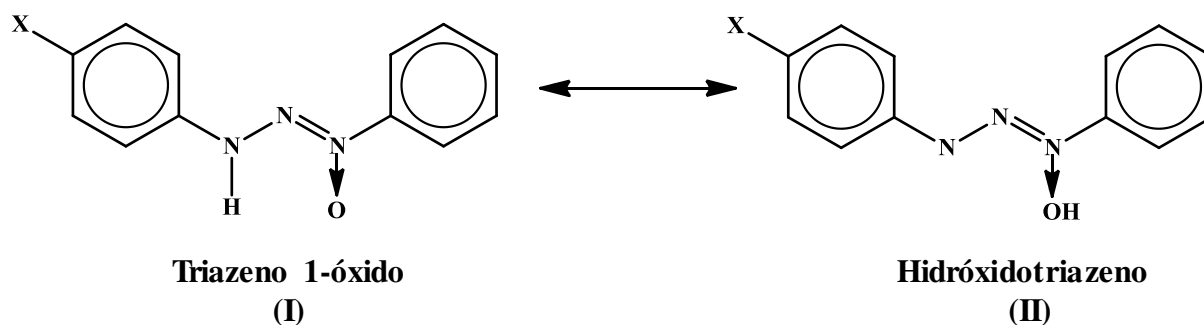
Reação de Grignard : a síntese descrita em 1903 por Dimroth e colaboradores (DIMROTH, 1903) ocorre entre azidas e um reagente de Grignard (R_1MgX , no qual $X = Br, Cl$), em atmosfera inerte e solventes anidros (geralmente THF ou éter dietílico), seguido por uma hidrólise. Essa reação permite a obtenção de triazenos monocatenados, biscatenados e triscatenados, **Figura 8**.(HÖRNER et al., 1996; PARAGINSKI, 2013)

Figura 8 - Síntese de obtenção de Triazenos monocatenados por Grignard, R1 e R2 são substituintes orgânicos alquil ou aril .



Os Triazenos *NI*-óxidos derivam dos Triazenos clássicos pela substituição do átomo H no fragmento $-N(H)$ por uma função hidroxila (OH), resultando um sistema tautômero na forma de um triazeno *N*-óxido/*N*-hidróxido (**Figura 9**), onde na forma cristalina o Triazeno *NI*-óxido está preferencialmente na forma oxidada em relação a hidróxida, de acordo com análise de difração de raio X em mono cristal e evidências espectroscópicas (REZAEI et al., 2012). São obtidos, principalmente, a partir da reação de acoplamento ao sal de diazônio.

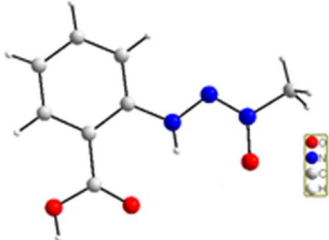
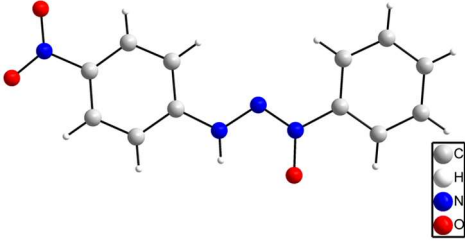
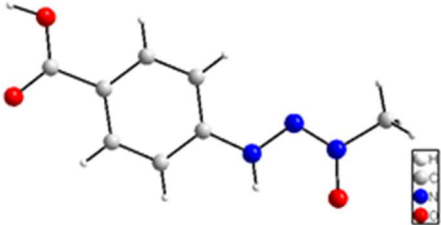
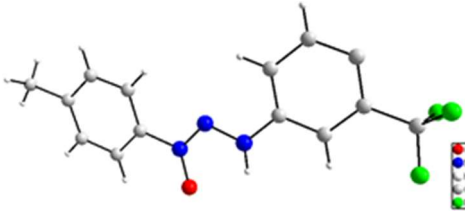
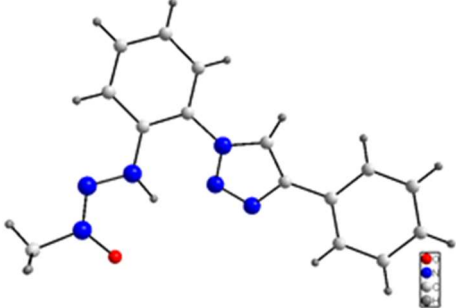
Figura 9 - Representação das fórmulas estruturais dos Tautômeros (I) e (II).



Devido ao seu caráter de basicidade duro (médio) dos átomos de O e N, associado com a carga negativa da forma desprotonada e da proximidade dos dois sítios de coordenação (O e N), triazenos óxidos apresentam a peculiaridade de atuarem preferencialmente como quelatos frente a íons metálicos, principalmente os de transição, via grupo $[-N-N-N(O)-]$. Desta forma promovendo a formação de um anel com cinco membros livre de carbono. Esta característica impõe propriedades eletrônicas que permitem a auto-organização molecular via interações secundárias intermoleculares não-covalentes a exemplo de ligações de hidrogênio ou interações do tipo $p\pi-p\pi$. (DOS SANTOS et al., 2007; MANZONI DE OLIVEIRA et al., 2011). Triazenos *NI*-óxido coordenam-se tanto a metais de caráter mole quanto a metais mais duros, enquanto os triazenos clássicos apresentam um caráter básico (nucleófilo) médio/mole, que facilita a coordenação a metais (eletrófilos) de caráter médio/mole. (PARAGINSKI, 2013).

Na **Tabela 3** estão destacados alguns exemplos de estruturas cristalinas de moléculas de Triazeno *NI*-óxido, encontrados em uma busca no banco de dados *CCDC* em outubro de 2017. Esta busca foi feita delimitando a cadeia (N(H)-N=N(O)) com a finalidade de encontrar moléculas *I*-óxido semelhantes às apresentados neste trabalho, com variados substituintes e posições de substituição.

Tabela 3 - Dados referentes a revisão da literatura das moléculas 1 – 5.

Ano	Ref.	Substituintes	Estrutura Cristalina
1998	(SAMANTA; MUKHERJEE, 1998)	<i>o</i> -COOH; Me	
2014	(IGLESIAS et al., 2014)	<i>p</i> -NO ₂ , Ph	
2014	(DOS SANTOS et al., 2014)	<i>p</i> -COOH, Me	
2012	(REZAEI et al., 2012)	<i>p</i> -CH ₃ ; <i>m</i> -CF ₃	
2013	(MORGAN, 2013)	<i>o</i> -Triazol, Me	

3.3. QUÍMICA DO PALÁDIO

O paládio assim com a platina são elementos raros ainda que sejam bem mais abundantes que os demais metais do sexto período da tabela periódica. O paládio é um pouco mais abundante que a platina, porém a produção de platina é maior que a de paládio. O maior produtor de paládio é a África do Sul, num total de mais ou menos 54% da produção mundial (LEE, 1996).

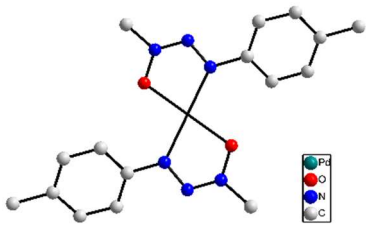
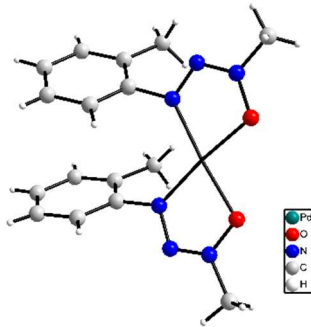
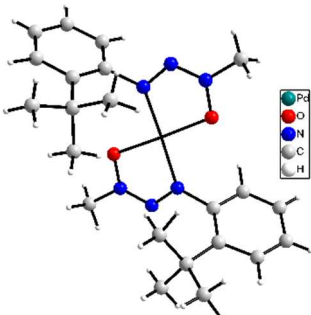
Muitos catalisadores com paládio têm sido empregados em processos químicos, como o PdCl₂, que é utilizado no processo Wacker de conversão de C₂H₄ (eteno) a CH₃CHO (etanal). Além deste processo o paládio também é usado em reações de hidrogenação, como a do fenol a ciclohexanona, assim como em reações de desidrogenação (LEE, 1996).

Para o paládio, o estado de oxidação (II) é o mais importante, ocorrendo em muitos complexos, já no estado de valência zero formam complexos com ligantes π receptores, como o CO. O paládio ainda é encontrado no estado de oxidação (III) com [PdF₆]³⁻, porém muito raros e (IV), no composto PdF₄. Todos os complexos de Pd(II) são diamagnéticos com hibridização dsp² (LEE, 1996). Raramente apresentam estruturas onde se encontram pentacoordenados em uma geometria bipirâmide trigonal. Na forma de oxidação (II) ele é caracterizado como ácido fraco, formando fortes ligações com nitrogênio e enxofre. Os complexos de Pd(II) são menos estáveis termodinamicamente e cineticamente quando comparado aos complexos de Pt(II) (BROCH, 2013; GIELEN; TIEKINK, 2005).

O uso de paládio e de seus complexos na medicina é limitado quando comparado com outros metais, como a platina por exemplo. Paládio tem sido usado com isótopo radioativo em tratamento de câncer de próstata quando há alto grau de crescimento do tumor. Os complexos de Pd(II) que possuem atividade antitumoral incluem principalmente os ligantes tiossemicarbazonas, pois estes ligantes possuem atividades antiviral, antimalárica, antifúngica, antimicrobiana e antitumoral (BROCH, 2013; GIELEN; TIEKINK, 2005).

Na **Tabela 4** estão destacados alguns exemplos de estruturas cristalinas de complexos triazenidos N1-óxido de Pd(II), encontrados em uma busca no banco de dados *CCDC* em outubro de 2017. Esta busca foi feita delimitando a cadeia (N(H)-N=N(O)) coordenada ao centro metálico Pd.

Tabela 4: Dados referente a revisão da literatura dos complexos de Pd(II) coordenados a triazenos N1-óxidos.

<i>Ano</i>	<i>Ref.</i>	<i>Informações do Complexo</i>	<i>Representação da Estrutura</i>
1995	(WOLNY; CIUNIK; RUDOLF, 1995)	<p>$C_{16}H_{20}N_6O_2Pd$</p> <p>Geometria quadrática Triclínico/ $P(-1)$</p> <p>Cela Unitária:</p> <p>a: 7.410(3); b: 7.806(3) ; c: 8.371(2) (Å)</p> <p>α: 65.80(2) ; β: 88.73(3) ; γ: 81.04(3)</p> <p>Volume: 435.792 Å³</p>	
		<p>$C_{16}H_{20}N_6O_2Pd$</p> <p>Geometria quadrática Triclínico/ $P(-1)$</p> <p>Cela Unitária:</p> <p>a: 8.223(2); b: 8.536(2); c: 14.29(3) (Å)</p> <p>α: 103.96(3); β: 95.80(3) ; γ: 107.42(3)</p> <p>Volume: 912.360 Å³</p>	
2002	(CIUNIK et al., 2002)	<p>$C_{22}H_{32}N_6O_2Pd$</p> <p>Geometria quadrática Monoclínico/ $P2_1/c$</p> <p>Cela Unitária:</p> <p>a: 14,13(3); b: 9,568(2) ; c: 17,68(4)(Å)</p> <p>α: 90 ; β: 94,49(3) ; γ: 90</p> <p>Volume: 2384,95 Å³</p>	

3.4. QUÍMICA DO OURO

O ouro pertence ao mesmo grupo do cobre, grupo 11, com um elétron no subnível "s" e o subnível "d" completo. Os estados de oxidação mais estáveis para o ouro são Au(I) e Au(III). Os íons de ouro monovalentes, assim com os íons monovalentes de cobre se desproporcionam em água, e por conta disso podem existir na forma de compostos insolúveis ou complexos. Este grupo, família 11, apresentam as maiores condutividades elétricas e térmicas conhecidas, são mais maleáveis e mais dúcteis dos metais estruturais. O ouro no estado de oxidação (I) apresenta configuração d^{10} . Por isso a maioria de seus compostos e complexos são diamagnéticos e incolores. Nos casos onde ocorre cor se deve a transição de transferência de carga do ligante e não às transições $d-d$ do metal. O Au(I) é menos estável quando comparado ao Au(III), em água sofre desproporcionamento em Au^0 e Au^{+3} , e sua principal geometria de coordenação neste estado de oxidação é a linear (LEE, 1996). Já o estado de oxidação Au(III) é o mais comum e estável do ouro, tem configuração eletrônica d^8 e forma complexos quadráticos (LEE, 1996).

As propriedades biológicas dos compostos de ouro vem sendo estudadas desde 1980, quando Robert Koch fez a descoberta mais importante a respeito da atividade bactericida do íon dicianoaurato $[Au(CN)_2]^-$, que mais tarde foi empregado no tratamento da tuberculose no ano de 1920 (GIELEN, M.; TIEKINK, 2005).

Atualmente existem diversos estudos de compostos de ouro com propriedades antitumorais contendo fragmentos fosfinados, como por exemplo, os composto derivados da $AuPPh_3Cl$. Estas pesquisas apresentam elevada relevância, já que um dos maiores desafios da química medicinal é a busca por drogas que apresentem baixos efeitos colaterais e neste sentido, compostos que apresentam fragmento fosfina de ouro(I) exibem boa atividade citotóxica. Já que estes compostos são captados pelo núcleo da célula tumoral, sendo esta captação melhorada pelo uso de substituintes maiores e lipossolúveis coordenados ao fósforo (SCHEFFLER; YOU; OTT, 2010; TIAN et al., 2011).

Em uma busca no banco de dados do *CCDC* realizada em outubro de 2017 não foram encontradas estruturas cristalinas de complexos de ouro(I) tendo como ligante moléculas triazenos *N1*-óxido.

3.5. DI- μ -CLORO-BIS(*N,N*-DIMETILBENZAMINA-2-C, N)DIPALÁDIO(II)

Dimetilbenzilamina é um composto orgânico com fórmula empírica $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$. O composto é também conhecido pela *IUPAC* como *N,N*-dimetil-1-fenilmetanamida e contém o grupo benzil ligado ao grupamento dimetilamino. Possui vasta aplicação na indústria química, farmacêutica e na agricultura, atuando como catalisador para síntese de compostos químicos, como epóxidos e espumas de poliuretanos (CHAI et al., 2015; SIDOROV et al., 2017; ZACHARUK et al., 2011) e na fabricação de pesticidas (LANXESS, 2007).

Em 1968 a dimetilbenzilamina foi utilizada por Cope e colaboradores, com a finalidade de formar ligações covalentes de carbono a metal, como continuidade ao trabalho publicado no ano de 1965 (COPE; SIEKMAN, 1965). Neste trabalho de 1968, Cope realiza uma reação de substituição aromática eletrofílica de paládio(II) em dimetilbenzilamina, a partir de tetracloropaladato(II) de lítio obtendo o a ciclometalação e formando o Di- μ -cloro-bis (*N,N*-dimetilbenzilamina-2-C, N)dipaládio(II).

Compostos ciclopalatados são muito importantes e possuem vasta aplicação, na catálise (BELETSKAYA; CHEPRAKOV, 2004), síntese orgânica (DUPONT; CONSORTI; SPENCER, 2005), química medicinal (CUTILLAS et al., 2013) e nanotecnologia (ALONSO; NÁJERA, 2010).

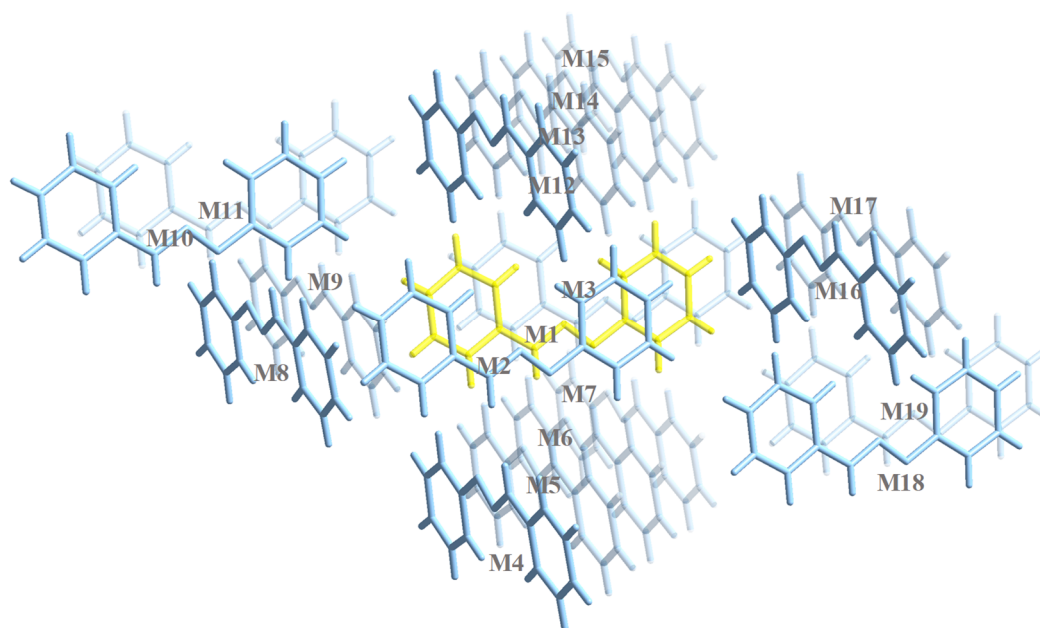
O composto Di- μ -cloro-bis (*N,N*-dimetilbenzilamina-2-C, N)dipaládio(II) e seus derivados, são amplamente investigados a respeito de suas atividades biológicas, tais como: antimutagênico, antimicrobacteriana, antituberculose, antitumoral (CAIRES et al., 1999; MORO et al., 2012, 2015), além dos estudos no estado sólido em que a abordagem está voltada à investigação dos arranjos supramoleculares (DE ALMEIDA et al., 2007; HÄRTER VANIEL et al., 2015).

3.6. CLUSTER SUPRAMOLECULAR

Da mesma forma como são utilizados synthons, motifs, arranjos supramoleculares, como métodos para a compreensão do cristal, Martins e colaboradores (MARTINS et al., 2014) propuseram o uso do cluster supramolecular como porção mínima de estudo, **Figura 10**. O cluster supramolecular reúne todas as informações topológicas e energéticas que compreendem o cristal. É definido como a menor porção de uma rede cristalina que representa o todo, ou seja, todas as informações intermoleculares que tece a rede cristalina tridimensional à qual o cristal é formado.

Para a construção do cluster supramolecular adota-se uma molécula central M1 como referência e se adquire a partir desta, a primeira esfera de coordenação e consequentemente o número de coordenação molecular (NCM). Este termo foi adaptado da teoria das esferas de coordenação proposto por (KITAIGORODSKY, 1974) e traz como conceito: o número de moléculas que têm pelo menos um contato com uma molécula de referência.

Figura 10 - Cluster supramolecular formado para o composto 1,3-(bisfenil)-triazeno.



Fonte: Cluster construído a partir dos dados cristalográficos de (LEGO; NEUMÜLLER, 2011)

A determinação energética das interações entre dímeros moleculares $M1 \cdots MN$ pertencentes à estrutura cristalina é realizada através da teoria do funcional da densidade (*DFT*). Esta metodologia é a mais empregada quando se trata de análises energéticas de estruturas que interagem fracamente (GRIMME et al., 2010; JUREČKA et al., 2007).

Para entender a estabilização do cristal, é necessário determinar o conteúdo energético da molécula M1 e cada molécula (MN) da primeira esfera de coordenação. É possível determinar o conteúdo energético entre os dímeros através da **Eq. (1)**. A energia total do cluster e a percentagem energética são obtidas pelas **Eq. (2)** e **(3)**, respectivamente (MARTINS et al., 2014).

$$G_{M1 \cdots MN} = E_{M1 \cdots MN} - (E_{M1} + E_{MN}) \quad (1)$$

$$G_{Cluster} = \sum_n(G_{M1...MN}) \quad (2)$$

$$G_{M1...MN}\% = \frac{G_{M1...MN}}{G_{Cluster}} \times 100 \quad (3)$$

Outro dado importante, para compreender a estabilização do cristal, é o de superfície de contato (C) dos dímeros $M1 \cdots MN$ e do cluster supramolecular ($C_{Cluster}$) (Eq. 4). Este tratamento pode ser aplicado pelo princípio de compactação de cristais, utilizando o método do poliedro Voronoi-Dirichlet (VDP) (PERESYPKINA; BLATOV, 2000).

$$C_{Cluster} = \sum_n(C_{M1...MN}) \quad (4)$$

Com a finalidade de utilizar dados com uma mesma métrica, os dados energéticos e de superfície de contato são normalizados, levando em consideração o NCM de cada cluster avaliado, e desta forma é possível determinar a contribuição de cada tipo de dímero para o crescimento do cristal Eq. (5) e (6) respectivamente.

$$NG_{M1...MN} = \frac{G_{M1...MN}}{G_{Cluster}} \times NCM \quad (5)$$

$$NC_{M1...MN} = \frac{C_{M1...MN}}{C_{Cluster}} \times NCM \quad (6)$$

A força da interação entre $M1$ e qualquer molécula MN pode ser estimada com base nos parâmetros $NG_{M1...MN}$ e $NC_{M1...MN}$. A partir destes parâmetros, as interações intermoleculares podem ser classificadas em quatro tipos, segundo (MARTINS et al., 2014):

- **Tipo I:** Representa um dímero molecular com alta energia de interação sobre uma pequena superfície de contato (por exemplo, ligações de hidrogênio);
- **Tipo II:** Envolve energia de interação elevada em uma grande superfície de contato (por exemplo, interações $\pi \cdots \pi$);
- **Tipo III:** Envolve pouca energia de interação e superfície de contato com uma diferença máxima de +/- 0,5 entre os dois parâmetros;
- **Tipo IV:** É uma contribuição baseada em superfícies de contato com pouca energia de interação (MARTINS et al., 2014).

Utilizando esta metodologia, Martins e colaboradores publicaram vários artigos com diferentes sistemas, incluindo: líquidos iônicos (FRIZZO et al., 2015), heterociclos (MARTINS et al., 2015), macrociclos e polimorfos (MARTINS et al., 2016), em que propuseram mecanismos de cristalização dos compostos e avaliação das etapas envolvidas na formação de cristais. O processo de cristalização pode ser visto de forma gradual, onde os núcleos ao se formarem seguem uma ordem de hierarquia de energia. Deste modo, ocorre primeiramente a formação das interações mais fortes, e após ocorre a formação de interações mais fracas nos sítios restantes (MARTINS et al., 2015).

Recentemente, Martins e colaborador publicaram um artigo (MARTINS et al., 2017) trazendo dois novos parâmetros (NG/NC e $N_{CG\%}$) que auxiliam na compreensão do mecanismo de cristalização. O NG/NC fornece informações importantes sobre o parâmetro governante em cada etapa, em que valores acima de 1,0 indicam uma contribuição energética mais alta e valores inferiores a 1,0 indicam o parâmetro topológico dominante. Valores próximos de 1,0 indicam um equilíbrio entre os parâmetros. Assim, é possível informar onde as mudanças entre os parâmetros dominantes ocorrem. A porcentagem de contribuição ($N_{CG\%}$) de cada etapa dada pode ser encontrada pela soma dos dados topológicos e energéticos normalizados ($NC + NG$) de cada etapa. Como resultado, podemos estabelecer os estágios com a maior contribuição para ambos os parâmetros, ou seja, área de superfície e energia. A contribuição do estágio pode indicar onde é a etapa definitiva para alcançar à estrutura cristalina, o chamado “ponto de não retorno”. O “ponto de não retorno” é denominado o ponto em que os arranjos, formados ainda em solução, não se dissociam mais, ou seja, rompe o equilíbrio.

3.7. CÁLCULOS TEÓRICOS

Vários métodos de cálculos teóricos vêm sendo utilizados na interpretação das interações intermoleculares (RILEY et al., 2010), dentre estes destacam-se: coupled cluster (CC), teoria da perturbação de Møller-Pleset (MP), métodos da teoria do funcional da densidade (do inglês density functional theory, DFT) e métodos semi-empíricos. Para uma boa escolha do método adequado se faz necessário uma análise custo/benefício entre precisão dos dados obtidos e custo computacional. Assim sendo, diversos fatores devem ser levados em consideração para a escolha do método mais apropriado para o sistema em estudo. Dentre estes fatores cita-se: o tamanho do sistema em estudo; o custo e os recursos computacionais

disponíveis para a realização dos cálculos e a habilidade do método em descrever a propriedade em estudo.

3.7.1. Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos são os que possuem o menor custo computacional dentre os métodos baseados na mecânica quântica. Podem ser empregados em sistemas com milhares de átomos. Este baixo custo computacional está relacionado ao fato que os elétrons da camada interna não são computados e muitas integrais de dois elétrons são negligenciadas. A velocidade dos cálculos são aumentadas devido a esta simplificação associada a um conjunto de bases matemáticas mínimos. Estes métodos são parametrizados para corrigir os erros provenientes da omissão de parte do cálculo. Os parâmetros utilizados podem ser provenientes tanto de dados experimentais como de cálculos *ab initio* (YOUNG, 2001).

Ainda que os métodos semi-empíricos apresentem baixo custo computacional, estes métodos são conhecidos pela sua ineficiência em descrever interações intermoleculares, tendo como principal problema a descrição de efeitos relacionados às forças dispersivas. Dentre os métodos semi-empíricos o PM6 ganhou destaque devido a sua parametrização para uma grande fração da tabela periódica (mais de 80 elementos), porém, apesar de suas vantagens o método PM6 também apresenta problemas na descrição de interações intermoleculares. Com a inclusão de termos de correção para a dispersão e para ligações de hidrogênio foi observada uma melhora de desempenho deste método. O método resultante, denominado PM6-DH, apresentou energias de interação que corroboram perfeitamente com dados de referência obtidos por métodos DFT-D e *ab initio* (ŘEZÁČ; HOBZA, 2016). Estes métodos foram sucessivamente aprimorados dando origem as correções de ligação de hidrogênio de segunda (DH2) (KORTH et al., 2010) e terceira gerações (DH+) (KORTH, 2010). Além disso, foi introduzida uma nova geração (métodos D3H4 (ŘEZÁČ; HOBZA, 2012)) de correções para ligações de hidrogênio e para dispersão, tornando o método mais robusto e melhorando a precisão. Recentemente o método PM6-D3H4 foi reparametrizado para ligações de halogênios originado o método PM6-D3H4X (S. BRAHMKSHATRIYA et al., 2013), apresentando ótimos resultados com precisão próxima a obtida por métodos DFT-D.

3.7.2. Métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os métodos DFT são conhecidos pelo seu excelente custo/benefício do custo computacional reduzido e um desempenho comparável com cálculos *ab initio* correlacionados (MP2, coupled cluster). Os funcionais DFT híbridos fornecem bons resultados para sistemas envolvendo ligações de hidrogênio, porém apresentam grandes problemas na descrição de sistemas que envolvam interações provenientes de forças dispersivas (ČERNÝ; HOBZA, 2005).

Nas últimas décadas, houve um crescente esforço para resolver os problemas apresentados por estes métodos DFT, surgindo diversas aproximações para estender a aplicabilidade destes métodos em interações dispersivas (GRIMME et al., 2016). Os métodos mais simples e de menor custo computacional que levam em consideração a dispersão são os métodos DFT-D empíricos de Grimme. A primeira tentativa de Grimme em incorporar um termo de dispersão resultou nos métodos DFT-D1 (GRIMME, 2004). Porém, estes métodos estavam disponíveis para apenas seis elementos (H, C, N, O, F, Ne), sendo que, os parâmetros atômicos C6 e os raios de van der Waals eram pré-determinados. Esta parametrização foi realizada inicialmente para três funcionais existentes (BLYP, BP86 e PBE) melhorando consideravelmente a habilidade destes funcionais em descrever as interações dispersivas.

Posteriormente esta aproximação foi estendida para mais elementos (até o Xe) originando os métodos DFT-D2 (GRIMME, 2006b). Nesta nova concepção os coeficientes de dispersão são calculados a partir de potenciais de ionização e polarizabilidades dos átomos isolados, sendo atualmente os métodos mais utilizados para contabilizar a dispersão. A última concepção desenvolvida para os métodos DFT-D foi denominada DFT-D3 (GRIMME et al., 2010), em que são utilizados números de coordenação fracionária que consideram a variação nos coeficientes de dispersão atômica que ocorrem em diferentes ambientes químicos.

Os métodos B97-D (GRIMME, 2006a), ω B97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008) e M06-2X (JOHNSON et al., 2009) ganharam destaque entre os métodos DFT reparametrizados para dispersão eletrônica e vem sendo amplamente utilizados devido aos seus bons resultados e baixos custos computacionais (RILEY et al., 2010).

3.7.3. Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Pleset (MP2)

Durante muito tempo, esta era a única técnica acessível a químicos teóricos que fornecia energias de interação com precisão a um custo computacional praticável (RILEY et al., 2012). Porém, as energias de interação obtidas pelo MP2 são extremamente dependentes do conjunto

de bases utilizado, devido à descrição ser dependente da compensação de erros (RILEY; CUI; MERZ, 2007). Assim sendo, não há uma melhora sistemática com o aumento do tamanho do conjunto de bases, o que torna necessária a determinação de qual conjunto de bases fornece os melhores resultados para as energias de interação. Existem duas propriedades gerais do MP2 que podem ser usadas na seleção de um conjunto de bases ótimo, estas são: (1) Energias de interação para ligações de hidrogênio e interações dispersivas envolvendo moléculas alifáticas se tornam mais precisas a medida que o conjunto de bases aumenta. (2) Interações dispersivas envolvendo grupos aromáticos são geralmente superestimadas quando grandes conjuntos de base são utilizados, especialmente para interação de empilhamento entre anéis aromáticos. Desta forma, é necessária a escolha de um conjunto de bases que seja grande o suficiente para prover uma descrição aceitável das ligações de hidrogênio e interações entre grupos alifáticos, mas, que seja pequeno o suficiente para que não ocorra uma superestimação das interações dispersivas envolvendo grupos aromáticos. Dentre os conjuntos de base o cc-pVTZ apresenta a melhor relação entre estes dois fatores, fornecendo razoáveis energias de interação para uma grande diversidade de tipos de interações intermoleculares (DAŹBKOWSKA; JUREČKA; HOBZA, 2005; RILEY et al., 2010, 2012). Os dados referentes as interações (geometrias e energias) obtidos pelo MP2 são comumente empregados na parametrização de outros métodos baseados na mecânica quântica (KORTH, 2010; KORTH et al., 2010; ŘEZÁČ; HOBZA, 2012; S. BRAHMKSHATRIYA et al., 2013).

3.7.4. Coupled Cluster

Dentre os métodos que podem ser usados na descrição de interações intermoleculares o método couple cluster (CC) oferece a possibilidade de incrementar descrição da correlação eletrônica sistematicamente adicionando operadores de ordem crescente (BARTLETT; MUSIAŁ, 2007). Para uma descrição das interações intermoleculares precisa é necessário o uso de excitações triplas. Estas são completamente abrangidas pelo método coupled cluster com excitações simples, duplas e triplas (CCSDT) (NOGA; BARTLETT, 1987). Porém, este método demanda de um custo computacional muito elevado, podendo ser significativamente reduzido, se as excitações triplas forem adicionadas ao método CCSD de forma interativa, por meio da teoria da perturbação, no método CCSD(T) (RAGHAVACHARI et al., 1989). Neste nível de teoria a maior fonte de erros é proveniente da incompletude do conjunto de bases. Contudo valores precisos de energia podem ser obtidos pela extrapolação para o conjunto de

bases completa (CBS). A combinação resultante CCSD(T)/CBS fornece uma descrição precisa e confiável para as interações intermoleculares. Porém, este nível de teoria somente é aplicável para sistemas moleculares com algumas dezenas de átomos.

O nível de teoria CCSD(T)/CBS é considerado o padrão de ouro da química computacional, pois apresenta excelente relação entre precisão e custo computacional (RILEY et al., 2010), sendo utilizado na avaliação comparativa e na parametrização de métodos mais aproximados como DFT e semi-empíricos.

3.8. *QTAIM*

Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*QTAIM* - Quantum Theory of Atoms in Molecules) (BADER, 1991) tem se mostrando bastante eficiente no estudo para ligações químicas e interações intra e intermoleculares, auxiliando também na caracterização da natureza destas interações (MARTINS et al., 2015). Inclusive, dados de *QTAIM* são utilizados como critério para comprovação de interações intermoleculares (ARUNAN et al., 2011a). As propriedades obtidas pelo método *QTAIM* estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, ρ .

O ponto crítico ligação (BCP) é ponto no caminho da ligação/interação com o menor valor da densidade eletrônica. É nesse ponto onde o caminho de ligação/interação cruza a densidade de carga nula, que separa os dois átomos ligados.

Quando se relaciona *QTAIM* com dados energéticos obtidos por DFT é possível fazer a fragmentação da energia de interação do dímero entre os átomos que envolvidos nos caminhos de interação. Esse particionamento evidência a cooperação das interações intermoleculares que estão estabilizando os dímeros, mostrando qual a consequência energética que as mínimas mudanças estruturais na molécula de cada composto implicam no empacotamento cristalino.

Em posse das energias de interação de cada dímero molecular ($G_{M1...MN}$), é possível determinar a energia de contribuição de cada átomo participante da interação intermolecular, já que o particionamento da energia das interações intermoleculares é proporcional ao ρ_{INT} . Desta forma, a energia de cada interação átomo...átomo ($G_{AI(X...Y)}$) pode ser descrita de acordo com a Eq. (6):

$$G_{AI(X...Y)} = \frac{G_{M1...MN} \cdot \rho_{INT}}{\sum \rho_{INT}} \quad (6)$$

Analisando o ponto crítico da ligação obtém-se informações a respeito da natureza das ligações e interações intermoleculares. Grabowski (GRABOWSKI, 2011) diz que valores negativos do laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho < 0$) mostram que a densidade eletrônica está concentrada entre os átomos. Isto indica uma ligação covalente ou uma interação com caráter covalente. Já valores positivos do laplaciano ($\nabla^2\rho > 0$) indicam um esgotamento da densidade eletrônica entre os átomos o que é característico de ligações iônicas e interações intermoleculares que possuem caráter eletrostático.

Explorando os dados de $\nabla^2\rho$ (Laplaciano), H [$V+G$ - (Energia no BCP)] e da razão ($-V/G$) (Energia potencial/Energia cinética) se identifica ligação parcialmente covalente quando ($\nabla^2\rho_b < 0$ ou $\nabla^2\rho_b > 0$, $H_b < 0$ e $1 < -V_b/G_b < 2$) (GRABOWSKI, 2011; JENKINS; MORRISON, 2000; MATTHEWS; WELTON; HUNT, 2015; SOBCZYK; GRABOWSKI; KRYGOWSKI, 2005).

3.9. POTENCIAL ELETROSTÁTICO MOLECULAR

O potencial eletrostático molecular, em inglês (*MEP* - Molecular Electrostatic Potential) é definida como a energia de interação entre a distribuição de carga de uma molécula e uma carga positiva unitária. Valores negativos de potencial eletrostático correspondem a uma interação atrativa com a carga de teste, enquanto valores positivos indicam uma interação repulsiva (WHEELER; HOUK, 2009).

De acordo com a lei de Coulomb, se a distribuição de carga molecular for descrita por um grupo N de cargas pontuais (Q_i), cada uma centrada na posição R_i , e uma carga positiva unitária é colocada em \mathbf{r} , o potencial eletrostático $V(\mathbf{r})$ é dado na Eq. 7: (POLITZER; MURRAY, 2013).

$$V(\mathbf{r}) = \sum \frac{Q_i}{|R_i - \mathbf{r}|} \quad (7)$$

O Significado de $V(\mathbf{r})$ é que este fornece o potencial de interação no ponto \mathbf{r} , se a carga pontual q for colocada em \mathbf{r} a energia de interação (E) das N cargas Q_i com q é dada pela Eq 8 (POLITZER; MURRAY, 2013).

$$E = qV(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Para calcular $V(\mathbf{r})$, o núcleo pode ser considerado como Q_i na Equação 7, contudo os elétrons são representados pela função da densidade eletrônica da molécula $\rho(\mathbf{r}')$ que fornece o número médio de elétrons em um determinado volume $d\mathbf{r}'$ em torno do ponto \mathbf{r}' . O potencial eletrostático que o núcleo e os elétrons da molécula produzem em qualquer ponto r é dado pela Eq. 9 (POLITZER; MURRAY, 2013).

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - r|} \quad (9)$$

Em que Z_A é a carga do núcleo A, localizada em R_A . O sinal de $V(\mathbf{r})$ em qualquer região é determinado se o efeito positivo dos núcleos ou o negativo dos elétrons é dominante naquela região (POLITZER; MURRAY, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SOLVENTES E REAGENTE

Foram utilizados solventes e reagentes de diversas marcas sem tratamento prévio. Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses foram devidamente armazenados em local apropriado, no Departamento de Química - UFSM, sendo recolhidos por uma empresa terceirizada para devidos fins.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de pastilha de KBr, utilizando-se de 3 à 5 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho empregado foi um espectrofotômetro Bruker IR (PPG-Química), que abrange uma janela espectral de 370 - 4000 cm^{-1} .

4.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV/VIS

Os espectros de UV/Visível foram registrados usando um espectrofotômetro UV – 2600 Shimadzu (PPG - Química). Para esta análise foram feitas soluções mãe com concentração de 0,5mM em etanol. Destas soluções mãe foram retiradas por vez volumes de 5,00 μL e diluídos na cubeta contendo 3ml de etanol. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25 $^{\circ}\text{C}$), sob agitação. Todos os espectros foram registrados dentro de um intervalo de 190 – 600 nm, a uma taxa de varredura de 600nm/min (0,1 s integração por 1,0 nm)

4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H E ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz para ^1H e 100,62 MHz para ^{13}C) e BRUKER AVANCE III (600,13 MHz para ^1H e 150,92 MHz para ^{13}C) (Departamento de Química –UFSM). Os dados de ^1H e ^{13}C , obtidos no aparelho BRUKER DPX-400 e BRUKER AVANCE III, foram adquiridos em tubos de 5 mm, temperatura de 300 K. Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano

(TMS). Para os compostos **1 – 4** e **6 – 9** foi utilizado DMSO – d₆ como solvente, já para os compostos **14 – 17** foi utilizado CDCl₃. A constante de acoplamento (*J*) é expressa em Hertz (Hz).

4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros de Raman foram realizados nos aparelhos Bruker *MultiRAM* (PPG-Química) com laser no comprimento de onda 1064 nm e no aparelho Bruker *SENTERRA* (PPG-Química), com laser no comprimento de onda de 532 nm, aparelhos que abrangem uma janela espectral de 3600 a 50 cm⁻¹.

4.6. TERMOGRAVIMETRIA

A Análise térmica (TGA) têm sido amplamente usadas em compostos de um modo geral, como complexos e ligantes a fim de entender a estabilidade térmica dos compostos, quando estes são submetidos a variações de temperatura. A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. Essas análises foram realizadas em um TGA Q5000 (TA *Instruments Inc.*, USA). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de N₂ (50 ml min⁻¹). O equipamento é calibrado com CaC₂O₄H₂O (99.9%). A massa de amostra pesada foi de aproximadamente 1 - 3 mg. Os dados foram tratados utilizando o *Software TA Universal Analysis 2000*, versão 4.5 (TA *Instruments Inc.*, USA).

4.7. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) é possível detectar eventos relacionados a alterações físicas e químicas da amostra. As transições de fase, incluindo a determinação da temperatura de fusão foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial de Temperatura Modulada (MTDSC, do Inglês, *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry*) em um equipamento DSC Q2000 (TA *Instruments*, USA) com opção MTDSC, equipado com acessório de refrigeração RCS e como gás de purga N₂ (50 ml min⁻¹). A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C min⁻¹. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio

(99,99%). As massas das panelas e tampas da referência e das amostras pesaram cerca de $51 \pm 0,02$ mg. As amostras foram fechadas em panelas de alumínio com tampas. As massas das amostras foram pesadas em uma balança *Sartorius* (M500P) com uma precisão de ($\pm 0,001$ mg). Os dados foram tratados utilizando o Software TA *Universal Analysis* 2000, versão 4.5 (TA *Instruments Inc.*, USA).

4.8. ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares foram realizadas em um equipamento da marca *Perkin – Elmer CHN 2400*, o qual pertence à Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP).

4.9. ESI-MS

As análises de massa de alta resolução exata dos compostos **1 – 9**, foram efetuadas em um espectrômetro de massas HPLC/MICROTOF ESI-MS, modo de ionização química – APCI, com inserção direta em modo *electrospray* positivo.

4.10. CALCULOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

Todos os cálculos de mecânica quântica foram realizados com o auxílio do pacote de programas Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Geometrias moleculares foram obtidas através de dados de difração de Raios X e cálculos single point (sem otimização da estrutura) foram realizados mantendo-se fixa a posição de todos os átomos. Não foram efetuados cálculos de frequências harmônicas. Todos os cálculos teóricos foram realizados com o nível de teoria ω B97x-D/cc-pVDZ restrito (*RHF*). Cálculos restritos foram efetuados pois todos os sistemas estudados possuem camada fechada. Para os elementos mais pesados do quinto e sexto período (I, Au, Pd) foi utilizado o conjunto de bases cc-pVDZ-PP, usando pseudo potenciais (*electron core potential*), com o objetivo de considerar os efeitos relativísticos presentes nestes átomos. O método counterpoise de Boys e Bernardi (BOYS; BERNARDI, 1970) foi utilizado para levar em consideração o erro de sobreposição das bases.

Todos os cálculos teóricos foram efetuados no cluster computacional do *NUQUIMHE* que possui 104 núcleos, 272 Gb memória RAM, e 11.4 Tb de capacidade de disco SAS 600 Gb/unidade. Sendo composto por 5 Servidores *DELL PowerEdge T410* (2 processadores Intel®

Xeon® X5660 2.80 GHz, 24 GB RAM), 1 servidor *DELL PowerEdge T420* (2 processadores Intel® Xeon® E5-2440 2.40 GHz, 24 GB RAM), 4 servidores *DELL PowerEdge T430* (1 processador Intel® Xeon® E5-2630 2.40 GHz, 32 GB RAM).

Para realizar a análise da topologia da densidade eletrônica foram geradas funções de onda no nível de teoria ω B97x-D/cc-pVDZ, sendo utilizado o conjunto de bases cc-pVDZ/PP para os elementos I, Au, Pd. Após, estas funções de onda foram analisadas sob a ótica da teoria quântica dos átomos em moléculas com o programa AIMall (TODD, 2015).

4.11. DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MONOCRISTAL

Para elucidar as estruturas cristalinas dos modelos moleculares, foi utilizado o método de difração de raios X em monocristal, onde os dados de difração dos compostos foram coletados à temperatura ambiente e a baixa temperatura (100 K).

A coleta de dados dos compostos foram realizada em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área Bruker KAPPA APEX-II CCD 3 kW Sealed Tube System, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à temperatura de 100 K e também em um Difratômetro Bruker *D8 Venture* com goniômetro KAPPA APEX-III CCD de quatro círculos, equipado com detector de área PHOTON 100 CMOS, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) a baixa temperatura (100 K), com uma resolução de $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.60 \text{ \AA}^{-1}$. Ambos equipamentos instalados no Departamento de Química da UFSM.

A coleta de intensidades decorreu com a técnica de varredura θ e ω . A redução de dados e a correção de absorção envolveram os programas *SAINT* (SAINT, 2004) e *SADABS* (SHELDRICK, G.M., 1996) respectivamente.

As estruturas foram resolvidas via Métodos Diretos (BURLA et al., 2005) e o refinamento dos dados incluiu fatores estruturais ao quadrado (F^2) e o método dos mínimos quadrados incluindo matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides (BIANCHI; PILATI; SIMONETA, 1978).

Os átomos de hidrogênio foram localizados geometricamente e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. As projeções gráficas foram construídas utilizando o programa *Diamond 3.2* (PUTZ; BRANDENBURG, 2014).

5. DESENVOLVIMENTO

O foco desta tese de doutorado está na construção de modelos moleculares que possibilitem o estudo das interações intra e intermoleculares, no estado sólido (cristais). Para tal objetivo foram selecionados quatro séries de compostos, com a finalidade de responder algumas questões pertinentes no campo da engenharia de cristais. Sendo assim, os resultados e discussões serão dispostos no formato de quatro subcapítulos, para as quatro séries de modelos sintetizados, conforme estão destacados nos objetivos específicos.

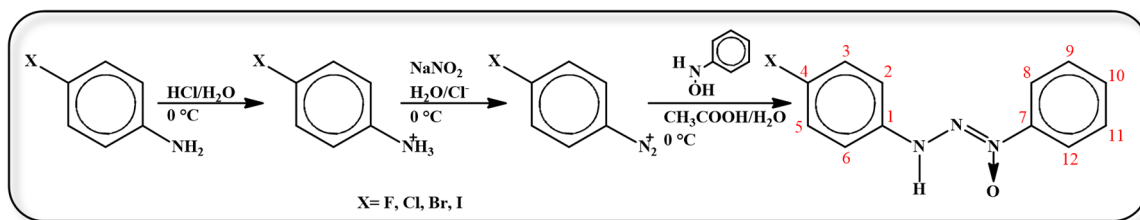
5.1. COMPREENSÃO DA FORMAÇÃO CRISTALINA DE TRIAZENOS *N*-ÓXIDOS E O PAPEL DAS INTERAÇÕES HALOGÊNIO... π

Quatro compostos triazenos *N*-óxido, 1-(4-halofenil)-3-feniltrizeno *N*₁-óxido **1** – **4**, em que X = F **1**, Cl **2**, Br **3** e I **4**, foram sintetizados com o objetivo de avaliar o efeito do substituinte *p*-halogenado em uma das fenilas, do ponto de vista estrutural, fazendo uma avaliação do entendimento energético através da Teoria Quântica do Átomo na Molécula (*QTAIM*), a fim de confirmar ou refutar os caminhos de interação do tipo halogênio... π , indicados pelos critérios geométricos, associado a soma dos raios de van der Waals, no arranjo supramolecular no estado sólido. Os compostos **1** – **4**, juntamente com **5**, reportado anteriormente em (PARAGINSKI et al., 2014), foram comparados quanto suas relativas energia/área dímero a dímero, presentes em seus respectivos *clusters moleculares*, e também a sugestão de proposta de mecanismo de cristalização dos compostos (MARTINS et al., 2017).

5.1.1. Síntese

Os compostos de *N*₁-óxido foram sintetizados a partir da reação de diazotização das respectivas 4-halofenilamina em meio ácido com nitrito de sódio (1: 1) a 0 ° C formando sais de diazônio e posteriormente com o acoplamento com β -fenilhidroxilamina, previamente sintetizado como descrito em (MARVEL; KAMM, 1919), de acordo com a metodologia descrita em (DOS SANTOS et al., 2014), **Figura 11**.

Figura 11 - Reação de obtenção dos compostos *N*₁-óxidos



5.1.1.1. Síntese do 1-(4-fluorofenil)-3-feniltriazeno *N*₁-óxido (**1**)

Para a síntese de **1**, adicionou-se uma solução de NaNO₂ (1,25 g, 17,9 mmol) em 20 mL de água à uma solução de 4-fluoranilina (2 g, 17,9 mmol) em 15 mL de uma mistura de HCl concentrado e água (1:1), resfriada à 0° C, formando o sal de diazônio. Após 20 minutos

adicionou-se a solução de β -fenilhidroxilamina (2,2 g, 17,9 mmol) em 15 mL de ácido acético concentrado, e a mistura reacional foi mantida sob agitação durante 40 minutos à 0° C, para o acoplamento. A mistura de reação foi cuidadosamente ajustada ao pH até cerca de 5 e o precipitado amarelo opaco foi filtrado a vácuo e recristalizado a partir de uma fração de solventes de etanol/piridina, que após aproximadamente cinco dias de evaporação lenta resultou em cristais amarelos na forma de agulhas. O composto **1** C₁₂H₁₀FN₃O apresentou um rendimento de 75%. Análise Elementar % C₁₂H₁₀FN₃O: Calculado: C 63,40; H 5,32; N 17,06; Experimental: C 62,27; H 4,36; N 18,19. IV (KBr): ν (N-H) 3132; ν (C-H) 3055; ν (C=C) 1604; δ (N-H) 1515; ν (N=N) 1429; ν (N-N-N) 1332; ν (N \rightarrow O) 1298; ν (C_{ar}-Halog) 1220; ν (N-N) 1195.40 cm⁻¹. Raman (Potência 100 mW, radiação λ = 1064 nm, t= 3s): ν (N-H) 3080; ν (C-H) 3050; ν (C=C) 1606; δ (N-H) 1003; ν (N=N) 1431; ν (C-C) 1401; ν (N=N-N)-*anel* 100; ν (N \rightarrow O) 1226; ν (C_{ar}-Halog) 381; ν (C-N) 1204 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz DMSO – d₆) δ = 12,04 (s, 1H, OH); δ = 8,09 (d, J = 8,8Hz, 2H, ArH); δ = 7,60-5,53 (m, 5H, ArH); δ = 7,22 ppm (t, J = 8,1Hz, 2H, ArH); RMN ¹³C (100 MHz DMSO – d₆); δ = 159,9 (d, ¹J_{C-F} = 238,9Hz, C₄); δ = 142,8 (C₇); δ = 137,1 (C₁⁴J_{C-F} = 2,1Hz); δ = 129,5 (C₁₀); δ = 129,1 (C₉, C₁₁); δ = 119,5 (C₈, C₁₂); δ = 116,4 (d, ³J_{C-F} = 7,9Hz, C₂, C₆); δ = 115,8 ppm (d, ²J_{C-F} = 22,7Hz, C₃, C₅). UV/Vis: λ = 360 nm, atribuído a n \rightarrow π^* , grupo (N-N), ϵ_{360} = 15008 L mol⁻¹.cm⁻¹; λ = 276 nm, atribuído a n \rightarrow σ^* , grupo (-N=N-N), ϵ_{276} = 28153 L mol⁻¹.cm⁻¹; λ = 238 nm, atribuído a $\pi \rightarrow \pi^*$, grupo (C=C), ϵ_{238} = 32551 L mol⁻¹ cm⁻¹.

5.1.1.2. Síntese do 1-(4-clorofenil)-3-feniltiazeno N1-óxido (2)

O composto **2** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **1**, porém usando 4-cloroanilina (2 g; 15,74 mmol) como amina primária. O composto **2** C₁₂H₁₀ClN₃O apresenta um rendimento de 83%. Análise Elementar % C₁₂H₁₀ClN₃O: Calculada: C 58,19; H 4,07; N 16,97; Experimental: C 58,34; H 4,27; N 16,64. IV (KBr): ν (N-H) 3186; ν (C-H) 3100; ν (C=C) 1598; δ (N-H) 1509; ν (N=N) 1418; ν (N-N-N) 1330; ν (N \rightarrow O) 1296; ν (C_{ar}-Halog) 636.90; ν (N-N) 1168.33 cm⁻¹. Raman (Potência 60 mW, radiação λ = 1064 nm, t= 3s): ν (N-H) 3078; ν (C-H) 3070; ν (C=C) 1598; δ (N-H) 1005; ν (N=N) 1420; ν (C-C) 1396 cm⁻¹; ν (N=N-N)-*anel* 93; ν (N \rightarrow O) 1213; ν (C_{ar}-Halog) 410; ν (C-N) 1213 cm⁻¹. RMN ¹H (600 MHz DMSO – d₆) δ = 12,13 (s, 1H, OH); δ = 8,09 (d, J = 7,8 Hz, 2H, ArH); δ = 7,60 – 7,51 (m, 5H, ArH); δ = 7,41 ppm (d, J = 8,6 Hz, 2H, ArH); RMN ¹³C (150 MHz DMSO – d₆); δ = 142,86 (C₁); δ = 139,50 (C₇); δ = 129,82 (C₄); δ = 129,17 (C₃, C₅); δ = 129,08 (C₉, C₁₁); δ =

126,13 (C_{10}); $\delta = 119,65$ (C_2, C_6); $\delta = 116,49$ ppm (C_8, C_{12}). *UV/Vis*: $\lambda = 360$ nm, atribuído a $n \rightarrow \pi^*$, grupo (N=N), $\epsilon_{360} = 12562$ Lmol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 240$ nm, atribuído a $n \rightarrow \sigma^*$, grupo (-N=N-N), $\epsilon_{240} = 6424$ L mol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 200$ nm, atribuído a $\pi \rightarrow \pi^*$, grupo (C=C), $\epsilon_{200} = 11531$ Lmol⁻¹ cm⁻¹.

5.1.1.3. Síntese do 1-(4-bromofenil)-3-feniltiazeno N1-óxido (3)

Repetindo o procedimento para a obtenção do composto **1**, porém substituindo a 4-fluorofenilaminilina por 4-bromofenilaminilina (2 g; 11,76 mmol), obtém-se o composto **3**. O composto **3** C₁₂H₁₀BrN₃O apresenta um rendimento de 80%. Análise Elementar % C₁₂H₁₀BrN₃O: Calculado: C 49,34; H 3,45; N 14,38; Experimental: C 49,58; H 3,48; N 13,98. IV (KBr): ν (N-H) 3188; ν (C-H) 3090; ν (C=C) 1584; δ (N-H) 1505; ν (N=N) 1414; ν (N-N-N) 1329; ν (N \rightarrow O) 1296; ν (C_{ar}-Halog) 609; ν (N-N) 1169 cm⁻¹. Raman (Potência 80 mW, radiação $\lambda = 1064$ nm, t= 3s): ν (N-H) 3075; ν (C-H) 3069; ν (C=C) 1596; δ (N-H) 1006; ν (N=N) 1417; ν (C-C) 1394; ν (N=N-N)-anel 92; ν (N \rightarrow O) 1212; ν (C_{ar}-Halog) 553 ; ν (C-N) 1212 cm⁻¹. RMN ¹H (600 MHz DMSO – d₆) $\delta = 12,13$ (s, 1H, OH); $\delta = 8,09$ (d, J = 7,4 Hz, 2H, ArH); $\delta = 7,54$ ppm (ddd, J = 41,4; 23,7; 7,8 Hz, 7H, ArH); RMN ¹³C (150 MHz DMSO – d₆); $\delta = 142,85$ (C_1); $\delta = 139,88$ (C_7); $\delta = 131,94$ (C_3, C_5); $\delta = 129,84$ (C_{10}); $\delta = 129,18$ (C_9, C_{11}); $\delta = 119,65$ (C_2, C_6); $\delta = 116,91$ (C_8, C_{12}); $\delta = 114,05$ ppm (C_4). *UV/Vis*: $\lambda = 352$ nm, atribuído a $n \rightarrow \pi^*$, grupo (N=N), $\epsilon_{352} = 21238$ Lmol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 238$ nm, atribuído a $n \rightarrow \sigma^*$, grupo (-N=N-N), $\epsilon_{238} = 12257$ Lmol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 200$ nm, atribuído a $\pi \rightarrow \pi^*$, grupo (C=C), $\epsilon_{200} = 23963$ Lmol⁻¹ cm⁻¹.

5.1.1.4. Síntese do 1-(4-iodofenil)-3-feniltiazeno N1-óxido (4)

Partindo do 4-iodophenyl (2 g; 9,13 mmol) como amina primária e seguindo o mesmo procedimento adotado para síntese do composto **1**, obtém-se o composto **4**. O composto **4** C₁₂H₁₀IN₃O apresenta um rendimento de 68%. Análise Elementar % C₁₂H₁₀IN₃O: Calculado: C 42,50; H 2,97; N 12,39; Experimental: C 40,71; H 3,08; N 11,51. IV (KBr): ν (N-H) 3068; ν (C-H) 3050; ν (C=C) 1588; δ (N-H) 1500; ν (N=N) 1417; ν (N-N-N) 1331; ν (N \rightarrow O) 1298; ν (C_{ar}-Halog) 611; ν (N-N) 1086 cm⁻¹. Raman (Potência 100 mW, radiação $\lambda = 1064$ nm, t= 3s): ν (N-H) 3072; ν (C-H) 3072; ν (C=C) 1592; δ (N-H) 1003; ν (N=N) 1420; ν (C-C) 1394; ν (N=N-N)-anel 100-77; ν (N \rightarrow O) 1210; ν (C_{ar}-Halog) 1060; ν (C-N) 1210 cm⁻¹. RMN ¹H (600 MHz

DMSO – d₆) $\delta = 12,10$ (*s*, 1H, OH); $\delta = 8,09$ (*d*, $J = 7,5\text{Hz}$, 2H, ArH); $\delta = 7,68$ (*d*, $J = 8,2$ Hz, 2H, ArH); $\delta = 7,61 - 7,52$ (*m*, 3H, ArH); $\delta = 7,35$ ppm (*d*, $J = 8,1$ Hz, 2H, ArH); RMN ¹³C (150 MHz DMSO – d₆); $\delta = 142,84$ (C₁); $\delta = 140,33$ (C₇); $\delta = 137,70$ (C₃, C₅); $\delta = 129,82$ (C₁₀); $\delta = 129,15$ (C₉, C₁₁); $\delta = 119,64$ (C₂, C₆); $\delta = 117,24$ (C₈, C₁₂), $\delta = 85,56$ ppm (C₄). UV/Vis: $\lambda = 360$ nm, atribuído a $n \rightarrow \pi^*$, grupo (N=N), $\epsilon_{360} = 25083$ L mol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 241$ nm, atribuído a $n \rightarrow \sigma^*$, grupo (-N=N-N), $\epsilon_{241} = 12874$ Lmol⁻¹ cm⁻¹; $\lambda = 203$ nm, atribuído a $\pi \rightarrow \pi^*$, grupo (C=C), $\epsilon_{203} = 21899$ Lmol⁻¹ cm⁻¹.

5.1.2. Resultados e Discussões

No espectro de infravermelho dos compostos **1 – 4** (Apêndice A- **Figuras A 1 – A 4**), as bandas nas regiões de 3132 cm⁻¹; 3186 cm⁻¹; 3188 cm⁻¹ e 3068 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, ao estiramento N-H característico da cadeia dos triazenos. As bandas em 1298 cm⁻¹; 1296 cm⁻¹; 1296 cm⁻¹ e 1298 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação dativa N → O, que confirma que os compostos no estado sólido estão preferencialmente na forma de óxidotriazenos (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010).

Na espectroscopia Raman, os compostos **1 – 4** (Apêndice A- **Figuras A 5 – A 8**), apresentam bandas nos espectros nas regiões de 3080; 3078; 3075 e 3072 cm⁻¹, correspondentes ao estiramento N-H para os respectivos compostos. Além disso as bandas na região de 381, 410, 553 e 1060 cm⁻¹ para os respectivos compostos **1**, **2**, **3** e **4**, são atribuídas à ligação C-X (carbono aromático – halogênio)(DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010; NAVARRO et al., 1995).

No espectro de RMN ¹³C (Apêndice A- **Figuras A 9 – A 16**), o carbono “C4”, carbono ligado aos respectivos halogênios, para os compostos **1**, **2**, **3** e **4**, respectivamente, correspondem aos picos com deslocamento químico em $\delta = 159,9$ (*d*, $^1J_{C-F} = 238,9\text{Hz}$); $\delta = 129,31$; $\delta = 114,5$ e $\delta = 85,0$ ppm; onde é possível destacar o efeito de blindagem, deslocamento para campo alto, conforme os halogênios aumentam o período ao longo do grupo 17 na tabela periódica (F → I). Este efeito é esperado, devido ao efeito retirador de elétrons do flúor ser o maior (efeito indutivo), o que acarreta em um efeito de desblindagem mais pronunciado. Já para o composto com carbono ligado ao iodo, há um efeito de blindagem, devido ao efeito protetor que o átomo volumoso provoca no carbono (CLAYDEN et al., 2001).

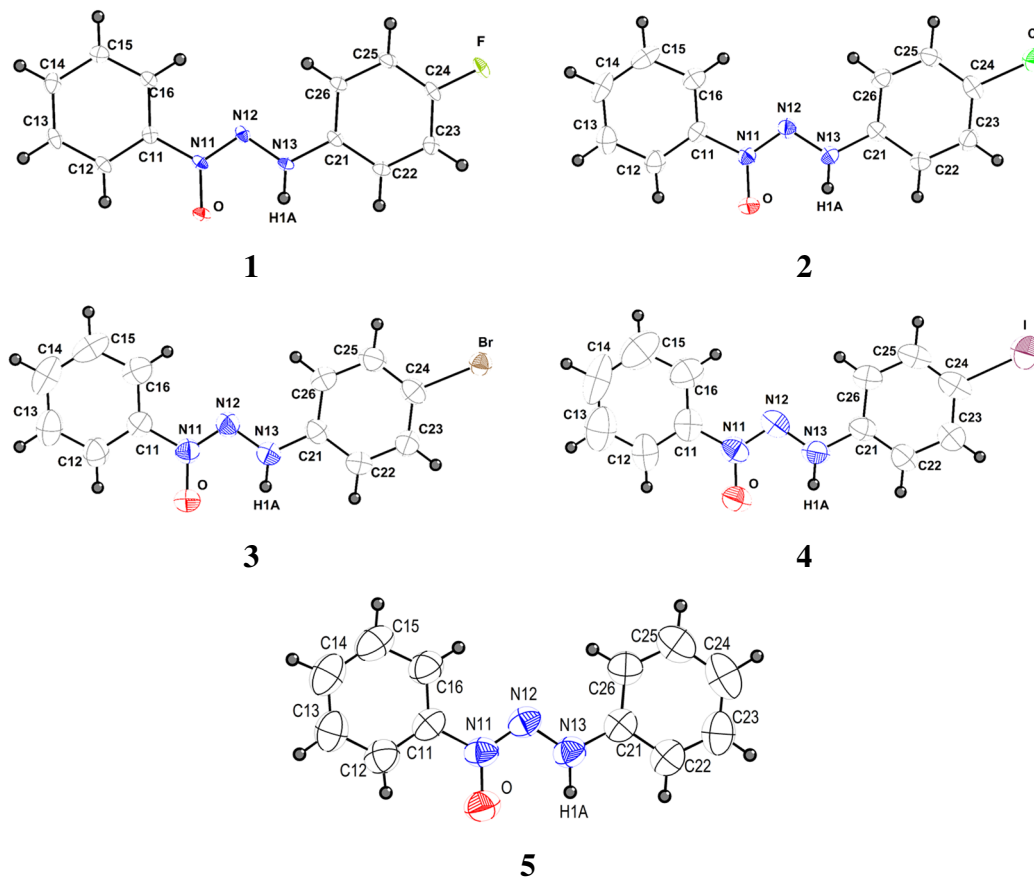
5.1.2.1. *Descrição Molecular*

Cristais vítreos dos compostos **1 – 4** foram obtidos das suas respectivas soluções por meio de cristalização por evaporação lenta do solvente. A **Figura 12** mostra as estruturas cristalinas e moleculares dos compostos **1–5** e seus dados de coleta e refinamento são mostrados na **Tabela 5**, os comprimentos de ligação selecionados (Å)/ângulos (°) são mostrados na **Tabela A 1**.

Tabela 5 - Dados cristalográficos dos compostos 1-5.

Compostos	1	2	3	4	5
Fórmula	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ OF	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ OCl	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ OBr	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ OI	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O
Massa Mola	231.23	247.68	292,14	339,13	213.24
Cor/Forma			Amarelo/agulha		
Tamanho Cristal (mm)	0.911 x 0.178 x 0.106	0.354 x 0.203 x 0.178	0.46 x 0.2 x 0.18	0,328 x 0,221 x 0,098	0.420 x 0.080 x 0.040
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ (4)	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> (Å)	9.6523(15)	6,168(9)	6,2398(3)	4,7465(3)	5.4917(5)
<i>b</i> (Å)	5.2881(7)	9,574(16)	9,7185(5)	9,9491(6)	16.1489(13)
<i>c</i> (Å)	11.1428(19)	19,477(3)	19,5527(10)	26,6177(14)	12.4976(10)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	110.364(5)	96,539(9)	96,462(2)	90	100.382(7)
γ (°)	90	90	90	90	90
V (Å ³)	533.21(14)	1142,7(3)	1178,17(10)	1256,98(13)	1090.20(16)
Z	2	4	4	4	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,440	1,440	1,647	1,792	1,299
Coefficiente de absorção	0,108	0,320	3,475	2,535	0,087
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Temp (K)	100(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>hkl range</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
	-4 ≤ <i>k</i> ≤ 7	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 21,
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexões coletadas/unicast	19722/2397	9904/2379	11495/2602	14579/2719	11977
Reflexões independentes	2397 [R(int) = 0.0531]	2379 [R(int) = 0.0638]	2602 [R(int) = 0.0475]	2719 [R(int) = 0.0470]	3451 [R(int) = 0.0587]
Reflexões observadas	2397	2379	2602	2719	3451
<i>Completeness</i>	99,6 %	98,6 %	99,8 %	98,9 %	99,8 %
<i>Parameters</i>	154	154	154	154	189
<i>Goodness-of-fit on F²</i>	1.059	1,012	1,006	1,032	0.993
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0,0353/0,0901	0,0664 / 0,1686	0,0340 / 0,0679	0,0466 / 0,1130	0,0662 / 0,1302
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>all data</i>)	0,0433 / 0,0942	0,1162 / 0,1913	0,0616 / 0,0766	0,0854 / 0,1299	0,2151 / 0,1824
Pico residual/hole (e Å ⁻³)	0,240 e -0,243	0,503 e -0,662	0,201 e 0,254	0,373 e -1,017	0,110 e -0,143

Figura 12 - Projeção das estruturas cristalinas e moleculares de **1** - **5**. A estrutura molecular está representada com elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.



Os compostos em questão referem-se a triazenos *N*-óxidos, um derivado da classe de triazenos clássicos em que o "H" da cadeia triazenídica é substituído pelo um grupo hidroxila. Estas moléculas são funcionalizadas com átomos de halogênio substituídos na posição *para* de um dos anéis aromáticos. O composto **1** cristaliza no sistema cristalino monoclinico em uma rede cristalina tridimensional primitiva com *Bravais* tipo *P* e grupo espacial $P2_1$ No. 4 (*International Tables of Crystallography*) (AROYO, 2016). O grupo espacial em questão é quiral e como este composto não apresenta um átomo dispersor anômalo, sua configuração absoluta é desconhecida e seu valor do parâmetro Flack (FLACK, 1983) foi suprimido pelos comandos "TWIN e BASF 0.6". Vale a pena salientar que foi tentado a resolução da estrutura cristalina do composto **1** no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/m$, porém não houve solução. O composto **1** apresenta uma simetria de Laue $2/m$ e seu conteúdo de cela é gerado pelo operador de simetria 2_1 - um eixo de rotação da ordem dois com um componente de translação de $\frac{1}{2}$ unidade ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Os compostos **2** e **3** são isoestruturais, cristalizam no sistema cristalino monoclinico em uma rede primitiva de *Bravais* de tipo *P*, levando ao grupo espacial $P2_1/c$ No. 14 *International Tables of Crystallography*, na rede cristalina tridimensional, incluindo quatro unidades elementares na cela unitária. Os compostos apresentam uma simetria de Laue $2/m$ e seu conteúdo de cela é gerado pelos operadores de simetria $\bar{1}$ (centro de inversão), 2_1 (eixo de rotação da ordem 2 com transação de $\frac{1}{2}$ unidade ao longo do eixo cristalográfico *b* e um plano de espelhamento deslizamento *n* perpendicular ao eixo cristalográfico *b* com componente deslizamento no eixo cristalográfico *c*.

A molécula **4** cristaliza em um sistema cristalino ortorrômbico em uma rede cristalina tridimensional primitiva com *Bravais* tipo *P* e grupo espacial $P2_12_12_1$, N ° 19 (*International Tables of Crystallography*). O grupo espacial em questão é quiral apresentando o valor do parâmetro Flack igual a 0,048 (18) (FLACK, 1983), e tem uma simetria de Laue 222. Analisando o conteúdo de cela para o grupo espacial $P2_12_12_1$, ele é gerado por 3 operadores de simetria 2_1 - um eixo de rotação da ordem dois com um componente de translação de $\frac{1}{2}$ unidade, ortogonal entre si nas direções cristalográficas [1 0 0], [0 1 0] e [0 0 1].

O composto **5** cristaliza no sistema cristalino monoclinico em uma rede primitiva de *Bravais* tipo *P* levando ao grupo espacial $P2_1/n$ N ° 14 *International Tables of Crystallography*. Sua cela unitária apresenta uma transformação do grupo espacial $P2_1/c$ para $P2_1/n$ (grupo padrão), que apresente seu conteúdo de cela gerada pelos operadores de simetria $\bar{1}$ (centro de inversão), 2_1 (eixo de rotação de ordem 2 com translação de $\frac{1}{2}$ unidade ao longo do eixo cristalográfico *b* e e um plano de espelhamento deslizamento *n* perpendicular ao eixo cristalográfico *b* com componente deslizamento no plano *ac*.

Todas as moléculas apresentam a estereoquímica *trans* esperada em relação à ligação dupla N=N na porção [-N(→O)=N-N(H)-] da cadeia do triazeno *N1*-óxido e uma forma quase planar. As moléculas **1-5** se desviam ligeiramente da planaridade [r.m.s. desvio do plano de mínimos quadrados através dos átomos com exceção de hidrogênio: 0,0857 Å (**1**), 0,0353 Å (**2**), 0,0318 Å (**3**), 0,0466 Å (**4**), 0,0468 Å (**5**), respectivamente]. O ângulo diedro N13-N12-N11-O nas moléculas {[$-0,3(2)^\circ$ (**1**)], [$-0,9(4)^\circ$ (**2**)], [$-1,1(4)^\circ$ (**3**)], [$1,4(12)^\circ$ (**4**)] e [$0,5(3)^\circ$ (**5**)], respectivamente]} são semelhantes ao ângulo [N13-N12-N11-O1 = $0,7(5)^\circ$] encontrado em 3-fenil-1-metiltriazeno-*1*-óxido e contribui para a conformação quase planar das moléculas (DOS SANTOS et al., 2007). Os ângulos entre os planos dos anéis apresentaram valores de $10,32^\circ$, $3,01^\circ$, $2,16^\circ$, $5,93^\circ$ e $3,53^\circ$ para **1** a **5**, respectivamente. Esses valores são resultado da influência do empacotamento cristalino nas diferentes interações intermoleculares de cada estrutura.

5.1.2.2. Cluster Supramolecular

A delimitação do cluster supramolecular (MARTINS et al., 2014), obtido a partir das moléculas vizinhas em torno de uma molécula de referência (M1), foi utilizada para obter informações sobre a superfície de contato (parâmetro topológico) e energia de interação (parâmetro energético) entre as moléculas no arranjo cristalino. Na **Figura 13** esta disposto o cluster supramolecular para o composto **1** e na **Tabela 6**, os valores calculados de área de contato, energia de interação dímero a dímero e suas normalizadas. Os cluters e dados calculados de área e energia, para os compostos **2-5**, estão dispostos nos Apêndices A (**Figura A 22 – A 25** e **Tabela A 2 – A 5**)

Figura 13 - Cluster supramolecular do composto **1**.

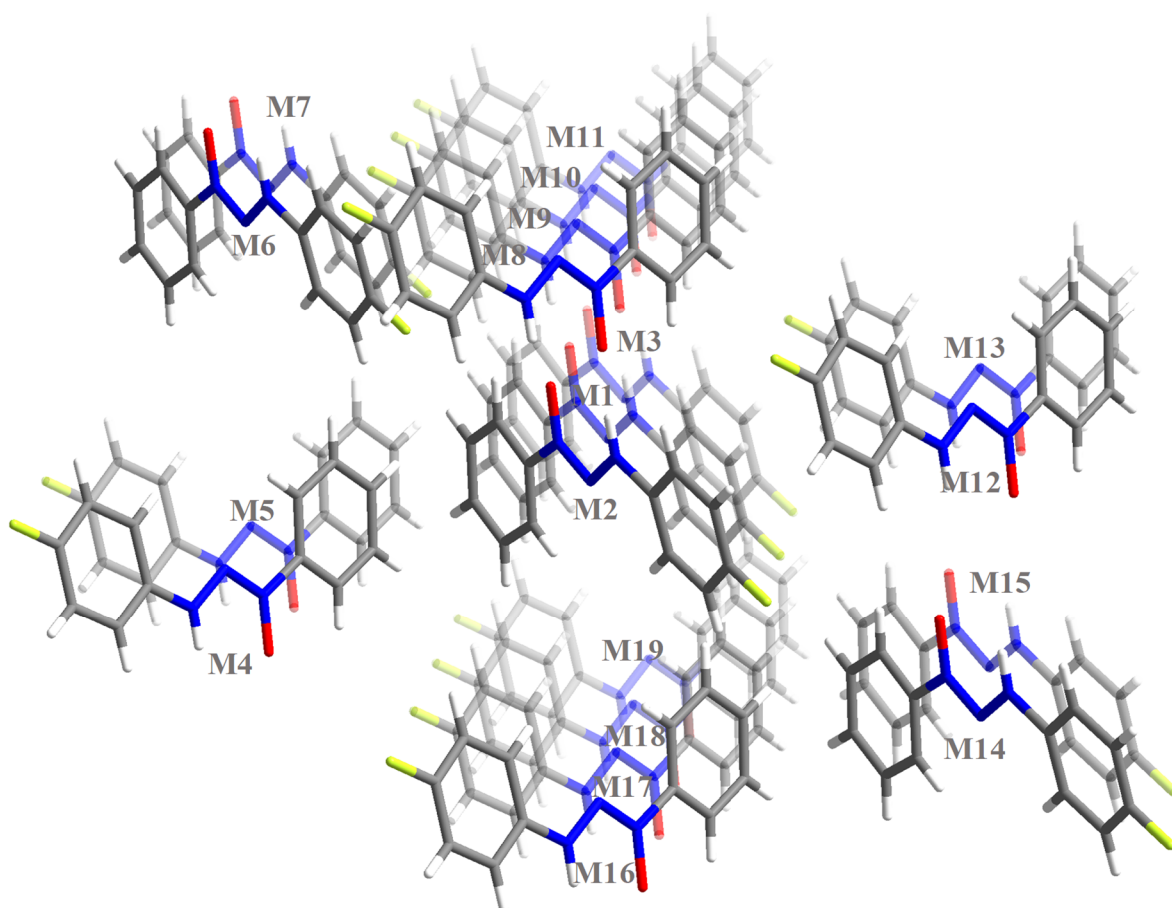
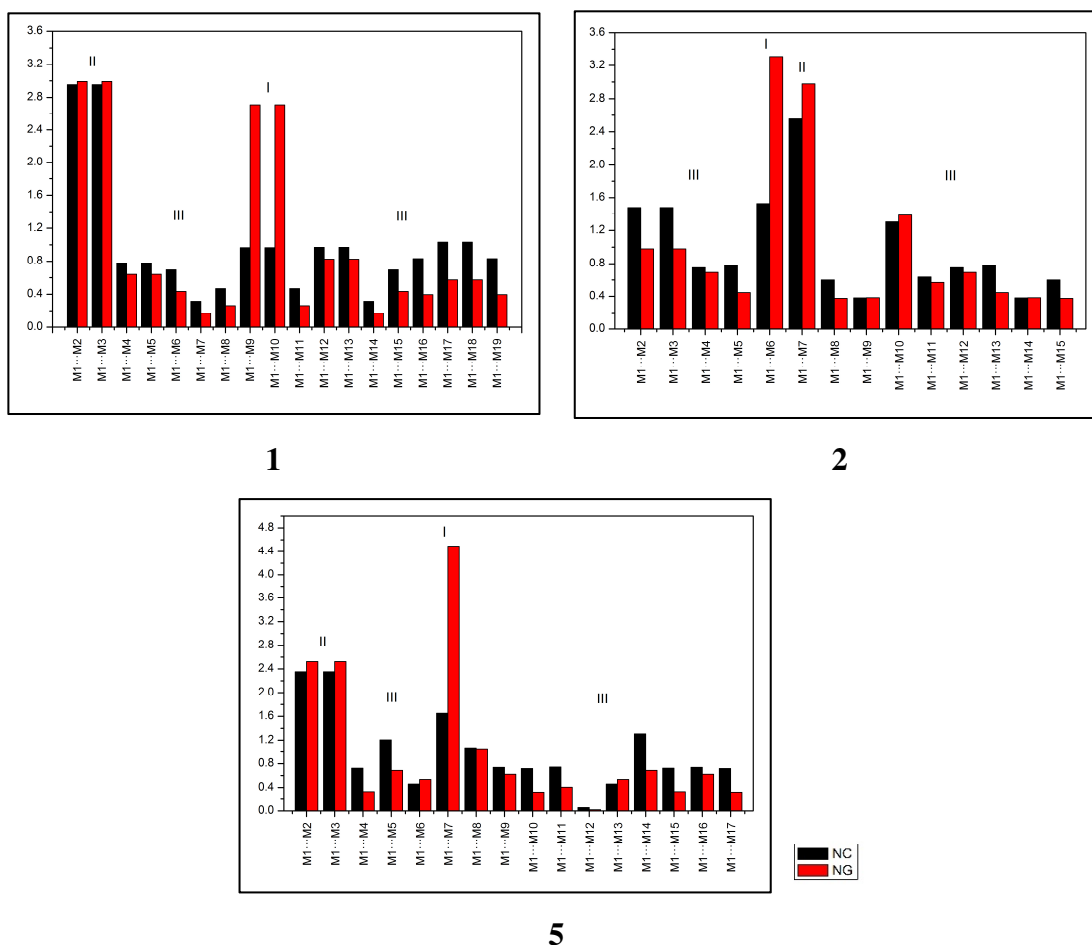


Tabela 6 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para **1**.

Dímero	Código de Simetria	C(Å ²)	G(kcal mol ⁻¹)	NC	NG
M1...M2	x,1+y,z	47,71	-9,78	2,95	2,99
M1...M3	x,-1+y,z	47,71	-9,78	2,95	2,99
M1...M4	2-x,1/2+y,1-z	12,46	-2,09	0,77	0,64
M1...M5	2-x,-1/2+y,1-z	12,46	-2,09	0,77	0,64
M1...M6	1+x,-1+y,z	11,23	-1,42	0,69	0,43
M1...M7	1+x,-2+y,z	5,09	-0,55	0,31	0,17
M1...M8	2-x,1.5+y,2-z	7,56	-0,86	0,47	0,26
M1...M9	2-x,1/2+y,2-z	15,59	-8,86	0,96	2,71
M1...M10	2-x,-1/2+y,2-z	15,59	-8,86	0,96	2,71
M1...M11	2-x,-1.5+y,2-z	7,56	-0,86	0,47	0,26
M1...M12	1-x,1/2+y,2-z	15,67	-2,70	0,97	0,83
M1...M13	1-x,-1/2+y,2-z	15,67	-2,70	0,97	0,83
M1...M14	-1+x,2+y,z	5,09	-0,55	0,31	0,17
M1...M15	-1+x,1+y,z	11,23	-1,42	0,69	0,43
M1...M16	1-x,1.5+y,1-z	13,45	-1,29	0,83	0,39
M1...M17	1-x,1/2+y,1-z	16,67	-1,87	1,03	0,57
M1...M18	1-x,-1/2+y,1-z	16,67	-1,87	1,03	0,57
M1...M19	1-x,-1.5+y,1-z	13,45	-1,29	0,83	0,39
Total		290,86	-58,85	18,00	18,00

Os dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero de seus respectivos cluster, com suas respectivas classificações, estão dispostas na **Figura 14**, para os compostos **1, 2 e 5**. Os dados dos demais compostos estão dispostos na **Figura A 27**.

Figura 14 - Gráfico dos dados normalizados topológicos e energéticos dos compostos **1**, **2** e **5**.



A **Figura 14** demonstra que o composto **1** tem dois dímeros do tipo I e dois dímeros do tipo II, o que corresponde a dímeros envolvidos nas ligações de hidrogênio e no empilhamento, respectivamente. O restante dos dímeros exibiram um comportamento de tipo III com baixa área e valores de energia. Notavelmente os dados do composto **4** são semelhantes aos dados do composto **1**. Para os Compostos **2** e **3** houve apenas um dímero com comportamento de tipo I e um dímero com tipo II, o que é diferente do que foi observado nos compostos **1** e **4**. Estes dados fornecem informações importantes sobre a formação da estrutura cristalina, especialmente em relação aos primeiros dímeros formados (os mais enérgicos). Finalmente, o composto **5** exibiu uma característica distinta quando comparado aos compostos **1-4**. O cluster supramolecular apresentou apenas um dímero de tipo I, o correspondente a maior contribuição energética do sistema e dímeros do tipo II, com menor contribuição em relação às interações de empilhamento quando comparados a **1-4**. Esta abordagem de dados normalizados fornece dados significativos das características dos dímeros e permite a compreensão da formação de cristal, que é discutida na seção a seguir.

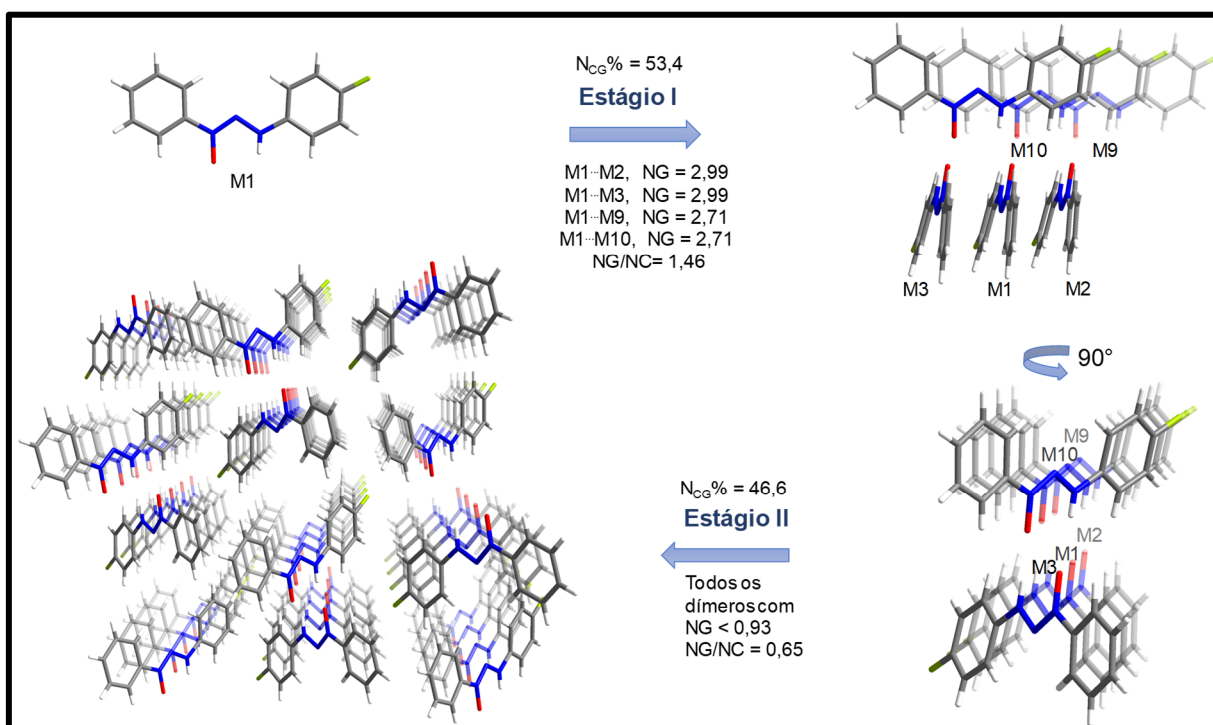
5.1.2.3. Mecanismo de Cristalização

Uma vez que a cristalização é um processo etapa a etapa, com um aumento de complexidade durante o processo de nucleação, que leva em consideração as hierarquias de energia, foram propostos mecanismos de cristalização para uma série de compostos para entender a formação de cristais. Os dados normalizados propostos no estudo anterior (MARTINS et al., 2015) tem como diferença que neste estudo os valores normalizados foram utilizados em todas as etapas e na interpretação dos mecanismos.

Em primeiro lugar, os dados individuais de dímeros relativos à energia de estabilização foram utilizados para definir as hierarquias de dímeros mais altas e mais baixas para avaliar os passos da formação de cristais. Então, as principais etapas foram definidas, onde, em alguns casos, mais de uma hierarquia está presente no mesmo estágio de cristalização. O mecanismo de cristalização proposto para os compostos **1**, **2** e **5** estão apresentados nas **Figura 15**, **Figura 16** e **Figura 17**

A **Figura 15** apresenta as etapas do mecanismo de cristalização para o composto **1**. As moléculas (MN), pertencentes ao cluster e que estão envolvidas nas etapas, foram retratadas. Os valores de energia normalizados foram destacados bem como os parâmetros.

Figura 15 - Mecanismo de cristalização do composto **1**.



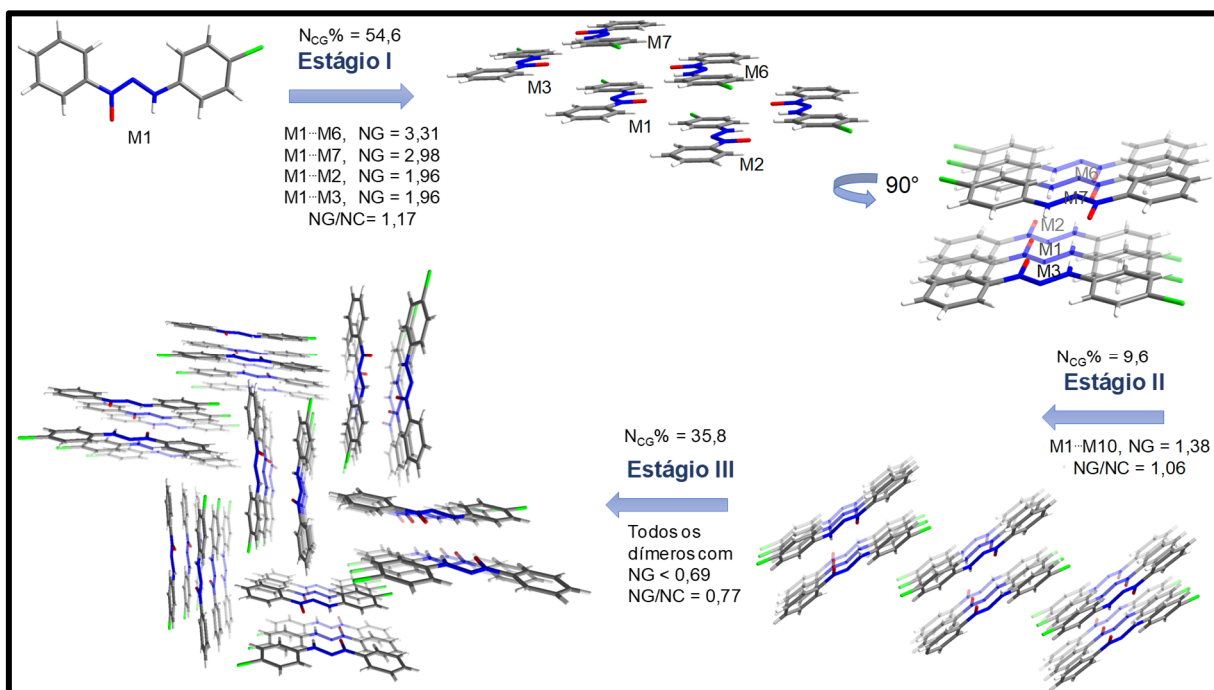
A proposta do mecanismo de cristalização para a estrutura **1** mostra duas etapas principais. O composto **4** também apresenta as mesmas etapas gerais e podem ser observados na **Figura A 29**. O primeiro passo ocorre com a formação de colunas interligadas por interações de hidrogênio com energia de estabilização de $-9,78 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{NG} = 2,99$) para cada um dos dois dímeros ($\text{M1}\cdots\text{M2}/\text{M1}\cdots\text{M3}$) envolvidos e energia de $-8,85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{NG} = 2,71$) para o empilhamento de moléculas de cada dímero ($\text{M1}\cdots\text{M9}/\text{M1}\cdots\text{M10}$). Os dímeros envolvidos nesta etapa apresentam a maior parte da área de contato superficial e energia de estabilização em relação ao conjunto supramolecular. Este passo contribui com 53,4% para a formação de cristais quando se considera a energia de estabilização (NG) e a área de contato da superfície (NC), ou seja, os parâmetros topológicos e energéticos são considerados na contribuição final ($\text{N}_{\text{CG}}\%$).

A segunda etapa apresenta a formação final do cristal (crescimento 3D) com a interação entre as colunas formadas no primeiro passo. Essas interações de dímeros ocorrem quando a energia de estabilização está abaixo de $-2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{NG} < 0,83$). No entanto, apesar do maior número de dímeros envolvidos, os 46,6% restantes da contribuição topológica e energética para o mecanismo de cristalização ocorre para formar a rede tridimensional.

Um valor de 1,46 foi encontrado para a primeira etapa, em relação ao segundo parâmetro (NG/NC), o que indica um forte impacto do parâmetro energético neste passo de nucleação do cristal, isto é, quase 50% a mais de influência do fator energético do que do topológico. Além disso, um valor de NG/NC de 0,65 foi encontrado para a segunda etapa, demonstrando uma mudança no parâmetro dominante, pois nesta etapa da cristalização, a topologia desempenha um papel mais relevante do que a energia de estabilização.

A **Figura 16** descreve o mecanismo de cristalização do composto **2**, o qual ocorre em três etapas principais.

Figura 16 - Mecanismo de cristalização do composto **2**.



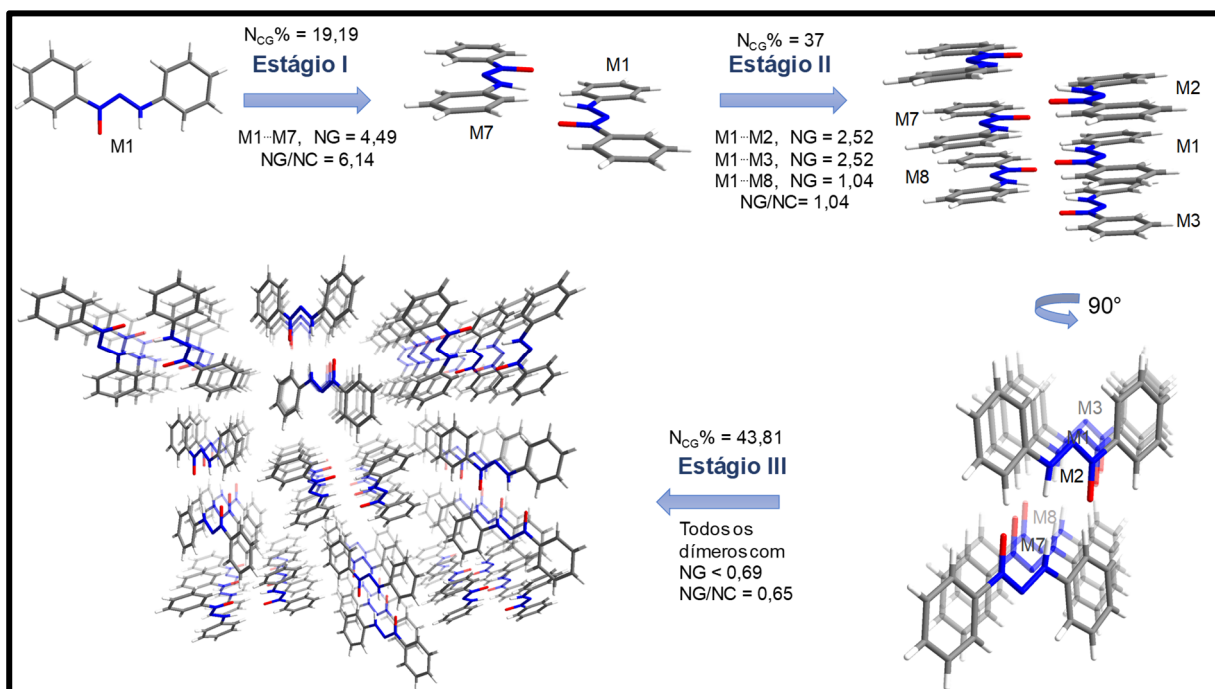
Existem três principais etapas na proposta de mecanismo de cristalização para o composto **2** e para **3**, **Figura A 28**. No primeiro estágio, os dois dímeros energéticos principais formam as colunas deslocadas. O dímero (M1...M6) envolvido em uma interação de hidrogênio de $-15,17 \text{ kcal mol}^{-1}$ (NG = 3,31) e o dímero (M1...M7) de empilhamento $-13,65 \text{ kcal mol}^{-1}$ (NG = 2,98). Dois dímeros (M1...M2/M1...M3) do cluster supramolecular com energia de estabilização de $-4,48 \text{ kcal mol}^{-1}$ (NG = 1,96) aparecem nesta primeira etapa, devido à formação das colunas deslocadas. Os dímeros considerados no primeiro passo tiveram $N_{CG}\%$ de 54,6%, indicando que este primeiro passo é o ponto de não retorno, já que mais de 50% de toda a energia de estabilização e área de contato superficial do cristal dependem desta primeira etapa.

A segunda etapa é a interação entre as colunas (formadas no primeiro estágio) com energia de interação de $-6,35 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que leva ao crescimento bidimensional do cristal. Nesta etapa, a cristalização é aumentada por um $N_{CG}\%$ de 9,6%. Finalmente, a terceira etapa é responsável pela formação da rede cristalina tridimensional. Neste estágio final, as colunas bidimensionais interagem através de dímeros com menor energia de estabilização (abaixo de $-3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ com NG < 0,69). Este último passo representa os restantes 35,8% da contribuição topológica e energética. O parâmetro NG/NC apresentou valores de 1,17, 1,06 e 0,77 para o primeiro, segundo e terceiro estágios, respectivamente. Esses dados demonstram a evolução do parâmetro dominante através do processo de cristalização com uma ligeira dominância da

energia de estabilização no primeiro estágio e o aumento subsequente da governança topológica nas outras duas etapas.

A **Figura 17** demonstra a proposta para o mecanismo de cristalização do composto **5**, que difere das outras estruturas supramoleculares.

Figura 17 - Mecanismo de cristalização do composto **5**.

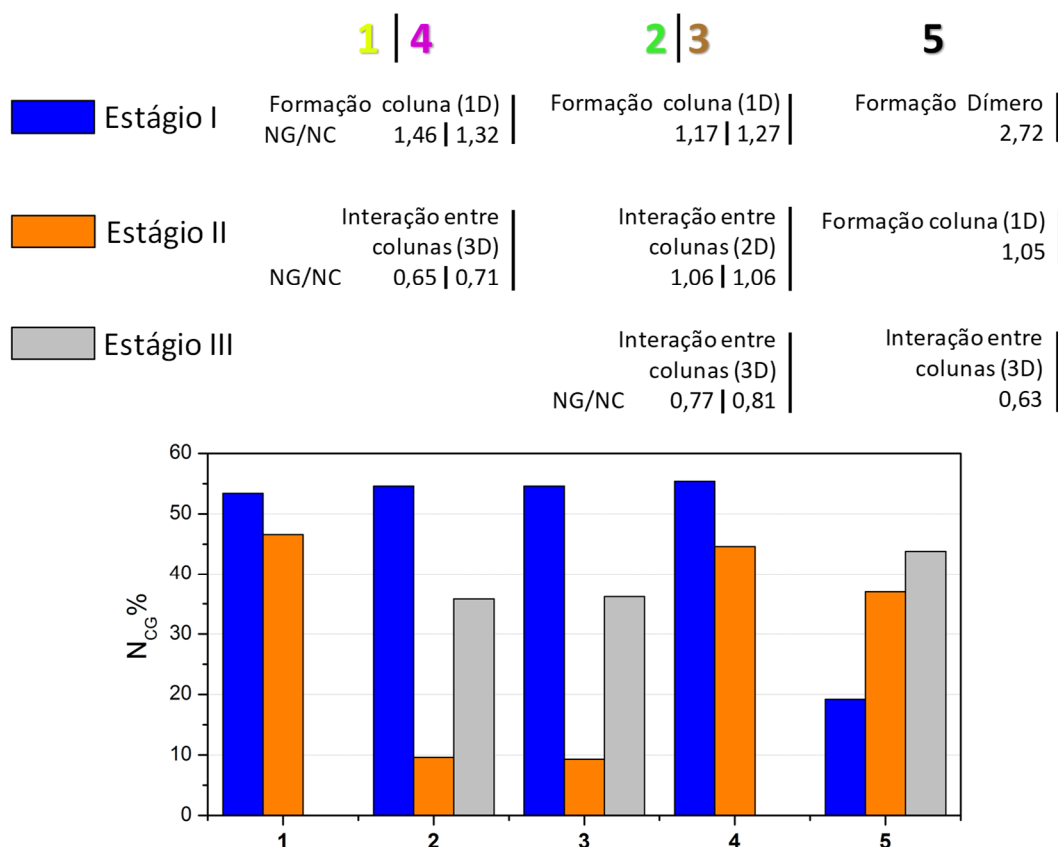


O primeiro estágio para o composto **5** difere dos compostos anteriores devido à formação de um dímero (M1...M7) com uma robusta energia de estabilização de $-16,82 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os dados normalizados ($NG = 4,49$) mostram a magnitude desse dímero com um valor quatro vezes e meio maior do que o esperado, o que representa uma forte ligação de hidrogênio. Este primeiro passo corresponde a 19,2% da contribuição do cristal inteiro, embora seja apenas um dímero. O segundo passo é a interação de empilhamento desses dímeros (M1...M2/M1...M3) e (M1...M8) para formar colunas com energia de estabilização de $-9,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($NG = 2,52$) e $-3,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($NG = 1,04$). Neste momento, há um aumento de 37% na contribuição. O terceiro estágio é semelhante ao dos compostos **1** e **4**, onde as colunas interagem entre si com energias abaixo de $-2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($NG < 0,69$) para formar a rede cristalina tridimensional. O último estágio contribui com um $N_{CG}\%$ de 43,8. O comportamento de cristalização desta estrutura difere dos outros na contribuição de cada etapa, uma vez que existe um primeiro estágio único, com uma forte interação de hidrogênio entre as duas

moléculas. A relação NG/NC apresentou valores de 2,72, 1,05 e 0,63 para os estágios 1, 2 e 3, respectivamente. Esses dados demonstram claramente a transição entre o parâmetro dominante em cada etapa. O primeiro estágio com alta energia e em uma área de superfície menor, teve um valor quase três vezes maior, destacando a importância do parâmetro energético. A transição nos parâmetros dominantes na segunda etapa indicou um equilíbrio entre a superfície de contato e os parâmetros de energia. O último passo, devido à presença de energias de estabilização mais baixas na aproximação da coluna, foi altamente influenciado pelo parâmetro topológico.

Para uma melhor visualização, os três mecanismos de cristalização propostos para os compostos **1-5** estão resumidos na **Figura 18**.

Figura 18 - Resumo das etapas de cristalização dos compostos **1-5** com a contribuição topológica e energética ($N_{CG}\%$). O parâmetro NG/NC também é demonstrado para cada estágio.



Os dados apresentados na **Figura 18** mostram o evento principal em cada etapa para os compostos **1-5** até o crescimento do cristal 3D. Em cada etapa, a contribuição combinada considerando os parâmetros topológicos e energéticos é descrita para ter uma visão abrangente das etapas em todas as estruturas supramoleculares estudadas. Os compostos **1-4** tiveram contribuições de mais de 50% no primeiro passo. O composto **5**, que formou um primeiro

dímero robusto, só atingiu uma contribuição de 50% quando o primeiro e o segundo estágios foram considerados. No entanto, é possível afirmar que o primeiro dímero é formado de forma irreversível, uma vez que a interação de hidrogênio formada corresponde a quase 20% de toda a energia de interação do cristal.

O parâmetro NG/NC nos permite observar a transição entre o parâmetro dominante durante o processo de cristalização. Os compostos **1-5** comportaram-se de forma semelhante durante as etapas, ou seja, o primeiro domínio da energia de estabilização das interações envolvidas nos dímeros considerados, sua diminuição subsequente e o aumento da relevância topológica para o crescimento de cristais. O passo final do processo de cristalização depende quase exclusivamente de um processo topológico.

Assim, com base em tais descobertas, as diferenças entre os ângulos dos anéis em cada estrutura mencionada na seção de descrição molecular podem ser melhor compreendidas. Os compostos **1** e **4** têm os ângulos mais altos, o que é inesperado devido às diferenças entre F e I. No entanto, a influência sobre esses ângulos de torção depende da embalagem de cristal, e foi possível observar que **1** e **4** possuem mecanismos similares de cristalização uma rede cristaliza tridimensional semelhante. As estruturas **2** e **3** são isoestruturais e, conseqüentemente, apresentam valores de torção semelhantes. A estrutura sem substituinte (**5**) tem um valor intermediário, que é distinto dos outros e consistente com a seu diferente empacotamento do cristal.

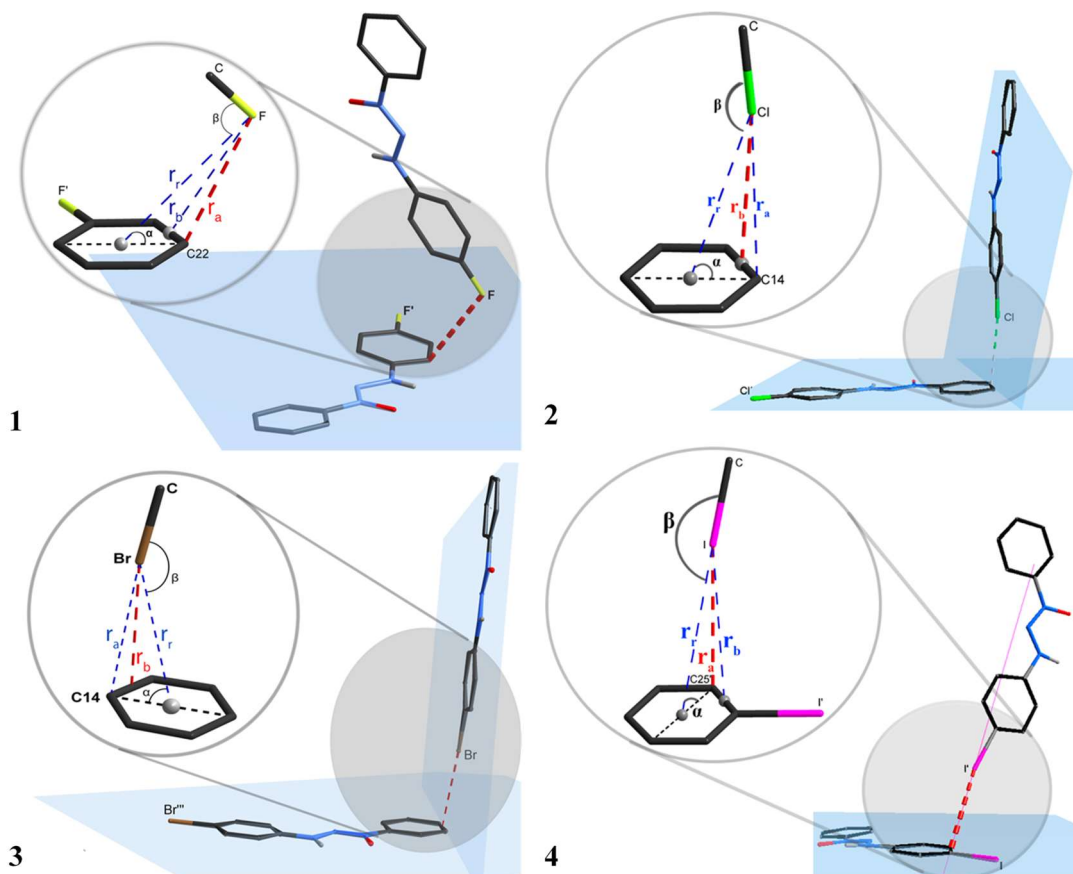
5.1.2.4. *Interações Intermoleculares*

O cluster supramolecular ajudou a compreender as diferenças no empacotamento cristalino dos sistemas estudados. A partir desta abordagem, é possível focar ainda mais em interações específicas para avaliar se os dímeros considerados são relevantes para o empacotamento cristalino. Em vista de estudos que se concentram convencionalmente em interações intermoleculares em uma perspectiva geométrica, primeiro discutiremos esse parâmetro e depois avançaremos para uma visão mais ampla usando o cluster supramolecular como a parte essencial do estudo. Esta discussão incidirá principalmente nas interações de halogênio e sua importância para estabilização da rede cristalina. Essas interações intermoleculares foram identificadas de acordo com a padronização do programa Platon (SPEK, 2009). Os arranjos envolvendo interações halogênio $\cdots\pi$ para os compostos **1-4** são

mostrados nos Apêndices (**Figuras A 30 – A 35**), onde supostas proeminências destas interações intermoleculares são demonstradas.

A **Figura 19** apresenta a orientação dos átomos de halogênio para os compostos **1-4** em relação ao plano do anel aromático, que forma as interações halogênio... π .

Figura 19 - Destaque das interações halogênio... π , para **1- 4**.



Os parâmetros geométricos para todas as interações halogênio... π são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Parâmetros geométricos para as interações de halogênio observadas nos compostos **1 – 4**.

	1	2	3	4
Dist. r_a (Å)	3,2654(5)	3,5379(4)	3,5332(1)	3,6053(1)
Dist. r_b (Å)	3,4127(5)	3,4023(4)	3,4054(1)	3,9080(2)
Dist. r_r (Å)	4,1018(7)	3,7591(5)	3,7499(1)	3,9080(2)
$\angle\beta$ C–X ...Cent (°)	91,443(5)	154,064(7)	154,457(2)	170,601(1)
$\angle\alpha$ X...Cent– plano (°)	44,757(4)	70,169(8)	70,344(2)	49,518(1)
Operadores de simetria	($\bar{1}$): 2-x, -1/2+y, -z	($\bar{1}$): 1+x, -1/2-y, 1/2+z	($\bar{1}$): 1+x, 1/2-y, 1/2+z	($\bar{1}$): 1-x, -1/2+y, 1/2-z

As interações presentes nos compostos **1** e **4** são classificadas como localizadas, tipo (L) (KHAVASI; GHANBARPOUR; TEHRANI, 2014; SHISHKIN, 2008) uma vez que possuem como menor distância o parâmetro r_a (distância do halogênio à um carbono específico), quando comparado aos parâmetros r_r (distância do halogênio à centroide) e r_b (distância do halogênio à ligação entre dois carbonos do anel aromático). Como mostrado na **Tabela 7**, os valores do parâmetro r_a são iguais a 3.2654 (5) e 3.6053 (1) Å, respectivamente para os compostos **1** e **4**. Como a distância dos raios van der Waals para F...C igual a 3,17 e I...C igual a 3,68 Å (BATSANOV, 2001), de acordo com (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008), indica uma forte interação de halogênio ... π para o composto **4**, já que a distância r_a é menor que a soma dos raios de van der Waals.

Os compostos **2** e **3** são classificados como semilocalizados, tipo (SL), uma vez que as distâncias de menor valor são registradas para o parâmetro r_b e são iguais a 3.4023 (4) e 3.4054 (1) Å, respectivamente para **2** e **3**. Os valores registrados são inferiores à soma dos raios van der waals, que são 3,45 e 3,55 Å, respectivamente, para Cl ... C e Br ... C, indicando uma forte interação intermolecular. Ainda analisando apenas os critérios geométricos é possível atribuir a nomenclatura da interação halogênio ... π envolvida nos compostos **1** – **4**. Para o composto **1** a interação F... π apresenta como ângulo β (C–F...Centroide) igual a 91.443(5)°, valor muito próximo ao ortogonal, indicando que se trata de uma interação do tipo *lone pair*... π , de acordo com (MOOIBROEK; GAMEZ; REEDIJK, 2008). Já para os compostos **2** – **4** as interações halogênio... π , apresentam ângulo β iguais a 154,064(7); 154,457(2); 170.601(1)° para **2**, **3** e **4** respectivamente, valores próximos da linearidade (180°), indicando que se trata de interações do tipo σ -hole.

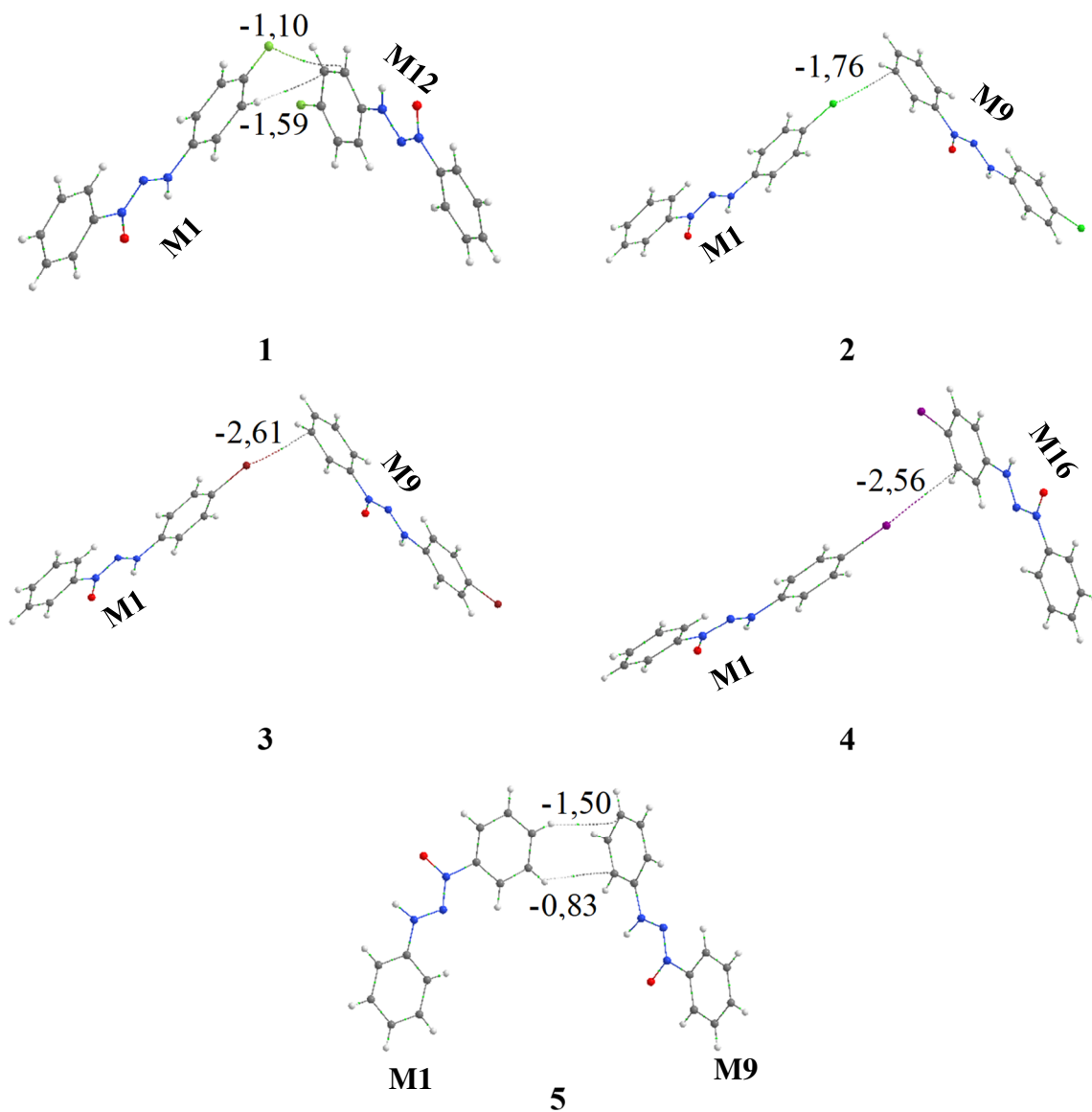
Nesta abordagem geométrica, é possível avaliar alguma magnitude das interações X... π usando apenas as distâncias átomo-átomo, de acordo com a literatura estabelecida. No entanto, como pode a existência das interações X... π ser assegurada apenas por meio de dados geométricos brutos? E quanto a força dessas interações, como podem ser avaliadas sem considerar uma abordagem energética? Como pode ser avaliado de forma consistente que estes tipos de interações são relevantes para a formação de cristais?

5.1.2.5. Abordagem de QTAIM

A análise de Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (*QTAIM*) (BADER, 1991, 1994) foi realizada para avaliar a identificação e a força das interações intermoleculares. Isso foi feito para corroborar as interações intermoleculares observadas pelo parâmetro geométrico e para tentar responder a algumas das questões anteriores. Os pontos críticos de ligação (BCPs) foram obtidos para confirmar a existência das interações. As interações intermoleculares $X \cdots \pi$ foram confirmadas para as estruturas **1-4**, **Figura 20**, corroborando os dados observados na discussão geométrica, além de outras interações observadas. No caso da estrutura **1**, foram observados dois tipos diferentes de interações ($X \cdots \pi$ e $C-H \cdots \pi$), que eram diferentes dos compostos **2-4** que apresentavam apenas interação $X \cdots \pi$. A estrutura **5**, que não tem substituinte na fenila, apresentava, em dímero semelhante, duas interações $C-H \cdots \pi$.

A primeira questão sobre a existência das interações intermoleculares é então respondida: cada interação envolvida no dímero considerado foi identificada pelos BCPs no *QTAIM*. A segunda e terceira questões ainda são pendentes e, portanto, é necessário ir além do cálculo de energia do dímero e das interações observadas. Um referencial é necessário para avaliar a relevância deste dímero/interação, e o cluster supramolecular pode nos ajudar a adquirir essa informação. Portanto, a energia envolvida em cada interação foi obtida através da fragmentação da energia do dímero considerado, fazendo a relação proporcional da energia do dímero com os respectivos valores de densidade eletrônica (ρ) que cada caminho de interação apresenta (MARTINS et al., 2015, 2016), e está destacado na **Figura 20**.

Figura 20 - Representação das interações $X \cdots \pi$ (1-4) e $C-H \cdots \pi$ (1 e 5) através dos BCPs observados pela análise *QTAIM*. A energia envolvida em cada interação é destacada (em kcal mol⁻¹).



Os dados *QTAIM* relativos às interações envolvidas nesses dímeros são apresentados na **Tabela 8**. Essas interações observadas pelos BCPs, em uma forma separada, podem induzir o observador a concluir que as interações $X \cdots \pi$ são relevantes para a formação de cristais. No entanto, ao considerar a energia dos dímeros envolvidos que variam de -1,76 a -2,69 kcal mol⁻¹, torna-se claro que esses dímeros têm baixo valor energético quando se considera energia total do cristal. Consequentemente, esta informação ajuda a responder as duas questões restantes.

Tabela 8 - Dados de *QTAIM* e energia de interação dos átomos. (G_{AI})^c para dímeros com interações $H\cdots\pi$ e $X\cdots\pi$, para **1 - 5**.

Composto.	Dímero	G (kcal mol ⁻¹) ^a	Interação	ρ_{INT} (u.a.) ^b	G_{AI} (kcal mol ⁻¹) ^c	% ^d
1	M1 \cdots M12	-2,69	F $\cdots\pi$	0,004047	-1,10	3,7
	M1 \cdots M13		H $\cdots\pi$	0,005811	-1,59	5,4
2	M1 \cdots M9	-1,76	Cl $\cdots\pi$	0,006136	-1,76	5,5
	M1 \cdots M14					
3	M1 \cdots M9	-2,61	Br $\cdots\pi$	0,007093	-2,61	7,9
	M1 \cdots M14					
4	M1 \cdots M16	-2,56	I $\cdots\pi$	0,005375	-2,56	7,0
	M1 \cdots M19					
5	M1 \cdots M9	-2,33	H $\cdots\pi$	0,002655	-0,83	2,8
	M1 \cdots M16		H $\cdots\pi$	0,004812	-1,50	5,0

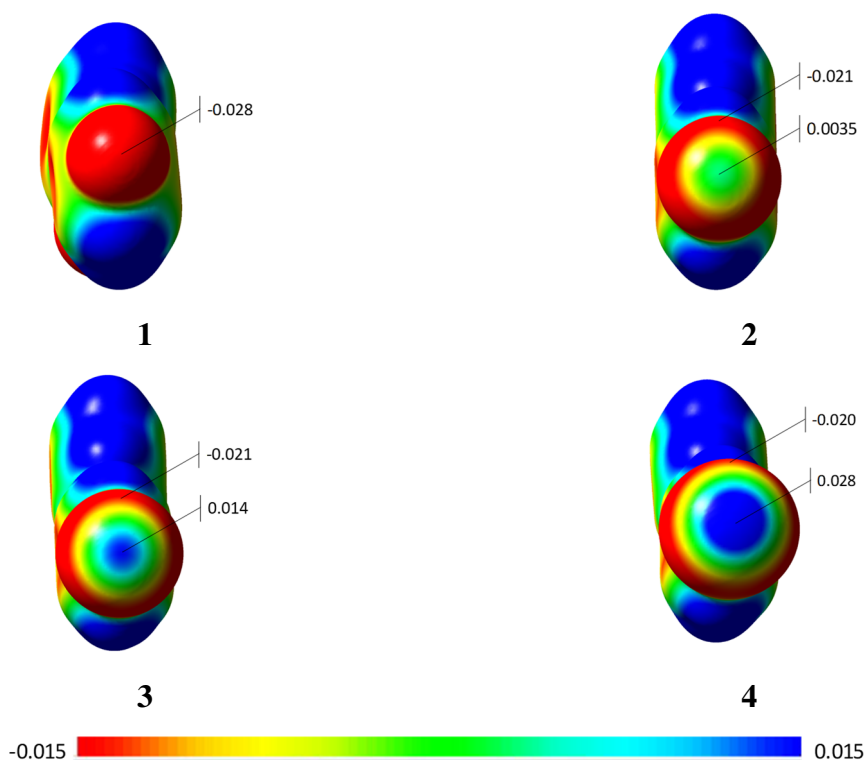
^a Energia de estabilização obtida pelo cálculo de DFT. ^b Obtido usando *QTAIM*. ^c Energia de interação envolvida em cada interação obtida pela fragmentação. ^d Contribuição de interação sobre a energia total do cluster.

A fragmentação da energia de interação do dímero nas diferentes interações fornece dados adicionais importantes. A contribuição das interações $X\cdots\pi$ é desprezível quando todo o sistema é considerado. Além disso, as interações $X\cdots\pi$ são responsáveis por menos de 7,9% de toda a energia de estabilização do cluster supramolecular, contribuindo com 3,7; 5,5; 7,9 e 7,0% para os compostos **1** a **4**, respectivamente. Esses dados fornecem uma visão importante das interações $X\cdots\pi$ e nos permitem responder a questão anterior da importância desse tipo de interação para a formação de cristais. Esta ampla análise nos mostrou que nessas séries de moléculas, com estruturas cristalinas, as interações halogênio $\cdots\pi$ são uma consequência topológica do processo de cristalização porque estão presentes nas últimas etapas do processo de cristalização na aproximação das colunas (próxima seção). A abordagem sistemática, que não depende unicamente de parâmetros geométricos, nos permitiu avaliar com confiança que as interações de halogênio $\cdots\pi$ não conduzem o processo de cristalização.

Utilizando o potencial eletrostático molecular (*MPEs*), é possível observar as regiões com potencial negativo e positivo nas moléculas. No caso dos compostos **2-4**, é possível observar a região positiva no átomo de halogênio (σ -hole- π), **Figura 21**, que permite a ocorrência da interação σ -hole $\cdots\pi$ observada na seção anterior com a abordagem geométrica.

O composto **1** com o átomo de flúor, por outro lado, não apresenta o σ -hole- π , o que leva a uma interação *lone pair* $\cdots\pi$ (GILDAY et al., 2015). Adicionais *MEPs* a respeito dos dímeros envolvidos são apresentados nos Apêndices, **Figura A 36**.

Figura 21 - Potencial eletrostático molecular para compostos **1-4**. O V_{\max} está destacado.



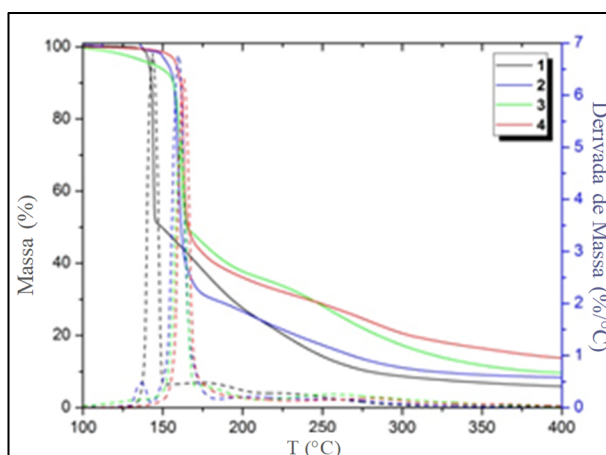
1.1.1.1. Análises Térmicas

As técnicas de análises térmica podem fornecer informações importantes de armazenamento e estabilidade de diferentes compostos. Conforme relatado anteriormente na literatura, os triazenos são compostos com excelente atividade biológica contra células tumorais (por exemplo linfoma TLX5 e células leucêmicas L1210) (RACHID et al., 2009; RAMOS; PEREIRA, 1986; STEVENS; GESCHER; TURNBULL, 1979). Assim, a compreensão do comportamento térmico desses compostos é uma parte importante e integral do desenvolvimento de drogas estáveis (SOVIZI, 2010).

Análises DSC e TGA foram realizadas para elucidar o desempenho térmico dessas estruturas em uma ampla gama de temperaturas. Em primeiro lugar, o rastreamento TGA foi realizado para os compostos numa gama de temperatura de 25 a 900 ° C para observar os passos de decomposição e a temperatura de decomposição das estruturas em função dos diferentes substituintes *p*-halogenados no anel aromático (ver APENDICES; **Figuras A 37 – A 41**). A porcentagem de decomposição indica que a decomposição das amostras está quase completa (> 90%) na faixa de temperatura avaliada. No entanto, a **Figura 22** mostra os termogramas TGA

dos compostos **1-4** numa gama de 100 a 400 °C, em que foram observadas as principais mudanças na perda de peso versus temperatura. Para uma melhor visualização, o termograma TGA de **5** foi omitido da **Figura 22** e está representado nos APENDICES **Figura A X**.

Figura 22 - Sobreposição de termogramas TGA de **1- 4** a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Da **Figura 22**, é possível notar que essas estruturas se decompõem em duas etapas principais, a primeira de 90 a 220 °C e a segunda de 150 a 450 °C, aproximadamente. Além disso, no gráfico pelas diferenças de pico na derivada de massa em função da temperatura, pode notar-se que os halogênios influenciam o padrão de decomposição dos triazenos N-óxidos. A **Tabela 9** demonstra dados relativos à temperatura de decomposição inicial (Ti), temperatura de decomposição final (Tf), porcentagem de decomposição (%) e temperatura de decomposição máxima (Td). Ti mostra a temperatura em que o composto começa a perder massa e indica que nenhuma degradação térmica com base na perda de massa ocorre em temperaturas abaixo de Ti. Tf indica a temperatura na qual a perda de massa está completa. Td corresponde à temperatura dos picos máximos na derivada de massa (%) em função da temperatura (T) no termograma TGA, **Figura 22**.

Tabela 9- Dados termogravimétricos obtidos por TGA em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Composto	Etapa	T _i ^a (°C)	T _f ^b (°C)	T _d ^c (°C)	% ^d
1	1	129,36	155,16	143,97	52,50
	2	155,16	396,20	177,54	41,47
2	1	137,24	173,59	159,96	67,77
	2	173,59	400,05	241,27	23,68
3	1	94,92	207,79	160,92	63,34
	2	207,79	449,78	254,66	27,58
4	1	121,70	217,35	162,83	66,61
	2	217,35	455,52	282,40	20,45
5	1	128,40	154,26	138,76	60,49
	2	154,26	312,88	166,60	35,84

^aTemperatura de decomposição inicial. ^b Temperatura de decomposição final. ^cTemperatura de decomposição máxima. ^dPorcentagem de decomposição.

Os halogênios, em geral, tendem a aumentar a estabilidade dos compostos triazeno como observado na **Tabela 9**. Uma ordem para temperaturas de decomposição pode ser estimada para os compostos neste estudo, em que: 5 < 1 < 2 < 3 < 4. Esse pedido em relação a compostos em que X = halogênio corresponde a: F < Cl < Br < I.

Na literatura, os compostos halogenados exibem um padrão de comportamento de decomposição geralmente relacionado com os pontos fortes das ligações carbono-halogênio (C-X). Quanto maior a entalpia de dissociação da ligação C-X, mais termicamente estáveis os compostos halogenados (SWINBOURNE, 1972). Para os halogenetos de alquilo, por exemplo, as entalpias de dissociação de ligação são 106, 81, 69 e 54 kcal mol⁻¹ para C-F, C-Cl, C-Br e C-I, respectivamente, em que a ordem de estabilidade é: I < Br < Cl < F (KERR, 1966). Esta ordem representa a tendência inversa encontrada neste estudo. Suponhamos que a ordem encontrada para os *N*-óxidos de triazeno seja o resultado de dois fatores mútuos: (i) eletronegatividade de halogênios e (ii) raio atômico. Um aumento nas temperaturas de decomposição dos compostos à medida que o aumenta o raio atômico dos halogênios e a diminuição da eletronegatividade podem ser destacados. Inesperadamente, isso indica que os triazeno *N*-óxidos substituídos na posição para por substituintes duros (raio atômico inferior e maior eletronegatividade, isto é, átomo de F) decompõem-se em temperaturas mais baixas do que os mesmos compostos com substituintes moles na mesma posição (maior raio atômico

e menor eletronegatividade, isto é, átomo de I) que possuem uma nuvem eletrônica mais polarizável.

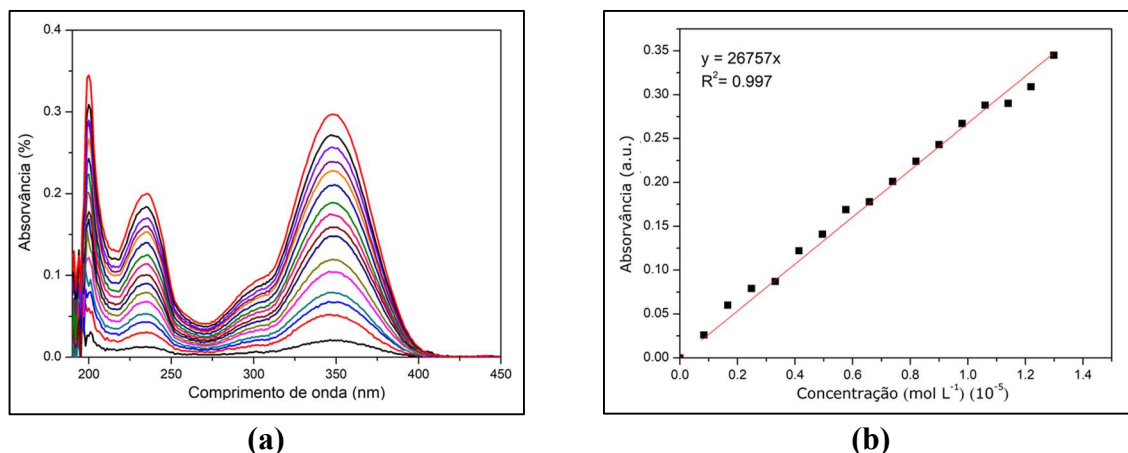
Os compostos foram submetidos à análise DSC para determinar os seus eventos térmicos (por exemplo, temperaturas de fusão e cristalização). Cada amostra foi submetida a três ciclos de aquecimento e arrefecimento em uma faixa de temperatura segura, variando de acordo com a temperatura de decomposição dos compostos presentes na amostra. Isso foi feito para evitar a decomposição dentro do equipamento DSC. No entanto, não foram observados eventos térmicos para **1-4** em todos os ciclos, nas faixas de temperatura avaliadas (ver Apêndice A; **Figura A 42 – A 45**). Isso nos leva a acreditar que o ponto de fusão dos compostos é provavelmente muito próximo ao ponto em que se decompõem. Esta suposição está de acordo com o estudo relatado por (SEREBRYANSKAYA et al., 2010). Os autores observaram decomposições térmicas para 1,3-bis(2-alkiltetrazol-5-il)triazenos e seus complexos de Fe(II), Co(II) e Ni(II) usando DSC, além de descobrir que os complexos de triazeno decomposto sem fundir, à temperaturas acima de 240 °C.

1.1.1.2. UV-Vis

A absorção da radiação eletromagnética do ultravioleta-visível por moléculas, átomos ou íons, geralmente está associada a transições eletrônicas. O desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades ópticas pode resultar em dispositivos eletrônicos ópticos, como displays de diodos emissores de luz (LED), aplicações em comunicação óptica e rotulagem biológica (LÜ et al., 2014; WANG; PENG; LI, 2011). Portanto, o comportamento óptico dos compostos 1-4 em etanol foram avaliados a partir da espectroscopia de absorção molecular na região UV-Visível (na faixa de 200 à 600 nm).

Todos os compostos mostram três picos distintos de absorvância na faixa de 190 a 400 nm, o que corresponde à região ultravioleta. Estes picos de absorvância ocorrem quando um elétron é promovido de um estado de baixa energia para um estado eletrônico de alta energia, pela interação do meio absorvente (amostra) com a radiação eletromagnética. A **Figura 23** demonstra curvas para o composto **1**, na região de 200 à 450 nm. Sendo **1** (a) a curva de absorvância vs comprimento de onda para o composto **1** e (b) curva de absorvância vs a concentração no comprimento de 200 nm. As demais curvas encontram-se no Apêndice A (**Figura A 46**)

Figura 23 – (a) Curvas de Absorbância versus Comprimento de onda (λ) e (b) Absorvência versus Concentração, em etanol à 25 ° C, para **1**.



Ao usar a lei Lambert-Beer, o coeficiente angular das curvas de Absorção vs concentração, observados na **Figura 23**, correspondem à absorvidade molecular (ϵ). A absorvidade molar (ϵ) mede a capacidade de um mol de substância para atenuar a luz incidida em um determinado comprimento de onda. É uma propriedade intrínseca das substâncias e fornece uma estimativa de quão fortemente uma substância absorve a radiação de uma determinada frequência. A **Tabela 10** mostra os λ_1 , λ_2 e λ_3 dos picos de absorção e a absorção molar (ϵ) em cada λ para os compostos **1- 4**.

Tabela 10 - Comprimentos de onda (λ_1 , λ_2 , λ_3) e absorvidade molar (ϵ) em cada λ para os compostos em etanol.

Composto	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	ϵ_1 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	ϵ_2 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	ϵ_3 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	348	234	200	23098	15289	26757
2	352	240	200	13406	6424	11531
3	352	238	200	21238	12257	23963
4	352	241	203	21210	12874	21899

^a ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 corresponde a absorvidade molar em λ_1 , λ_2 , λ_3 , respectivamente.

Analisando a **Tabela 10**, os comprimentos de onda λ_1 , λ_2 e λ_3 foram atribuídos a transições de elétrons $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Os grupos químicos de triazeno provavelmente envolvidos nestas transições são N=N, N=N-N e C=C,

respectivamente. A transição de absorção destes triazenos *NI*-óxidos estão de acordo com dados anteriormente relatados na literatura para estruturas de triazenos clássicos (DOMINGUES et al., 2010; MASOUD et al., 2005). Além disso, os ϵ dos compostos **1-4** demonstram que todos os compostos possuem uma forte capacidade de absorvância, o que implica em propriedades ópticas promissoras.

Domingues e colaboradores (DOMINGUES et al., 2010) relataram um triazeno orto-substituído com um átomo de flúor possuindo maior valor ϵ do que o composto análogo possuindo um átomo de cloro. Neste estudo, o composto **1**, com um anel aromático *p*-F substituído mostra valores significativamente maiores de ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 que o composto análogo *p*-Cl substituído (**2**). No entanto, os valores de ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 para os compostos **2** e **3** foram semelhantes aos valores encontrados para o composto **1**. Isto indica que as transições eletrônicas associadas aos fenômenos de absorvância em triazenos *NI*-óxidos não são altamente dependentes de efeitos eletrônicos causados por diferentes substituintes *p*-halogenados.

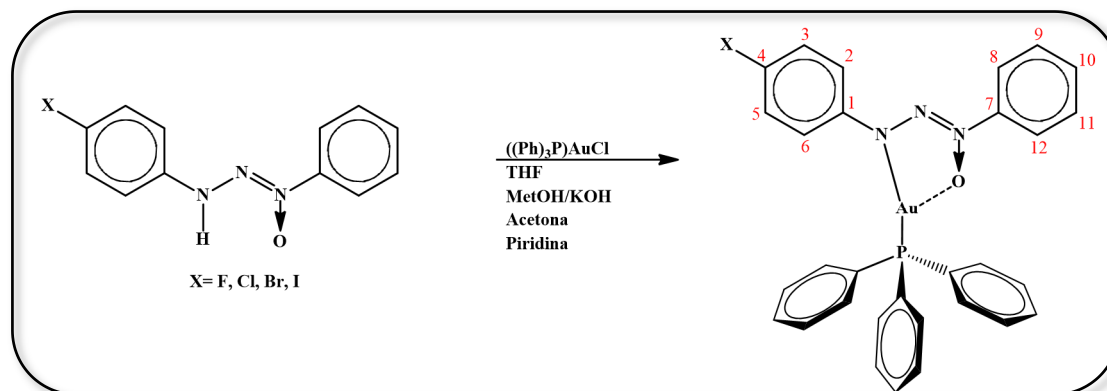
5.2. AVALIAÇÃO DAS INTERAÇÕES C-H...Au: UMA ABORGADEM GEOMÉTRICA E DE *QTAIM*.

Neste trabalho foram sintetizados quatro novos compostos de ouro(I) {[1- (4-halofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido- κ^2 N1, O4] (trifenilfosfina- κ P) ouro (I)}, onde X = F **6**, X = Cl **7**, X = Br **8** e X = I **9**, com o objetivo principal de avaliar uma estrutura cristalina dos compostos, bem como suas interações intramoleculares de tipo C-H...Au e Au...O. Desta forma, utilizando critérios geométricos clássicos, correlacionando-os com dados da teoria quântica dos átomos na molécula (*QTAIM*), para confirmação da possível interação e sua natureza, além de explicar o porquê da existência desta interação.

5.2.1. Síntese

Os complexos de ouro(I) foram sintetizados a partir da reação dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**, com $((\text{Ph})_3\text{P})\text{AuCl}$ para obtenção dos compostos **6**, **7**, **8** e **9**, respectivamente, como evidenciado no **Figura 24**.

Figura 24 - Síntese dos complexos de ouro(I) **6** X=F, **7** X=Cl, **8** X=Br e **9** X=I.



5.2.1.1. Síntese do $\{[1-(4\text{-fluorofenil})-3\text{-feniltriazenido } N3\text{-óxido-}\kappa^2 N1, O4] (\text{trifenilfosfina-}\kappa P) \text{ouro (I)}\}$ (**6**)

A síntese do complexo **6** ocorreu a partir da reação do composto **1** (0,040 g, 0,1932 mmol) dissolvido em uma fração de aproximadamente 10 ml de acetona, 4 ml de metanol e 2 ml de piridina, na presença de metanolato de potássio como agente desprotonante. Logo após o sólido $((\text{Ph})_3\text{P})\text{AuCl}$ (0,095 g, 0,1932 mmol) foi adicionado à mistura observando-se uma ligeira precipitação num amarelo brilhante. A reação ocorreu durante aproximadamente 24 h, protegido da luz, devido ao fato de Au (I) desproporcional em Au(0) e Au (III). Cristais amarelos foram obtidos por evaporação lenta da solução em aproximadamente cinco dias. O complexo puro ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AuFN}_3\text{OP}$) apresenta um rendimento de 47%. Análise Elemental % $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AuFN}_3\text{OP}$: Calculado: C 52,85; H 3,86; N 5,96; Experimental: C 51,82; H 3,49; N 5,81. IV (KBr): ν (C-H) 3055; ν (C=C) 1585; δ (N-H) 1496; ν (N=N) 1392; ν (N-N-N) 1311; ν (N \rightarrow O) 1217; ν (C_{ar}-F) 1234; ν (N-N) 1199 cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz DMSO - d_6) δ = 8,02 (*d*, J = 8,3 Hz, 2H, ArH); δ = 7,72 (2H, ArH); δ = 7,67-7,62 (15H, ArH); δ = 7,50 (*t*, J = 7,8 Hz, 2H, ArH); δ = 7,34 (*t*, J = 7,2 Hz, 1H, ArH); δ = 7,13 ppm (*t*, J = 8,7 Hz, 2H, ArH). RMN ^{13}C (100 MHz DMSO - d_6) δ = 159,6 (*d*, $^1J_{\text{C-F}}$ = 239,04 Hz, C4); δ = 148,3 (C7); δ = 144,7 (C1); δ = 134,4 - 129,9 (CP(Ph)₃) δ = 129,5 (C9,11); δ = 128,1 (C10); δ = 119,5 (C8, C12); δ = 120,5 (*d*, $^3J_{\text{C-F}}$ = 7,8 Hz, C2,C6); δ = 116,2 ppm (*d*, $^2J_{\text{C-F}}$ = 22,2Hz, C3,C5).

5.2.1.2. Síntese do {[1-(4-clorofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido- κ^2 NI, O4] (trifenilfosfina- κ P) ouro (I)} (7)

A síntese do composto **7** foi obtida pelo mesmo método do composto **1**, porém reagindo o composto **2** (0,040 g, 0,1619 mmol) com ((Ph)₃P)AuCl (0,079 g, 0,1619 mmol) e substituindo a acetona por tetrahidrofurano como solvente. O composto **7** puro (C₃₀H₂₄AuClN₃OP) apresenta um rendimento de 45%. IV (KBr): ν (C-H) 3050; ν (C=C) 1577; δ (N-H) 1476; ν (N=N) 1397; ν (N-N-N) 1310; ν (N \rightarrow O) 1223; ν (C_{ar}-Cl) 674; ν (N-N) 1159 cm⁻¹. RMN ¹H (600 MHz DMSO – d₆) δ = 8,03 (*d*, *J* = 7,96 Hz, 2H, ArH); δ = 7,74 (*d*, *J* = 7,43 Hz, 2H, ArH); δ = 7,68-7,62 (15H, ArH); δ = 7,51 (*t*, 2H, ArH); δ = 7,40 (*t*, *J* = 6,62 Hz, 1H, ArH); δ = 7,33 ppm (*t*, *J* = 8,59 Hz, 2H, ArH). RMN ¹³C (150 MHz DMSO – d₆) δ = 150,1 (C1); δ = 143,4 (C7); δ = 140 – 129 (CP(Ph)₃); δ = 130,3 (C4); δ = 129,4 (C3, C5); δ = 129,1 (C9, C11) δ = 129,1; δ = 124,4 (C10); δ = 120,2 (C2, C6); δ = 117 ppm (C8, C12).

5.2.1.3. Síntese do {[1-(4-bromofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido- κ^2 NI, O4] (trifenilfosfina- κ P) ouro (I)} (8)

A síntese do composto **8** foi obtida pelo mesmo método do composto **7**, porém reagindo o composto **3** (0,040 g, 0,1619 mmol) com ((Ph)₃P)AuCl (0,079 g, 0,1619 mmol). O complexo **8** puro (C₃₀H₂₄AuBrN₃OP) apresenta um rendimento de 47%. IV (KBr): ν (C-H) 3069; ν (C=C) 1584; δ (N-H) 1480; ν (N=N) 1397; ν (N-N-N) 1310; ν (N \rightarrow O) 1223; ν (C_{ar}-Br) 509; ν (N-N) 1159 cm⁻¹. RMN ¹H (600 MHz DMSO – d₆) δ = 8,03 (*d*, *J* = 8,1 Hz, 2H, ArH); δ = 7,74 (*d*, *J* = 8,75 Hz, 2H, ArH); δ = 7,70-7,60 (15H, ArH); δ = 7,51 (*t*, *J* = 7,81 Hz, 2H, ArH); δ = 7,45 (*d*, *J* = 8,73 Hz, 1H, ArH); δ = 7,40 (*t*, *J* = 7,52 Hz, 1H, ArH); δ = 7,33 ppm (*d*, *J* = 8,74 Hz, 1H, ArH). RMN ¹³C (150 MHz DMSO – d₆) δ = 150 (C1); δ = 143,4 (C7); δ = 140 – 129 (C P(Ph)₃); δ = 132,3 (C3,C5); δ = 129,3 (C9,C11); δ = 121,8 (C10); δ = 120,2 (C2,C6); δ = 117,4 (C8, C12); δ = 114,5 ppm (C4).

5.2.1.4. Síntese do {[1-(4-iodoofenil) -3-feniltriazenido N3-óxido- κ^2 NI, O4] (trifenilfosfina- κ P) ouro (I)} (9)

A síntese do composto **9** foi obtida pelo mesmo método do composto **7**, porém reagindo o composto **4** (0,040 g, 0,1619 mmol) com ((Ph)₃P) AuCl (0,079 g, 0,1619 mmol). O

produto obtido foi recristalizado a partir de uma mistura solvente hexano/piridina (10 mL:10 mL). O complexo puro ($C_{30}H_{24}AuIN_3OP$) apresenta um rendimento de 40%. IV (KBr): ν (C-H) 3069; ν (C=C) 1584; δ (N-H) 1480; ν (N=N) 1397; ν (N-N-N) 1310; ν (N \rightarrow O) 1223; ν (C_{ar}-I) 658; ν (N-N) 1159 cm^{-1} . RMN 1H (600 MHz DMSO - d_6) δ = 8,03 (*d*, *J* = 7,91 Hz, 2H, ArH); δ = 7,82 (2H, ArH); δ = 7,66-7,55 (*m*, 17H, ArH); δ = 7,52 (*d,d*, *J* = 5,90 Hz, 7.52 Hz 2H, ArH); δ = 7,47 (*d*, *J* = 8,50 Hz, 1H, ArH); δ = 7,40 (*d,d*, *J* = 4,29 Hz, 10,03 Hz, 1H, ArH); δ = 7,26 ppm (*d*, *J* = 7,27 Hz, 1H, ArH). RMN ^{13}C (150 MHz DMSO - d_6) δ = 150,7 (C1); δ = 143,4 (C7); δ = 133,6 (C3, C5); δ = 132,9 (C9,C11); δ = 132 - 129 (CP(Ph)₃); δ = 129,7 (C10); δ = 120,2 (C2,C6); δ = 117,8 (C8,C12); δ = 86 ppm (C4).

5.2.2. Resultados e Discussões

Os compostos foram avaliados por análise de massa de alta resolução ESI-MS com o modo de ionização química - APCI), porém os compostos não ionizaram, impossibilitando a caracterização.

Nos espectros infravermelhos dos compostos **6**, **7**, **8** e **9** (Apêndice B, **Figuras B 1 – B 4**), o desaparecimento da forte banda na região próxima a 3100 cm^{-1} corresponde ao estiramento N-H da cadeia triazenídica, indicando a remoção do "H" e conseqüentemente a coordenação do N ao centro metálico Au(I). As bandas compreendidas na região entre 3067-3055 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H, bandas que são importantes para a análise das interações de natureza agóstica e anagóstica, porém esta banda está sobreposta pela banda N-H nas moléculas livres **1 – 4**, impossibilitando a comparação com os compostos **6 – 9**. As bandas na região de 1223 - 1217 cm^{-1} correspondem aos estiramentos característicos da ligação dativa N \rightarrow O.

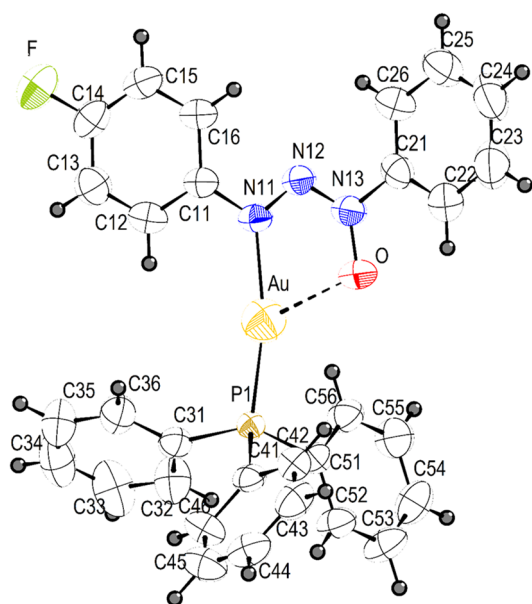
Já no espectro de RMN 1H , também é possível uma comparação das moléculas de triazeno na forma livre e na forma complexada, já que na forma complexada, como no caso dos compostos **6 – 9**, há a ausência do pico singlete, de deslocamento químico próximo de δ = 12 ppm, que indica a coordenação da molécula livre ao centro metálico. No espectro de RMN ^{13}C é possível perceber o deslocamento químico dos carbonos (C4) dos compostos **6 – 9**, que é possível destacar o efeito de blindagem crescente à medida que se desce ao longo do grupo 17 na tabela periódica, um efeito esperado devido à diminuição da eletronegatividade (efeito indutivo I) do flúor para iodo e também devido ao efeito de proteção que o átomo volumoso provoca no carbono diretamente ligado. Ambos os espectros de 1H e ^{13}C evidenciam a presença

de picos pertencentes aos carbonos aromáticos do grupamento trifenilfosfina, quando comparado às moléculas na forma livre (compostos **1 – 4**) Apêndice B (**Figuras B 5 – B 12**).

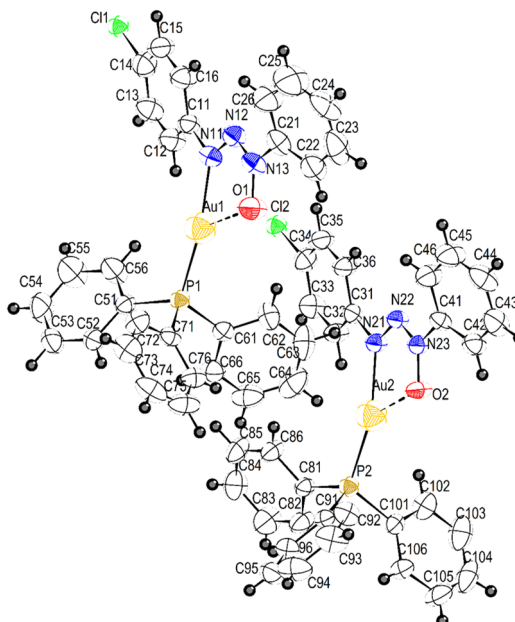
5.2.2.1. *Descrição Molecular*

Cristais dos compostos **6 - 9** foram obtidos das respectivas soluções por meio da cristalização por evaporação lenta do solvente. Na **Tabela 11** estão dispostos os dados de coleta e refinamento dos compostos. A **Figura 25** mostra as estruturas cristalinas e moleculares dos compostos e os comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionas são mostrados na **Tabela B 1** no Apêndice B.

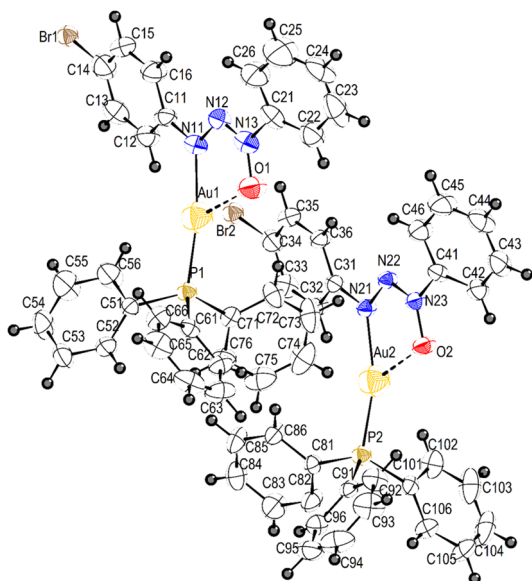
Figura 25 - Projeção da estrutura cristalina e molecular dos compostos **6** - **9**. As estruturas moleculares estão representadas em elipsoides térmicos com probabilidade de 50%.



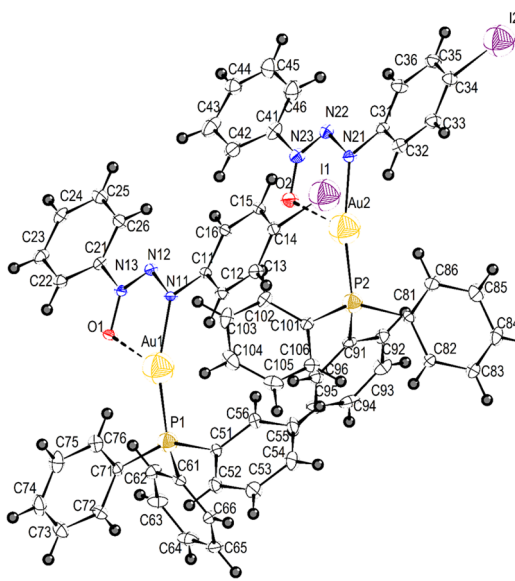
6



7



8



9

Tabela 11 - Dados de coleta e refinamento dos compostos **6–9**.

Compostos	6	7	8	9
Fórmula Empírica	C ₃₀ H ₂₄ AuFN ₃ OP	C ₆₀ H ₄₈ Au ₂ Cl ₂ N ₆ O ₂ P ₂	C ₆₀ H ₄₈ Au ₂ Br ₂ N ₆ O ₂ P ₂	C ₆₀ H ₄₈ Au ₂ I ₂ N ₆ O ₂ P ₂
Massa Molar	689,5	1411,81	1500,73	1594,71
Tamanho. Cristal (mm)	0,51x0,29x0,08	0,22x0,28x0,84	0,26x0,33x0,44	0,41x0,23x0,18
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (14)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)
a (Å)	14,1312(5)	9,0719(6)	9,0656(6)	9,0605(5)
b (Å)	11,2156(3)	17,0859(10)	17,0753(11)	17,1414(10)
c (Å)	18,0304(6)	18,0410(11)	18,0245(11)	17,8718(9)
α (°)	90	80,565(2)	80,660(2)	82,228(2)
β (°)	111,665	81,232(2)	81,176(2)	80,852(2)
γ (°)	90	79,602(2)	79,618(2)	81,600(2)
V (Å ³)	2655,77(23)	2691,4(3)	2685,8(3)	2693,1(3)
Z	4	4	4	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,72	1,742	1,814	1,967
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
θ_{\min} , θ_{\max} (°)	2,186; 30,697	2,440; 24,191	2,441; 23,608	1,980; 23,720
hkl range	-19 ≤ h ≤ 20 -15 ≤ k ≤ 16 -24 ≤ l ≤ 25	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -20 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12 -24 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 25
F(000)	1344	1376	1418	1520
Coeficiente de absorção	5,635	5,653	6,736	3,637
Reflexões coletas/únicas	35012/6603	100086/8486	73178/7863	117055/16547
Completeness	92,7 %	98,1 %	97,7 %	99,8 %
Parameters	334	707	668	662
Goodness-of-fit on F ²	1,011	1,114	1,099	1,113
R ₁ /wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0267/0,0535	0,0217/0,0526	0,0430/0,1132	0,0354/0,0890
R ₁ /wR ₂ (all data)	0,0228/0,0533	0,0228/0,0533	0,0443/0,1142	0,0429/0,0963
Pico residual/hole (e Å ⁻³)	1,32/-1,14	0,667/-1,060	2,303/-2,559	6,503/-2

O composto **6** cristaliza no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*) (AROYO, 2016). Os dados de coleta para as determinações dos grupos espaciais deste complexo levaram a uma rede cristalina recíproca monoclínica primitiva (tipo *Bravais P*), com simetria de *Laue 2/m*, e apresentando quatro unidades moleculares compondo a cela unitária. Já os compostos **7**, **8** e **9** cristalizam no sistema triclínico, com grupo espacial $P\bar{1}$ (n° 2 – *International Tables for Crystallography*), com simetria de *Laue 1* e apresentando duas unidades moleculares simetricamente independentes (duas moléculas na parte assimétrica - $Z' = 2$), em um total de quatro unidades moleculares na cela unitária.

As estruturas cristalinas dos compostos são constituídas por moléculas mononucleares neutras de ouro(I), o centro metálico apresenta uma geometria de coordenação linear com um número de coordenação igual a dois (N-Au-P). Porém quando se expande a coordenação e se considera a interação Au...O, a geometria torna-se a forma “T” distorcida (NYAMWIHURA et al., 2017), formando um anel de cinco membros quase plano, com a soma dos ângulos dos internos próximos a 540° e os ângulos de torção estão dispostos na **Tabela B2** no Apêndice B.

As distâncias da ligação Au-N11 são iguais a 2,0958 (1) Å para o composto **6**. As distâncias Au1-N11 e Au2-N21 iguais a 2,087 (3) e 2,098 (3) Å, respectivamente para o composto **7**. Já as distâncias Au1-N11 e Au2-N21 iguais a 2,085 (7) e 2,103 (6) Å, respectivamente para o composto **8** e Au1-N11 e Au2-N21 iguais a 2,102 (3) e 2,091 (4) Å, respectivamente para o composto **9**. Todos os valores de são muito próximos aos encontrados em (HÖRNER et al., 2003), que é de 2,108 Å, e mostra uma distância maior do que uma relatada em (TIZOTTI et al., 2016), que é de 2,062 Å.

5.2.2.1.1. Interações Intramoleculares: Abordagem Geométrica

Na **Figura 26**, são representados, por critério geométrico, as interações, C12-H12...Au com distância de 2,734 Å para **6**. As distâncias de C12-H12...Au1 e C32-H32...Au2 iguais a 2,778 e 2,764 Å, respectivamente para **7**. Já as distâncias de C12-H12...Au1 e C32-H32...Au2 iguais a 2,796 e 2,78 Å, respectivamente para **8** e C12-H12...Au1 e C32-H32...Au2 iguais a 2,77 e 2,803 Å, respectivamente para **9**. Estes valores estão dentro da faixa de 2,3 - 2,9 Å descrita em (BROOKHART; GREEN; PARKIN, 2007; SCHERER et al., 2015; ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015) como anagósticas. Outros caminhos de interações C-H...Au destacados, usando a abordagem geométrica, estão inseridos na **Tabela 12**.

Figura 26 - Compostos 6 - 9, com destaque nas interações C-H...Au.

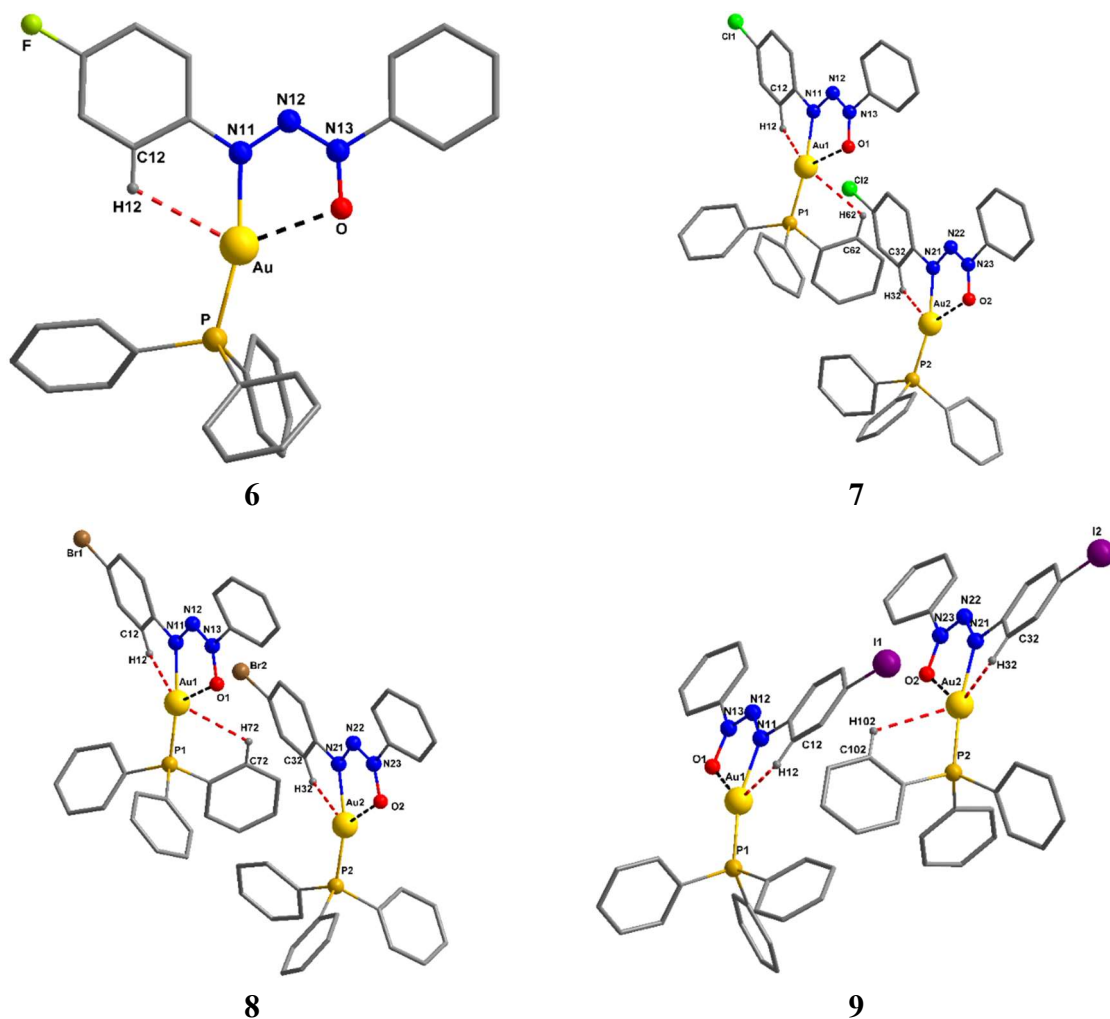


Tabela 12 - Interação intramolecular (Å) e ângulos (°) selecionados para compostos 6 - 9.

Compostos	Interação	Distância (Å)	Ângulo (°)	$D_{H-C}/D_{H...Au}$
6	C12-H12...Au	2,734	116,52	0,340
	C12-H12...Au1	2,778	114,56	0,334
7	C62-H62...Au1	2,955	119,32	0,314
	C32-H32...Au2	2,764	115,17	0,336
8	C12-H12...Au1	2,796	114,37	0,337
	C72-H72...Au1	2,955	119,21	0,314
9	C32-H32...Au2	2,78	115,11	0,334
	C12-H12...Au1	2,77	113,98	0,335
9	C32-H32...Au2	2,803	112,56	0,331
	C102-H102...Au2	2,932	119,47	0,317

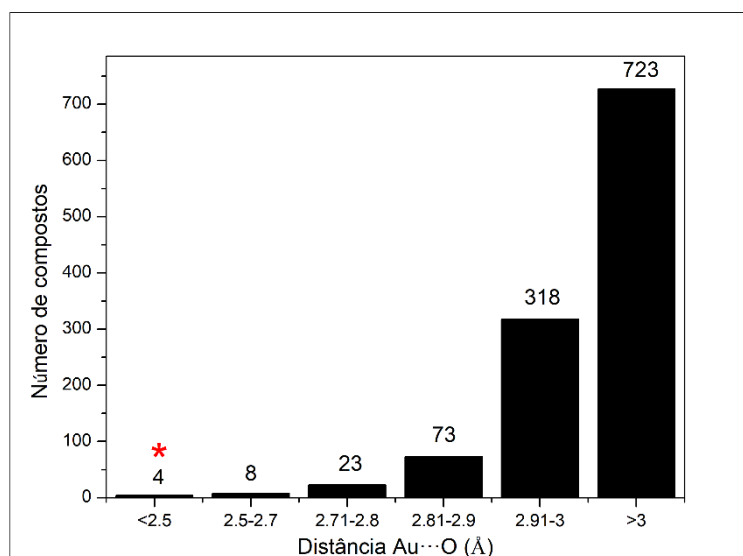
De acordo com os valores encontrados na razão $D_{H-C}/D_{H\cdots Au} < 0,5$; em conjunto com os valores de distância na faixa de 2,7 – 2,9 Å, conclui-se que estas interações $Au\cdots H$, caso realmente existam, tratam-se de interações anagósticas, de acordo com (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015)

Além destas interações anagósticas, uma interação presente nesta série de compostos e que gera uma incerteza quanto sua natureza, é a $Au\cdots O$. A incerteza associada à esta ligação, nestes compostos, se refere ao fato desta apresentar distâncias muito menores que a soma dos raios de van der Waals ($r_{vdWAu-O} = 3,13$ Å)(BATSANOV, 2001), causando dúvida se trata-se de uma ligação covalente ou não covalente (interação). Esta dúvida é justificável pelo conhecimento de complexos com geometria de coordenação T distorcida (NYAMWIHURA et al., 2017).

A distância de interação $Au\cdots O$ é igual a 2.457 (3) Å, para o composto **6**. Para o composto **7**, a distância de $Au1\cdots O1$ e $Au2\cdots O2$ são iguais a 2.478 (3) e 2.460 (2) Å, respectivamente. Já para o composto **8**, as distâncias $Au1\cdots O1$ e $Au2\cdots O2$ são iguais a 2.466 (7) e 2.460 (5) Å, respectivamente. Enquanto para o composto **9**, as distâncias $Au1\cdots O1$ e $Au2\cdots O2$ são iguais a 2.474 (3) e 2.491 (3) Å, respectivamente.

Em uma busca realizada, em novembro de 2017, no banco de dados *CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)* constatou-se que os compostos presentes neste capítulo, apresentam as menores distâncias para a interação $Au\cdots O$, como pode ser observado na **Figura 27**.

Figura 27 - Gráfico do número de compostos nas faixas de distâncias selecionadas para $Au\cdots O$.

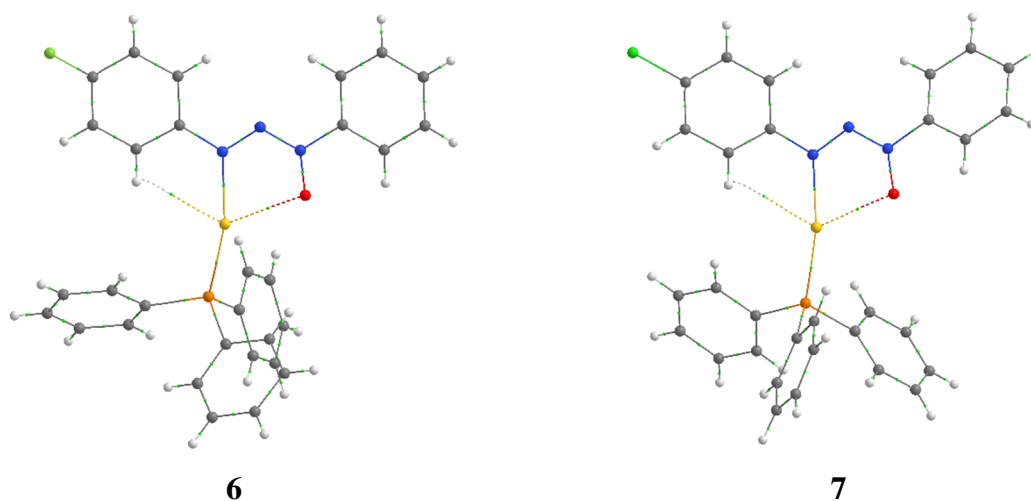


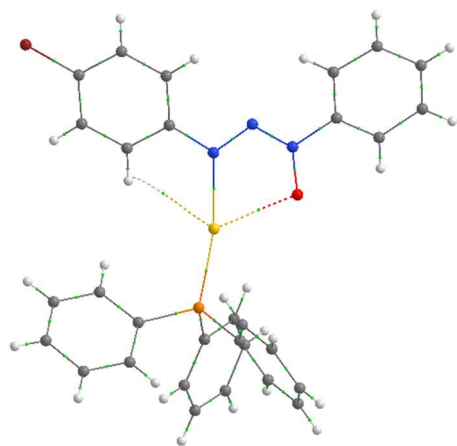
Na **Figura 27** é possível observar que o maior número de compostos com interações Au...O, encontrados no banco de dados *CCDC*, apresentam distâncias superiores a 3 Å. Além disso, apenas os quatro compostos abordados neste capítulo encontram-se numa faixa de distâncias inferiores a 2,5 Å, indicando se tratar de uma interação incomum e que necessita de maior investigação.

5.2.2.1.2. Interações Intermoleculares: Abordagem de *QTAIM*

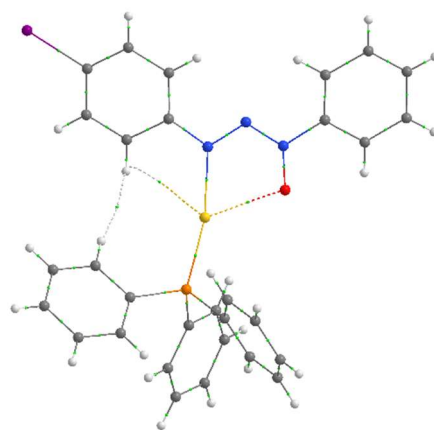
Uma abordagem utilizando dados estritamente geométricos pode trazer conclusões equivocadas. Observando na imagem da **Figura 26**, na seção anterior, nota-se a presença de caminhos de interações Au...H, a partir do H proveniente da fenila pertencente a porção trifenilfosfina, para os compostos **7 - 9**. No entanto, é observado pelo cálculo de *QTAIM* (**Figura 28**) que há a existência de um BCP somente para as interações que partem do H ligado ao carbono aromático da porção triazeno (C12-H12...Au1 e C32-H32...Au2).

Figura 28 - BCP das interações intramoleculares dos compostos **6 - 9**. Os compostos **7-9** que possuem duas unidades moleculares, tiveram uma das unidades omitidas da imagem.





8



9

Observando os dados da **Tabela 13**, confirma-se que estas interações Au...H não são interações agósticas e sim anagósticas, já que de acordo com (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015), a densidade de elétrons (ρ) no $(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{complexo}}$ deve estar na faixa de 0,20 - 0,27 para serem consideradas agósticas e ficaram na faixa de 0,36 - 0,39, corroborando com os dados geométricos. Além disso, os valores da razão $\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{complexo}}/\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{ligante}}$ ficaram acima de 0,96 (para agóstica < 90), indicando que a densidade eletrônica no ponto crítico da ligação C-H, nos complexos, praticamente não variou, quando comparado aos ligantes livres. Desta forma, conclui-se que não houve um enfraquecimento da ligação C-H, o qual seria consequência de uma possível interação agóstica Au...H. Assim sendo, a caracterização anagóstica foi ratificada para os modelos desta série. (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015).

Tabela 13 - Densidade eletrônica ρ BCP dos compostos **6 - 9** e respectivos ligantes.

Compostos	$\rho(\text{BCP}_{\text{Au}\cdots\text{H}})$	$\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{complexo}}$	$\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{ligante}}$	$\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{complexo}}/\rho(\text{BCP}_{\text{C-H}})_{\text{ligante}}$
6	0,013371	0,385459	0,382998	1,0064
7				
Au1	0,01238	0,383121	0,38299	1,0003
Au2	0,012681	0,383943		1,0025
8				
Au1	0,01204	0,384205	0,383027	1,0031
Au2	0,012343	0,384623		1,0042
9				
Au1	0,01259	0,369515	0,380308	0,9716
Au2	0,012	0,368344		0,9685

Apesar da confirmação da caracterização da interação Au...H, surge alguns questionamentos: (i) Por qual motivo ocorreu a interação C-H...Au apenas para os hidrogênios (H12 e seu equivalente H32) pertencentes a porção triazeno? Não ocorrendo para os demais caminhos de interação Au...H destacados geometricamente. (ii) Complexos triazenidos de

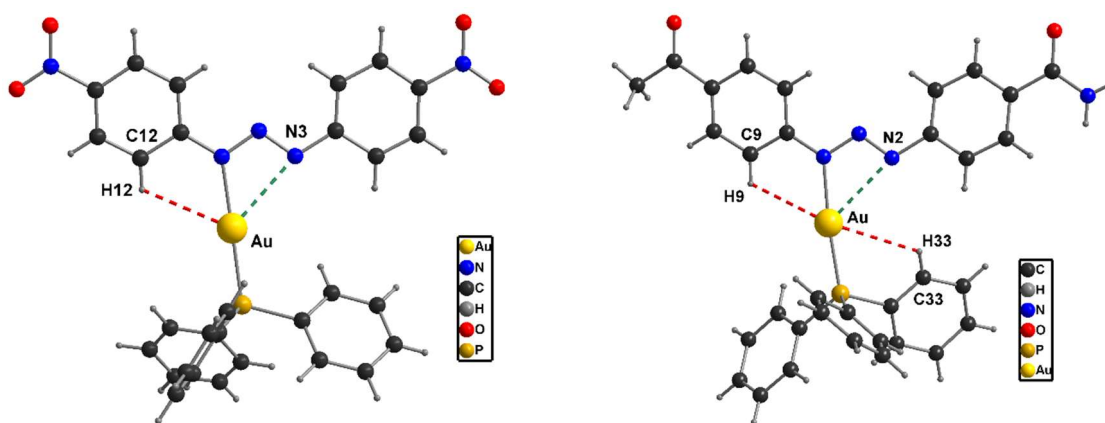
ouro(I) análogos formariam este mesmo tipo de interação (com hidrogênios da porção triazeno)?

Para responder estas perguntas foram utilizadas as duas únicas estruturas de complexos triazenidos de ouro(I) publicadas na literatura até a presente data: o [(1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido- κ N1)-(trifenilfosfina- κ P)-ouro(I) (*refcode*: OLIZEO - *CCDC number*: 224503) (HÖRNER et al., 2003), o qual chamaremos de **R1**, e [1-(4-amidofenil)-3-(4-acetilfenil)triazenido- κ N3](trifenilfosfina- κ P)ouro(I) (*refcode*: QUZBIY - *CCDC number*: 898764) (TIZOTTI et al., 2016), **R2**.

5.2.2.1.3. Investigação dos compostos de referência, **R1** e **R2**

Analisando os compostos de referência por critérios geométricos, utilizando o software Mercury é possível destacar um caminho de interação Au \cdots H para o composto **R1** e dois caminhos de interação para o composto **R2**, conforme mostra a imagem na **Figura 29**. Estes caminhos de interação estão condizentes com os parâmetros adotados na literatura (ZINS; SILVI; ALIKHANI, 2015).

Figura 29 – Interações intramoleculares verificadas geometricamente para os compostos **R1** e **R2**.

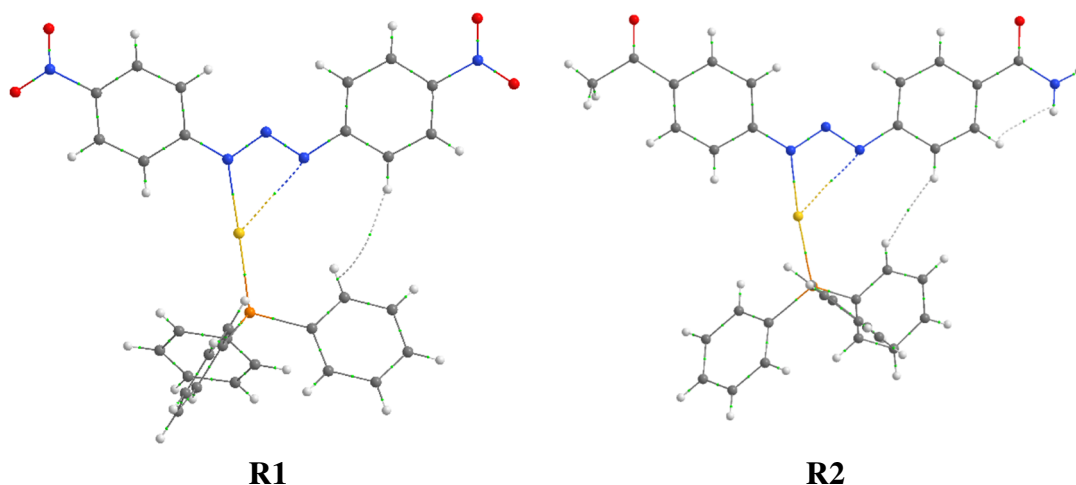


Distância (Å)	Au \cdots H12	2,87	Distância (Å)	Au \cdots H9	2,868
	N3 \cdots Au	2.80		Au \cdots H33	2,952
Ângulo (°)	C12-H12 \cdots Au	114,56	Ângulo (°)	C9-H9 \cdots Au	113,10
				C33-H33 \cdots Au	115,40

Os compostos **R1** e **R2** apresentam valores da razão $D_{H-C}/D_{H\cdots Au} < 0,5$, (na faixa de 0,311 – 0,320) indicando, que geometricamente, tratam-se de interações classificadas como anagósticas.

Apesar de serem indicadas interações anagósticas Au···H, pela abordagem geométrica, para surpresa os dados de *QTAIM* não evidenciaram estes caminhos de interação. Ou seja, não houve densidade eletrônica no BCP, para este tipo de interação destacado. Na **Figura 30** estão os caminhos de interações acusados pela análise de *QTAIM*, que incluem apenas duas interações intramoleculares: Au···N e H···H.

Figura 30 - Dados de *QTAIM* destacando os caminhos de interação dos compostos **R1** e **R2**



Respondendo às duas perguntas feitas anteriormente, com o auxílio destas estruturas **R1** e **R2**, foi possível constatar que mesmo que estruturas apresentem distâncias e ângulos compatíveis com as definições descritas na literatura, há a possibilidade de que estas interações não existam. Isto ficou claro com a ausência de qualquer interação Au···H, nos complexos **R1** e **R2**.

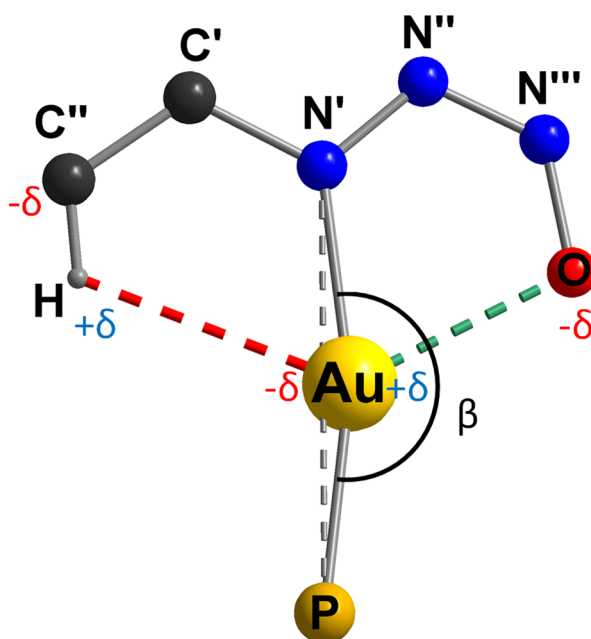
O motivo da ocorrência destas interações anagósticas nos compostos **6 – 9** e a ausência nos análogos **R1** e **R2**, pode ser explicado pela presença do oxigênio da cadeia dos trizenos N1-óxidos. Estas interações Au···H podem ser entendidas como interações eletrostáticas, em que o átomo de oxigênio possui um potencial negativo ($-\delta$), interage com o centro metálico Au, o qual pela própria natureza eletrofílica apresenta um potencial positivo ($+\delta$). Esta forte interação Au···O, com as menores distâncias encontradas na literatura, faz com que o átomo de ouro seja atraído pelo átomo de oxigênio, como pode ser evidenciado na **Figura 31** e na **Tabela 14**, ocorrendo a indução de um potencial parcial negativo ao lado oposto desta interação. Desta forma, permitindo a ocorrência da interação eletrostática C-H···Au (anagóstica).

Proposta com interpretação semelhante foi reportada por (SCHERER et al., 2015) em complexos de Ni(II), com geometria quadrática. Porém, neste caso reportado, a ligação covalente, na posição axial inferior, promove a chamada *depletion zone* (uma região com

deficiência em elétrons ($+\delta$) ou como sugerem os autores, um orbital (d_z^2) vazio) na posição axial inversa, promovendo a ativação do H ($-\delta$) na ligação C-H, estabelecendo uma interação agóstica.

No entanto, os complexos de Au(I), com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$, estão com os orbitais preenchidos, possibilitando, neste caso, uma polarização da nuvem eletrônica formando um potencial parcial negativa ($-\delta$). Isto permite uma retrodoação σ , envolvendo 3 centros e 2 elétrons, análoga a uma ligação de hidrogênio. Este fato explica o motivo pelo qual os demais caminhos de interação, partindo da porção trifenílfosfina não ocorrem de fato, quando analisados por cálculos de *QTAIM*.

Figura 31 - Representação genérica dos complexos triazenidos de Au(I) com destaque no ângulo β e nos potenciais parciais.



Observando a **Figura 31**, é possível comprovar que o átomo de Au desvia da linearidade (180°), aproximando-se do átomo de oxigênio, fazendo com que a abertura do arco do ângulo β aumente. Já para os compostos de referência **R1** e **R2**, que não possuem o átomo de oxigênio, ocorre um pequeno desvio da planaridade, porém para o lado oposto, diminuindo a abertura do arco do ângulo β , como pode ser analisado na **Tabela 14**, para os compostos **6-9**, **R1** e **R2**.

Tabela 14 - Desvio da linearidade indicada pelo ângulo β , para os compostos **6 - 9** e **R1** e **R2**.

Compostos	6		7		8		9	
	Au	Au1	Au2	Au1	Au2	Au1	Au2	
Ângulo β (°)	194,12(8)	196,4(1)	197,87(8)	198,1(2)	191,3(2)	188,7(1)	192,3(1)	
Compostos	R1				R2			
Ângulo β (°)	178,7(2)				174,5(2)			

Em relação a natureza da interação, explorando os dados a partir do $\nabla^2\rho$ (Laplaciano), H_b (Energia no BCP) e da razão $-V_b/G_b$ (Energia potencial/Energia cinética) (MATTHEWS; WELTON; HUNT, 2015; SOBCZYK; GRABOWSKI; KRYGOWSKI, 2005), inseridos na **Tabela 15**, é possível classificar as interações.

Tabela 15 - Valores de $\nabla^2\rho$ (Laplaciano), H_b (Energia no BCP) e da razão $-V_b/G_b$ (Energia potencial/Energia cinética) para as interações destacadas nos compostos **6 - 9**.

Compostos	Interações	$\nabla^2\rho$	H_b	$-V_b/G_b$
6	Au...H12	0,047174	0,001198	0,886928
	Au...O	0,189781	-0,000584	1,012288
7	Au1...H12	0,045944	0,001450	0,855506
	Au2...H32	0,178696	-0,000586	1,013072
	Au1...O1	0,046262	0,001369	0,865718
	Au2...O2	0,186661	-0,000606	1,012956
8	Au1...H12	0,045668	0,001546	0,843380
	Au2...H32	0,185240	-0,000592	1,012750
	Au1...O1	0,045434	0,001412	0,858033
	Au2...O2	0,186072	-0,000608	1,013039
9	Au1...H12	0,045500	0,001344	0,866002
	Au2...H32	0,178933	-0,000611	1,013611
	Au1...O1	0,046825	0,001686	0,831720
	Au2...O2	0,172201	-0,000509	1,011791

Podemos concluir que as interações anagósticas Au...H, apresentam $\nabla^2\rho > 0$, $H_b > 0$ e a razão $-V_b/G_b$ com valores menores que 1, são classificadas como ligações fracas, com característica de interações eletrostáticas, corroborando com a interpretação baseada nas cargas parciais.

Já as interações Au...O, as quais apresentam as menores distâncias de interação reportadas na literatura, e possuem $\nabla^2\rho > 0$, $H_b < 0$ e a razão $-V_b/G_b$ com valores maiores que 1 e menores que 2, são classificadas como ligações de características parcialmente covalentes (JENKINS; MORRISON, 2000). Este fato ratifica a ideia de que se tratava de uma forte interação, capaz de atrair o átomo de ouro e provocar a indução de uma região com potencial parcial negativo, na posição oposta à esta ligação. Esta é uma interação tão energética, que possui quatro vezes mais densidade eletrônica no BCP do que a interação Au...H. Para termos de comparação, uma ligação coordenada dativa P-Au, apresenta mais que o triplo da densidade eletrônica no BCP da interação Au...O e uma ligação coordenada do tipo C=C apresenta uma densidade eletrônica no BCP oito vezes superior.

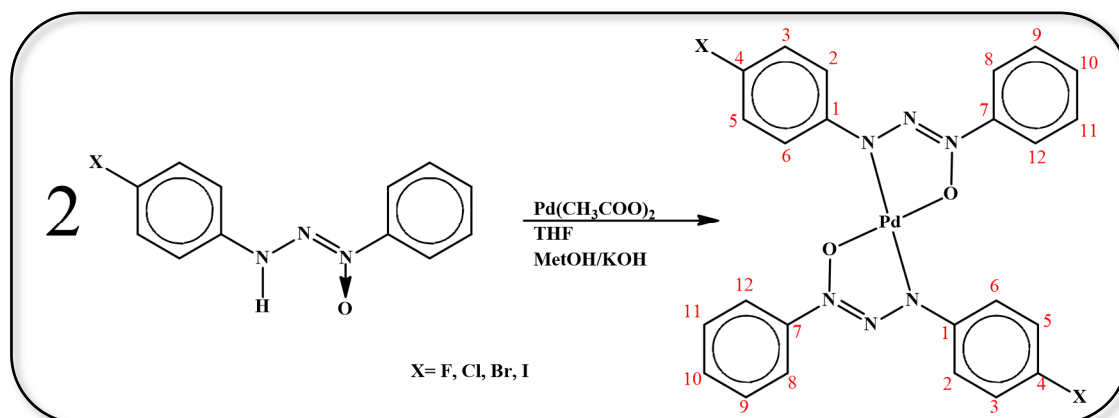
5.3. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS SUBSTITUINTES *p*-HALOGENADOS NOS COMPLEXOS DE PALÁDIO(II)

Neste trabalho foram sintetizados quatro complexos {bis-[1-(4-halofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido-k2 N1, O4]paládio(II)} onde X= F **10** , Cl **11**, Br **12** e I **13**. O objetivo é fazer análise molecular para avaliar a estrutura cristalina dos compostos, os desvios do plano da geometria de coordenação quadrática e suas interações intra e intermoleculares. Além disso, fazer a correlação destas interações com o cluster supramolecular e propor mecanismos de cristalização, entender o efeito provocado pelos substituintes *p*-halogenados. Para tal, será utilizado uma abordagem baseada em critérios geométricos clássicos e cálculos de química quântica, utilizando a delimitação do cluster supramolecular.

5.3.1. Síntese

Os complexos de paládio(II) foram sintetizados a partir da reação dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**, com $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para obtenção dos compostos **10**, **11**, **12** e **13**, respectivamente, como evidenciado na **Figura 32**.

Figura 32 - Esquema de síntese dos complexos **10** - **13**.



5.3.1.1. Síntese do $\{bis-[1-(4\text{-fluorofenil})\text{-}3\text{-feniltriazenido N3\text{-óxido-}\kappa^2 N1, O4]paládio(II)}\}$ (**10**)

O composto **10** foi sintetizado a partir da reação do composto **1** (0,040 g; 0,1932 mmol) dissolvido em 25 mL de tetrahydrofurano, na presença de metanolato de potássio como desprotonante. Logo após adicionou-se o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0217 g; 0,0966 mmol) sólido sobre o composto **1** desprotonado, observou-se uma mudança de coloração de amarelo intenso após desprotonação, para castanho escuro. Deixou-se reagir por aproximadamente 24 h. Cristais castanhos, no formato de agulhas foram obtidos por lenta evaporação da solução em aproximadamente três dias. O composto **10**, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$, apresenta um rendimento de 72%. Análise elementar % $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$: Calculado: C 50,85; H 3,20; N 14,83; Experimental: C 51,85; H 3,45; N 14,71. IV (KBr): ν (C-H) 3100; ν (C=C) 1591; δ (N-H) 1505; ν (N=N) 1432; ν (N-N-N) 1319; ν (N \rightarrow O) 1210; ν (C_{ar}-Halog) 1208; ν (N-N) 1096 cm^{-1} . Raman (Potência 100 mW, radiação $\lambda = 1064$ nm, $t = 3$ s): ν (C-H) 3079-3050; ν (C=C) 1596; δ (N-H) 1001; ν (N=N) 1433; ν (C-C) 1340; ν (N=N-N)-anel 109-90; ν (N \rightarrow O) 1207; ν (C_{ar}-Halog) 392; ν (C-N) 1207 cm^{-1} .

5.3.1.2. Síntese do {bis-[1-(4-clorofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido- k^2 NI, O4]paládio(II)} (11)

A síntese do composto **11** foi obtida pelo mesmo método do composto **10**, porém reagindo o composto **2** (0.040 g; 0,1619 mmol) com o Pd(CH₃COO)₂ (0,019 g ; 0,0809 mmol). O composto **11** C₂₄H₁₈Cl₂N₆O₂Pd, apresenta um rendimento de 68%. Análise elementar % C₂₄H₁₈Cl₂N₆O₂Pd: Calculado: C 48,06; H 3,03; N 14,01. Experimental: C 50,11; H 3,44; N 14,32. IV (KBr): ν (C-H) 3070; ν (C=C) 1591; δ (N-H) 1485; ν (N=N) 1434; ν (N-N-N) 1318; ν (N \rightarrow O) 1228; ν (C_{ar}-Halog) 687; ν (N-N) 1089 cm⁻¹. Raman (Potência 2 mW, radiação λ = 532 nm, t= 2s): ν (C-H) fluorescência; ν (C=C) 1588; δ (N-H) 999; ν (N=N) 1431; ν (C-C) 1330; ν (N=N-N)-anel 73-65; ν (N \rightarrow O) 1221; ν (C_{ar}-Halog) 429; ν (C-N) 1221 cm⁻¹.

5.3.1.3. Síntese do {bis-[1-(4-bromofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido- k^2 NI, O4]paládio(II)} (12)

A síntese do composto **12** foi obtida pelo mesmo método do composto **10**, porém reagindo o composto **3** (0.040 g; 0,1369 mmol) com o Pd(CH₃COO)₂ (0,015 g ; 0,0684 mmol). O composto **12** C₂₄H₁₈Br₂N₆O₂Pd, apresenta um rendimento de 58%. Análise elementar % C₂₄H₁₈Br₂N₆O₂Pd: Calculado: C 41,86; H 2,63; N 12,20. Experimental: C 43,35; H 3,00; N 11,84. IV (KBr): ν (C-H) 3080; ν (C=C) 1592; δ (N-H) 1484; ν (N=N) 1437; ν (N-N-N) 1319; ν (N \rightarrow O) 1225; ν (C_{ar}-Halog) 506; ν (N-N) 1072 cm⁻¹. Raman (Potência 100 mW, radiação λ = 1064 nm, t= 3s): ν (C-H) 3070; ν (C=C) 1594; δ (N-H) 1002; ν (N=N) 1439; ν (C-C) 1337; ν (N=N-N)-anel 96-76 ; ν (N \rightarrow O) 1227; ν (C_{ar}-Halog) 616; ν (C-N) 1227 cm⁻¹.

5.3.1.4. Síntese do {bis-[1-(4-iodofenil)-3-feniltriazenido N3-óxido- k^2 NI, O4]paládio(II)} (13)

A síntese do composto **13** foi obtida pelo mesmo método do composto **10**, porém reagindo o composto **4** (0.040 g; 0,1179 mmol) com o Pd(CH₃COO)₂ (0,013 g ; 0,0589 mmol). O composto **13** C₂₄H₁₈I₂N₆O₂Pd, apresenta um rendimento de 52%. Análise elementar % C₂₄H₁₈I₂N₆O₂Pd: Calculado: C 36,83; H 2,32; I 32,43; N 10,74. Experimental: C 38,03; H 2,75; N 9,93. IV (KBr): ν (C-H) 3090; ν (C=C) 1593; δ (N-H) 1472; ν (N=N) 1438; ν (N-N-N) 1321; ν (N \rightarrow O) 1226; ν (C_{ar}-Halog) 687; ν (N-N) 1040 cm⁻¹. Raman (Potência 2 mW, radiação λ =

532 nm, t= 2s): ν (C-H) fluorescência; ν (C=C) 1593; δ (N-H) 1000; ν (N=N) 1433; ν (C-C) 1340; ν (N=N-N)-*anel* 76-59; ν (N \rightarrow O) 1210; ν (C_{ar}-Halog) 1021; ν (C-N) 1229 cm⁻¹.

5.3.2. Resultados e Discussões

Os compostos **10 – 13** são sólidos castanhos cristalinos no formato de agulhas, estáveis ao ar e solúveis em tetrahidrofurano. As suas estruturas moleculares foram caracterizadas por meio de técnicas como AE, IV, Raman e difração de raios X.

As análises por espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV) ofereceram importantes informações em relação as bandas de absorção observadas para a cadeia triazenídica, e para os substituintes halogenados presentes em uma das fenilas terminais (**Figuras C 1 – C 4**).

Triazenos 1-óxido apresentam além das bandas características da cadeia triazenídica genérica, a banda referente a ligação coordenativa N \rightarrow O. Existe ainda o desaparecimento da banda referente a ligação N-H (presente nos ligantes), quando complexado ao centro metálico, que serve como um forte indicativo de obtenção de um novo composto, no caso, um complexo (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010). Na espectroscopia de espalhamento Raman indicou o fenômeno de fluorescência para os compostos **11** e **13** (**Figura C 6** e **Figura C 9**), quando analisados à uma radiação $\lambda = 1064$ nm, à uma potência de 100 mW e com tempo de incidência de 3 segundos, impossibilitando a coleta dos dados referentes aos estiramentos e vibrações. Quando medidos à uma radiação de $\lambda = 532$ nm, à uma potência de 2 mw e tempo incidência de 2 segundos, houve uma diminuição da fluorescência, que possibilitou a aquisição dos dados (**Figura C 7** e **Figura C 10**).

Na **Tabela C 1** (Apêndice C) estão reunidas as principais informações referentes às bandas de absorção dos espectros de infravermelho e Raman dos compostos **10, 11, 12** e **13**.

5.3.2.1. Cristalografia

A partir dos dados experimentais de difração de raios X em monocristais foi possível determinar as estruturas cristalinas e moleculares, para os complexos de paládio(II) com ligantes *N*-óxido triazenos **10 – 13**.

Na **Tabela 16** estão dispostos os dados de coleta e refinamento dos compostos. A **Figura 33** mostra as estruturas cristalinas e moleculares dos compostos com os átomos

representados na forma de elipsoides térmicos com suas respectivas simbologias. Os comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados são mostrados na **Tabela C 2** nos Apêndices.

Figura 33 - Projeção das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos de Pd(II) **10** - **13**. As estruturas moleculares estão representadas com elipsoides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

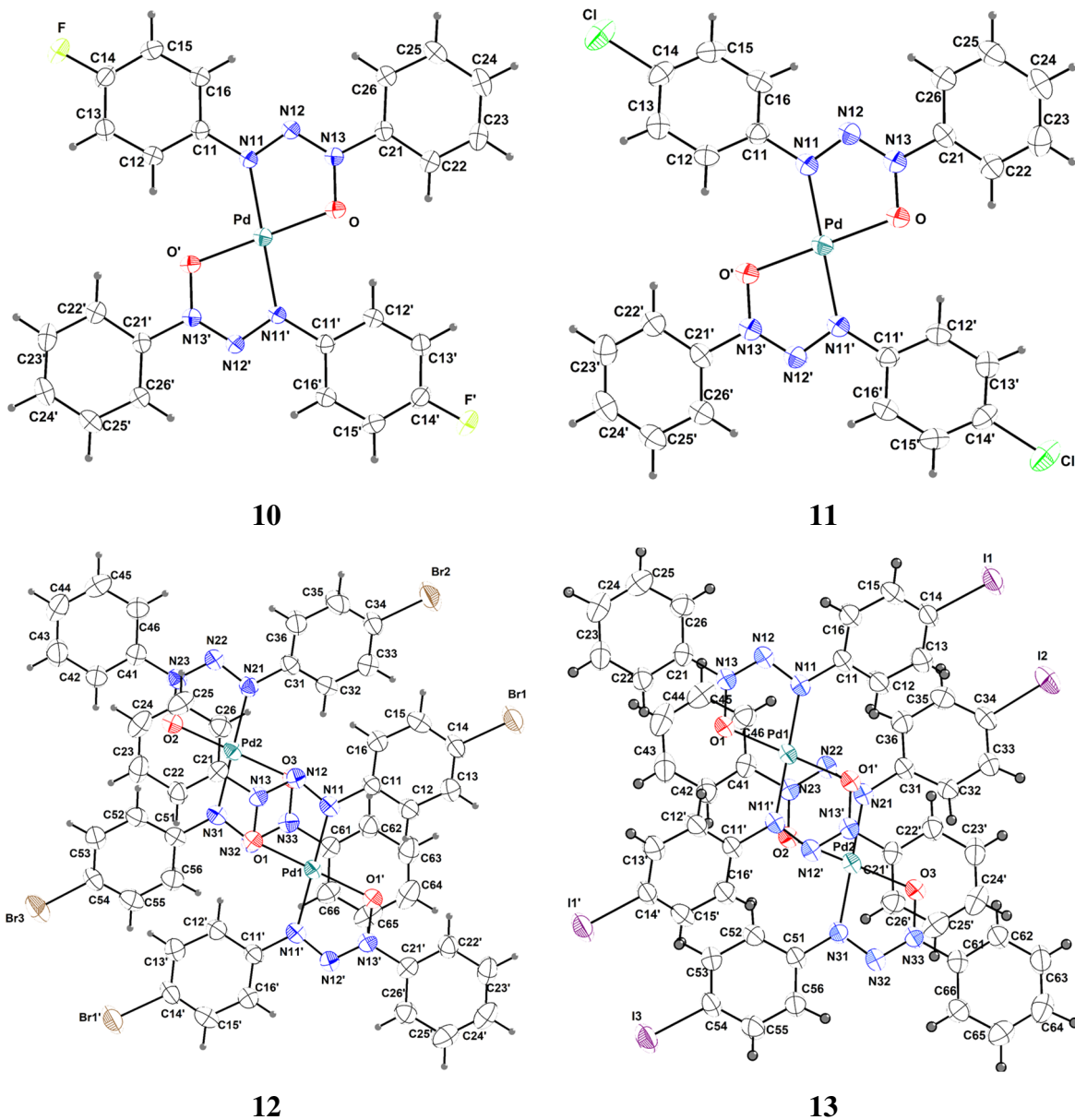


Tabela 16 - Dados experimentais de difração de raios X em monocristais para os complexos de paládio(II) **10** – **13**.

Compostos	10	11	12	13
Fórmula Empírica	C ₁₂ H ₉ F N ₃ O Pd _{0,50}	C ₂₄ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ O ₂ Pd	C ₂₄ H ₁₈ Br ₂ N ₆ O ₂ Pd	C ₂₄ H ₁₈ I ₂ N ₆ O ₂ Pd
Massa Molar	283,42	599,74	688,66	782,64
Tamanho, Cristal (mm)	0,06x0,07x1,2	0,08x0,17x0,29	0,10x0,10x0,42	0,06x0,07x0,91
Sistema Cristalino	Triclínico o	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)
a (Å)	3,8418(2)	16,3312(4)	13,6470(10)	13,8749(5)
b (Å)	11,3986(6)	3,81180(10)	14,6240(10)	14,6148(5)
c (Å)	12,6029(6)	18,6818(4)	18,3240(10)	18,7768(7)
α (°)	87,121(3)°,	90°	90°	90°
β (°)	84,614(3)°,	93,870(2)°,	97,746(3)°,	98,7230(10)
γ (°)	87,603(3)°,	90°	90°	90°
V (Å ³)	548,38(5)	1160,31(5)	3623,6(4)	3763,5(2)
Z	2	2	6	6
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,716	1,717	1,893	2,072
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ (°)	1,625/28,546°	1,603/27,103°,	1,752/26,781°	2,204/28,413°
hkl range	-5 ≤ h ≤ 5 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	-20 ≤ h ≤ 20 -4 ≤ k ≤ 4 -23 ≤ l ≤ 23	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -23 ≤ l ≤ 23	-18 ≤ h ≤ 18 -16 ≤ k ≤ 19 -25 ≤ l ≤ 25
F(000)	284	600	2016	2232
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,900	1,066	4,111	3,235
Reflexões coletas/únicas	21231/2784	30991/2542	46709/7704	90977/8863
Completeness	100 %	100 %	99,9 %	99,2 %
Parameters	160	160	475	475
Goodness-of-fit on F ²	1,227	1,064	1,009	1,029
R ₁ /wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0292/0,0868	0,0213/0,0493	0,0364/0,0715	0,0332/0,0772
R ₁ /wR ₂ (all data)	0,0300/0,0873	0,0349/0,0556	0,0690/0,0822	0,0483/0,0852
Pico residual/hole (e Å ⁻³)	0,566/-0,238	0,320/-0,314	0,816/-1,041	1,787/-2,241

O composto **10** cristaliza no sistema cristalino triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, (N° 2 na *International Table of Crystallography*), apresentando *Bravais* do tipo *P* e simetria de *Laue* 1. Em sua parte assimétrica, possui meia unidade molecular ($Z' = 0,5$), pois o centro metálico está localizado em posição especial (um centro de inversão). Seu conteúdo de cela é gerado pelo operador de simetria ($\bar{1}$), deste modo apresentando duas unidades moleculares na cela unitária ($Z = 2$).

Já os compostos **11** – **13** cristalizam no sistema cristalino monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14), apresentando *Bravais* do tipo *P* e simetria de *Laue* 2/m. O conteúdo de cela para

estes compostos é gerado pelos operadores de simetria $\bar{1}$, 2_1 e o plano de espelhamento deslizamento n perpendicular ao eixo cristalográfico b com componente de espelhamento perpendicular ao plano ac .

O composto **11** apresenta meia unidade molecular na parte assimétrica da cela, pois o centro metálico também está posicionado na origem que coincide com uma posição especial (centro de inversão). E seu conteúdo de cela que é gerado pelos operadores de simetria já mencionados, apresentando duas unidades moleculares na cela unitária.

Os compostos **12** e **13** apresentam uma unidade molecular e meia na parte assimétrica da cela unitária ($Z' = 1,5$). Para os dois compostos, as moléculas que contém o centro metálico nomeado como Pd1, apresentam simetria local $\bar{1}$ (possuem o centro metálico localizado na origem, para o composto **12**, e no centro de cela, para o composto **13**, ambos coincidindo com a posição do operador de simetria $\bar{1}$). Já as moléculas que apresentam o centro metálico nomeado como Pd2 possuem simetria local **1**. Os compostos **12** e **13** possuem seu conteúdo de cela formado por seis unidades moleculares no âmbito da cela unitária.

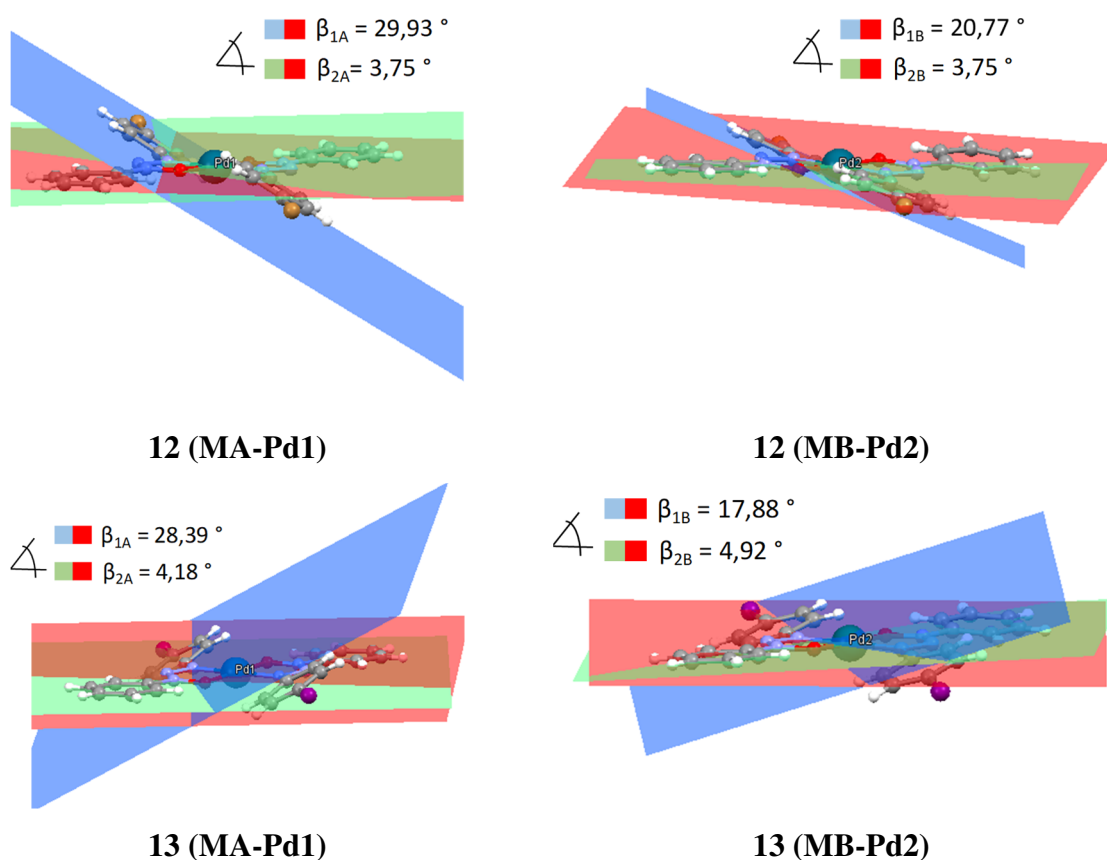
5.3.2.2. *Análise Molecular*

A série de compostos **10-13** apresentam o centro metálico Pd(II) coordenado de forma bidentada à duas unidades moleculares *N*-óxido triazenidos, originando moléculas mononucleares neutras, homolépticas. Esta coordenação leva a formação de dois anéis spiro-pentagonais NNNOPd, em uma geometria molecular quadrática. Estes compostos apresentam isomeria geométrica trans.

É importante destacar que as unidades moleculares, para os compostos **12** e **13**, apresentam diferentes ângulos de torção, que estão mais pronunciados nas fenilas *p*-halogenadas, como pode ser observado na **Figura 34**.

A **Figura 34** mostra que foi construído, para cada unidade molecular, um plano de referência para os anéis spiro pentagonais (plano vermelho), um para a fenila não substituída (plano verde), outro para a fenila *p*-halogenada (plano azul) e calculado os ângulos (β_{1A} e β_{1B}) formado entre os planos (verde/azul) e a referência (vermelha). Esta diferença de torção nos anéis é o fato que torna necessário cristalograficamente a existência de mais de uma unidade molecular na parte assimétrica da cela unitária para representar a rede cristalina.

Figura 34 - Ângulos entre os planos das moléculas dos compostos **12** e **13**.



Analisando os planos é possível observar que os dois compostos (**12** e **13**) apresentam uma pequena variação nos ângulos β . O composto **12** apresenta β_{1A} e β_{1B} iguais 29,93 e 20,77 °, enquanto o composto **13** apresenta β_{1A} e β_{1B} iguais a 28,39 e 17,88 °.

Além disso, foi feito também a sobreposição das duas unidades moleculares nos compostos **12** e **13**. O composto **12** apresenta um *RMSD* (*Root Mean Square deviation* – valor médio para o desvio médio dos átomos da molécula A (Pd1), relativamente à molécula B (Pd2)) de 0,224 enquanto o composto **13** um *RMSD* de 0,191. Esperava-se que o composto **13**, que possui o substituinte iodo (maior raio atômico) apresentasse maior ângulo e maior *RMSD*. Porém estes dados se referem à análise molecular, e não devem ser utilizados para responder questões que implicam uma abordagem supramolecular.

Os complexos **10** – **13** apresentam distâncias Pd-N13, Pd-O, N11-N12, N12-N13 e N11-O equivalentes entre si, como pode ser observado no Apêndice C, **Tabela C 2**. As distâncias Pd-N13 entre os complexos **10** – **13** variam na faixa de 1,9852(17) - 2,009(3) Å, valores próximos aos reportados na literatura que variam de 1,969(3) – 1,998(2) Å (CIUNIK et al., 2002; WOLNY; CIUNIK; RUDOLF, 1995), para a distância Pd-O dos complexos **10** – **13**

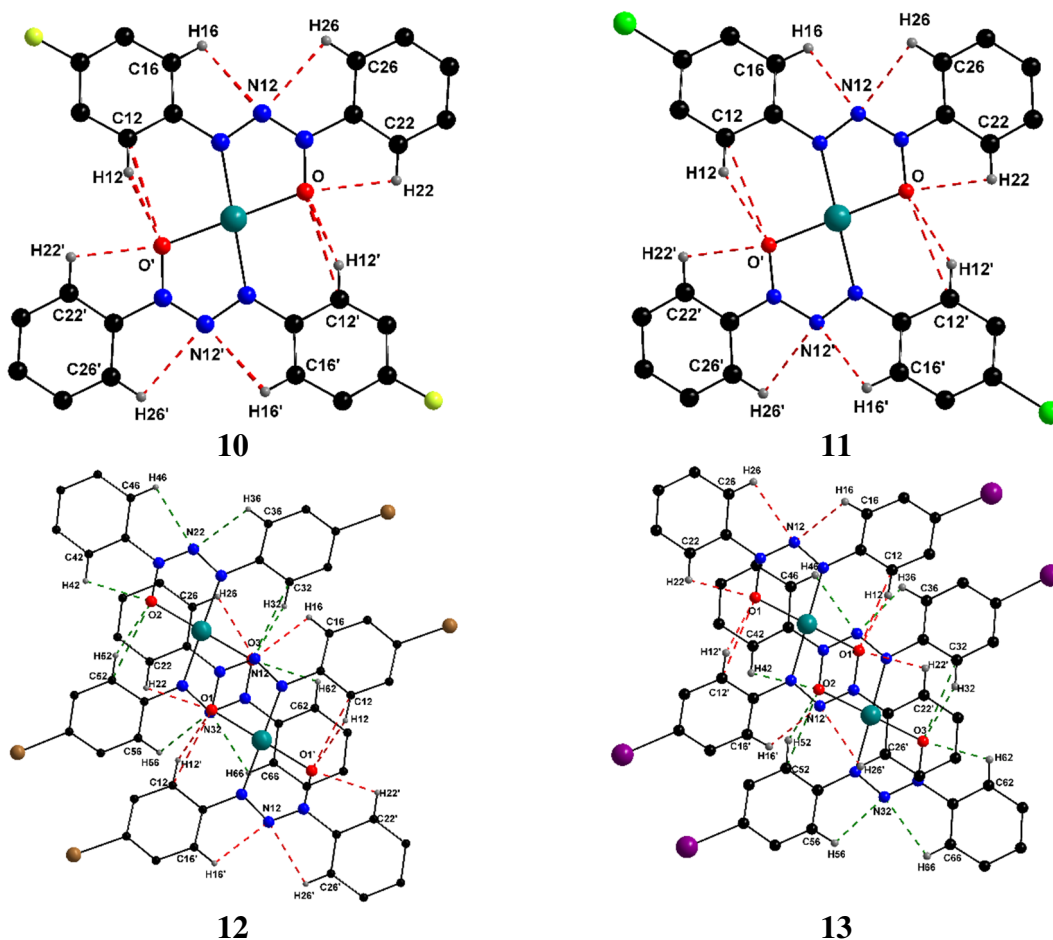
variam de 1,971(1) - 1,985(2) Å, valores também próximos aos encontrados na literatura que ficam na faixa de 1,980(2) – 1999(2) Å (CIUNIK et al., 2002; WOLNY; CIUNIK; RUDOLF, 1995).

Os ângulos formados nas ligações N13–Pd–N13' e O–Pd–O' com valores de 180° ou próximo deste valor, indicam uma geometria quadrática com pouca distorção e com ângulos similares aos encontrados na literatura (CIUNIK et al., 2002; NURICUMBO-ESCOBAR et al., 2007; WOLNY; CIUNIK; RUDOLF, 1995).

5.3.2.3. Interações Intramoleculares

Empregando uma abordagem estritamente baseada em parâmetros geométricos, utilizando o *software Mercury*, o qual utiliza o critério da soma dos raios de van der Waals, é possível perceber diversos caminhos de interações, como por exemplo C-H...N, C-H...O e C...C, conforme está evidenciado na imagem da **Figura 35**.

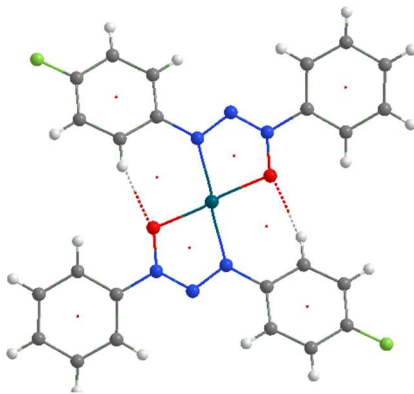
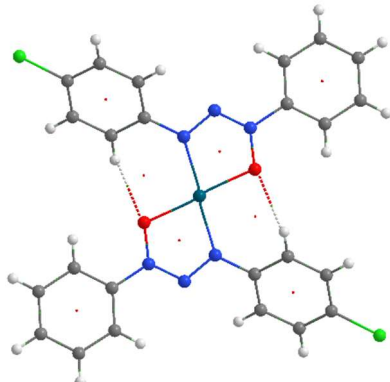
Figura 35 - Caminhos de interações destacados através de parâmetros geométricos clássicos.



Porém, estes caminhos de interações quando avaliados pela abordagem da (*QTAIM*) verifica-se a ocorrência de um equívoco. Os dados de *QTAIM* indicam a existência de apenas um tipo de interação intramolecular para esta série de compostos: a ligação de hidrogênio C-H...O.

Na **Tabela 17** estão dispostas as imagens das análises por *QTAIM* dos compostos **10** e **13**, bem como os dados de densidade de carga, $\rho(r_c)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$. Os compostos 12 e 13 possuem seus dados inseridos na **Tabela C3** nos Apêndices. Os demais dados complementares de *QTAIM* encontram-se na **Tabela C 4**.

Tabela 17 - Dados de densidade de carga, $\rho(r_c)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ para **10** - **13**.

Composto	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
	C12-H12...O	0,013177	+0,051955
	C12-H12...O	0,008295	+0,036108

Os valores de $\nabla^2\rho$ maiores que zero indicam um esgotamento da densidade eletrônica entre os átomos o que é característico de ligações iônicas e interações intermoleculares que possuem caráter eletrostático.

5.3.2.4. *Delimitação do Cluster Supramolecular*

As análises das estruturas cristalinas assim como a proposta do mecanismo de cristalização foram baseadas na delimitação do cluster supramolecular para cada composto estudado. Abaixo estão representados cada cluster supramolecular para os compostos **10 e 13A** na **Figura 36 e Figura 37**, respectivamente, com a finalidade de compreender como as moléculas estão distribuídas na rede cristalina, ou seja, uma rastreabilidade. Na **Tabela 18 e Tabela 19** estão representados, respectivamente para **10 e 13A**, os valores superfície de contato e energia, dímero a dímero, incluindo os códigos de simetria para os monômeros. Os dados dos demais compostos estão dispostos nos Apêndices C (**Figura C 11 – C14 e Tabela C 5 – C 8**)

Os compostos **12 e 13**, os quais apresentam duas unidades moleculares simetricamente independentes, foram construídos dois *clusters* distintos (M1A e M1B). Embora tenha sido adotada estas duas delimitações, é importante destacar que na visão global da rede cristalina, as moléculas MNA e MNB coabitam ambos *clusters*, o que pode ser identificado verificando os respectivos códigos de simetria.

Figura 36 - Cluster supramolecular do composto **10**.

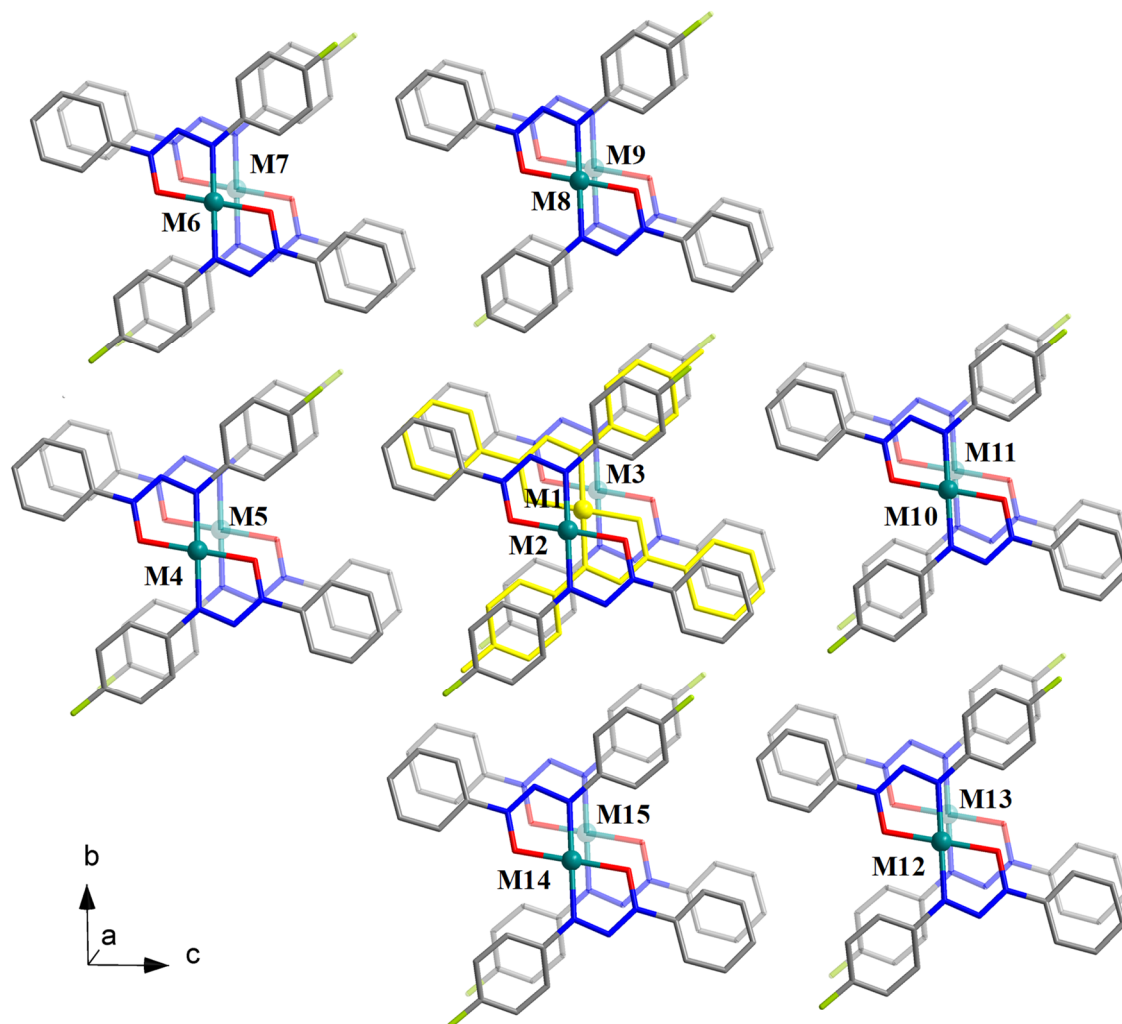


Tabela 18 - Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **10**.

Composto 10 (NCM = 14)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	120,03	-32,91	3,19	4,37	-1+x,y,z
M1...M3	120,03	-32,91	3,19	4,37	1+x,y,z
M1...M4	28,68	-2,73	0,76	0,36	-1+x,y,-1+z
M1...M5	35,98	-5,88	0,95	0,78	x,y,-1+z
M1...M6	8,46	-0,96	0,22	0,13	x,1+y,-1+z
M1...M7	2,91	-0,52	0,08	0,07	1+x,1+y,-1+z
M1...M8	32,06	-4,34	0,85	0,58	x,1+y,z
M1...M9	35,62	-5,32	0,95	0,71	1+x,1+y,z
M1...M10	35,98	-5,87	0,95	0,78	x,y,1+z
M1...M11	28,68	-2,73	0,76	0,36	1+x,y,1+z
M1...M12	2,91	-0,52	0,08	0,07	-1+x,-1+y,1+z
M1...M13	8,46	-0,96	0,22	0,13	x,-1+y,1+z
M1...M14	35,62	-5,41	0,95	0,72	-1+x,-1+y,z
M1...M15	32,06	-4,39	0,85	0,58	x,-1+y,z
Total	527,48	-105,45	14,00	14,00	

¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

Figura 37- Cluster supramolecular do composto **13** molécula A

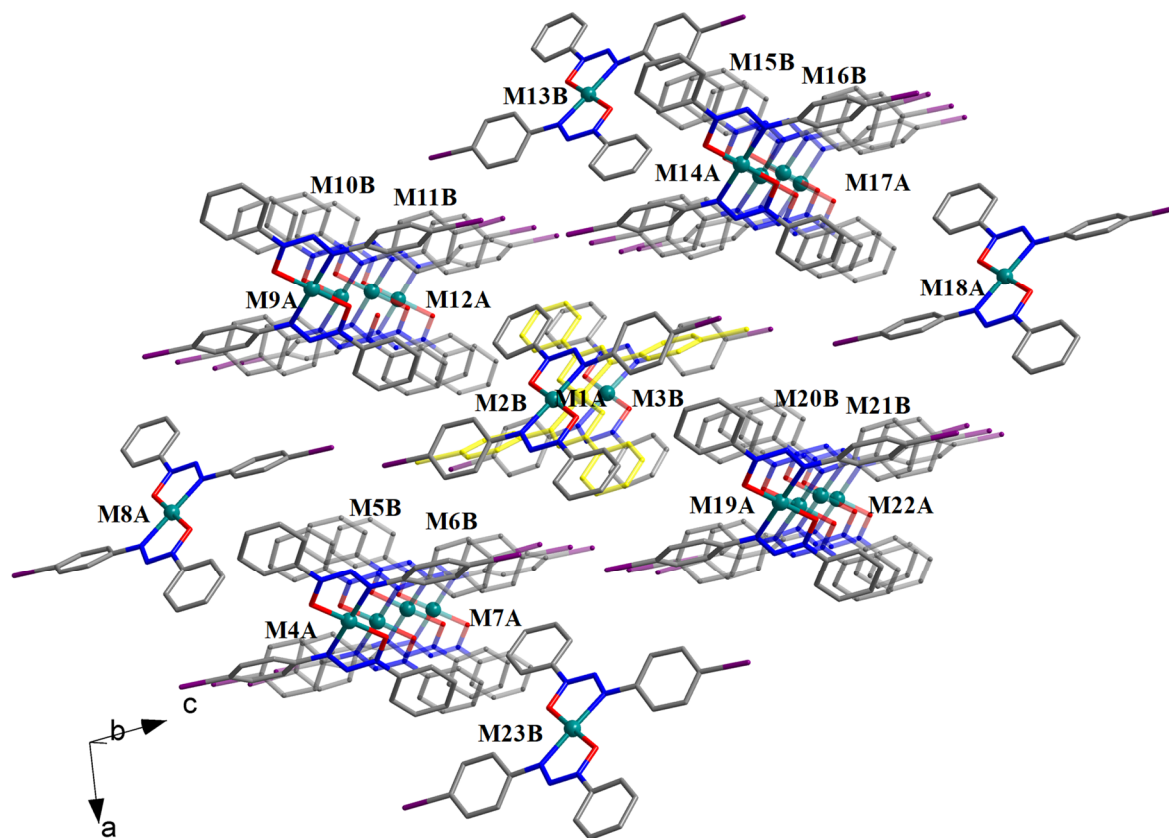


Tabela 19 - Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **13 A**.

Composto 13A (NCM = 22)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1A...M2	129,03	-31.06	4,63	5.77	1-x, 1-y, 1-z
M1A...M3	129,03	-31.06	4,63	5.77	x, y, z
M1A...M4	6,61	-1.21	0,24	0.22	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1A...M5	27,12	-4.03	0,97	0.75	1.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M6	29,13	-5.22	1,04	0.97	0.5+x, 1.5-y, -0.5+z
M1A...M7	27,12	-1.21	0,97	0.22	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1A...M8	4,59	-1.14	0,16	0.21	x, y, -1+z
M1A...M9	15,70	-2.94	0,56	0.55	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1A...M10	29,02	-4.31	1,04	0.80	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M11	29,76	-4.80	1,07	0.89	-0.5+x, 1.5-y, -0.5+z
M1A...M12	15,70	-2.94	0,56	0.55	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1A...M13	3,33	-0.25	0,12	0.05	-x, 2-y, 1-z
M1A...M14	6,61	-1.21	0,24	0.22	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1A...M15	29,13	-5.22	1,04	0.97	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1A...M16	27,12	-4.03	0,97	0.75	-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
M1A...M17	6,61	-1.21	0,24	0.22	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1A...M18	4,59	-1.14	0,16	0.21	x, y, 1+z
M1A...M19	15,70	-3.07	0,56	0.57	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1A...M20	29,76	-4.80	1,07	0.89	1.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1A...M21	29,02	-4.31	1,04	0.80	0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
M1A...M22	15,7	-3.07	0,56	0.57	1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1A...M23	3,33	-0.25	0,12	0.05	1+x, -1+y, z
Total	613,71	-118.45	22,00	22.00	

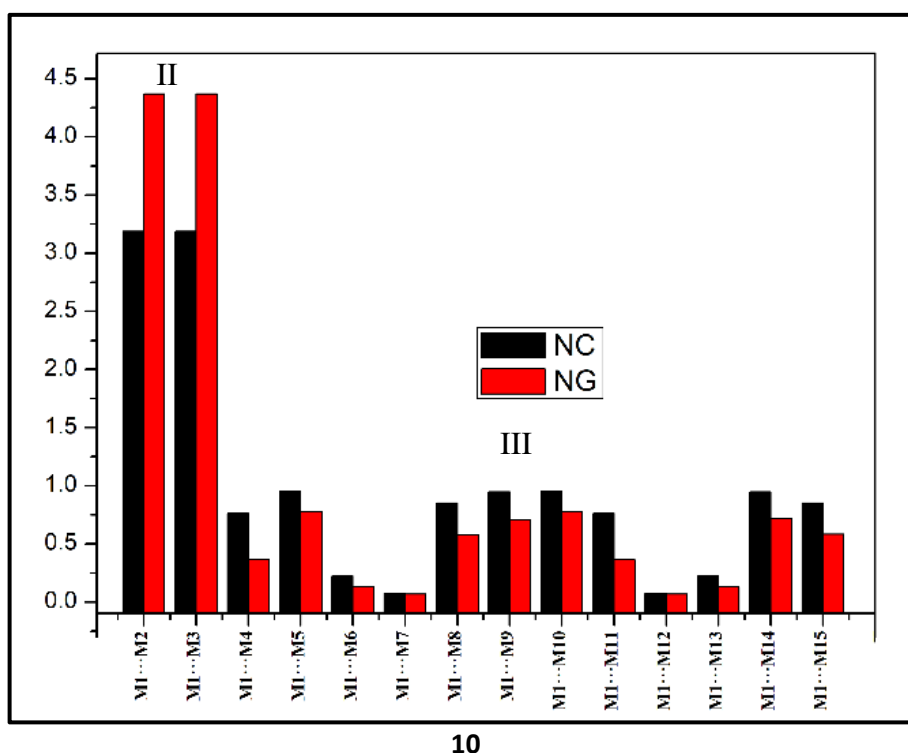
¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

A determinação do cluster supramolecular dos compostos **10** – **13** levou ao número de coordenação molecular (NCM) igual a 14, 18, 22 e 22, respectivamente. Este número de coordenação molecular foi determinado pelo número de MN moléculas vizinhas que apresentam algum contato de área com a molécula de referência M1, a qual apresenta coordenadas fracionárias x, y, z. Estas MN moléculas estão conectadas à M1 através de

interações intermoleculares, formando um arranjo tridimensional. Nesta abordagem do cluster supramolecular, cada molécula possui seu respectivo código de simetria, possibilitando uma rastreabilidade de uma molécula específica dentro da rede cristalina.

Os dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para o cluster do composto **10** esta mostrado na **Figura 38**. Para os compostos **11 – 13** os dados estão dispostos nos Apêndices C (**Figura C 15**).

Figura 38 - Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para **10**.



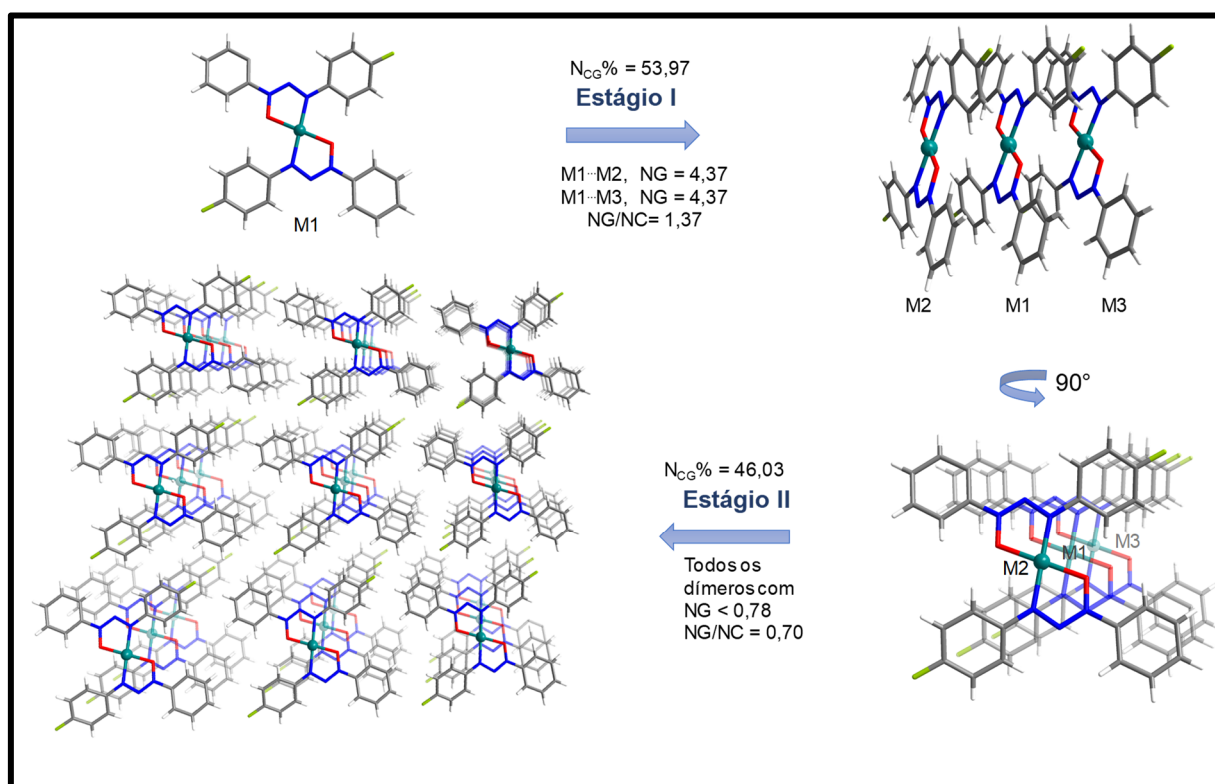
Todos os compostos apresentam as mesmas características quanto suas respectivas classificações. Os primeiros dímeros M1-M2 e M1-M2 são classificados como do tipo II, pois possuem elevada superfície de contato e energia. Os demais dímeros são classificados como tipo III, pois possuem pouca energia de interação e superfície de contato com uma pequena diferença entre os dois parâmetros.

5.3.2.5. Mecanismos de Cristalização

A partir da delimitação do cluster supramolecular, baseando-se nos valores normalizados das energias e superfícies de contato, das interações intermoleculares, foi possível propor os mecanismos de cristalização dos compostos **10 – 13**.

O composto **10** apresenta um mecanismo de cristalização em dois estágios, **Figura 39**. O primeiro estágio está relacionado a formação de colunas, através de empilhamentos unidimensional, o qual a molécula de referência M1 se associa com as moléculas M2 e a M3. Esta primeira etapa apresenta um NG de 8,74 ($-65,82 \text{ kcal mol}^{-1}$) e um NC de 6,38; o que representa um $N_{CG}\%$ de 53,97, correspondendo ao ponto de não retorno, ou seja, estas colunas formam-se ainda em solução e apresentam uma estabilidade que impossibilita sua dissociação. Além disto, o parâmetro $NG/NC = 1,37$ nos indica que a primeiro estágio ocorre uma predominância da contribuição energética em relação a topológica. No segundo estágio há a aproximação das colunas formadas na primeira etapa, dando origem a rede cristalina tridimensional. Esta aproximação possui em $N_{CG}\%$ igual a 46 e envolve todos os dímeros que apresentam NG menores que 0,78. Esta segunda e última etapa apresenta um NG/NC igual a 0,70; o qual é possível inferir que há uma predominância de fatores topológicos sobre os energéticos. Desta forma conclui-se que primeiramente as colunas se formam e após aproximam-se e se acomodam dando origem ao cristal.

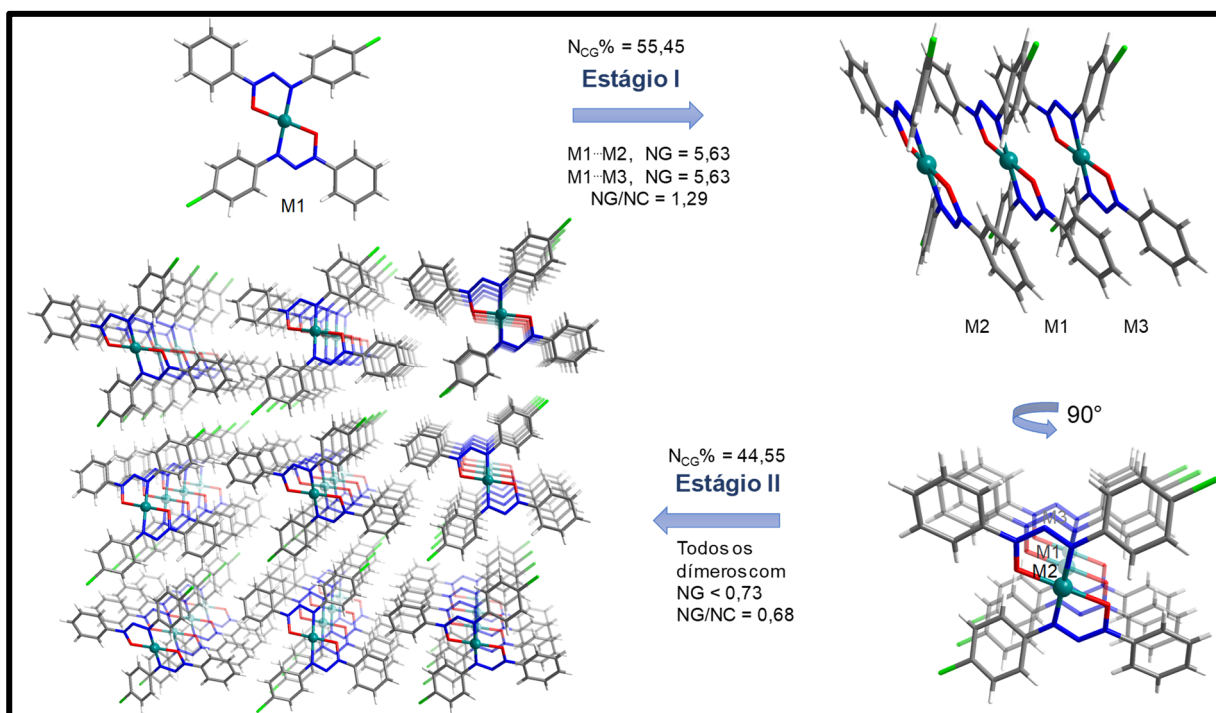
Figura 39 - Mecanismo de cristalização para o composto **10**



Para o composto **11** mecanismo também ocorre em dois estágios, **Figura 40**, com a primeira etapa mostrando a formação da coluna unidimensional que relaciona a molécula de

referência M1 com suas vizinhas M2 e M3. Esta primeira etapa apresenta NG de 11,26 (-69,6 kcal mol⁻¹) e NC de 8,7; o que resulta em um N_{CG}% de 55,45; indicando o ponto de não retorno nesta etapa. No segundo estágio ocorre a aproximação destas colunas, relacionando todos os dímeros com NG menor que 0,73 e NG/NC igual 0,69. Isto nos permite concluir que na primeira etapa há uma predominância de fatores energéticos (NG/NC = 1,29), enquanto na segunda etapa há a predominância de fatores topológicos.

Figura 40 - Mecanismo de cristalização para o composto **11**.



Para o composto **12**, o mecanismo de formação do cristal a partir da molécula M1A é similar ao mecanismo proposto para a molécula M1B, ocorrendo ambos, em dois estágios, **Figura 41** e **Figura 42**. Porém, a coluna formada no primeiro estágio com a delimitação M1A apresenta uma pequena variação energética e topológica, quando comparada à coluna formada pela delimitação M1B. Isto ocorre já que a molécula M1A encontra-se entre duas moléculas MB, no cluster A, gerando um NG de 12,04 (-59,6 07 kcal mol⁻¹) e NC de 9,42 o que resulta em um N_{CG}% de 48,76. Já a molécula M1B encontra-se entre uma molécula MA e uma MB, no cluster B, gerando um NG de 12,25 (-63 07 kcal mol⁻¹) e NC de 10,14; resultando em um N_{CG}% de 50,88. É importante destacar que as duas colunas formadas na primeira etapa, na delimitação A e B, dentro da rede cristalina.

Este primeiro estágio apresenta um NG/NC de 1,25; o que permite constatar que ocorreu uma maior contribuição energética em relação à topológica. No segundo estágio há a aproximação das colunas ao redor desta de referência, envolvendo todos os dímeros com NG menores 0,97. Esta etapa apresenta um NG/NC de 0,78 para a delimitação A e 0,93 para B, demonstrando uma contribuição topológica com maior predominância nesta segunda etapa.

Figura 41 - Mecanismo de cristalização para o composto **12** para o cluster A.

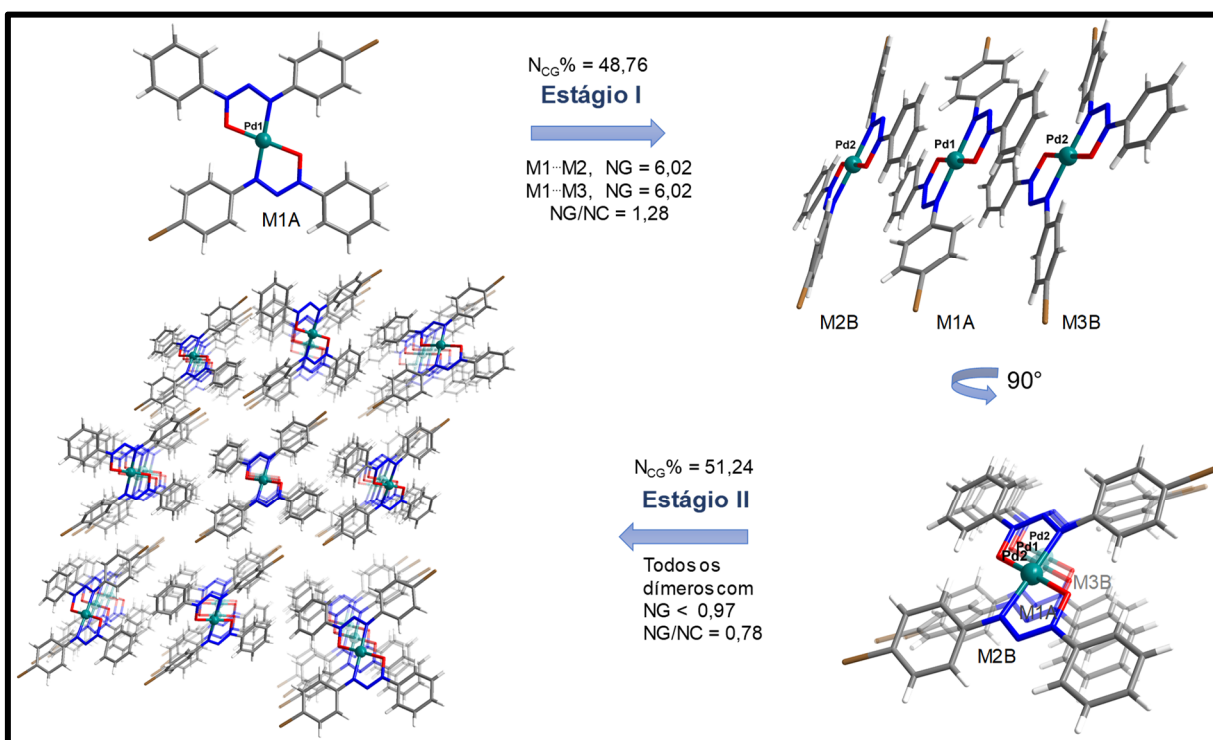
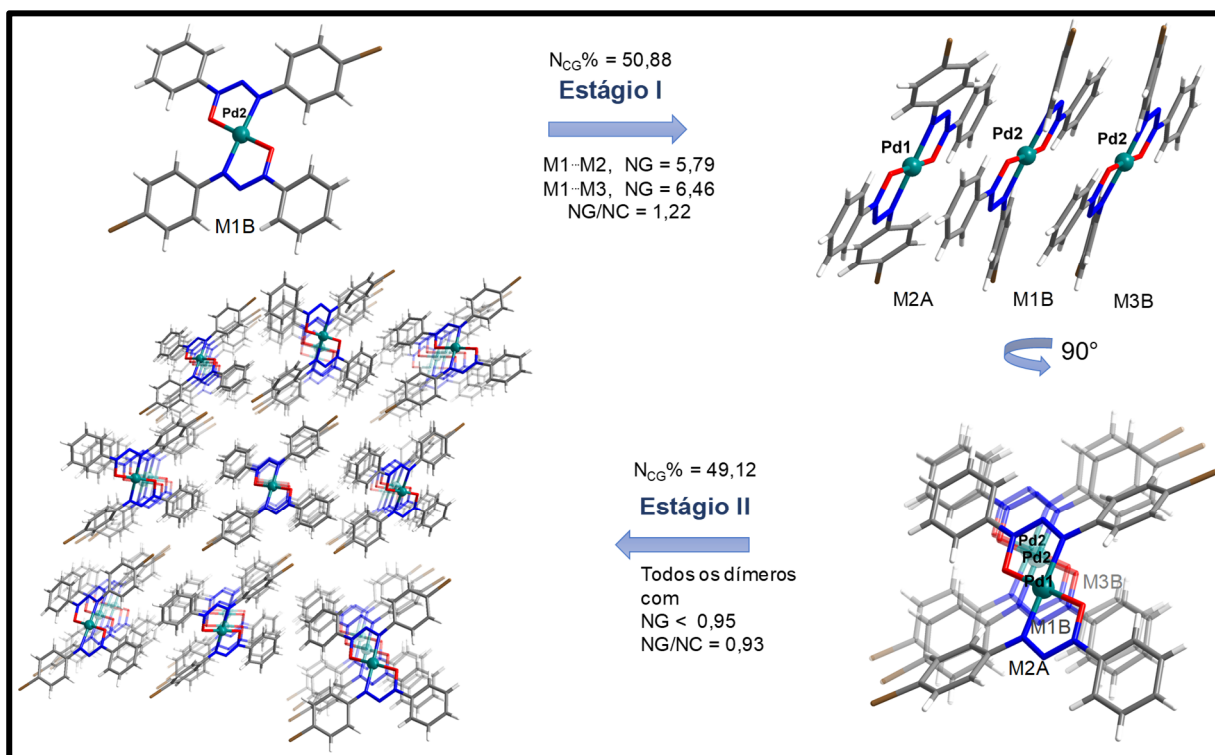


Figura 42 - Mecanismo de cristalização para o composto **12** para o cluster **B**.



Para composto **13** o mecanismo de formação do cristal a partir da molécula M1A é similar ao mecanismo proposto para a molécula M1B, ocorrendo ambos, em dois estágios, **Figura 43** e **Figura 44**. Do mesmo modo que ocorre para o composto **12**, a coluna formada no primeiro estágio com a delimitação M1A apresenta uma pequena variação energética e topológica, quando comparada à coluna formada pela delimitação M1B.

A molécula M1A encontra-se entre duas moléculas MB, no cluster A, gerando uma coluna simétrica M2B-M1A-M3B com NG de 11,51 (-62,12 kcal mol⁻¹) e NC de 9,58; resultando em um $N_{CG}\%$ de 47,97. Já a molécula M1B encontra-se entre uma molécula MA e uma MB, formando um empilhamento assimétrico, no cluster B, gerando um NG de 11,89 (-64,66 kcal mol⁻¹) e NC de 10,1; resultando em um $N_{CG}\%$ de 49,99.

Este primeiro estágio apresenta um NG/NC de 1,19; o que permite constatar que ocorreu uma maior contribuição energética em relação à topológica. No segundo estágio há a aproximação das colunas ao redor desta de referência, envolvendo todos os dímeros com NG menores 0,97. Esta etapa apresenta um NG/NC de 0,86 para a delimitação A e 0,92 para B, demonstrando uma contribuição topológica com maior predominância nesta segunda etapa.

Figura 43 - Mecanismo de cristalização para o composto **13** para o cluster **A**.

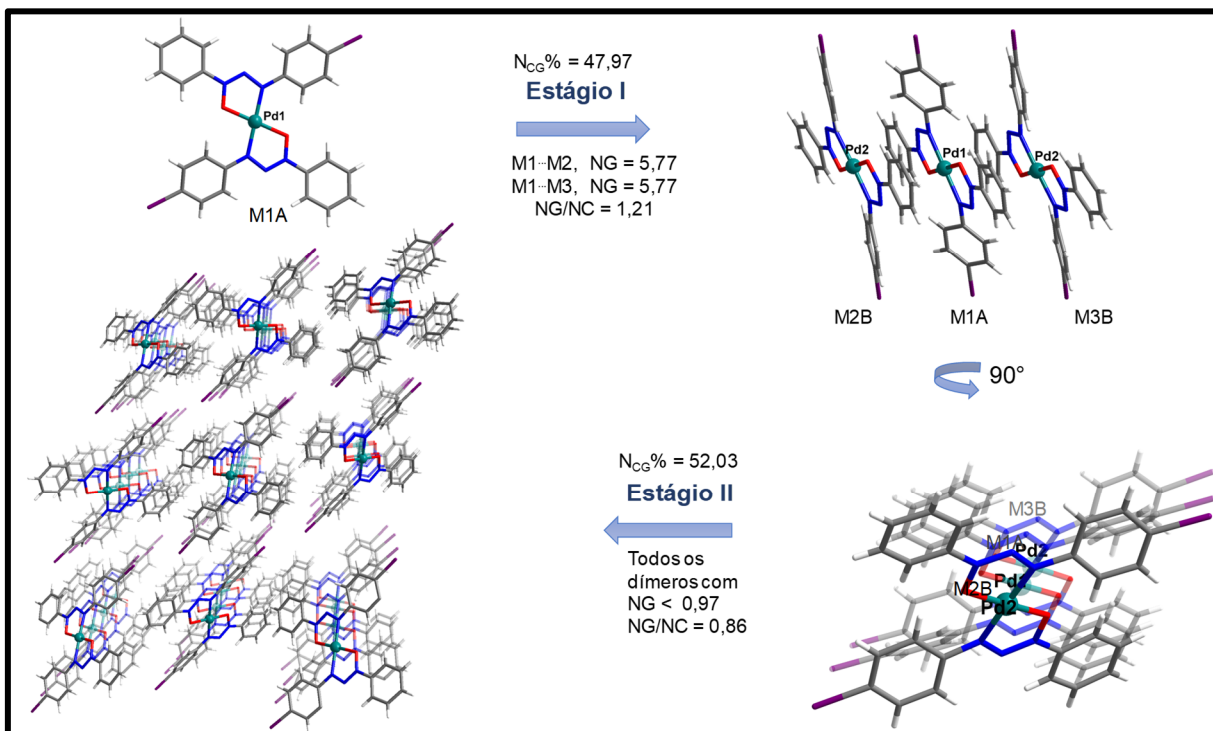
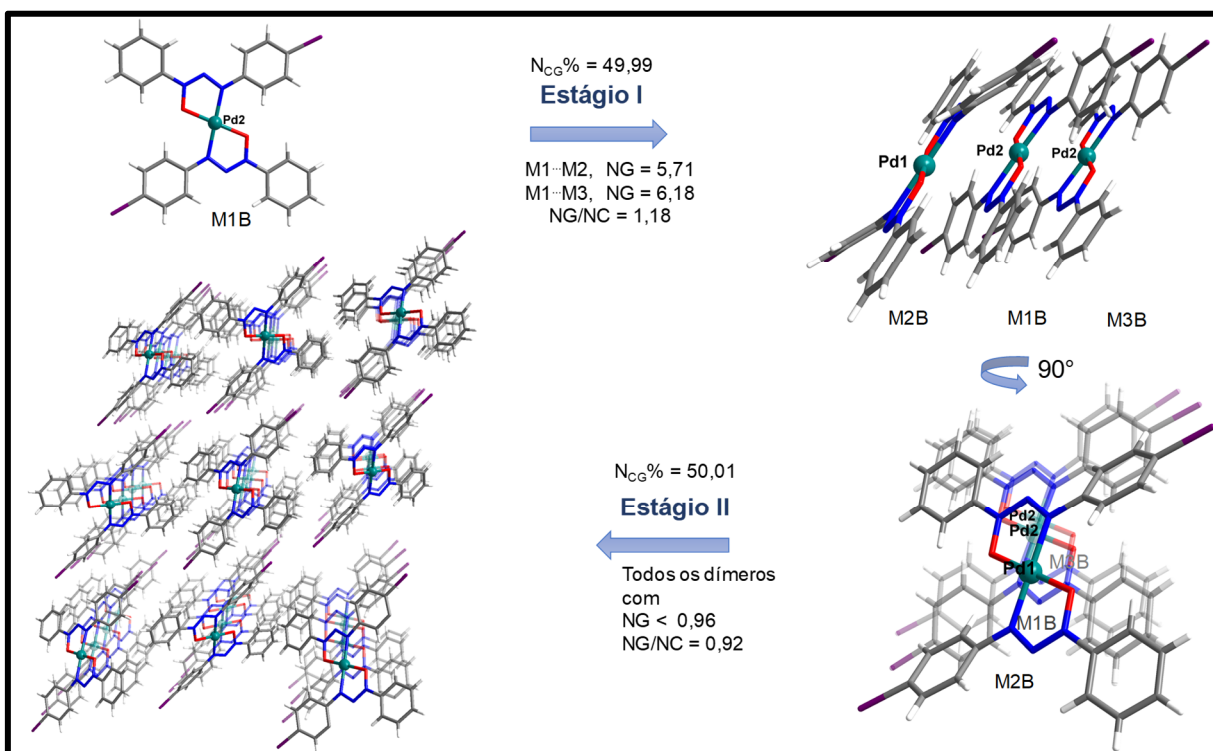


Figura 44 - Mecanismo de cristalização para o composto **13** para o cluster **B**.



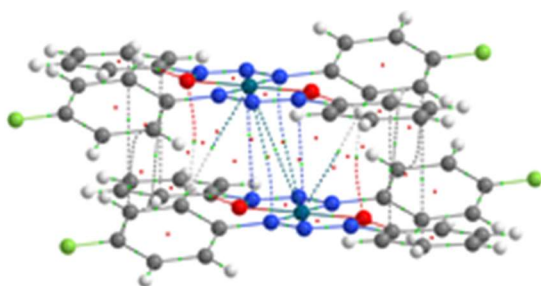
5.3.2.6. Análise por QTAIM das interações intermoleculares

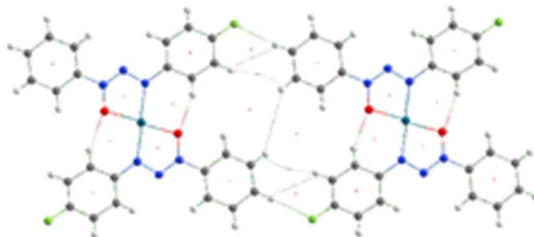
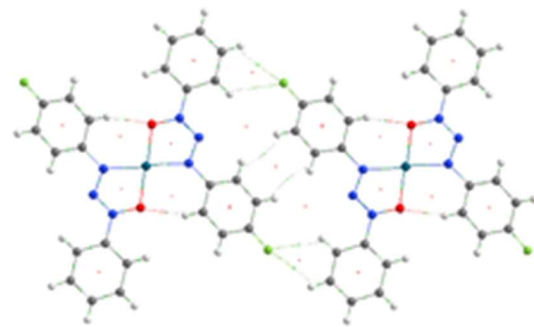
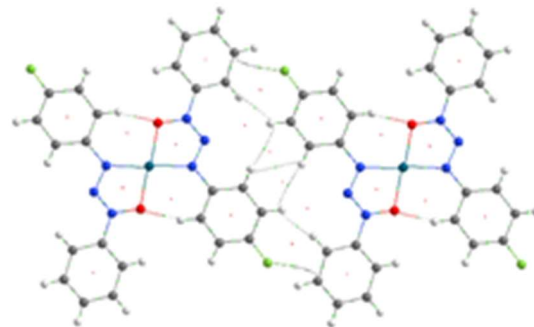
Em posse dos dados de QTAIM é possível fragmentar a energia de estabilização dos dímeros, que compõe o cluster supramolecular. Desta forma é possível compreender e quantificar a contribuição energética de cada caminho de interação.

Assim sendo, Tabela 20 estão dispostos os valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para cada interação presente nos dímeros do composto 10. Estão destacados os tipos de interações com suas respectivas energias e contribuições na estabilização do dímero e do *cluster* supramolecular. As informações completas para os compostos 10 – 13 os dados estão dispostos nas Tabelas C 9 – C14 nos Apêndices C.

Tabela 20 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) das interações dos dímeros do composto 10.

Composto 10				
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	N13...N12'	0,002854	0,011602	-1,08
	N12'...N13	0,002855	0,011603	-1,08
	C21...C22'	0,005065	0,012178	-1,92
	C22'...C21	0,005066	0,012179	-1,92
	C14...C16'	0,005070	0,01251	-1,92
	C16...C14	0,005070	0,012511	-1,92
	C24...C25'	0,005170	0,012082	-1,96
	C25'...C24	0,005170	0,012083	-1,96
	C11...C13'	0,005219	0,012844	-1,98
	C13'...C11'	0,005219	0,012844	-1,98
	O...H12'	0,005591	0,021649	-2,12
	H12'...O'	0,005593	0,021654	-2,12
	Pd...H12'	0,005661	0,020983	-2,14
	H12'...Pd'	0,005662	0,020987	-2,14
	Pd...N11'	0,005831	0,015487	-2,21
	N11'...Pd	0,005831	0,015489	-2,21
	Pd...Pd'	0,006037	0,015803	-2,28
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	N...N	-2,16	6,56	2,05
	π ... π	-15,53	47,20	14,73
	C-H...O	-4,23	12,86	4,01
	Pd...H	-4,28	13,02	4,06
	Pd...N	-4,41	13,41	4,19
	Pd...Pd	-2,28	6,94	2,17
Dímeros M1-M4/M1-M11	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*



	H23...H23'	0,000248	0,00088	-0,05
	H23'...H13	0,001567	0,00703	-0,32
	H13...H23'	0,001567	0,00703	-0,32
	H24...H13	0,002036	0,009456	-0,42
	H13...H24'	0,002036	0,009456	-0,42
	F...H24'	0,002973	0,015652	-0,61
	H24...F'	0,002973	0,015654	-0,61
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-1,52	55,63	1,44	
C-H...F	-1,21	44,37	1,15	
Dímeros M1-M9/M1-M14				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H16...H15'	0,002445	0,009468	-0,05
	H15'...H16	0,002445	0,009468	-0,05
	F...H25'	0,004142	0,023699	-0,09
	H25...F'	0,004143	0,023703	-0,09
	F...H26'	0,005751	0,028267	-0,12
	H26...F'	0,005752	0,028272	-0,12
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-0,10	19,82	0,10	
C-H...F	-0,41	80,18	0,39	
Dímeros M1-M8/M1-M15				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H26...H15'	0,001786	0,007676	-0,51
	H15...H26'	0,001786	0,007677	-0,51
	F...C25'	0,001975	0,009015	-0,56
	C25...F'	0,001975	0,009016	-0,56
	H15...H16'	0,002389	0,010900	-0,68
	H16'...H15	0,002389	0,010900	-0,68
	H16...H16'	0,002931	0,013761	-0,84
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
H...H	-3,22	74,07	3,05	
F... π (C)	-1,13	25,93	1,07	

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

O composto **10** tem como destaque a interação do tipo $\pi \cdots \pi$ com energias somadas de -15.53 kcal mol⁻¹, que possui uma contribuição de 47,20 % na estabilização dos dímeros M1-M2 e M1-M3, o que representa 29,46 % na estabilização total do *cluster* supramolecular, considerando os dois dímeros. Os dados de *QTAIM* demonstraram também a existência das interações envolvendo o átomo de flúor, como por exemplo as ligações de hidrogênio não clássicas C-H...F e as interações *lone pair*... π (F... π). Outra interação indicada pelos dados de

QTAIM foi a interação Pd···Pd com energia de -2.28 kcal mol⁻¹, o que corresponde a 2,17 % na estabilização total do *cluster*.

Para o composto **11** as interações energeticamente mais relevantes continuam sendo as do tipo $\pi \cdots \pi$ com energias somadas de -15.62 kcal mol⁻¹, que possui uma contribuição de 44.89 % na estabilização dos dímeros M1-M2 e M1-M3, os mais energéticos deste cluster, representando 28.08 % na estabilização total. Além destas, as ligações de hidrogênio C-H···O apresentam energias somadas de -5,56 kcal mol⁻¹, que representam 5 % na estabilização total do cluster. Para **11** não foi evidenciado interação do tipo Cl··· π .

Para o composto **12** (molécula A) as interações energeticamente mais relevantes deixam de ser as do tipo $\pi \cdots \pi$, as quais não existem neste sistema, passando a ser as tipo C-H··· π . Estas interações apresentam energias somadas de -10.34 kcal mol⁻¹, que representa 34,37 % na estabilização dos dímeros M1A-M2B e M1A-M3B, os mais energéticos do cluster, acarretando em 18,82 % na sua estabilização total. Além destas, as interações Pd··· π apresentam energias somadas de -8,53 kcal mol⁻¹, que representam 15,68 % na estabilização total do cluster. Foi possível observar também as interações Br··· π e a Br···Br, porém estes tipos de interações contribuem com 3,84 % e 1,68 %, respectivamente, para a estabilização do cluster.

Nota-se que ao usar a M1B, para o composto **12**, a coluna formada por M2A-M1B-M3B é assimétrica, diferentemente de quando se adota a molécula A como referência. Assim sendo, são observados caminhos de interações distintos entre os dois dímeros (M1B-M2A e M1B-M3B). As interações energeticamente mais relevantes, para os dois dímeros, são as do tipo C-H··· π , com energias somadas de -10,24 kcal mol⁻¹, para M1B-M2A e 10,15 kcal mol⁻¹ para M1B-M3B. Além destas, as interações Pd··· π e N···Pd contribuem com 7,54 e 7,20 %, respectivamente para os dímeros M1-M2 e M1-M3, na estabilização total do cluster.

Para o composto **13** (molécula A) as interações energeticamente mais relevantes são as C-H··· π , com energias somadas de -9,71 kcal mol⁻¹, que contribui com 31,3 % na estabilização dos dímeros M1A-M2B e M1A-M3B, os mais energéticos do cluster, representando 16,4 % na estabilização total. Além destas, as interações Pd··· π apresentam energias somadas de -7,94 kcal mol⁻¹, que representam 13,4 % na estabilização total do cluster. Foram confirmadas as interações I··· π e I···I, porém estes tipos de interações contribuem com 6,4 e 4,1 %, respectivamente, na estabilização do cluster.

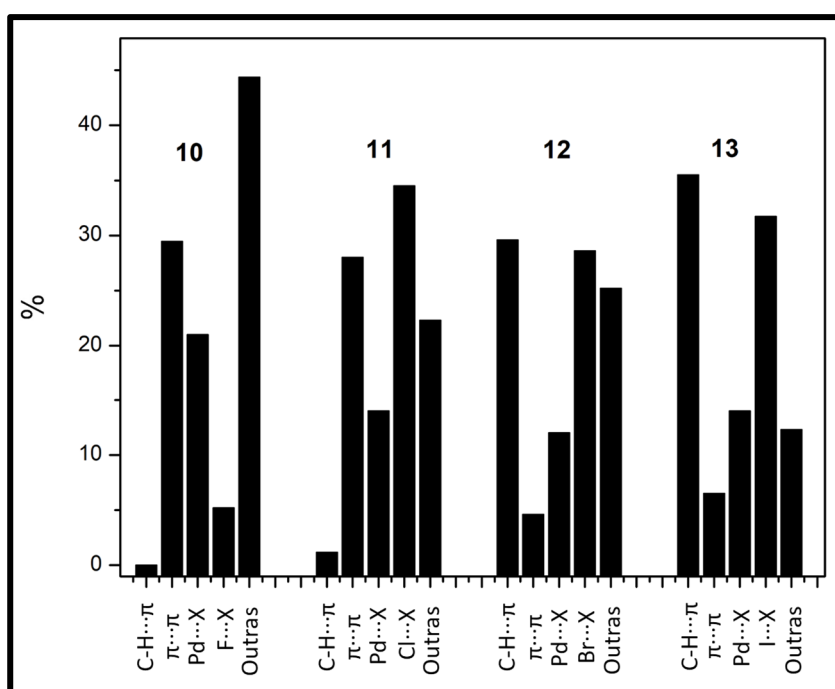
Assim como o composto **12**, o composto **13**, quando utilizado M1B como referência, há a formação da coluna M2A-M1B-M3B assimétrica. As interações energeticamente mais relevantes, para o M1-M2 são as do tipo C-H··· π , com energias somadas de -9,71 kcal mol⁻¹, o

que corresponde a 8,12 % na estabilização do cluster. Já para o dímero M1B-M3B, a fragmentação energética é mais homogênea, tendo como a interação mais relevante a Pd···N, com energias somadas de -10,44 kcal mol⁻¹, o que corresponde a 8,73 % para estabilização do cluster.

O composto **13** assim como o composto **12** apresentam caminhos de interação do tipo C-H···Pd, porém estes, ao contrário do ocorrido no composto no composto **10**, não apresentam densidade eletrônica no ponto crítico relevante, levando conseqüentemente a uma energia praticamente nula.

A **Figura 45** mostra um gráfico indicando a porcentagem de contribuição energética para as principais interações intermoleculares apresentadas nos compostos **10-13**. Estas informações não se referem as etapas de formação do cristal e sim a estabilização total dos sistemas.

Figura 45 – Gráfico resumo das contribuições energéticas das interações para **10 - 13**.



É possível observar um aumento da contribuição energética para a interação do tipo C-H···π, conforme aumento do raio atômico do halogênio na série. Esta interação apresentou valores de 0; 1,19; 29,6 e 35,5%, respectivamente para **10 - 13**. Em contrapartida, a interação do tipo π···π praticamente apresenta um comportamento inverso à C-H···π, com valores de

29,46; 28; 4,6 e 6,5 %, respectivamente para **10 – 13**. Já as interações que envolvem o átomo de halogênio apresentam valores de 5,2; 34,5; 28,6 e 31,72 %, respectivamente para **10 – 13**.

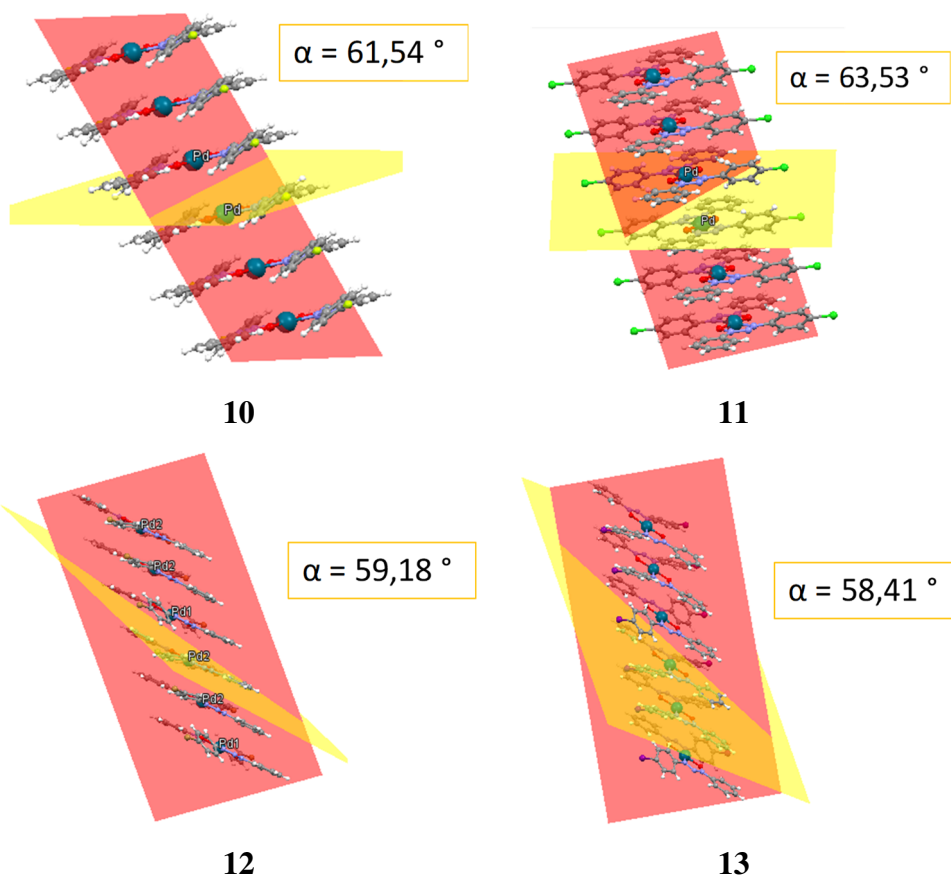
5.3.2.7. *Influência do átomo de Halogênio na série*

Apesar de os mecanismos de cristalização desta série de compostos apresentarem-se em duas etapas, sendo a primeira a formação das colunas e a segunda a aproximação destas. Há diferenças na maneira como as unidades moleculares se encaixam. Ao analisar o ângulo interno de cada coluna dos respectivos compostos e o ângulo de aproximação entre estas colunas é possível compreender a influência do diferentes substituintes halogenados.

Para analisar o ângulo interno das colunas, foi traçado um plano (amarelo) entre duas unidades de moléculas centrais (utilizando a molécula A e B no caso dos compostos **12 e 13**), com a finalidade de padronizar os compostos que apresentam Z' maior que 1. O segundo passo foi traçar um plano (vermelho) passando pelos átomos O-Pd-O' das moléculas que formam o empilhamento, conforme mostra a **Figura 46**.

Já para analisar aproximação das N colunas com a de referência, foi utilizado o ângulo formado entre os planos, criados pelas duas moléculas centrais, conforme mostram as **Figura 47 e Figura 48**

Figura 46 - Ângulos internos das colunas dos compostos **10** - **13**.



Os ângulos internos das colunas, dos compostos **10-13**, ficaram na faixa de $58 - 64^\circ$. A coluna do composto **11** é a que apresenta um comportamento mais próximo do ortogonal (que seria o empilhamento ideal) e a coluna do composto **13** o mais distante.

Quando se analisa a série toda, compreende-se que este desvio da ortogonalidade está diretamente relacionado aos tipos de interações presentes nos sistemas. As interações $\pi \cdots \pi$ estão presentes em maior quantidade e energia nos compostos **10** e **11**, enquanto nos compostos **12** e **13**, os que apresentam maior desvio da ortogonalidade, passam a ser as interações $C-H \cdots \pi$.

Os compostos **12** e **13**, apresentam diferença dos ângulos mínima, com o ângulo α de **13** com maior desvio da linearidade, o que faz sentido devido ao maior raio atômico do iodo em comparação ao bromo.

Porém, seguindo o raciocínio da influência do raio atômico do halogênio, na série, percebe-se que o composto **10** apresenta um maior desvio da ortogonalidade que o **11**, destoando da proporcionalidade desvio da ortogonalidade/raio atômico. Por mais que o cloro apresente maior raio atômico que o flúor, o empilhamento formado em **11** se deu de tal forma que permitisse a interação $Cl \cdots Cl$, a qual a análoga é impossível em **10**. Esta coluna, observada

experimentalmente em **11**, apresentou uma interação Cl···Cl com energia de 9,98 kcal mol⁻¹, uma energia muito superior a todas as análogas presentes nesta série de compostos. Por conta desta interação Cl···Cl, o empilhamento M2-M1-M3 em **11** foi o que apresentou maior energia em toda série.

Figura 47 - Ângulo de aproximação das colunas para os compostos **10** e **11**.

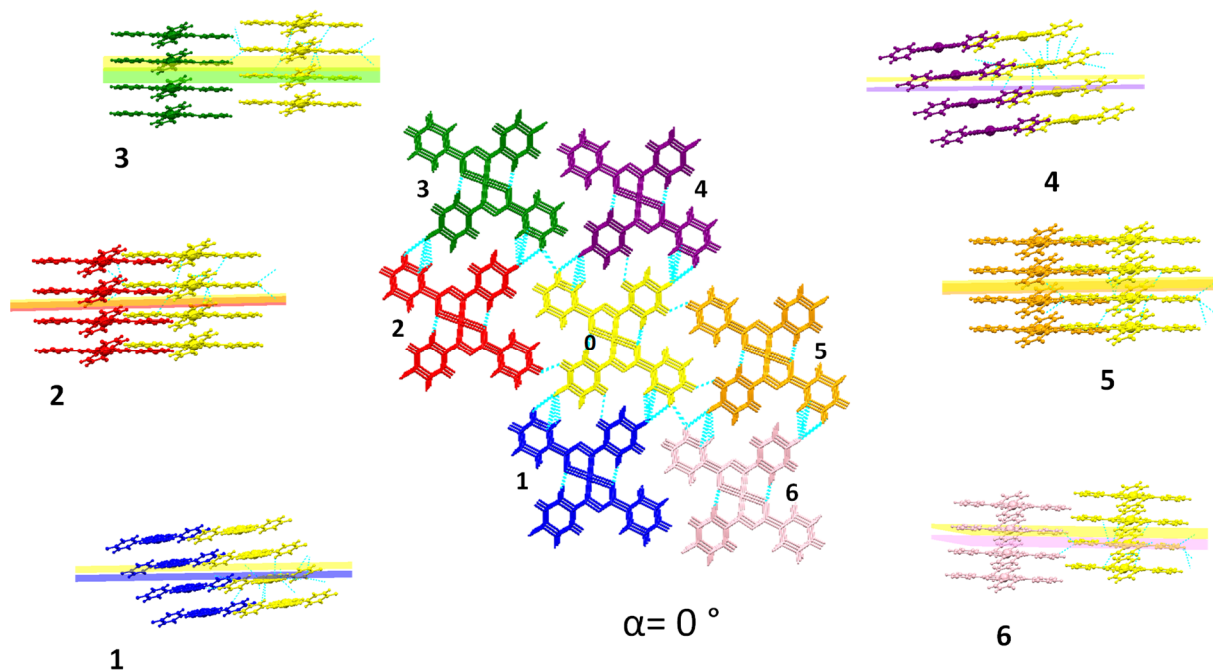
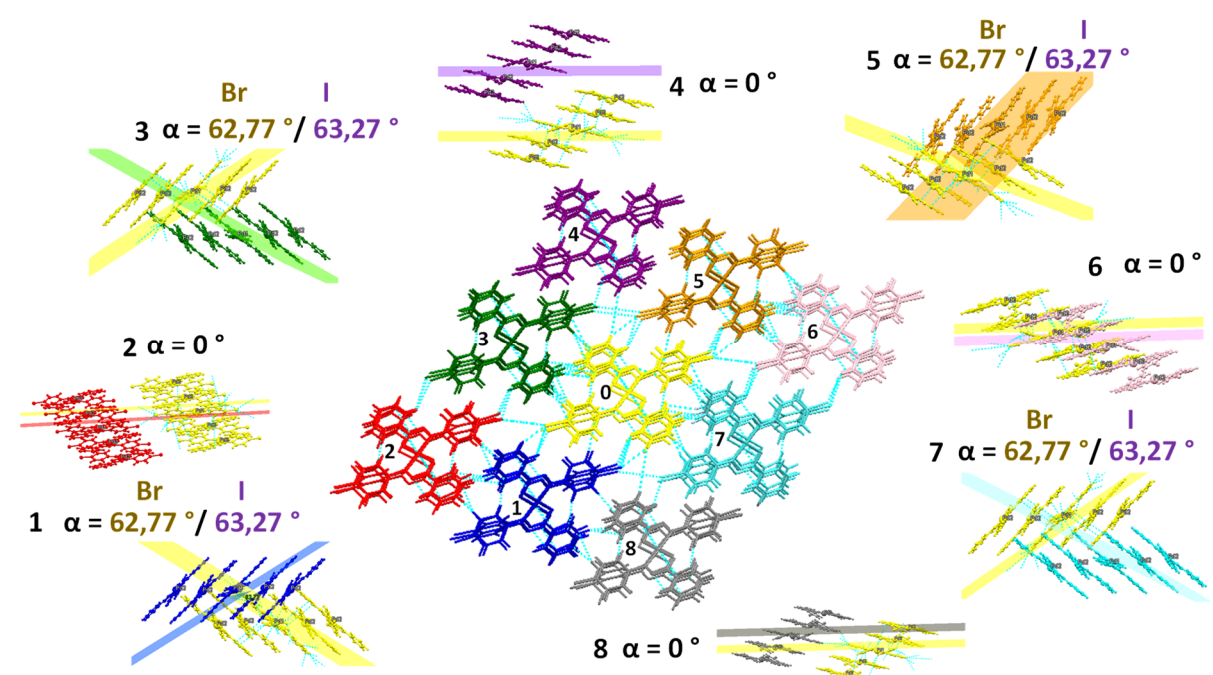
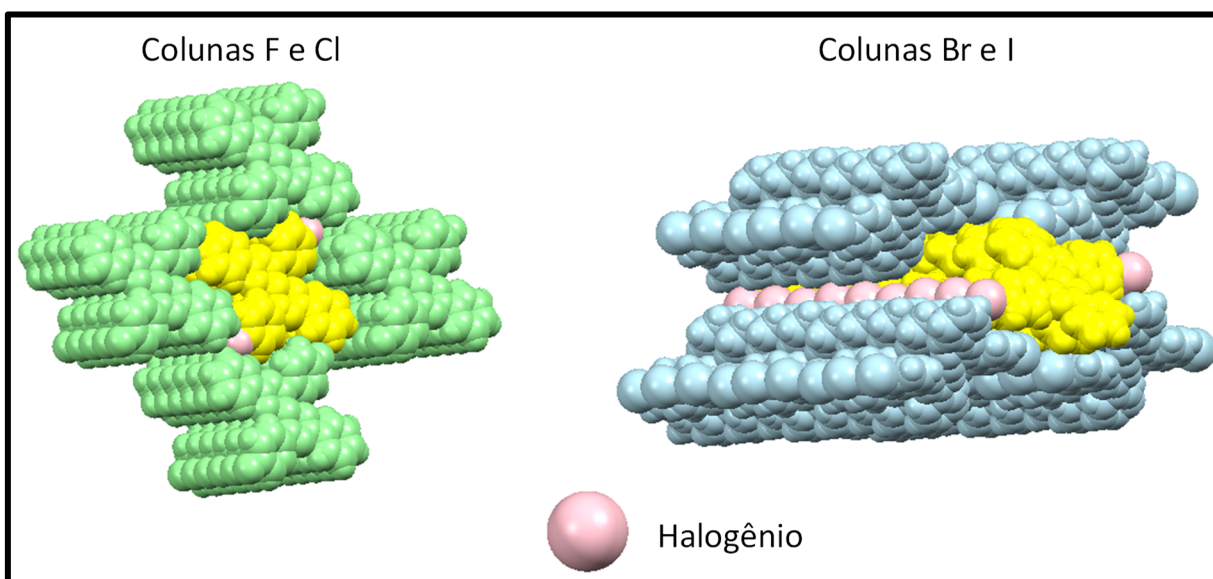


Figura 48 - Ângulo de aproximação das colunas para os compostos **12** e **13**.



Há diferenças de aproximação devido ao tamanho dos raios atômicos dos halogênios, que ocasionam diferentes ângulos internos nas respectivas colunas. Deste modo para que ocorra uma maior eficiência de empacotamento, as colunas dos compostos **10** e **11** se aproximam de forma paralela (ângulo dos planos iguais a zero – devido aos menores raios atômicos) e as colunas de **12** e **13** (que possuem maiores raios atômicos) aproximam-se em sentidos opostos (uma coluna com inclinação na direção cristalográfica *a* e outra em *b*) gerando ângulos α de $62,77^\circ$ para **12** e $63,27^\circ$ para **13**; conforme a **Figura 48**. Porém isto não afeta o mecanismo de cristalização e as etapas de formação do cristal.

Figura 49 - Destaque do comportamento das colunas dos compostos **10** - **13**.

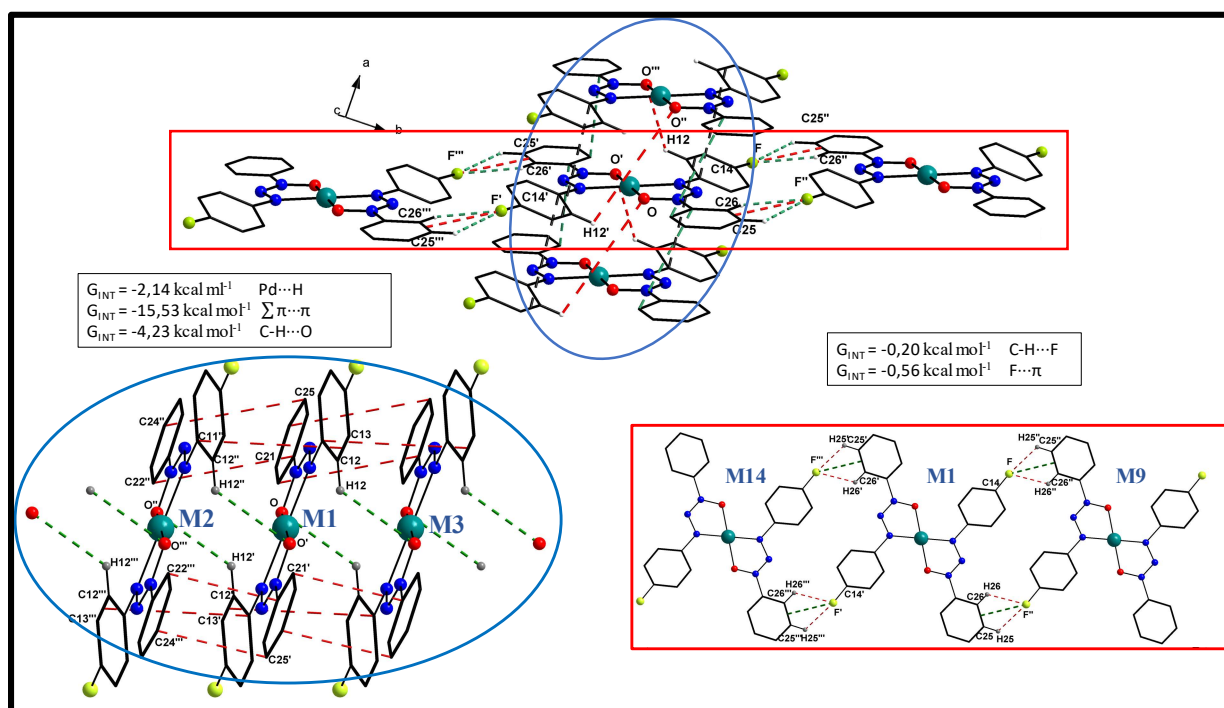


1.1.1.1. Interações intermoleculares: Abordagem Geométrica

O composto **10** apresenta arranjo unidimensional com crescimento ao longo da direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ via ligações de hidrogênio não clássicas, do tipo $C-H\cdots F$ com distância de $2,690\text{ \AA}$ e interação $F\cdots\pi$ com distância de $3,183\text{ \AA}$, envolvendo as moléculas M9 e M14 do cluster supramolecular. Apesar de, que quando observado geometricamente, estas interações sugerirem ser direcionadores do arranjo, elas são apenas uma consequência do empacotamento e apresentam energias irrisórias de $-0,20$ e $-0,56\text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente para $C-H\cdots F$ e $F\cdots\pi$.

Considerando-se adicionalmente o critério da soma dos raios de van der Waals + 0,10 Å dos sítios moleculares conectados, o arranjo formado para **10** inclui ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O com distância de 2,802 Å. Além desta, apresenta as interações $\pi \cdots \pi$ (π -stacking), em que os centroides dos anéis fenílicos vizinhos M...M' apresentam distância de 3,5 Å. Estas relacionam as moléculas M2 e M3 do cluster supramolecular, como mostra na **Figura 50**, com crescimento ao longo da direção cristalográfica [1 0 0]. Esta coluna, na direção cristalográfica de *a* envolve os dímeros mais energéticos do sistema, com energias - 15,53 e - 4,23 kcal mol⁻¹, respectivamente para as interações $\Sigma\pi \cdots \pi$ e C-H...O.

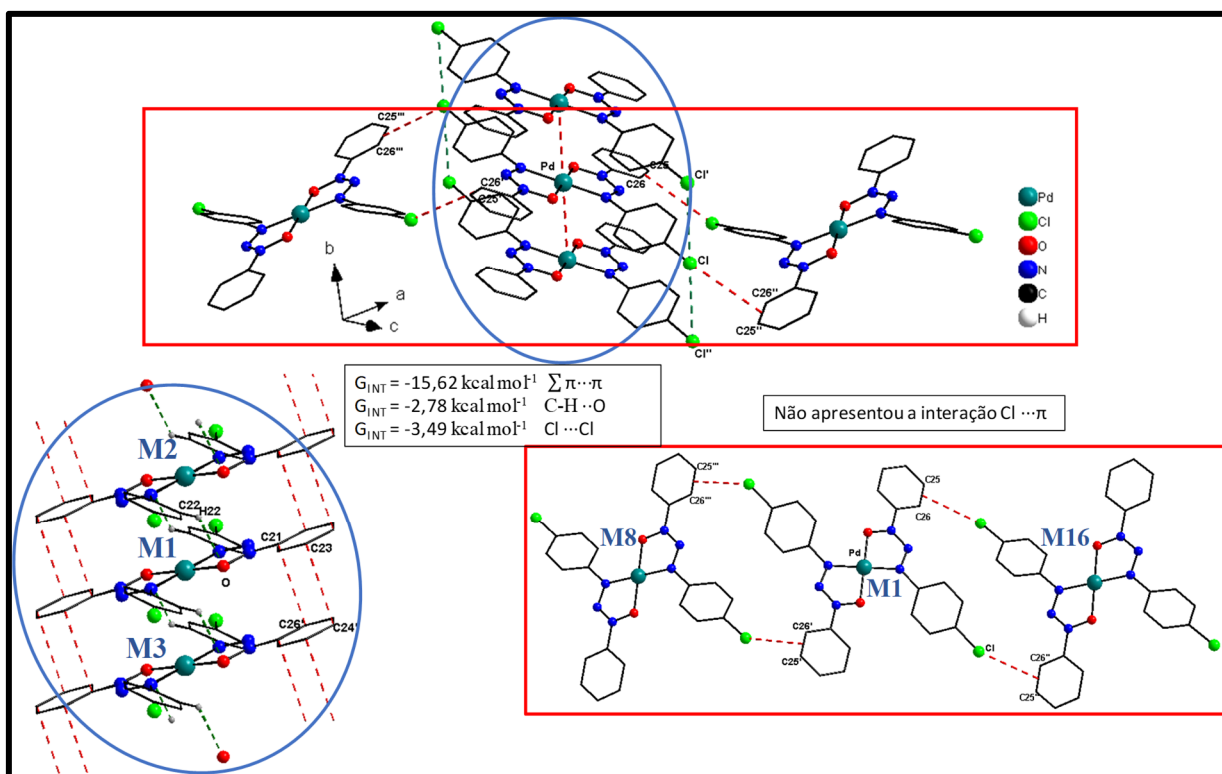
Figura 50 - Arranjo supramolecular bidimensional para composto **10**.



Observando-se a estrutura cristalina do composto **11**, este apresenta arranjo supramolecular unidimensional formado ao longo da direção cristalográfica [0 1 0] *via*: ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O com distância de 2,640 Å. Porém quando se considera a soma dos raios de van der Waals + 0,10 Å, há a ocorrência de interações do tipo π - π (π -stacking) com M...M' igual 3,48 Å. Esta coluna envolve os dímeros mais energéticos que apresentam energias de - 15,62 e - 2,78 kcal mol⁻¹, respectivamente para as interações $\Sigma\pi \cdots \pi$ e C-H...O.

Ao crescer 0,30 Å ao critério da soma dos raios de van der Waals, há a formação de um arranjo bidimensional envolvendo a interação Cl \cdots π , com distância de 3,78 Å, relacionando as moléculas M8 e M16, ao longo do plano *ac* e a interação Cl \cdots Cl, relacionando as moléculas M3 e M2, na direção cristalográfica [0 1 0] como mostra a **Figura 51**. Estas interações Cl \cdots Cl não se inserem na classificação Tipo I ou tipo II, já que os ângulos θ_1 e θ_2 diferem entre si, com $\theta_1 = 102,06^\circ$ e $\theta_2 = 77,94^\circ$, apresentando geometria *Cis*. As interações do tipo Cl \cdots π indicadas geometricamente não foram confirmadas por *QTAIM*, demonstrando que a abordagem estritamente geométrica pode gerar equívocos. Já as interações do tipo Cl \cdots Cl são umas das energéticas do sistema, com energia de 3,49 kcal mol $^{-1}$.

Figura 51- Arranjo supramolecular bidimensional para composto **11**.

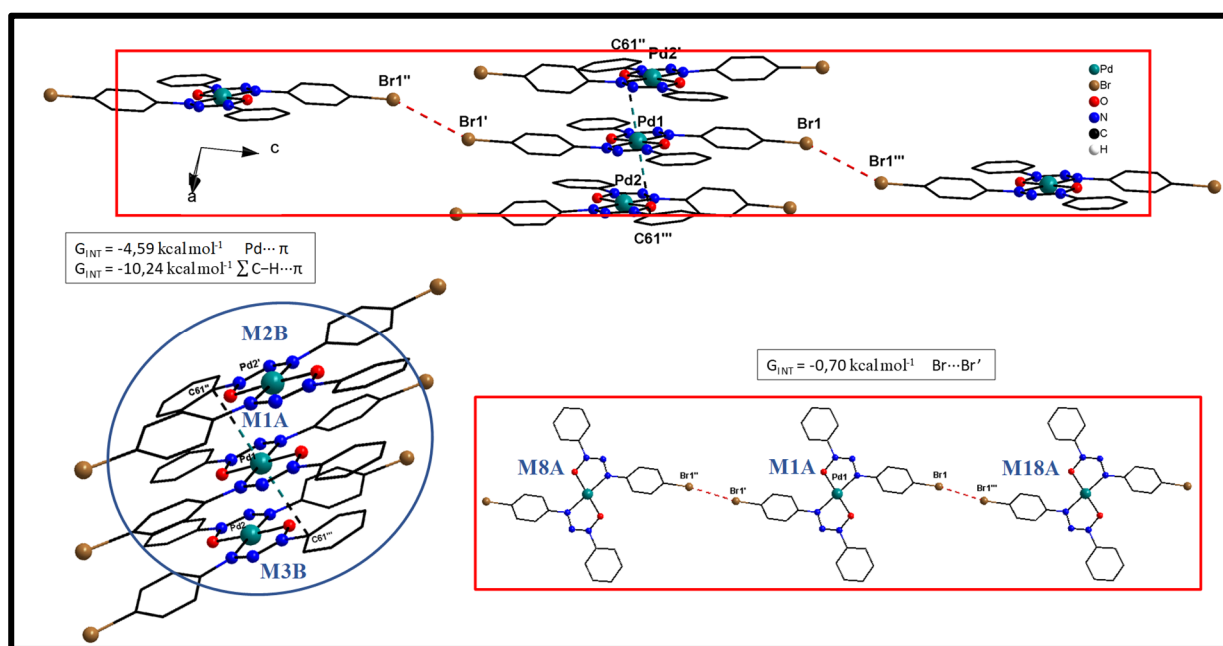


Para os compostos **12** e **13**, os quais apresentam duas unidades moleculares simetricamente independentes, foram utilizados os clusters “A” para rastreabilidade.

O composto **12** apresenta um arranjo supramolecular unidimensional que envolve os átomos Pd1 \cdots C61 (M2B-M1A-M3B) com distância de 3,282 Å, na direção cristalográfica [1 0 0], **Figura 52**. Este arranjo torna-se bidimensional expandindo o critério da soma dos raios de van der Waals + 0,10 Å, já que desta forma ocorre o surgimento das interações Br \cdots Br na direção cristalográfica [0 0 1]. A interação Br \cdots Br é caracterizada como Tipo I, geometria

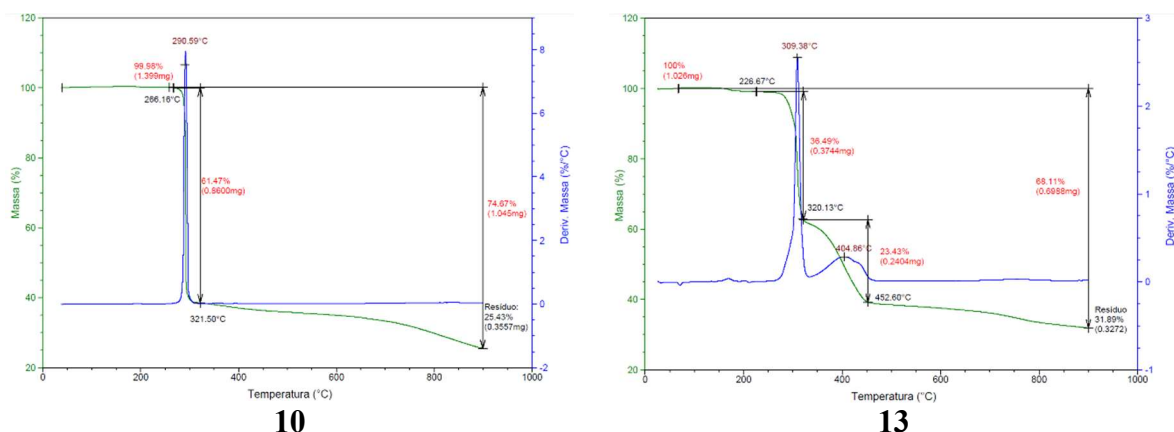
trans, apresentando $d_{\text{Br}^{\prime\prime}\cdots\text{Br}^{\prime\prime\prime}} = 3,731 \text{ \AA}$ e os ângulos $\theta_1 = \theta_2 = \text{C14}-\text{Br1}\cdots\text{Br1}^{\prime\prime\prime}$ com valor igual a $156,523(2) \text{ \AA}$. O arranjo envolve um empilhamento na direção cristalografia de *a* com energias de $-4,59$ e $-10,24 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente para as interações $\text{Pd}\cdots\pi$ e $\sum\text{C}-\text{H}\cdots\pi$. Já a interação $\text{Br}\cdots\text{Br}$ apresenta uma pequena energia de $-0,70 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando que esta interação é apenas uma consequência do empacotamento cristalino.

Figura 52- Arranjo supramolecular bidimensional para composto **12**.



Já o composto **13** é isoestrutural ao composto **12**, apresentando um arranjo supramolecular bidimensional que envolve os átomos $\text{Pd1}\cdots\text{C41}$ (M2B-M1A-M3B) com distância de $3,05 \text{ \AA}$ na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e a interação $\text{I}\cdots\text{I}$ na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, Erro! Fonte de referência não encontrada.. A interação $\text{I}\cdots\text{I}$ é caracterizada como Tipo I, geometria *trans*, apresentando $d_{\text{I}^{\prime\prime}\cdots\text{I}^{\prime\prime\prime}} = 3,805 \text{ \AA}$ e os ângulos $\theta_1 = \theta_2 = \text{C14}-\text{I1}\cdots\text{I1}$ com valores iguais a apresentam valor igual a $155,48 \text{ \AA}$. O arranjo envolve um empilhamento na direção cristalografia de *b* com energias de $-4,24$ e $-9,71 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente para as interações $\text{Pd}\cdots\pi$ e $\sum\text{C}-\text{H}\cdots\pi$. Já a interação $\text{I}\cdots\text{I}'$ apresenta uma pequena energia de $-1,14 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando que esta interação é uma consequência do empacotamento cristalino.

Figura 54 - Termogramas dos compostos **10** -**13**.



A **Tabela 21** demonstra dados relativos à temperatura de decomposição inicial (T_i), temperatura de decomposição final (T_f), porcentagem de decomposição (%) e temperatura de decomposição máxima (T_d). T_i mostra a temperatura em que o composto começa a perder massa. T_f indica a temperatura na qual a perda de massa está completa. T_d corresponde à temperatura dos picos máximos na derivada de massa (%) em função da temperatura (T) no termograma TGA, **Figura 54**.

Tabela 21 - Dados termogravimétricos obtidos por TGA em uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, para os compostos **10** – **13**.

Composto	Etapa	T_i^a ($^\circ\text{C}$)	T_f^b ($^\circ\text{C}$)	T_d^c ($^\circ\text{C}$)	% ^d
10	1	266,16	321,00	290,59	61,47
11	1	205,52	273,74	268,36	56,78
12	1	215,24	297,58	283,15	53,38
13	1	226,67	320,13	309,38	36,49
	2	320,13	452,60	404,86	23,43

^aTemperatura de decomposição inicial. ^b Temperatura de decomposição final. ^cTemperatura de decomposição máxima. ^dPorcentagem de decomposição.

É importante destacar a grande diferença de estabilidade térmica observada nos complexos de Pd(II), quando comparadas às suas respectivas estruturas livres. Isto se deve à elevada entalpia de dissociação envolvida na coordenação bidentada, na forma quelato, dos ligante ao centro metálico.

Os compostos foram submetidos à análise DSC para determinar os seus eventos térmicos (por exemplo, temperaturas de fusão e cristalização). No entanto, não foram

observados eventos térmicos para **10-13** em todos os ciclos, nas faixas de temperatura avaliadas (ver Apêndice; **Figuras C 18 – C 21**). Isso nos leva a acreditar que o ponto de fusão dos compostos é provavelmente muito próximo ao ponto em que se decompõem. Esta suposição está de acordo com o estudo relatado por (SEREBRYANSKAYA et al., 2010).

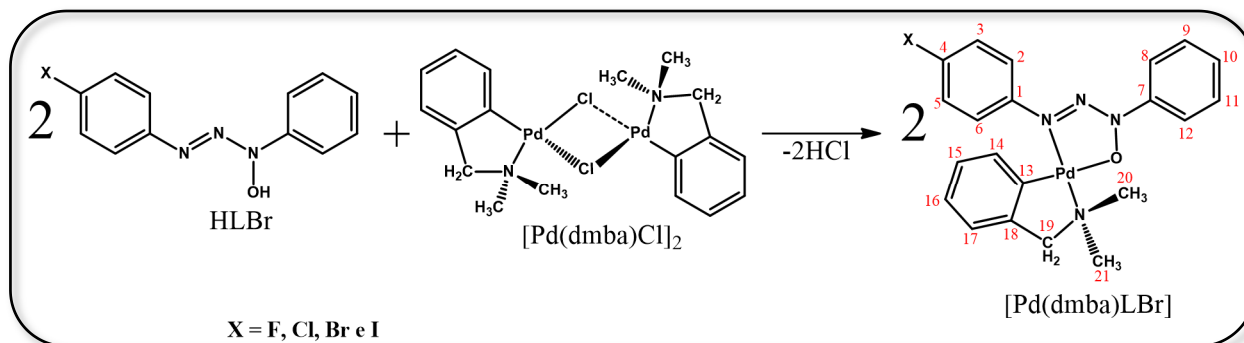
5.4. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO E ANÁLISE DO ARRANJO SUPRAMOLECULAR NA SÉRIE DE ORGANOMETÁLICOS DE PALÁDIO(II)

Neste trabalho foram sintetizados quatro complexos inéditos {[1-(4-halofenil)-3-feniltriazeno N3-óxido- κ^2 N¹, O⁴](dimetilbenzilamina- κ^2 C¹, N⁴)paládio(II)} onde X= F **14**, Cl **15**, Br **16** e I **17**. O objetivo é fazer análise molecular para avaliar a estrutura cristalina dos compostos, suas interações intra e intermoleculares. Além disso, fazer a correlação destas interações com o cluster supramolecular e propor mecanismos de cristalização. Para tal, será utilizado uma abordagem baseada em critérios geométricos clássicos e cálculos de química quântica, utilizando a delimitação do cluster supramolecular.

5.4.1. Síntese

Os complexos organometálicos foram sintetizados a partir do precursor complexo [Pd(dmba)Cl]₂, previamente sintetizado através da metodologia descrita em COPE, A. C.; FRIEDRICH, E. C., 1968, com seus respectivos ligantes N1-óxido, de acordo com **Figura 55**.

Figura 55 - Esquema de síntese dos compostos **14** - **17**.



5.4.1.1. Síntese do {[1-(4-flúorofenil)-3-feniltriazeno N₃-óxido-κ² N¹, O⁴](dimetilbenzilamina-κ² C¹, N⁴)paládio(II)} (**14**)

Para obter o complexo **14**, uma solução do composto **1** protonado foi preparada (0,04 g ;0,1731 mmol) em 20 mL de tetrahydrofurano. A esta solução transparente amarela pálida foi adicionada cinco gotas de uma solução concentrada de KOH em metanol sob agitação contínua à temperatura ambiente. A mistura em reação muda para amarelo intenso, indicando a presença do ligante livre desprotonado na forma de ânion. Uma solução do precursor complexo [Pd(dmba)Cl]₂ (0,047 g; 0,0865 mmol), sintetizado previamente de acordo com COPE (COPE; FRIEDRICH, 1968), foi dissolvido em 10 mL de tetrahydrofurano sob agitação à temperatura ambiente. A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 1 h enquanto a coloração da solução passa para amarelo límpido para amarelo opaco. A mistura reacional foi filtrada e após evaporação do solvente à temperatura ambiente, cristais amarelos com formato de bastões com arestas retas foram obtidos. Rendimento: 50%. Análise elementar % C₂₁H₂₁FN₄OPd: Calculado: C 53,57; H 4,50; I 32,43; N 11,90; Experimental: C 53,66; H 4,51; N 11,79. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$, KBr pastilha: 3043- 2909 ($\nu\text{C-H}$); 1592 ($\nu\text{C=C}$); 1504 ($\delta\text{N-H}$); 1408 ($\nu\text{N=N}$); 1315 (N-N-N); 1210 ($\nu\text{N}\rightarrow\text{O}$); 1146 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-F}$); 1086 (N-N). RMN ¹H (600 MHz DCCl₃) δ = 7,84 ppm (*d*, *J* = 8,73 Hz, H8, H12); δ = 7,37-7,34 ppm (*m*, H3, H5); δ = 7,31-7,28 ppm (H9, H11); δ = 7,24-7,22 ppm (*t*, *J* = 7,37 Hz, H10); δ = 6,99-6,93 ppm (*t*, *J* = 8,65 Hz, H2, H6); δ = 6,93-6,92

ppm (*d*, *J* = 6,70 Hz, H17), δ = 6,90-6,87 ppm (*t*, *J* = 7,60 Hz, H16); δ = 6,68 – 6,65 ppm (*t*, *J* = 8,07 Hz, H15); δ = 6,26-6,24 ppm (*d*, *J* = 7,6 Hz, H14); δ = 3,97 ppm (*s*, H19a, b); δ = 2,89 ppm (*s*, H20a, b, c; H21a, b, c). RMN ^{13}C (600 MHz DCCl_3) δ =161-159,6 ppm (*d*, *J* = 243,4 Hz, *C*₄); δ =148,9 ppm (*C*₁₈); δ =147,5 ppm (*C*₁₃); δ =145,1 ppm (*C*₁); δ =141,2 ppm (*C*₇); δ =134,5 ppm (*C*₁₄); δ =128,7 ppm (*C*₉, *C*₁₁); δ =126,6 ppm (*C*₁₀); δ =126,4 ppm (*C*₃, *C*₅); δ =124,6 ppm (*C*₁₅); δ =123,5 ppm (*C*₁₆); δ =121,5 ppm (*C*₁₇); δ =118,5 ppm (*C*₈, *C*₁₂); δ =114,9 – 114,8 ppm (*C*₂, *C*₆); δ =72,6 ppm (*C*₁₉); δ = 52,2 ppm (*C*₂₀, *C*₂₁).

5.4.1.2. Síntese do {[1-(4-clorofenil)-3-feniltriazeno *N*₃-óxido- κ^2 *N*¹, *O*⁴](dimetilbenzilamina- κ^2 *C*¹, *N*⁴)paládio(II)} (15)

O complexo **15** foi obtido da mesma forma que o composto **14**, porém reagindo (0,04 g; 0,1619 mmol) do composto **2** com (0,044 g; 0,0809 mmol) do precursor complexo [Pd(dmba)Cl]₂. Cristais amarelos no formato de losango foram obtidos com rendimento: 56%. Análise elementar para C₂₁H₂₁ClN₄OPd: C 51,76; H 4,34; N 11,50; Experimental: C 51,51; H 4,44; N 11,28. IV $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, KBr pastilha: 3043- 2834 ($\nu\text{C-H}$); 1588 ($\nu\text{C=C}$); 1507 ($\delta\text{N-H}$); 1405 ($\nu\text{N=N}$); 1313 (N-N-N); 1210 ($\nu\text{N}\rightarrow\text{O}$); 1086 (N-N), 664 (*C*_{ar}-Cl). RMN ^1H (600 MHz DCCl_3) δ = 7,86 – 7,84 ppm (*d*, *J* = 7,77 Hz, H8, H12); δ = 7,38-7,35 ppm (*m*, H9, H11); δ = 7,30-7,28 ppm (*m*, H3, H5); δ = 7,26-7,24 ppm (*m*, H10); δ = 7,24-7,22 ppm (*m*, H2, H6); δ = 6,94-6,93 ppm (*d*, *J* = 6,60 Hz, H17), δ = 6,90-6,89 ppm (*t*, *J* = 6,90 Hz, H16); δ = 6,71 – 6,68 ppm (*t*, *J* = 6,69 Hz, H15); δ = 6,35-6,34 ppm (*d*, *J* = 7,62 Hz, H14); δ = 3,99 ppm (*s*, H19a, b); δ = 2,9 ppm (*s*, H20a, b, c; H21a, b, c). RMN ^{13}C (600 MHz DCCl_3) δ =148,8 ppm (*C*₁₈); δ =147,6 ppm (*C*₁); δ =147,5 ppm (*C*₁₃); δ =141,2 ppm (*C*₇); δ =134,8 ppm (*C*₁₄); δ =130,2 ppm (*C*₄); δ =128,7 ppm (*C*₉, *C*₁₁); δ =128,3 ppm (*C*₂, *C*₆) δ =126,8 ppm (*C*₁₀); δ =126,1 ppm (*C*₃, *C*₅); δ =124,8 ppm (*C*₁₅); δ =123,6 ppm (*C*₁₆); δ =121,5 ppm (*C*₁₇); δ =118,6 ppm (*C*₈, *C*₁₂); δ =72,7 ppm (*C*₁₉); δ = 52,2 ppm (*C*₂₀, *C*₂₁).

5.4.1.3. Síntese do {[1-(4-bromofenil)-3-feniltriazeno *N*₃-óxido- κ^2 *N*¹, *O*⁴](dimetilbenzilamina- κ^2 *C*¹, *N*⁴)paládio(II)} (16)

O complexo **16** foi obtido da mesma forma que o composto **14**, porém reagindo (0,04 g; 0,1374 mmol) do composto **3** com (0,037 g; 0,0687 mmol) do precursor complexo [Pd(dmba)Cl]₂. Cristais amarelos no formato de losango foram obtidos com rendimento: 50%.

Análise elementar para C₂₁H₂₁BrN₄OPd: C 47,43; H 3,98; N 10,54; Experimental: C 45,9; H 3,93; N 10,19. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$, KBr pastilha: 3040 - 2833 ($\nu\text{C-H}$); 1588 ($\nu\text{C=C}$); 1480 ($\delta\text{N-H}$); 1417 ($\nu\text{N=N}$); 1314 (N-N-N); 1278 ($\nu\text{N}\rightarrow\text{O}$); 665 (C_{ar}-Br); 1163 (N-N). RMN ¹H (600 MHz DCCl₃) δ = 7,86 – 7,84 ppm (*d*, *J* = 7,87 Hz, H8, H12); δ = 7,39-7,36 ppm (*m*, H2, H6, H9, H11); δ = 7,27-7,26 ppm (*m*, H10) δ = 7,25-7,23 ppm (*m*, H3, H5); δ = 6,95-6,94 ppm (*d*, *J* = 6,84 Hz, H17), δ = 6,93-6,90 ppm (*t*, *J* = 7,23 Hz, H16); δ = 6,72 – 6,69 ppm (*t*, *J* = 7,42 Hz, H15); δ = 6,37-6,35 ppm (*d*, *J* = 7,71 Hz, H14); δ = 4,00 ppm (*s*, H19a, b); δ = 2,9 ppm (*s*, H20a, b, c; H21a, b, c). RMN ¹³C (600 MHz DCCl₃) δ =148,8 ppm (C₁₈); δ =148 ppm (C₁); δ =147,5 ppm (C₁₃); δ =141,2 ppm (C₇); δ =134,8 ppm (C₁₄); δ =131,2 ppm (C₉, C₁₁); δ =128,7 ppm (C₂, C₆); δ =126,8 ppm (C₁₀); δ =126,4 ppm (C₃, C₅); δ =124,8 ppm (C₁₅); δ =123,6 ppm (C₁₆); δ =121,5 ppm (C₁₇); δ =118,7 ppm (C₈, C₁₂); δ =118 ppm (C₄) δ =72,7 ppm (C₁₉); δ = 52,2 ppm (C₂₀, C₂₁).

5.4.1.4. Síntese do {[1-(4-iodofenil)-3-feniltriazeno N₃-óxido- κ^2 N¹, O⁴](dimetilbenzilamina- κ^2 C¹, N⁴)paládio(II)} (Pd(dmba)LI)

O complexo **17** foi obtido da mesma forma que o composto **14**, utilizando (0,04 g; 0,1179 mmol) do composto **4** com (0,32 g; 0,05899 mmol) do precursor complexo [Pd(dmba)Cl]₂. Cristais amarelos no formato de losango foram obtidos com rendimento: 41%. Análise elementar para C₂₁H₂₁IN₄OPd: C 43,58; H 3,66; N 9,68; Experimental: C 41,93; H 3,70; N 9,56. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$, KBr pastilha: 3035- 2831 ($\nu\text{C-H}$); 1588 ($\nu\text{C=C}$); 1507 ($\delta\text{N-H}$); 1398 ($\nu\text{N=N}$); 1313 (N-N-N); 1213 ($\nu\text{N}\rightarrow\text{O}$); 1071 (N-N); 657 (C_{ar}-I). RMN ¹H (600 MHz DCCl₃) δ = 7,86 – 7,84 ppm (*d*, *J* = 7,85 Hz, H8, H12); δ = 7,57-7,56 ppm (*d*, H2, H6); δ = 7,38 – 7,36 ppm (*t*, H9, H11); δ = 7,27-7,25 ppm (*t*, *J* = 7,62 Hz, H10) δ = 7,13-7,12 ppm (*m*, H3, H5); δ = 6,95-6,90 ppm (*d*, *J* = 7,21 Hz, H17), δ = 6,72-6,70 ppm (*t*, *J* = 7,23 Hz, H16); δ = 6,72 – 6,69 ppm (*t*, *J* = 7,42 Hz, H15); δ = 6,39-6,37 ppm (*d*, *J* = 7,63 Hz, H14); δ = 3,99 ppm (*s*, H19a, b); δ = 2,9 ppm (*s*, H20a, b, c; H21a, b, c). RMN ¹³C (600 MHz DCCl₃) δ =148,2 ppm (C₁); δ =148 ppm (C₁₃); δ =147,6 ppm (C₁₃); δ =141,2 ppm (C₇); δ =137,2 ppm (C₂, C₆); δ =134,9 ppm (C₁₄); δ =128,8 ppm (C₉, C₁₁); δ =126,9 ppm (C₃, C₅); δ =126,9 ppm (C₁₀); δ =124,8 ppm (C₁₅); δ =123,7 ppm (C₁₆); δ =121,6 ppm (C₁₇); δ =118,7 ppm (C₈, C₁₂); δ =89 ppm (C₄) δ =72,8 ppm (C₁₉); δ = 52,3 ppm (C₂₀, C₂₁).

5.4.2. Resultados e Discussões

5.4.2.1. Cristalografia

Cristais vítreos com hábito prismáticos, de cor amarelo e formato de blocos foram obtidos através de lenta evaporação do solvente e analisados por difração de raios X em monocristais. A partir dos dados experimentais obtidos, os valores dos parâmetros de cela unitária foram obtidos com base no refinamento das reflexões em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados. A **Figura 56** apresenta as estruturas cristalinas e moleculares dos compostos **14- 17** e seus dados de coleta e refinamento estão representados na **Tabela 22**. Os comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionas são mostrados na **Tabela D 1**, no Apêndice D.

Tabela 22 - Dados experimentais de difração de raios X em monocristais para os complexos de paládio(II) **14** – **17**.

Compostos	14	15	16	17
Fórmula Empírica	C ₂₁ H ₂₁ FN ₄ OPd	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₄ OPd	C ₂₁ H ₂₁ BrN ₄ OPd	C ₂₁ H ₂₁ IN ₄ OPd
Massa Molar	470,82	487,27	531,73	578,72
Tamanho, Cristal (mm)	0,573x0,2x0,08	0,33x0,3x0,10	0,47x0,20x0,16	0,37x0,35x0,09
Sistema Cristalino	Triclínico o	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)
a (Å)	6,0194(2)	13,1605(13)	13,158(3)	13,3671(3)
b (Å)	12,5991(5)	11,4314(12)	11,229(2)	11,3510(2)
c (Å)	13,7664(5)	14,4419(14)	14,363(3)	14,6829(3)
α (°)	104,932(2)°	90°	90°	90°
β (°)	100,899(2)°	104,191(3)	104,322(12)°	104,9050(10)°
γ (°)	90,451(2)°	90°	90°	90°
V (Å ³)	988,82(6)	2106,4(4)	2056,2(8)	2152,88(8)
Z	2	4	4	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,581	1,537	1,718	1,785
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
$\theta_{min}/\theta_{max}$ (°)	1,562 /27,158°	2,300/28,392°	2,331/31,060°	1,839/27,538°
hkl range	-7 ≤ h ≤ 7 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 0	-14 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 19
F(000)	476	984	1056	1128
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,966	1,026	2,865	2,314
Reflexões coletas/únicas	20830/4384	27397/5204	50518/6558	30183/4956
Completeness	99,9 %	99,7 %	99,4 %	100 %
Parameters	253	270	255	253
Goodness-of-fit on F ²	1,102	1,120	1,059	1,025
R ₁ /wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0196/0,0444	0,0306/0,0736	0,0179/0,0412	0,0221/0,0513
R ₁ /wR ₂ (all data)	0,0238/0,0517	0,0473/0,0805	0,0217/0,0424	0,0278/0,0546
Pico residual/hole (e Å ⁻³)	0,283/-0,380	0,450/-0,774	0,497/-0,640	0,582/-0,612

O composto **14** cristaliza no sistema triclínico no grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 – International Tables of Crystallography), em uma rede primitiva de *Bravais* tipo *P*, apresentando simetria de *Laue* $\bar{1}$ e seu conteúdo de cela é gerado pelo operador de simetria $\bar{1}$ (centro de inversão), incluindo duas unidades na cela unitária ($Z = 2$). Os compostos **15-17** cristalizam no sistema monoclinico no grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14 – International Tables of Crystallography), em uma rede primitiva de *Bravais* tipo *P*, com simetria de *Laue* $2/m$ e seus conteúdos de cela elemental são gerados pelos operadores de simetria $\bar{1}$ (centro de inversão), 2_1 (eixo de rotação de ordem 2 com translação de $\frac{1}{2}$ unidade ao longo do eixo cristalográfico *b* e o plano de

dos ângulos internos $539,77^\circ$ e $524,15^\circ$ respectivamente para o fragmento inorgânico e orgânico. Para o composto **16** a soma dos ângulos internos é de $539,86^\circ$ e $524,11^\circ$ respectivamente para o fragmento inorgânico e orgânico. O composto **17** apresenta como soma dos ângulos internos $539,83^\circ$ e $524,38^\circ$ respectivamente para o fragmento inorgânico e orgânico. Tendo em vista que a soma dos ângulos internos para um anel de cinco membros perfeitamente plano é de 540° , é possível observar para todos os compostos um maior desvio da planaridade para o fragmento orgânico. O composto **16** foi o que mostrou maior desvio da planaridade para o fragmento orgânico e o maior desvio da planaridade para o fragmento inorgânico.

Os complexos apresentam distâncias Pd-N11 iguais a 2,0039(16), 2,0219(18), 2,0253(11) e 2,0310(17) Å e distâncias Pd-N21 iguais a 2,0740(16), 2,0711(19) 2,0673(11) e 2,0667(19) respectivamente para os compostos 1, 2, 3 e 4, apresentando valores próximos aos dos complexos ciclopaladados, discutidos em (HÄRTER VANIEL et al., 2015) que apresentam distâncias de 2,047(5) Å e 2,149(3) para Pd-N do fragmento envolvendo a cadeia triazenida, respectivamente para os complexos [Pd(dmba)(L1)(py)] e [Pd(dmba)(L2)(py)]py; e 2,094(5) e 2,036(3) Å para Pd-N do fragmento envolvendo a cadeia do N,N-dimetilbenzilamina, respectivamente para os complexos [Pd(dmba)(L1)(py)] e [Pd(dmba)(L2)(py)]py.

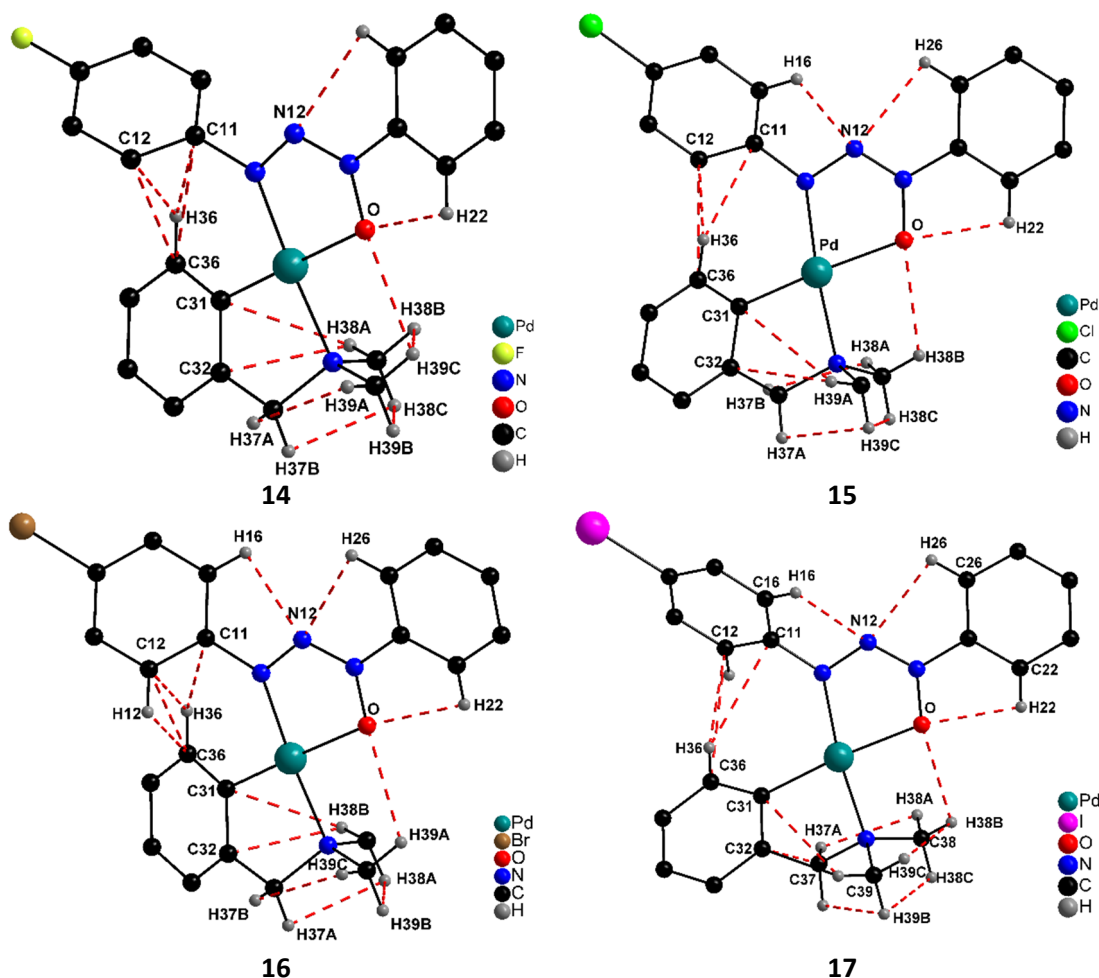
Os ângulos formados para os fragmentos N11–Pd–N21 são iguais a $174,98(6)$, $173,25(7)$, $172,74(4)$ e $172,40(8)^\circ$ valores próximos aos descritos em (HÄRTER VANIEL et al., 2015) para o complexo [Pd(dmba)(L1)(py)] que é de $170,62(19)^\circ$, já os ângulos formados por N11–Pd–C31 são de $103,34(7)$, $105,28(9)$, $105,49(5)$ e $105,78(8)^\circ$, um pouco maiores que o ângulo apresentado no complexo [Pd(dmba)(L1)(py)] $93,3(2)^\circ$ em (HÄRTER VANIEL et al., 2015). Isto pode ser explicado pelo fato da coordenação ser na forma de quelato nos compostos N1-óxidos, aproximando o paládio do oxigênio e expandindo o arco do ângulo do fragmento N11–Pd–C31 em relação ao composto [Pd(dmba)(L1)(py)] relatado em (HÄRTER VANIEL et al., 2015).

5.4.2.3. Interações Intramoleculares

Os compostos **14 - 17** foram avaliados acerca das interações intramoleculares, utilizando previamente a abordagem de parâmetros geométricos associados ao critério da soma dos raios de van der Waals, empregando o software *Mercury*. É possível perceber diversos caminhos de

interações, como por exemplo: ligações de hidrogênio do tipo C-H...O, C-H...C, C-H...N; interações $\pi \cdots \pi$ e H...H, de acordo com a imagem da **Figura 57**.

Figura 57 - Caminhos de interações destacados através de parâmetros geométricos clássicos para **14** - **17**.

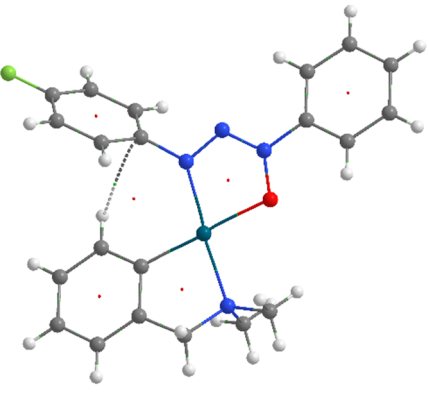
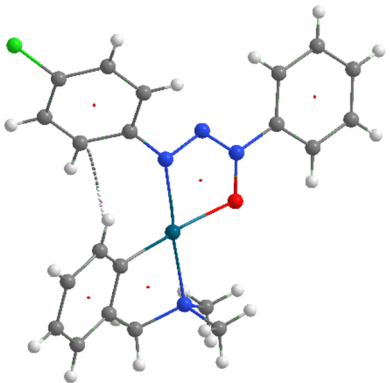


Porém, estes caminhos de interação evidenciados através da abordagem geométrica não foram confirmados pela abordagem da Teoria Quântica do átomo na molécula (*QTAIM*).

Os dados de *QTAIM* indicam apenas um tipo de interação para esta série de compostos: a ligação de hidrogênio C-H... π .

Na **Tabela 23** estão dispostas as imagens das análises por *QTAIM* dos compostos **14** e **15**, bem como os dados de densidade de carga, $\rho(r_c)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$. As tabelas para os compostos 16 e 17 estão dispostas no Apêndice D (Tabela D 2). Os demais dados complementares de *QTAIM* encontram-se na **Tabela D 3**.

Tabela 23 - Dados de densidade de carga, $\rho(rc)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(rc)$ para **14** - **17**.

Composto	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
<p>14</p> 	C-H... π	0,008226	+0,028972
<p>15</p> 	C-H... π	0,007561	+0,027311

Os valores de $\nabla^2\rho$ maiores que zero indicam um esgotamento da densidade eletrônica entre os átomos o que é característico de ligações iônicas e interações intermoleculares que possuem caráter eletrostático.

5.4.2.4. Delimitação do Cluster supramolecular

As análises das estruturas cristalinas foram baseadas na delimitação do cluster supramolecular para cada composto estudado. Abaixo estão representados o cluster supramolecular para os compostos **14** e **15** nas **Figura 58** e **Figura 59**, respectivamente. Para os compostos **16** e **17** os clusters estão dispostos no Apêndice na **Figura D 21** e **Figura D 22**, respectivamente. Nas **Tabela 24** e **Tabela 25** estão representados os dados energéticos e topológicos para os dímeros, bem como os códigos de simetria para os monômeros que

compõem os clusters supramoleculares dos compostos **14** e **15**. Para os compostos **16** e **17**, os dados estão inseridos nas **Tabela D 4** e **Tabela D5**, respectivamente, nos Apêndices.

Figura 58 - Cluster supramolecular para o composto **14**.

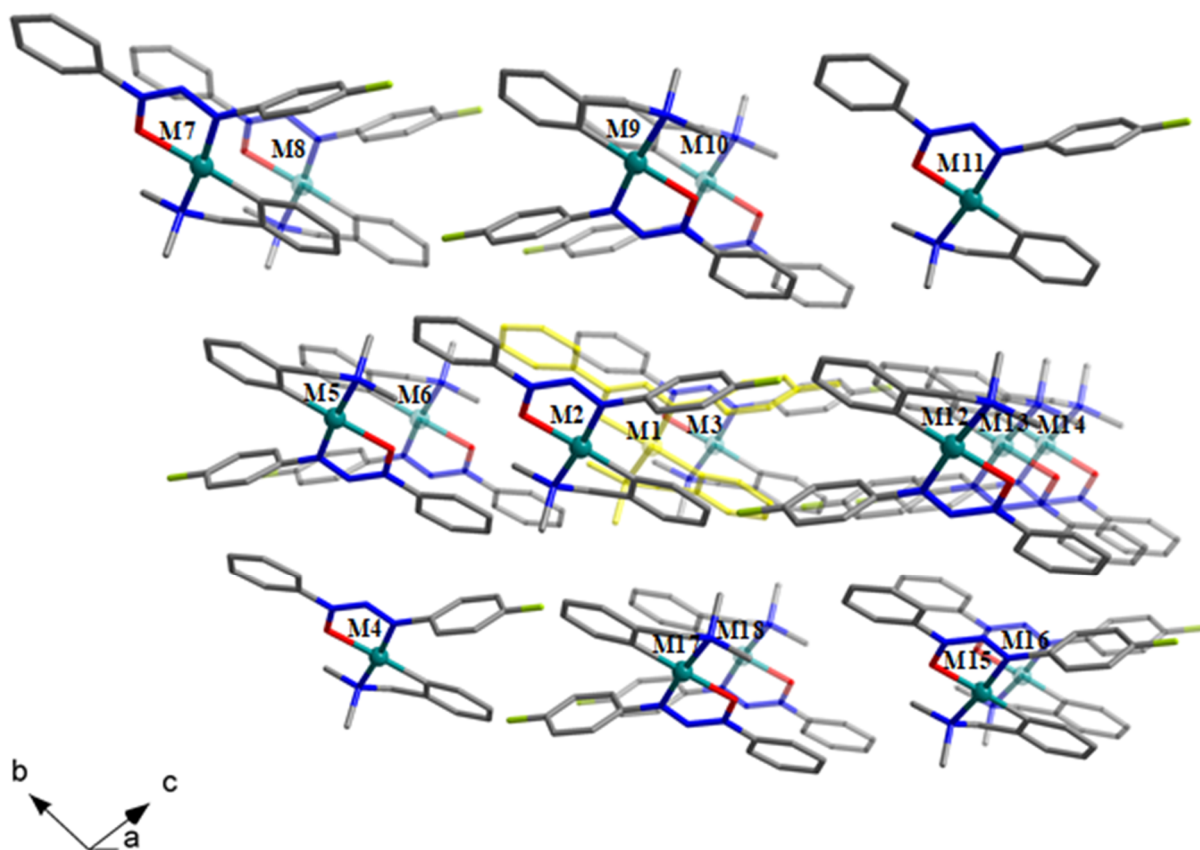


Tabela 24 – Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para **14**.

Composto 14 (NCM = 17)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	94,44	-19,92	3,33	3,84	-1+x,y,z
M1...M3	94,44	-19,92	3,33	3,84	1+x,y,z
M1...M4	0,78	-1,23	0,03	0,24	x,y,-1+z
M1...M5	32,24	-3,72	1,14	0,72	-1-x,1-y,1-z
M1...M6	33,20	-3,02	1,17	0,58	-x, 1-y, 1-z
M1...M7	0,12	0,02	0,00	0,00	-2+x, 1+y, z
M1...M8	9,33	-1,61	0,33	0,31	-1+x, 1+y, z
M1...M9	45,05	-7,82	1,59	1,51	-1-x, 1-y, 2-z
M1...M10	37,42	-8,69	1,32	1,68	-x, 1-y, 2-z
M1...M11	0,78	-1,23	0,03	0,24	x, y, 1+z
M1...M12	3,70	-0,26	0,13	0,05	-1-x, -y, 2-z
M1...M13	36,41	-3,34	1,28	0,64	-x, -y, 2-z
M1...M14	20,10	-1,39	0,71	0,27	1-x, -y, 2-z
M1...M15	9,33	-1,61	0,33	0,31	1+x, -1+y, z
M1...M16	0,12	0,02	0,00	0,00	2+x, -1+y, z
M1...M17	26,29	-8,66	0,93	1,67	-x, -y, 1-z
M1...M18	30,61	-5,77	1,08	1,11	1-x, -y, 1-z
Total	474,36	-88,16	17,00	17,00	

¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

Figura 59 - Cluster supramolecular para o composto **15**.

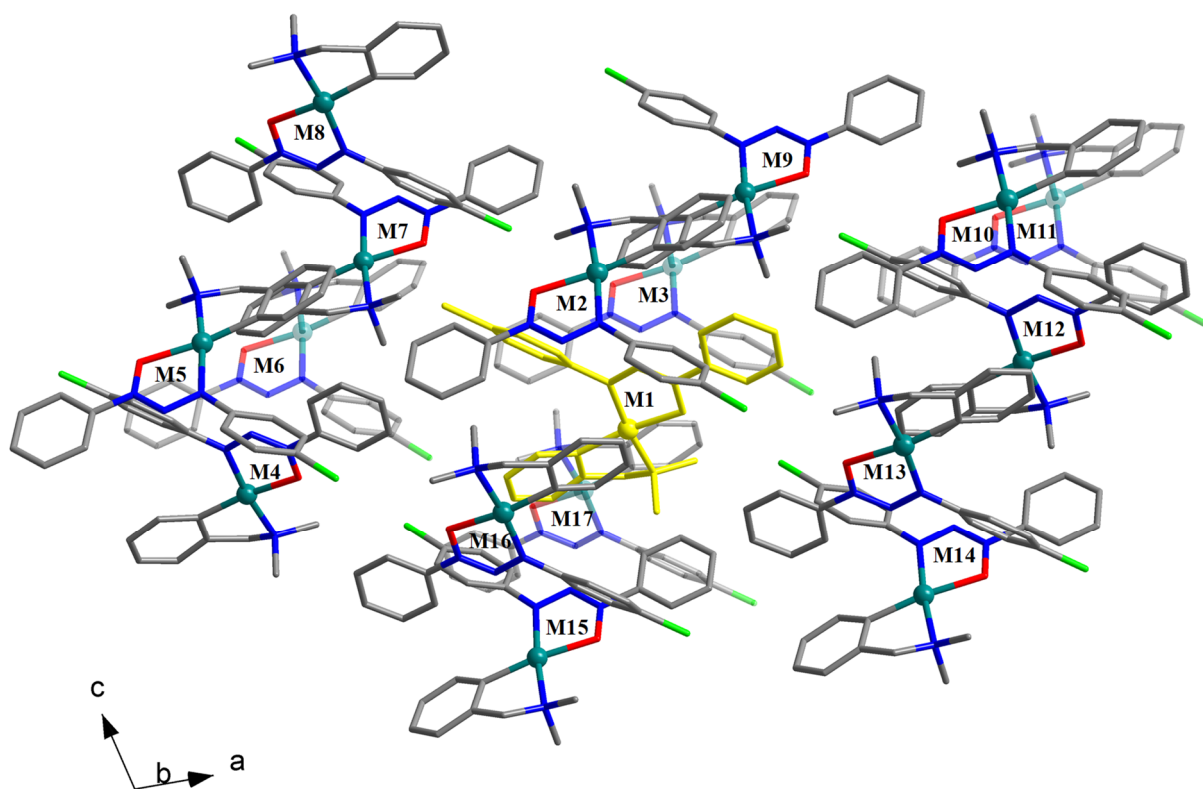


Tabela 25 - Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para **15**.

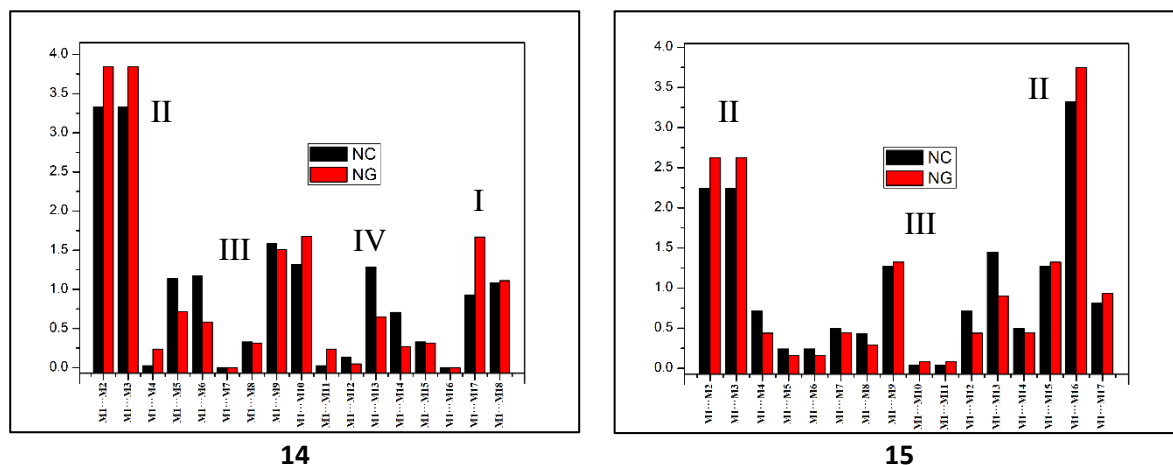
Composto 15 (NCM = 16)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	70,40	-14,37	2,24	2,62	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M3	70,40	-14,37	2,24	2,62	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M4	22,44	-2,40	0,71	0,44	-1+x, y, z
M1...M5	7,58	-0,86	0,24	0,16	-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M6	7,58	-0,86	0,24	0,16	-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M7	15,52	-2,42	0,49	0,44	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M8	13,61	-1,60	0,43	0,29	-x, -y, 1-z
M1...M9	39,85	-7,24	1,27	1,32	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M10	1,15	-0,45	0,04	0,08	1.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M11	1,15	-0,45	0,04	0,08	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M12	22,44	-2,40	0,71	0,44	1+x, y, z
M1...M13	45,50	-4,93	1,45	0,90	1-x, -y, -z
M1...M14	15,52	-2,42	0,49	0,44	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M15	39,85	-7,24	1,27	1,32	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M16	104,34	-20,51	3,32	3,75	-x, -y, -z
M1...M17	25,55	-5,09	0,81	0,93	-x, 1-y, -z
Total	502,88	-87,62	16,00	16,00	

¹ Área de contato (Å²), ² Energia (kcal mol⁻¹)

A determinação do cluster supramolecular levou ao número de coordenação molecular (NCM) igual a 18 para composto **14** e NCM = 16 para os compostos **15-17**.

Os dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero de seus respectivos cluster, com suas respectivas classificações, estão dispostas na **Figura 60**, para os compostos **14-15**. Os dados para os compostos **16 – 17** encontram-se na **Figura D 23**, no Apêndice D

Figura 60- Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para **14 – 15**.



Os compostos **14 - 17** apresentam todos os tipos de classificações. Para **14**, os dímeros M1-M2 e M1-M3 são classificados como tipo II, pois apresentam elevada área de contato e energia. O dímero M1-M3 corresponde a classificação tipo IV, pois possui uma área de contato superior a energia ($>0,5$). O dímero M1-M17 é classificado como tipo I, apresentando energia superior a área de contato ($>0,5$). Os demais dímeros são do tipo III, pois envolve pouca energia de interação e superfície de contato (com uma diferença máxima de $\pm 0,5$ entre os dois parâmetros).

Os compostos **15** e **17** possuem os dímeros M1-M2, M1-M3 e M1-M16 classificados como tipo II, os dímeros M1-M13 correspondem a classificação tipo IV e os demais são classificados como tipo III. O composto **16** possui o mesmo comportamento, porém apresentando o dímero M1-M17, invés do dímero M1-M16, como tipo II.

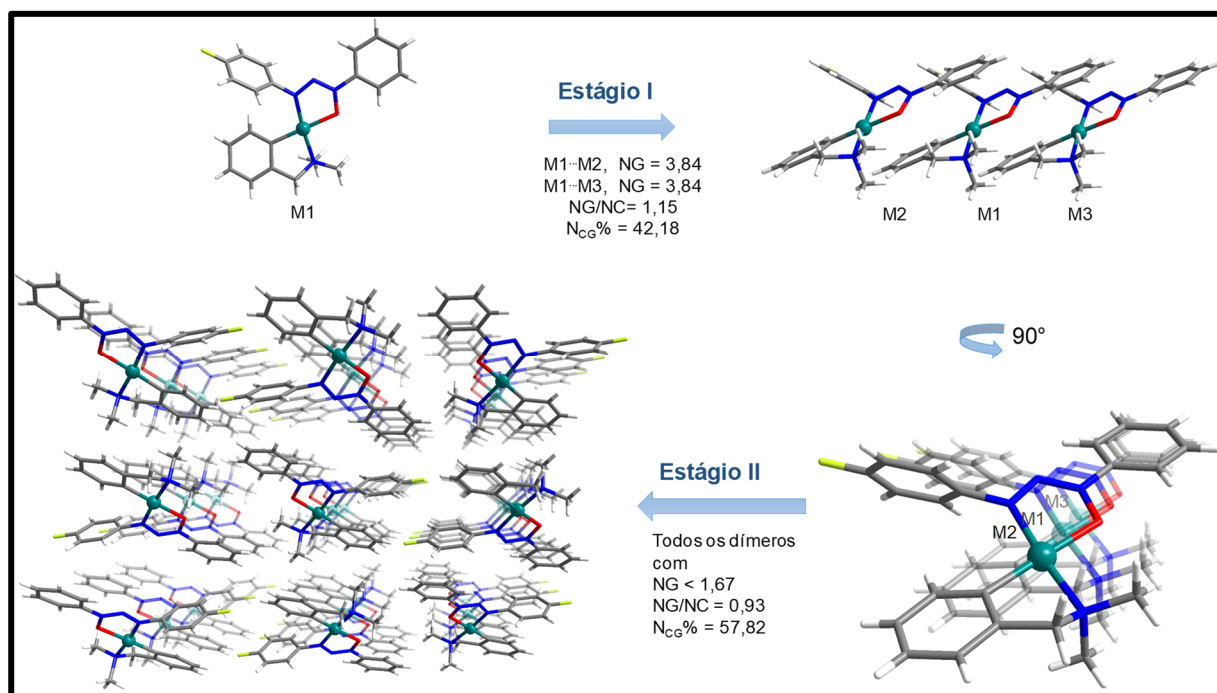
5.4.2.5. Mecanismos de Cristalização

A partir da delimitação do cluster supramolecular, baseando-se nos valores normalizados das energias e superfícies de contato, das interações intermoleculares, foi possível propor os mecanismos de cristalização dos compostos **14 – 17**.

O composto **14** possui um mecanismo de cristalização em dois estágios, **Figura 61**. O primeiro estágio está relacionado a formação de colunas, através de empilhamentos unidimensional, o qual a molécula de referência M1 se associa com as moléculas M2 e a M3. Esta primeira etapa apresenta um NG de 7,68 ($-39,84 \text{ kcal mol}^{-1}$) e um NC de 6,66; o que representa um $N_{CG}\%$ de 42,18. Além disto, o parâmetro $NG/NC = 1,15$ nos indica que a primeiro estágio ocorre uma pequena predominância da contribuição energética em relação a topológica.

No segundo estágio há a aproximação das colunas formadas na primeira etapa, dando origem a rede cristalina tridimensional. Esta aproximação possui em $N_{CG\%}$ igual a 57,82 e envolve todos os dímeros que apresentam NG menores que 1,67. Esta segunda e última etapa apresenta um NG/NC igual a 0,93; o qual é possível inferir que há uma transição da predominância de fatores energéticos para topológicos. Desta forma conclui-se que primeiramente as colunas se formam e após aproximam-se e se acomodam dando origem ao cristal.

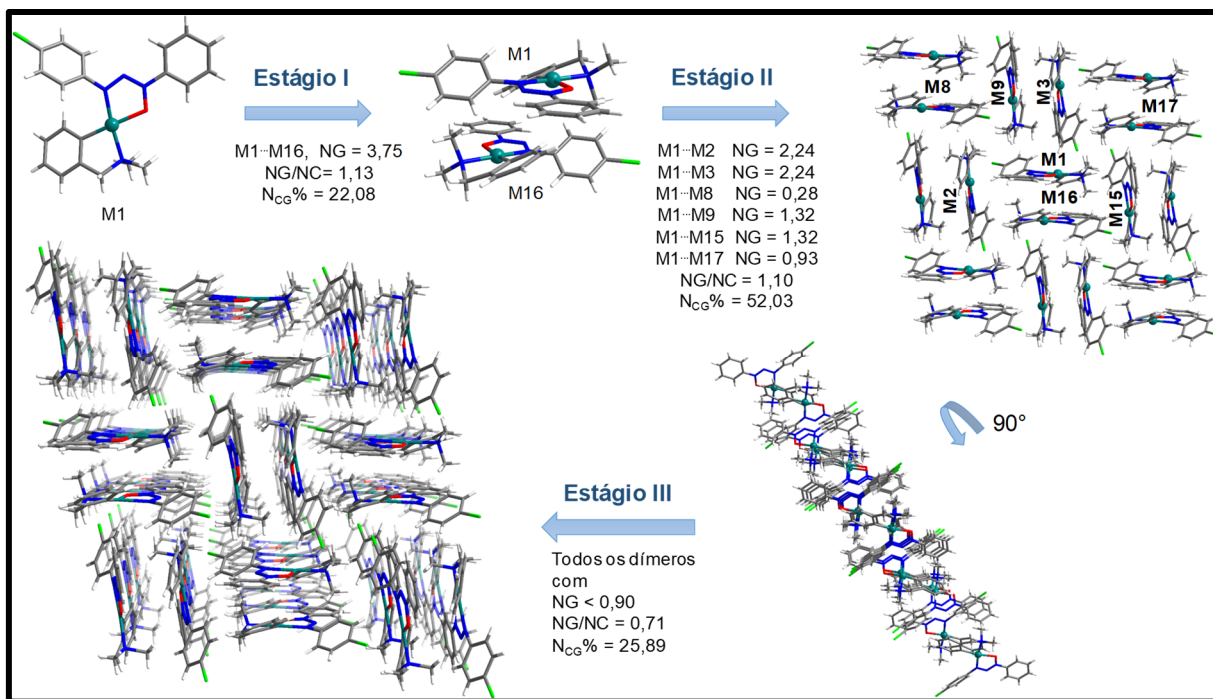
Figura 61 - Mecanismo de cristalização do composto **14**.



O composto **15** possui um mecanismo de cristalização em três estágios, **Figura 62**. O primeiro estágio está relacionado a formação do dímero M1-M16. Esta primeira etapa apresenta um NG de 3,75 (-20,51 kcal mol⁻¹) e um NC de 3,33; o que representa um $N_{CG\%}$ de 22,08. O parâmetro NG/NC = 1,13 nos indica que o primeiro estágio ocorre uma pequena predominância da contribuição energética em relação a topológica. No segundo estágio ocorre a formação da camada bidimensional, relacionando os dímeros M1-M2, M1-M3, M1-M8, M1-M9, M1-M15, M1-M17 e outros dímeros de consequência (que não pertencem a delimitação do cluster). Esta etapa reduziu a dominância energética sobre a topológica (NG/NC = 1,10). Além disso, nesta segunda etapa ocorre o ponto de não retorno, atingindo um $N_{CG\%}$ de 52,03. Na terceira e última etapa ocorre a aproximação das camadas, originando o sistema tridimensional. Esta aproximação possui em $N_{CG\%}$ igual a 25,89 e envolve todos os dímeros que apresentam NG

menores que 0,90. Esta última etapa apresenta um NG/NC igual a 0,71; indicando a transição da dominância das contribuições, em que os fatores topológicos sobrepõem-se aos energéticos.

Figura 62 - Mecanismo de cristalização do composto **15**.



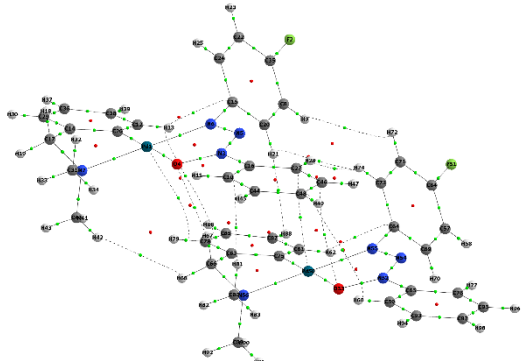
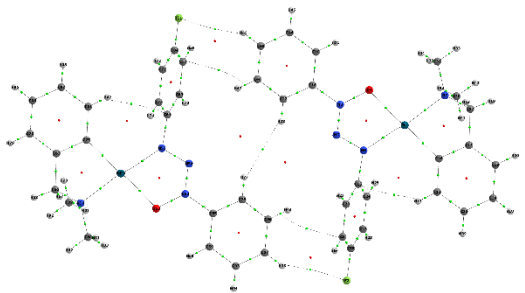
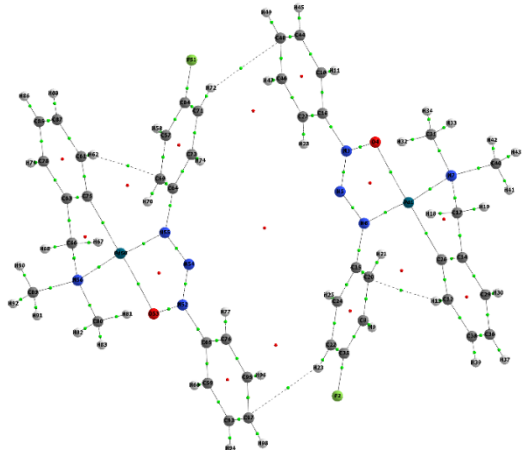
Os compostos **16** e **17** apresentam mecanismos de cristalização iguais aos do composto **15**. Seus mecanismos estão dispostos nas **Figuras D 24** e **Figura D25**, respectivamente, nos Apêndices D.

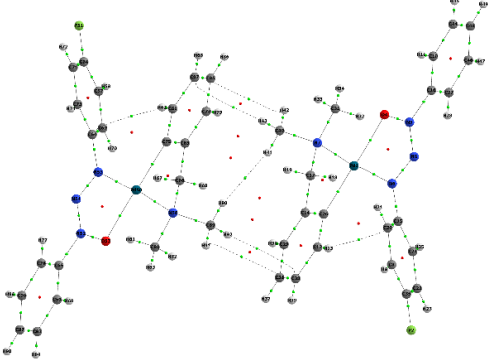
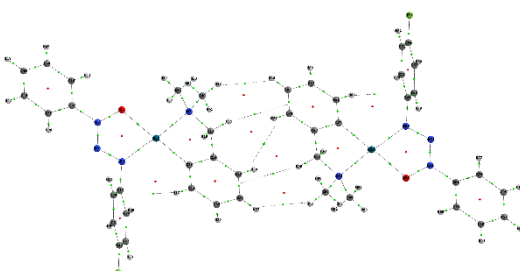
5.4.2.6. Análise por QTAIM das interações intermoleculares

Em posse dos dados de QTAIM é possível fazer a fragmentação da energia de estabilização dos dímeros.

Nas **Tabela 26** e **Tabela 27** estão dispostos os valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para cada interação presente nos dímeros moleculares mais energéticos dos compostos **14** - **15**. Além dessas, estão destacados os tipos de interações com suas respectivas energias e contribuições na estabilização do dímero e do cluster supramolecular. Os dados completos para os compostos **14** - **17** estão dispostos nos Apêndices D (**Tabela D 6** - **D 9**).

Tabela 26- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **14**.

Composto 14				
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H26...H12'	0,001292	0,005682	-0,58
	C24...H22	0,001488	0,004772	-0,67
	H36...C33'	0,001719	0,005309	-0,77
	H15...H13'	0,001888	0,007558	-0,85
	H16...H12'	0,001999	0,008194	-0,90
	H39...H37'	0,002041	0,008586	-0,92
	Pd...C33'	0,003661	0,009774	-1,64
	C24...O'	0,004035	0,013445	-1,81
	C26...Pd'	0,004805	0,011783	-2,15
	H16...C35'	0,005436	0,017121	-2,44
	C21...H37'	0,006092	0,017462	-2,73
	O...H37'	0,009976	0,030929	-4,47
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...C	-6,61	33,16	7,49	
H...H	-3,24	16,25	3,67	
Pd... π	-3,80	19,05	4,31	
C...O	-1,81	9,08	2,05	
C-H...O	-4,47	22,45	5,07	
Dímeros M1-M9	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H26...H26'	0,000402	0,001456	-0,19
	H24...F'	0,003937	0,019427	-1,88
	F...H24'	0,003937	0,019427	-1,88
	H25...C15'	0,004054	0,013026	-1,93
	C15'...H25'	0,004054	0,013026	-1,93
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
C-H...C	-3,87	49,49	4,39	
C-H...F	-3,76	48,06	4,26	
H...H	-0,19	2,45	0,22	
Dímeros M1-M10	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C24...H15'	0,004704	0,014328	-4,35
	H15...C24'	0,004704	0,014328	-4,35
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...C	-8,69	100,00	9,86	

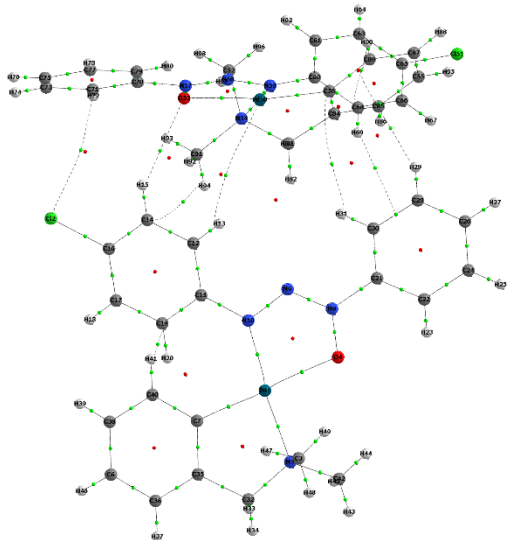
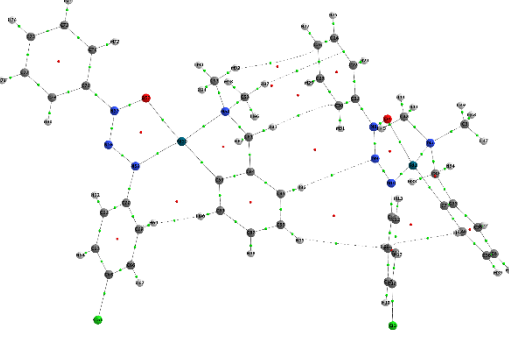
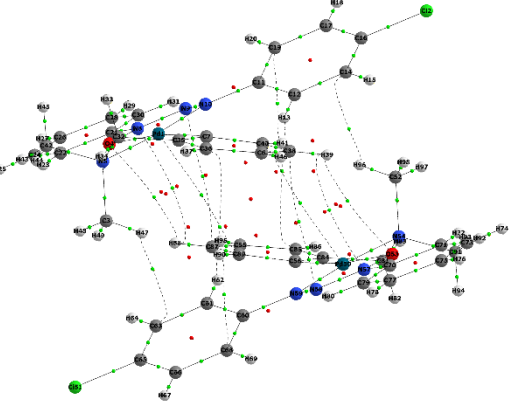
Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H41...H90	0,003166	0,012932	-1,56
	C38...H92	0,003517	0,01174	-1,74
	H43...C87	0,003517	0,01174	-1,74
	C36...H91	0,003679	0,011869	-1,81
	H42...C85	0,003679	0,011869	-1,81
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-1,56	18,03	1,77	
C-H...C	-7,10	81,97	8,05	
Dímeros M1-M18	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H39...H35'	0,00225	0,009635	-0,89
	H35...H39'	0,00225	0,009635	-0,89
	H39...H39'	0,003123	0,011751	-1,23
	C34...H39'	0,003516	0,010131	-1,38
	H39...C34'	0,003516	0,010131	-1,38
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-3,00	52,02	3,40	
C-H...C	-2,77	47,98	3,14	

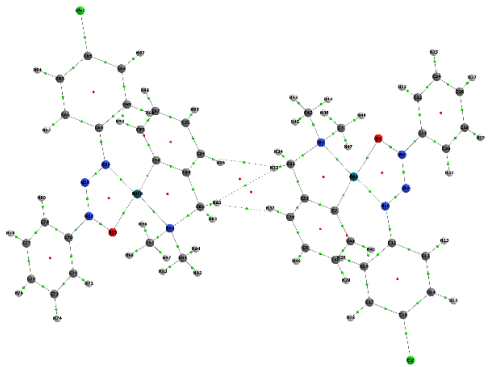
* G_{INT} em kcal mol⁻¹

Os dímeros centrossimétricos M1-M2 e M1-M3 são os que apresenta maior energia de estabilização no cluster, correspondendo a um NC/NG de 42,18%. A coluna formada por estes dímeros está relacionada a um empilhamento, do qual se destacam as interações C-H... π , C-H...O e Pd... π . Estas interações apresentam energias de estabilização de 13,22; 8,94 e 7,6 kcal mol⁻¹, respectivamente.

A soma das energias das interações que envolvem o halogênio flúor (C-H...F, F... π) é igual a -10,32 kcal mol⁻¹, o que corresponde a 11,72 % na estabilização total do cluster supramolecular.

Tabela 27 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **15**.

Composto 15				
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Cl...H22'	0,001606	0,005721	-0,72
	H16...Pd'	0,002146	0,006679	-0,97
	H26...C31'	0,002562	0,008437	-1,16
	H25...C36'	0,004482	0,014154	-2,02
	C36...H12'	0,005064	0,015067	-2,29
	C15...H39'	0,006245	0,019649	-2,82
	H15...O'	0,009728	0,031311	-4,39
Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...C		-8,28	57,65	9,45
C-H...Cl		-0,72	5,05	0,83
Pd...H		-0,97	6,74	1,11
C-H...O		-4,39	30,56	5,01
Dímeros M1-M9/ M1-M15	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C16...H34'	0,002037	0,006366	-0,87
	C26...H38'	0,002091	0,006402	-0,89
	C14...H39'	0,002602	0,007363	-1,11
	N12...H33'	0,00386	0,013455	-1,65
	C12...H37	0,006382	0,01751	-2,72
Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...C		-5,59	77,26	6,39
C-H...N		-1,65	22,74	1,88
Dímeros M1-M16	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H12...C33'	0,002954	0,009158	-1,11
	C33...H12'	0,002954	0,009158	-1,11
	H14...N13'	0,003744	0,015869	-1,41
	N13...H14'	0,003744	0,015869	-1,41
	O...H35'	0,003794	0,01749	-1,43
	H35...O'	0,003794	0,01749	-1,43
	C14...N12'	0,003877	0,012804	-1,46
	N12...C14'	0,003877	0,012804	-1,46
	Pd...C35'	0,004852	0,012431	-1,83
	C35...Pd'	0,004852	0,012431	-1,83
	H38...C13'	0,008034	0,024859	-3,02
	C13...H38'	0,008034	0,024859	-3,02
Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster

	C-H...C	-8,27	40,32	9,44
	C-H...N	-2,82	13,74	3,22
	C-H...O	-2,86	13,92	3,26
	C...N	-2,92	14,22	3,33
	Pd... π	-3,65	17,80	4,17
Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H37...H37'	0,002493	0,012216	-1,41
	H33...H37	0,003265	0,012152	-1,84
	H37...H33'	0,003265	0,012152	-1,84
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H	-5,09	100,00	5,81

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

De acordo com os dados de *QTAIM* obtidos para o composto **15**, o dímero mais energético é o M1-M16, apresentando uma energia de -20,51 kcal mol⁻¹, correspondendo a um NG/NC de 22,08 %. As interações energeticamente mais relevantes continuam sendo as do tipo C-H... π com energias somadas de -8,27 kcal mol⁻¹, seguido da Pd... π com energias somadas de -3,65 kcal mol⁻¹. Estas interações correspondem à 13,61% da energia total de estabilização do cluster. Os dímeros centrossimétricos M1-M2 e M1-M3 possuem energias de estabilização de -14,37 kcal mol⁻¹ cada, correspondendo a um NG/NC de 30,40%. Estes dímeros possuem as interações C-H... π (-8,28 kcal mol⁻¹) e C-H...O (-4,39 kcal mol⁻¹) como os mais energéticos.

A soma das energias das interações que envolvem o átomo cloro (C-H...Cl, Cl... π e Cl...Cl) é igual a -7,54 kcal mol⁻¹, o que corresponde a 8,63 % na estabilização total do cluster supramolecular.

Para o composto **16**, o dímero mais energético é o M1-M17, apresentando uma energia de -22,15 kcal mol⁻¹, correspondendo a um NG/NC de 22,81 %. Assim como no composto **15**, dímero M1-M16, o composto **16**, dímero M1-M17, apresenta as interações do tipo C-H... π (-8,36 kcal mol⁻¹) e Pd... π (-4,40 kcal mol⁻¹) como as mais relevantes energeticamente. Estas interações correspondem à 14,09% da energia total de estabilização do cluster supramolecular. Os dímeros centrossimétricos M1-M2 e M1-M3 possuem energias de estabilização de -14,80 kcal mol⁻¹ cada, correspondendo a um NG/NC de 30,28%. Estes dímeros possuem as interações C-H... π (-8,14 kcal mol⁻¹) e C-H...O (-4,67 kcal mol⁻¹) como as mais energéticas, estas somando 28,3 % da energia total de estabilização do cluster.

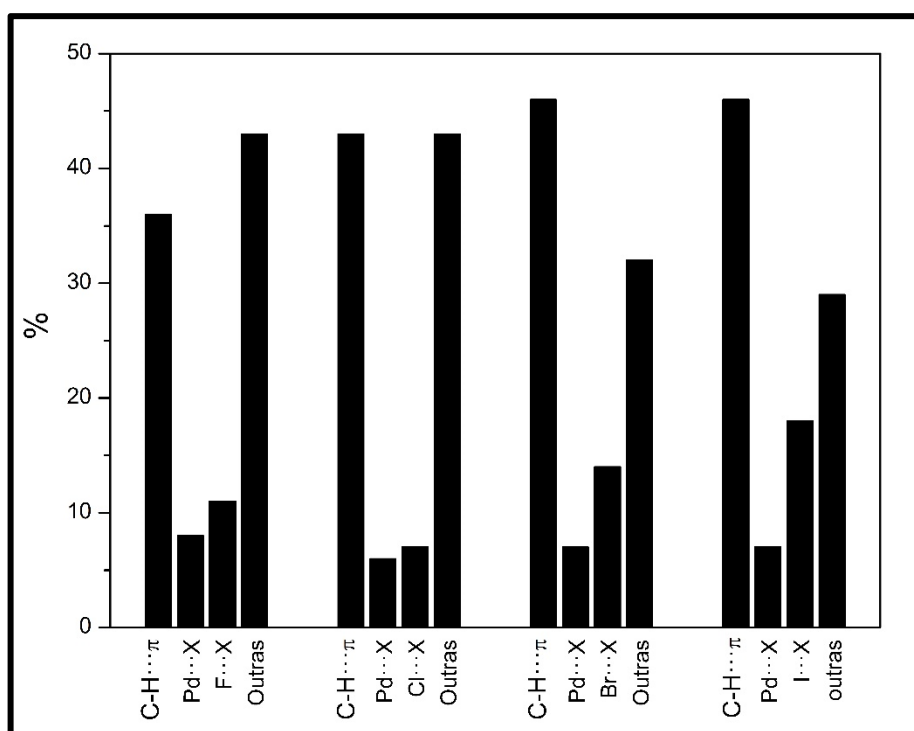
A soma das energias das interações que envolvem o halogênio bromo ($\text{C-H}\cdots\text{Br}$, $\text{Br}\cdots\pi$ e $\text{Br}\cdots\text{Br}$) é igual a $-11,04 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que corresponde a 12,17 % na estabilização total do cluster supramolecular.

O composto **17** possui cluster supramolecular isoestrutural ao **15**, deste modo, o dímero mais energético também é o M1-M16, apresentando uma energia de $-22,77 \text{ kcal mol}^{-1}$, correspondendo a um NG/NC de 23,14 %. Este dímero apresenta também as interações do tipo $\text{C-H}\cdots\pi$ ($-8,82 \text{ kcal mol}^{-1}$) e $\text{Pd}\cdots\pi$ ($-4,46 \text{ kcal mol}^{-1}$) como as mais relevantes energeticamente. Estas interações correspondem à 14,54% da energia total de estabilização do cluster supramolecular. Os dímeros centrossimétricos M1-M2 e M1-M3 possuem energias de estabilização de $-14,78 \text{ kcal mol}^{-1}$ cada, correspondendo a um NG/NC de 30,34%. Estes dímeros possuem as interações $\text{C-H}\cdots\pi$ ($-7,63 \text{ kcal mol}^{-1}$) e $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($-4,71 \text{ kcal mol}^{-1}$) como as mais energéticas, estas correspondendo a 27,06 % da energia total de estabilização do cluster.

A soma das energias das interações que envolvem o halogênio bromo ($\text{C-H}\cdots\text{I}$, $\text{I}\cdots\pi$ e $\text{I}\cdots\text{I}$) é igual a $-16,64 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que corresponde a 18,26 % na estabilização total do cluster supramolecular.

A **Figura 63** mostra um gráfico indicando a porcentagem de contribuição energética para as principais interações intermoleculares apresentadas nos sistemas **14-17**.

Figura 63– Gráfico resumo das contribuições energéticas das interações para **14-17**.

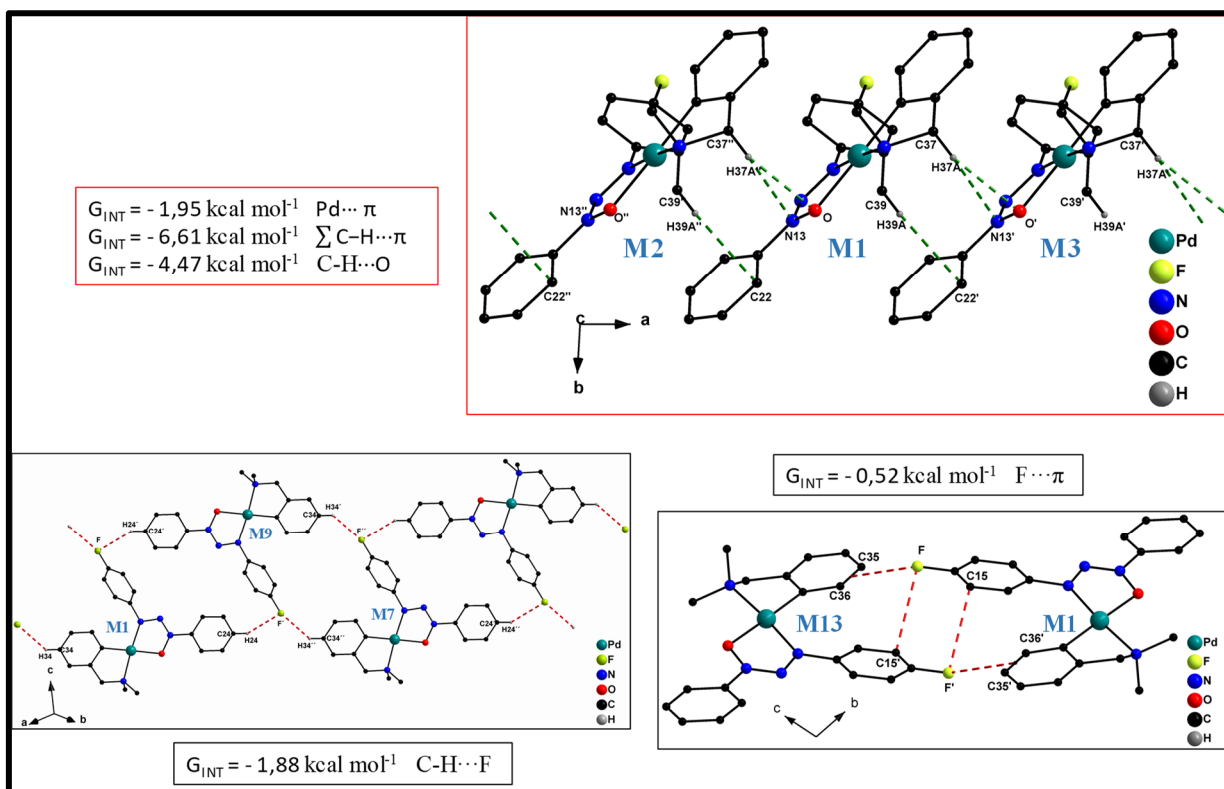


É possível observar um aumento da contribuição energética para a interação do tipo C-H...C, conforme aumento do raio atômico do halogênio na série. Esta interação apresentou valores de 36,2; 43,5; 46 e 46,3%, respectivamente para 14 – 17. Esta série de compostos não apresentou interação do tipo $\pi \cdots \pi$. As interações envolvendo o átomo de halogênio seguiram esta ordem de contribuição (I > Br > F > Cl).

5.4.2.7. Análise Geométrica das interações intermoleculares

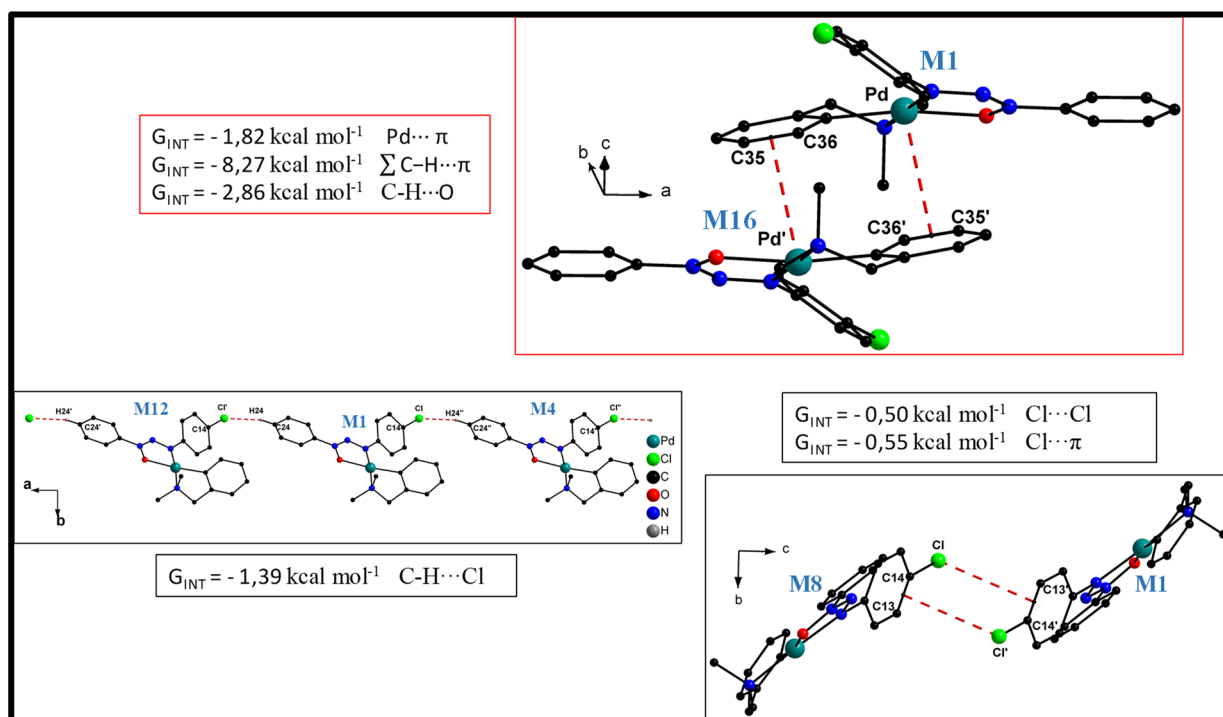
O composto **14**, considerando os critérios da soma dos raios de van der Waals e demais parâmetros geométricos, possui caminhos de interação como as: Pd... π , C-H... π e C-H...O, ao longo do plano cristalográfico *ab*. Este arranjo é o mais energético do cluster supramolecular (-39,84 kcal mol⁻¹), envolve os dímeros centrossimétricos M2-M1-M3 e apresentam energias de -1,95, -6,61 e -4,47 kcal mol⁻¹ respectivamente para as interações Pd... π , Σ C-H... π e C-H...O. Este composto apresenta ainda interações envolvendo o átomo flúor como: C-H...F (envolvendo os dímeros M1-M9 e M1-M7) e F... π (envolvendo os dímeros M1-M13), como mostra a **Figura 64**. Porém estas interações envolvendo o flúor não são energeticamente relevantes, sendo a C-H...F com energia de -1,88 kcal mol⁻¹ e a F... π com 0,52 kcal mol⁻¹.

Figura 64 - Arranjos supramoleculares para **14**.



O composto **15** possui caminhos de interação como as: Pd··· π , C-H··· π e C-H···O, ao longo do plano cristalográfico *ca*. Este arranjo é o mais energético do cluster supramolecular (-20,51 kcal mol⁻¹), envolve os dímeros M1-M16 e apresentam energias de -1,82, -8,27 e -2,86 kcal mol⁻¹, respectivamente para as interações Pd··· π , Σ C-H··· π e C-H···O. Este composto apresenta interações envolvendo o átomo cloro como : C-H···Cl (envolvendo os dímeros M12-M1-M4), Cl···Cl e Cl··· π (envolvendo os dímeros M1-M8), como mostra a **Figura 65**. Porém estas interações envolvendo o cloro não são energeticamente relevantes, sendo a C-H···Cl com energia de -1,39 kcal mol⁻¹, a Cl···Cl com -0,50 kcal mol⁻¹ e a Cl··· π com 0,55 kcal mol⁻¹.

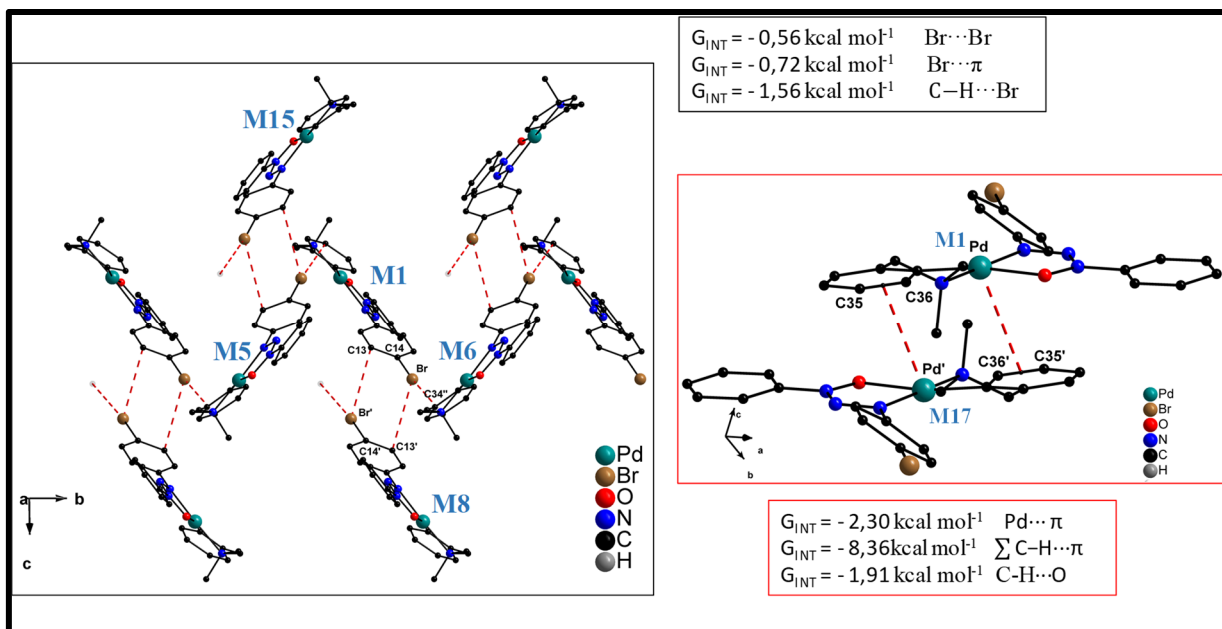
Figura 65 - Arranjos supramoleculares para **15**.



O composto **16** possui caminhos de interação como as: Pd··· π , C-H··· π e C-H···O, ao longo do plano cristalográfico *cb*. Este arranjo é o mais energético do cluster supramolecular (-22,15 kcal mol⁻¹), envolve os dímeros M1-M17 e apresentam energias de -2,30, -8,36 e -1,91 kcal mol⁻¹, respectivamente para as interações Pd··· π , Σ C-H··· π e C-H···O. Este composto apresenta interações envolvendo o átomo bromo como: C-H···Br, Br···Br e Br··· π (envolvendo os dímeros M1-M5, M1-M15, M1-M6 e M1-M8), como mostra a **Figura 66**, em um arranjo bidimensional ao longo do plano *bc*. Porém estas interações envolvendo o bromo não são

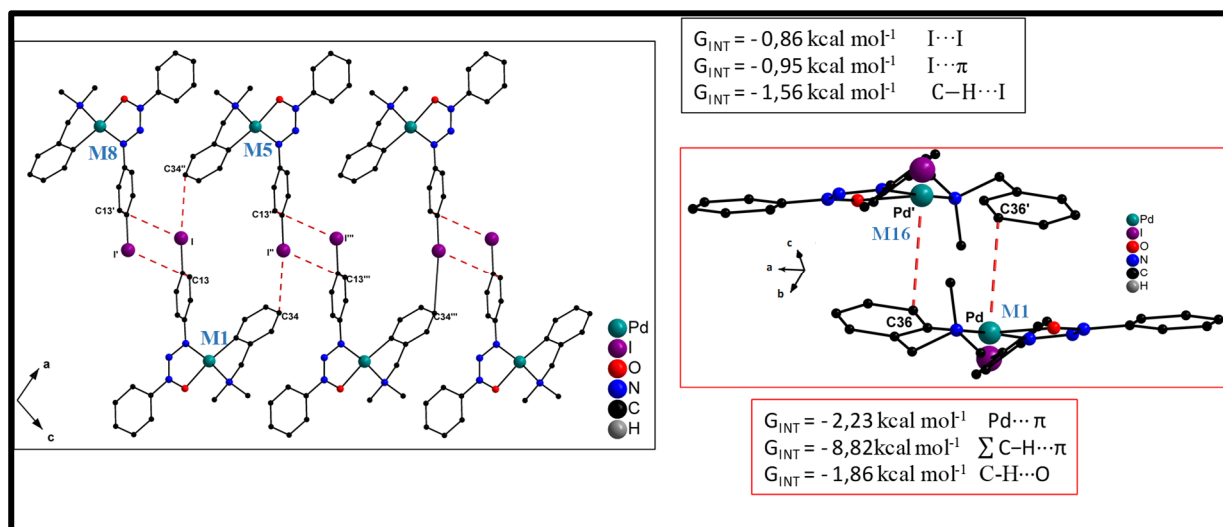
energeticamente relevantes, sendo a C-H...Br com energia de $-1,56 \text{ kcal mol}^{-1}$, a Br...Br com $-0,56 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a Br... π com $0,56 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Figura 66 - Arranjos supramoleculares para **16**.



O composto **17** possui caminhos de interação como as: Pd... π , C-H... π e C-H...O, ao longo do plano cristalográfico *cb*. Este arranjo é o mais energético do cluster supramolecular ($-22,77 \text{ kcal mol}^{-1}$), envolve os dímeros M1-M17 e apresentam energias de $-2,23$, $-8,82$ e $-1,86 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente para as interações Pd... π , \sum C-H... π e C-H...O. Este composto apresenta interações envolvendo o átomo iodo como: C-H...I, I...I e I... π (envolvendo os dímeros M1-M5 e M1-M8), como mostra a **Figura 67**, em um arranjo bidimensional ao longo do plano *ac*. Porém estas interações envolvendo o iodo não são energeticamente relevantes, sendo a C-H...I com energia de $-1,56 \text{ kcal mol}^{-1}$, a I...I com $-0,86 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a I... π com $0,95 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Figura 67 - Arranjos supramoleculares para 17.



6. CONCLUSÕES

No primeiro capítulo, observou-se que os compostos **1-4** ($X = \text{halogênio}$) apresentaram contribuições de mais de 50% no primeiro estágio. Já o composto **5** ($X = \text{H}$), que formou um primeiro dímero robusto na primeira etapa, atingiu 50% da contribuição energética apenas no segundo estágio. Os compostos **1-5** apresentaram comportamento semelhante durante as etapas, isto é, primeiro um domínio da energia de estabilização das interações e o passo final do processo de cristalização dependendo quase que exclusivamente de um processo topológico. Foi possível assegurar a existência de interações $X \cdots \pi$ e avaliar sua participação na formação de cristais, mostrando que a formação deste tipo de interação nestas moléculas é consequência de um processo topológico. Foram realizadas análises de UV-Vis, TGA e DSC para observar as propriedades especiais dessas moléculas. Também foi possível avaliar que essas estruturas são estáveis (perda de massa a $T > 129^\circ \text{C}$) e se decompõem em duas etapas principais. Além disso, o ϵ dos compostos halogenados mostrou que todos os compostos possuem uma forte capacidade de absorção, indicando propriedades ópticas promissoras.

No segundo capítulo, foram sintetizados quatro complexos inéditos de ouro(I) (**6-9**), os quais apresentaram geometria de coordenação linear, estendida para geometria T quando se considera a interação $\text{Au} \cdots \text{O}$. Estes compostos apresentaram interação do tipo $\text{C-H} \cdots \text{Au}$, que foram avaliadas através de critérios geométricos clássicos e por cálculos da química quântica. Foi constatado a existência desta interação e classificada como de natureza anagóstica. Dois complexos de Au(I) análogos **R1** e **R2**, reportados na literatura, porém sem a presença do oxigênio (*N*-óxido). Nestes dois modelos moleculares, foram observados esta interação apenas quando analisados estritamente por parâmetros geométricos. Os dados de *QTAIM* não confirmaram a existência desta interação nestes dois modelos. Diante disso, constatou-se que a interação $\text{Au} \cdots \text{O}$, que apresenta as menores distâncias reportadas na literatura, têm papel fundamental para a existência da interação anagóstica. A explicação está na forte atração eletrostática que o oxigênio provoca sobre o átomo de ouro. O oxigênio possuindo potencial negativo atrai o ouro, que possui um potencial positivo. Esta atração provoca a indução de um potencial parcial negativo ao lado oposto da interação $\text{Au} \cdots \text{O}$, que pode ser explicada pelo grande raio atômico do ouro(I), possibilitando uma grande polarizabilidade. Desta forma, o hidrogênio com carga parcial positiva é capaz de interagir eletrostaticamente com o átomo de ouro, de forma análoga a uma ligação de hidrogênio.

No terceiro capítulo, foram sintetizados quatro complexos inéditos de paládio(II) **10-13**, com geometria de coordenação quadrática. Os compostos apresentaram mecanismos de cristalização em duas etapas principais. Estas duas etapas correspondem a formação de colunas (empilhamentos) e suas respectivas aproximações. Todos apresentaram contribuições próximas de 50% no primeiro estágio e também foi possível observar a transição da dominância de contribuição energética para topológica, do primeiro para o segundo estágio, pelo parâmetro NG/NC. Constatou-se que o tamanho do raio atômico do halogênio influencia no ângulo interno (desvio na ortogonalidade) do empilhamento que gera as colunas. O tamanho do raio atômico interfere nos tipos de interações intermoleculares predominantes entre as unidades moleculares que compõem a coluna, assim como na forma de aproximação destas. Quanto maior o raio atômico, maior o desvio da ortogonalidade. Além disso, a forma como as colunas se aproximam, no mecanismo de cristalização, é consequência dos seus respectivos ângulos internos.

No quarto capítulo, foram sintetizados quatro complexos heteroléticos organometálicos de paládio(II) inéditos (**14-17**), com geometria de coordenação quadrática. Observou-se que o composto **14** apresentou mecanismo de cristalização em duas etapas principais, enquanto **15-17** apresentaram em três etapas principais. O mecanismo de cristalização de **14** foi semelhante ao da série **10-13**, em que ocorre a formação de colunas e posterior aproximação das mesmas. Já para os compostos **15-17**, houve a formação de um dímero robusto na primeira etapa. Na segunda etapa ocorreu a formação da camada bidimensional que se aproximaram e formaram a rede tridimensional, na terceira etapa. Também foi possível observar a transição da dominância de contribuição energética para topológica, do primeiro para o segundo estágio e terceiro estágio, pelo parâmetro NG/NC.

7. REFERÊNCIAS

ALONSO, D. A; NÁJERA, C. Oxime-derived palladacycles as source of palladium nanoparticles. **Chemical Society reviews**, v. 39, p. 2891–2902, 2010.

ARIGA, K. et al. Molecular recognition: from solution science to nano/materials technology. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5800, 2012.

ARIGA, K.; KUNITAKE, T. **Supramolecular Chemistry — Fundamentals and Applications**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

AROYO, M. I. (ED.). **International Tables for Crystallography**. Chester, England: International Union of Crystallography, 2016. v. A

ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 8, p. 1637–1641, 8 jan. 2011a.

ARUNAN, E. et al. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 8, p. 1619–1636, 8 jan. 2011b.

ARUNAN, E. Hydrogen bond seen, halogen bond defined and carbon bond proposed: Intermolecular bonding, a field that is maturing! **Current Science**, v. 105, n. 7, p. 892–894, 2013.

AUFFINGER, P. et al. Halogen bonds in biological molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 48, p. 16789–16794, 30 nov. 2004.

BACK, D. F. et al. Synthesis and Structural Features of New Schiff Base Complexes of Mononuclear Mn^{IV}, Dinuclear Co^{II}Co^{III}, and Tetranuclear Cu^{II}. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 641, n. 5, p. 941–947, 2015.

BADER, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. 1st. ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 1994.

BARTLETT, R. J.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 1, p. 291–352, 22 fev. 2007.

BATSANOV, S. S. Van der Waals Radii of Elements. **Inorganic Materials Translated from Neorganicheskie Materialy Original Russian Text**, v. 37, n. 9, p. 871–885, 2001.

BEHM, M. B. **Síntese e Avaliação de Arranjos Supramoleculares de Trizenos Monocatenado e Complexos com Cátions Co³⁺, Cu²⁺, Ag⁺ e Au⁺**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

BELETSKAYA, I. P.; CHEPRAKOV, A. V. Palladacycles in catalysis - A critical survey. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 689, n. 24 SPEC. ISS., p. 4055–4082, 2004.

BIANCHI, R.; PILATI, T.; SIMONETA, M. Crystal structure refinement with constraints. **Computers & Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 49–51, jan. 1978.

BRAGA, D. Crystal engineering, Where from? Where to? **Chemical Communications**, n. 22, p. 2751, 2003.

BRAGA, D.; GREPIONI, F. Organometallic crystal engineering: prospects for a systematic design. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 183, n. 1, p. 19–41, 1999.

BRAGA, D.; GREPIONI, F. Intermolecular interactions in nonorganic crystal engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 9, p. 601–608, 2000.

BRAGA, D.; GREPIONI, F.; DESIRAJU, G. R. Crystal Engineering and Organometallic Architecture. **Chem. Rev.** **1998**, v. 98, n. 4, p. 1375–1405, 1998.

BRAMMER, L. Developments in inorganic crystal engineering. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 8, p. 476, 2004.

BROCH, F. **Síntese, Cristalografia e Propriedades de ligantes Triazenos Mono e Biscatenados e derivados complexos de Cu(II), Ni(II) e Pd(II)**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

BROOKHART, M.; GREEN, M. L. H.; PARKIN, G. Agostic interactions in transition metal compounds. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 17, p. 6908–6914, 2007.

BURLA, M. C. et al. SIR2004 : an improved tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 38, n. 2, p. 381–388, 1 abr. 2005.

CAIRES, A. C. F. et al. Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopaladados estabilizados com ligantes bifosfínicos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 329–334, 1999.

ČERNÝ, J.; HOBZA, P. The X3LYP extended density functional accurately describes H-bonding but fails completely for stacking. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 7, n. 8, p. 1624–1626, 2005.

CHAI, C. P. et al. The enhancing effect of mesogen-jacketed liquid crystalline polymer PBPCS on epoxy resin. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 103, n. 1, p. 1–7, 2015.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.

CHONG, Y. S. et al. A High-Barrier Molecular Balance for Studying Face-to-Face Arene-Arene Interactions in the Solid State and in Solution. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 36, p. 9117–9126, 14 set. 2009.

CIUNIK, Z. et al. cis–trans isomerism and rotational isomerism in triazene-1-oxide bis-chelates of palladium(ii). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 6, p. 885, 2002.

CLARK, T. et al. Halogen bonding: the σ -hole. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 2, p. 291–296, 24 jan. 2007.

CLAYDEN, J. et al. What is organic Chemistry? **Organic Chemistry**, v. 4, p. 1–17, 2001.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Amines, C=N, and N=O compounds. In: **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier, 1990a. p. 339–354.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Olefin Groups. In: **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier, 1990b. p. 247–260.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Aromatic and Heteroaromatic rings. In: **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier, 1990c. p. 261–288.

COPE, A. C.; FRIEDRICH, E. C. Electrophilic aromatic substitution reactions by platinum(II) and palladium(II) chlorides on N,N-dimethylbenzylamines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 4, p. 909–913, fev. 1968.

COPE, A. C.; SIEKMAN, R. W. Formation of Covalent Bonds from Platinum or Palladium to Carbon by Direct Substitution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87, n. 4, p. 3272–3273, 1965.

CUTILLAS, N. et al. Anticancer cyclometalated complexes of platinum group metals and gold. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 19–20, p. 2784–2797, 2013.

DĄBKOWSKA, I.; JUREČKA, P.; HOBZA, P. On geometries of stacked and H-bonded nucleic acid base pairs determined at various DFT, MP2, and CCSD(T) levels up to the CCSD(T)/complete basis set limit level. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 20, p. 204322, 22 maio 2005.

DE ALMEIDA, E. T. et al. Self-assembly of organometallic Pd(II) complexes via CH₃– π interactions: The first example of a cyclopalladated compound with herringbone stacking pattern. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1394–1398, dez.

2007.

DESIRAJU, G. R. **Crystal Design : Structure and Function**. [s.l: s.n.]. v. 7

DIMROTH, O. Synthesen mit Diazobenzolimid. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 36, n. 1, p. 909–913, jan. 1903.

DOMINGUES, V. O. et al. In vitro evaluation of triazenes: DNA cleavage, antibacterial activity and cytotoxicity against acute myeloid leukemia cells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2226–2237, dez. 2010.

DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, G. S. K. E J. R. V. **INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA – Tradução da 4ª edição norte-americana**. 4ª ed. ed. São Paulo: Cengage, 2010.

DOS SANTOS, A. J. R. W. A. et al. Crystal structure of 3-Phenyl-1-methyltriazene 1-oxide. **Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online**, v. 23, n. 12, p. x251–x252, 2007.

DOS SANTOS, A. J. R. W. A. et al. Triazene 1-oxide compounds: Synthesis, characterization and evaluation as fluorescence sensor for biological applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1060, n. 1, p. 264–271, fev. 2014.

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. The potential of palladacycles: More than just precatalysts. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2527–2571, 2005.

EGLI, M.; SARKHEL, S. Lone Pair–Aromatic Interactions: To Stabilize or Not to Stabilize. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 3, p. 197–205, mar. 2007.

ESCOBAR, J. J. et al. Versatile nuclearity in copper complexes with ortho functionalized 1,3-bis(aryl)triazenido ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 6, p. 1150–1156, abr. 2010.

FLACK, H. D. On enantiomorph-polarity estimation. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 39, n. 6, p. 876–881, 1 nov. 1983.

FOURMIGUÉ, M. Halogen bonding: Recent advances. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 13, n. 3–4, p. 36–45, jun. 2009.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian** Wallingford CT Gaussian, Inc., , 2009.

FRIZZO, C. **Estrutura Molecular e Supramolecular de Pirazol[1,5-a]Pirimidinas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

FRIZZO, C. P. et al. Energetic and topological insights into the supramolecular structure of dicationic ionic liquids. **CrystEngComm**, v. 17, n. 15, p. 2996–3004, 2015.

GIELEN, M.; TIEKINK, E. R. T. **Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based**

Diagnostic Agents. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

GIELEN, M.; TIEKINK, E. R. T. **Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine.** [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

GILDAY, L. C. et al. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p. 7118–7195, 2015.

GRABOWSKI, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? **Chemical Reviews**, v. 111, n. 4, p. 2597–2625, 13 abr. 2011.

GRIESS, P. . London: Angewandte Chemie, 1859. v. 9

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, set. 2004.

GRIMME, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 3, p. 34108, 21 jan. 2006a.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 30 nov. 2006b.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 21 abr. 2010.

GRIMME, S. et al. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5105–5154, 11 maio 2016.

HÄRTER VANIEL, A. P. et al. Asymmetric and symmetric triazenido cyclopalladated complexes: Synthesis, structural analysis and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1083, p. 311–318, mar. 2015.

HÖRNER, M. et al. Der erste metallkomplex mit neutralem 1,2-bis(phenyltriazeno)benzol als ligand: Synthese und struktur von $[Cd\{PhN_3(H)C_6H_4N_3(H)Ph\}\{PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph\}_2]$. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 622, n. 7, p. 1177–1181, 1996.

HÖRNER, M. et al. [1,3-Bis(4-nitrophenyl)triazenido](triphenylphosphine)gold(I). **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 59, n. 10, p. m424–m426, 15 out. 2003.

HÖRNER, M. et al. 1-D Supramolecular Arrangement of $[C_6H_5NNN(O)C_6H_5]V(O)_2(C_5H_5N)]$ and $[O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5]V(O)_2(C_5H_5N)]$

through Hydrogen Bonding – Stabilization of cis-Dioxovanadium(V)(Pyridine) Fragments with 1,3-Disubstituted Triazenido 1-Oxide Anions as Ligands. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 634, n. 6–7, p. 1058–1062, jun. 2008.

HUSAIN, A. et al. Anagostic interactions, revisiting the crystal structure of nickel dithiocarbamate complex and its antibacterial and antifungal studies. **Polyhedron**, v. 30, n. 1, p. 33–40, 2011.

HUYNH, H. V.; WONG, L. R.; NG, P. S. Anagostic interactions and catalytic activities of sterically bulky benzannulated N-heterocyclic carbene complexes of nickel(II). **Organometallics**, v. 27, n. 10, p. 2231–2237, 2008.

IGLESIAS, B. A. **Avaliação da Associação Molecular de Complexos Metálicos com Ligante Triazenido 1-óxido**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

IGLESIAS, B. A. et al. The first supramolecular-assembling structure of [PbII {O₂N(C₆H₄)NNN(O)Ph}₂] through metal-η⁶arene π-interactions: Synthesis and X-ray characterization of aryl-substituted triazenide lead(II) complex. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 752, p. 12–16, fev. 2014.

JENKINS, S.; MORRISON, I. The chemical character of the intermolecular bonds of seven phases of ice as revealed by ab initio calculation of electron densities. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 1–2, p. 97–102, 2000.

JOHNSON, E. R. et al. Oscillations in meta-generalized-gradient approximation potential energy surfaces for dispersion-bound complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 3, p. 34111, 21 jul. 2009.

JOSEPH, L. et al. Synthesis, crystal growth, thermal, electronic and vibrational spectral studies of 1-(4-Bromophenyl)-3-(3,4-dimethoxy-phenyl)prop-2-en-1-one: A density functional theory study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1076, p. 687–697, nov. 2014.

JUREČKA, P. et al. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 555–569, 30 jan. 2007.

KALDEN, D. et al. 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)triazenides of potassium, magnesium, calcium, and strontium. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 17, p. 8089–8099, 2015.

KERR, J. A. Bond dissociation energies by kinetic methods. **Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 465–500, 1966.

KHAVASI, H. R.; GHANBARPOUR, A.; TEHRANI, A. A. Synthon crossover

between halogen $\cdots\pi$ and halogen \cdots halogen interaction. **CrystEngComm**, v. 16, n. 5, p. 749–752, 2014.

KORTH, M. et al. A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 1, p. 344–352, 12 jan. 2010.

KORTH, M. Third-Generation Hydrogen-Bonding Corrections for Semiempirical QM Methods and Force Fields. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 12, p. 3808–3816, 14 dez. 2010.

LANXESS. **N,N-DIMETHYLBENZYLAMINE**. Disponível em: <<http://lanxess.com.br/pt/products-solutions-brazil/brands-products/product-search/nn-dimethylbenzylamine/>>. Acesso em: 8 set. 2017.

LEE, J. D. **J. D. Lee Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução 5 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1996.

LEGO, C.; NEUMÜLLER, B. Reaktionen von 1,3-Diphenyltriazenid mit Cu⁺ und Tl⁺. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 637, n. 12, p. 1784–1789, out. 2011.

LEHN, J. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices. **Angew Chem.**, v. 27, n. 1, p. 89–112, 1988.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry. **Science**, New Series. v. 260, n. 5115, p. 1762–1763 CR–Copyright © 1993 American Ass, 18 jun. 1993.

LEHN, J.-M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 36, n. 2, p. 151–160, 2007.

LEMAN, J. T.; ROMAN, H. A.; BARRON, A. R. **Indium complexes of 1,3-diphenyltriazene**. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 1992.

LOCATELLI, A. **Síntese, Cristalografia e Atividade Biológica de complexos Triazenidos de Au(I), Ag(I), Pd(II) e Pt(II)**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

LÜ, W. et al. A Novel Efficient Mn 4+ Activated Ca 14 Al 10 Zn 6 O 35 Phosphor: Application in Red-Emitting and White LEDs. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 22, p. 11985–11990, 17 nov. 2014.

M. SCHMECK, H. Chemistry and Physics Nobels Hail Discoveries on Life and Superconductors; Three Share Prize for Synthesis of Vital Enzymes. **The New York Times**, p. 8–10, 1987.

MANZONI DE OLIVEIRA, G. et al. New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazene N-oxide: Synthesis, structural characterization and

luminescence properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, n. 1, p. 203–208, jan. 2011.

MARTINS, M. A. P. et al. Energetic and topological approach for characterization of supramolecular clusters in organic crystals. **RSC Adv.**, v. 4, n. 84, p. 44337–44349, 2014.

MARTINS, M. A. P. et al. Proposal for crystallization of 3-amino-4-halo-5-methylisoxazoles: an energetic and topological approach. **CrystEngComm**, v. 17, n. 38, p. 7381–7391, 2015.

MARTINS, M. A. P. et al. Polymorphism in an 18-membered macrocycle: an energetic and topological approach to understand the supramolecular structure. **CrystEngComm**, v. 18, n. 21, p. 3866–3876, 2016.

MARTINS, M. A. P. et al. Understanding the Crystalline Formation of Triazene N-Oxides and the Role of Halogen··· π Interactions. **CrystEngComm**, v. 20, p. 96–112, 2017.

MARVEL, C. S.; KAMM, O. Organic Chemical Reagents. III. β -Phenylhydroxylamine and cupferron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 41, n. 2, p. 276–282, fev. 1919.

MARY, Y. S. et al. Molecular structure, FT-IR, vibrational assignments, HOMO–LUMO analysis and molecular docking study of 1-[5-(4-Bromophenyl)-3-(4-fluorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl]ethanone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 473–482, fev. 2015.

MASOUD, M. S. et al. Solvent and substituent effects on spectroscopical changes of some diazoaminobenzene derivatives. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 13–14, p. 3102–3107, 2005.

MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Hydrogen bonding and π - π interactions in imidazolium-chloride ionic liquid clusters. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 17, n. 22, p. 14437–53, 2015.

MAYER, J. C. P. et al. Ferrocenylethenyl-substituted 1,3,4-oxadiazolyl-1,2,4-oxadiazoles: Synthesis, characterization and DNA-binding assays. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 841, p. 1–11, 2017.

MCGAUGHEY, G. B. π -Stacking Interactions. ALIVE AND WELL IN PROTEINS. **Journal of Biological Chemistry**, v. 273, n. 25, p. 15458–15463, 19 jun. 1998.

MELDOLA, R.; STREATFEILD, F. W. XLVI.—Researches on the constitution of azo- and diazo-derivatives. II. Diazoamido-compounds (continued). **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 51, p. 434–451, 1887.

MOOIBROEK, T. J.; GAMEZ, P.; REEDIJK, J. Lone pair– π interactions: a new supramolecular bond? **CrystEngComm**, v. 10, n. 11, p. 1501, 2008.

MOORE, D. S.; ROBINSON, S. D. Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetrazadienes, and Pentazadienes. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 30, n. C, p. 1–68, 1986.

MORAES, G. **Síntese, Estrutura Cristalina e Molecular de Complexos Triazenidos N-Óxidos de Cu(II), Ni(II) E Au(I) e Estudo dos seus Derivados Imobilizados em MCM-41**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

MORGAN, D. **Síntese e Caracterização de complexos de Cu(I), Cu(II) e Au(I) com ligantes Triazenidos contendo substituintes Triazóis**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

MORO, A. C. et al. Binuclear cyclopalladated compounds with antitubercular activity: synthesis and characterization of $[{\text{Pd}}(\text{C}_2\text{,N-dmba})(\text{X})]_2(\mu\text{-bpp})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}, \text{N}_3$; $\text{bpp} = 1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane}$). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 65, n. 8, p. 1434–1442, 2012.

MORO, A. C. et al. C₂N-dimethylbenzylamine cyclopalladated compounds: Evaluation of cytotoxic, mutagenic and antitubercular activities. **Medicinal Chemistry Research**, v. 24, n. 7, p. 2879–2888, 2015.

MUNSHI, P.; GURU ROW, T. N. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. **CrystEngComm**, v. 7, n. 100, p. 608, 2005.

MURRAY, J. S.; LANE, P.; POLITZER, P. Expansion of the σ -hole concept. **Journal of Molecular Modeling**, v. 15, n. 6, p. 723–729, 11 jun. 2009.

NAVARRO, R. et al. Metal complexes of biologically important ligands: Synthesis of amino acidato complexes of PdII containing a C,N-cyclometallated group as an ancillary ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 490, n. 1–2, p. 35–43, 1995.

NOGA, J.; BARTLETT, R. J. The full CCSDT model for molecular electronic structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 12, p. 7041–7050, 15 jun. 1987.

NOORI, Y. et al. What can only occur in supramolecular systems; first solid-state conversion of micro to nanostructures without any treatment in environmental conditions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. April 2017, p. 17–20, jan. 2018.

NURICUMBO-ESCOBAR, J. J. et al. Binuclear Palladium(I) and Palladium(II) Complexes of ortho -Functionalized 1,3-Bis(aryl)triazenido Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 6182–6189, jul. 2007.

PARAGINSKI, G. L. **Mono-, Bis- E Tris-Triazenos, Tetrazeno e Complexos de Cu(I), Ag(I), Au(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II) E Cu(III): Síntese, Caracterização, Estrutura**

Cristalina, Atividades Antitumoral, Antibacteriana e de Clivagem do DNA in Vitro. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

PARAGINSKI, G. L. et al. IN VITRO ANTIBACTERIAL ACTIVITY AND TOXICITY TOWARD *Artemia salina* Leach. OF SOME TRIAZENE COMPOUNDS. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1138–1144, 2014.

PATIL, S.; BUGARIN, A. Fifty Years of π -Conjugated Triaz-enes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2016, n. 5, p. 860–870, fev. 2016.

PERESYPKINA, E. V.; BLATOV, V. A. Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 56, n. 3, p. 501–511, 1 jun. 2000.

POLITZER, P.; MURRAY, J. S. Halogen Bonding: An Interim Discussion. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 2, p. 278–294, 4 fev. 2013.

POLITZER, P.; MURRAY, J. S.; CONCHA, M. C. Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 6–7, p. 643–650, 20 jun. 2007.

PUTZ, H.; BRANDENBURG, K. **Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact**Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2014. Disponível em: <<http://www.crystalimpact.com/diamond>>

RACHID, Z. et al. Design and synthesis of new stabilized combi-triazenes for targeting solid tumors expressing the epidermal growth factor receptor (EGFR) or its closest homologue HER2. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 19, n. 18, p. 5505–5509, 2009.

RAGHAVACHARI, K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 6, p. 479–483, maio 1989.

RAMOS, M. N.; PEREIRA, S. R. Conformation, electronic structure, and biological activity of antitumour triazenes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 1, p. 131, 1986.

RAO, Y. B. S.; MOHAN, S. R.; VEERAI AH, V. Vibrational and electronic spectra of N-aryl ring substituted (Z)-N-(4-amino-5-(4-chlorophenyl)-3-phenylthiazol-2(3H)-ylidene)benzamide compounds. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 140, p. 575–584, abr. 2015.

ŘEZÁČ, J.; HOBZA, P. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 1, p. 141–151, 10 jan. 2012.

ŘEZÁČ, J.; HOBZA, P. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5038–5071, 2016.

REZAEI, B. et al. Synthesis and crystal structure of 1-p-tolyl-3-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-triaz-1-ene 1-oxide. **X-ray Structure Analysis Online**, v. 28, n. 5, p. 37–38, 2012.

RILEY, K. E. et al. Stabilization and Structure Calculations for Noncovalent Interactions in Extended Molecular Systems Based on Wave Function and Density Functional Theories. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 9, p. 5023–5063, 8 set. 2010.

RILEY, K. E. et al. Assessment of the Performance of MP2 and MP2 Variants for the Treatment of Noncovalent Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 16, p. 4159–4169, 26 abr. 2012.

RILEY, K. E.; CUI, G.; MERZ, K. M. An ab Initio Investigation of the Interactions Involving the Aromatic Group of the Set of Fluorinated N-(4-Sulfamylbenzoyl)benzylamine Inhibitors and Human Carbonic Anhydrase II. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 20, p. 5700–5707, maio 2007.

S. BRAHMKSHATRIYA, P. et al. Quantum Mechanical Scoring: Structural and Energetic Insights into Cyclin-Dependent Kinase 2 Inhibition by Pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. **Current Computer Aided-Drug Design**, v. 9, n. 1, p. 118–129, 27 jan. 2013.

SAINT. .Madison, Wisconsin, USA, 2004.

SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A. K.; MUKHERJEE, M. 3-(o-Carboxyphenyl)-1-ethyltriazene 1-Oxide. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 54, n. 10, p. 1544–1546, 15 out. 1998.

SANTOS, F. B. **Síntese de Complexos de Cobre(II) com Ligantes Triazenido 4-Halofenil Substituídos e Investigação de Interações Secundárias entre Átomos de Halogênio**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

SCHEFFLER, H.; YOU, Y.; OTT, I. Comparative studies on the cytotoxicity, cellular and nuclear uptake of a series of chloro gold(I) phosphine complexes. **Polyhedron**, v. 29, n. 1, p. 66–69, jan. 2010.

SCHERER, W. et al. Anagostic interactions under pressure: Attractive or repulsive? **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 8, p. 2505–2509, 2015.

SCHWADE, V. D. et al. Pb \cdots N interactions and π -stacking in lead(II) bis(hydrazone) compounds. **Polyhedron**, v. 112, p. 96–103, 2016.

SEREBRYANSKAYA, T. V. et al. 1,3-Bis(2-alkyltetrazol-5-yl)triazenes and their Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes: Synthesis, spectroscopy, and thermal properties. Crystal structure of Fe(II) and Co(II) 1,3-bis(2-methyltetrazol-5-yl)triazene complexes. **Polyhedron**, v. 29, n. 14, p. 2844–2850, set. 2010.

SHELDRICK, G.M., S. **Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data** University of Göttingen, Germany, 1996.

SHISHKIN, O. V. Evaluation of true energy of halogen bonding in the crystals of halogen derivatives of trityl alcohol. **Chemical Physics Letters**, v. 458, n. 1–3, p. 96–100, 2008.

SIDOROV, O. I. et al. Ionic liquids as curing catalysts for epoxide-containing compositions. **Polymer Science, Series D**, v. 10, n. 2, p. 134–142, 2017.

SOBCZYK, L.; GRABOWSKI, S. J.; KRYGOWSKI, T. M. Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 10, p. 3513–3560, out. 2005.

SOVIZI, M. R. Thermal behavior of drugs : Investigation on decomposition kinetic of naproxen and celecoxib. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 1, p. 285–289, 2010.

SPEK, A. L. PLATON. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 65, n. 2, p. 148–155, 2009.

SRIDHAR, B.; RAVIKUMAR, K. Role of halogen–halogen contacts in the crystal structures of three new solvates of the drug oxyclozanide. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1056–1063, 2017.

STEVENS, M. F. G.; GESCHER, A.; TURNBULL, C. P. Antitumour activity, biomimetic oxidation and metabolism of heteroalicyclic triazenes. **Biochemical Pharmacology**, v. 28, n. 6, p. 769–776, 1979.

SWINBOURNE, E. S. The Decomposition of Halogen Compounds. **Comprehensive Chemical Kinetics**, v. 5, n. C, p. 149–233, 1972.

TIAN, S. et al. Anticancer gold(i)-phosphine complexes as potent autophagy-inducing agents. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 47, n. 33, p. 9318–9320, 2011.

TIZOTTI, M. K. et al. X-ray characterization and in vitro biological evaluation of 1-(4-amidophenyl)-3-(4-acetylphenyl)triazene and the gold(I) triazene complex {Au(I)[RPhNNNPhR']][PPh₃] [R=(CO)NH₂, R'=(CO)CH₃]. **Inorganica Chimica Acta**, v. 441, p. 78–85, fev. 2016.

TODD, A. K. **AIMAII** Overland Park KS, USA TK Gristmill Software, , 2015.
Disponível em: <aim.tkgristmill.com>

TOMA, S. H. Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio. 2007.

VERNIN, G. et al. **Synthesis of 1,3-Diaryltriazenes and their Derivatives by Aprotic Decomposition of Arylamines** *Synthesis*, 1977.

VOTH, A. R.; HAYS, F. A; HO, P. S. Directing macromolecular conformation through halogen bonds. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 15, p. 6188–6193, 10 abr. 2007.

W. STEED, J.; L. ATWOOD, J. **Supramolecular Chemistry**. 2nd ed ed. Chippenham, Wiltshire, UK: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

WANG, G.; PENG, Q.; LI, Y. Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 5, p. 322–332, 17 maio 2011.

WANG, Y.-H. et al. Use of Ab Initio Calculations to Provide Insights into the Strength and Nature of Interfluorine Interactions. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, p. 1083–1089, 2008.

WHEELER, S. E. Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 26, p. 10262–10274, 6 jul. 2011.

WHEELER, S. E.; HOUK, K. N. Through-Space Effects of Substituents Dominate Molecular Electrostatic Potentials of Substituted Arenes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 9, p. 2301–2312, 8 set. 2009.

WOLNY, J. A.; CIUNIK, Z.; RUDOLF, M. F. Crystal and molecular structure of palladium(II), copper(II) and zinc(II) complexes of 1-methyl-3-(4-methyl)phenyltriazene-1-oxide. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 25, n. 7, p. 407–412, jul. 1995.

YOUNG, D. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

ZACHARUK, M. et al. Estudo da Reação entre polietileno glicol e Resina Epoxídica na presença de n, n-dimetilbenzilamina. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 73–77, 2011.

ZINS, E.-L.; SILVI, B.; ALIKHANI, M. E. Activation of C–H and B–H bonds through agostic bonding: an ELF/QTAIM insight. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 14, p. 9258–9281, 2015.

ZOLLINGER, H. **Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds**.

Weinheim, (Federal Republic of Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1994.

APÊNDICES

Apêndice A – Dados compostos **1-5**

Espectros de Infravermelho

Figura A 1 - Espectro de infravermelho do composto 1.

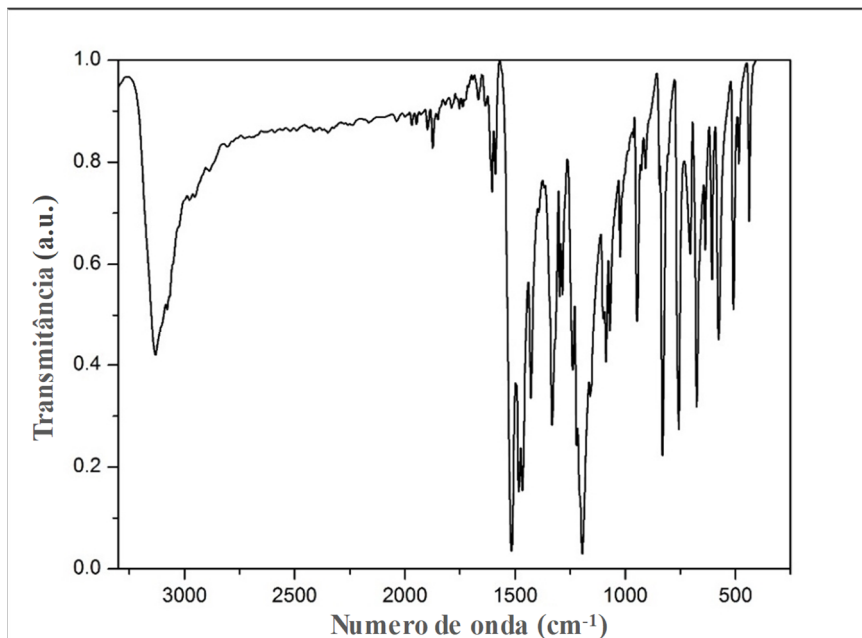


Figura A 2 - Espectro de infravermelho do composto 2.

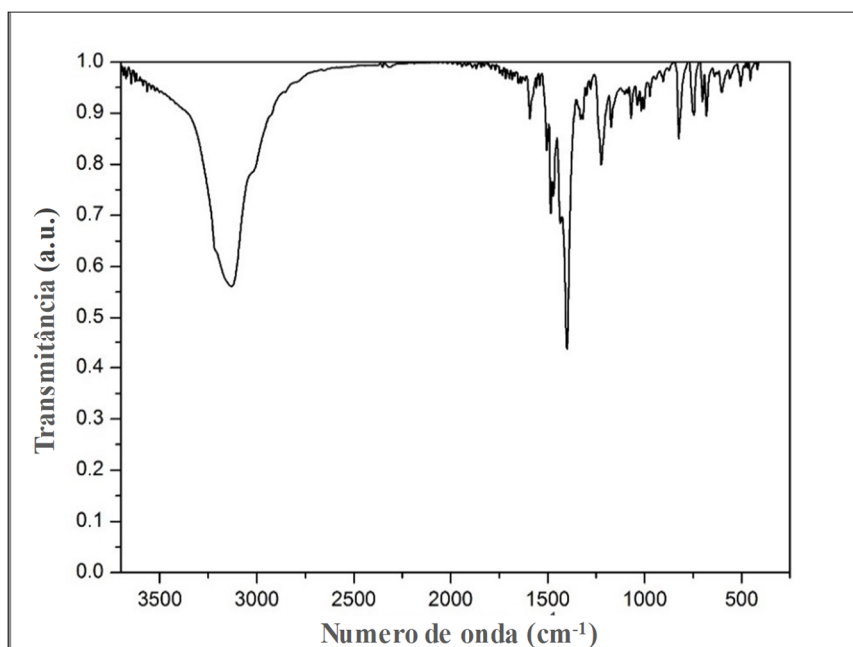


Figura A 3 - Espectro de infravermelho do composto 3.

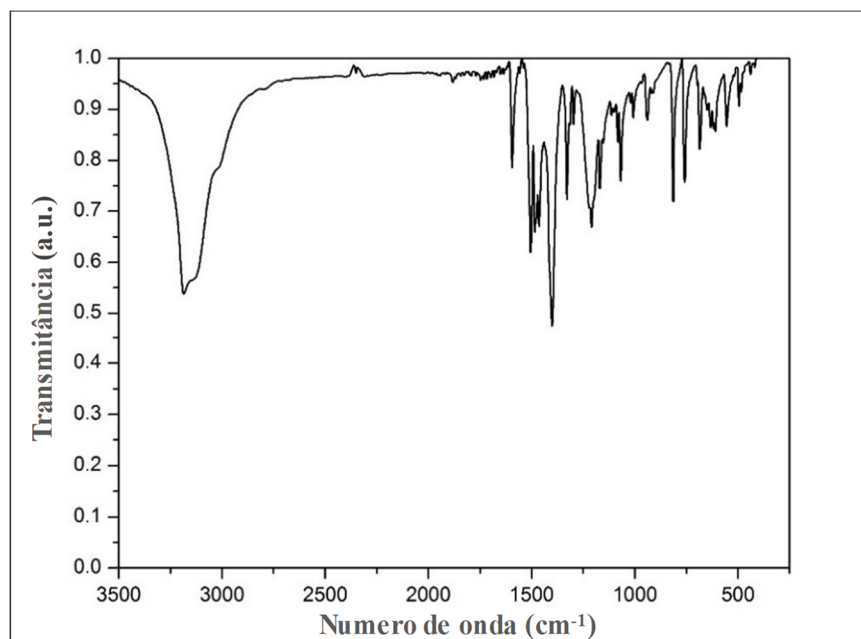
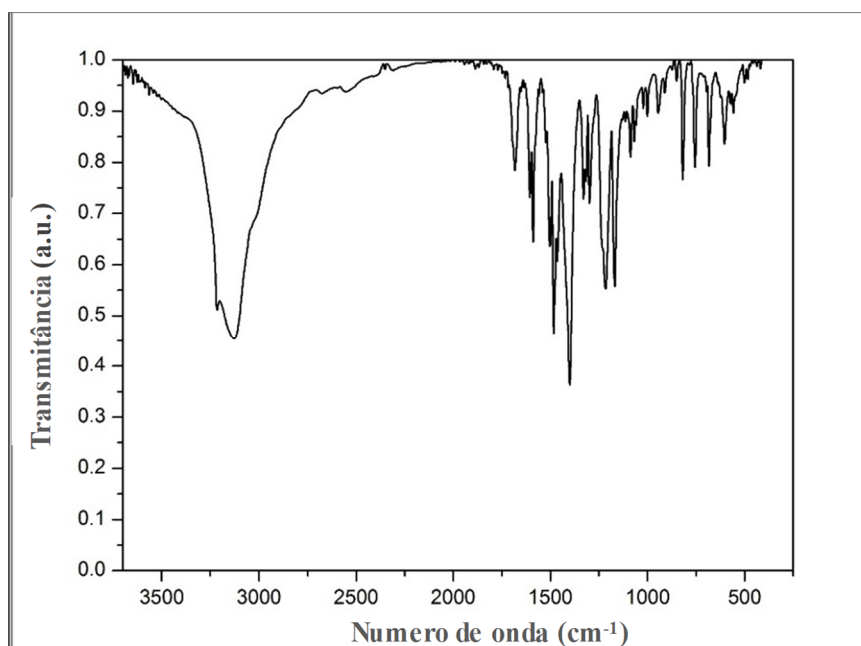


Figura A 4 - Espectro de infravermelho do composto 4.



Espectro Raman

Figura A 5 - Espectro de Raman do composto 1.

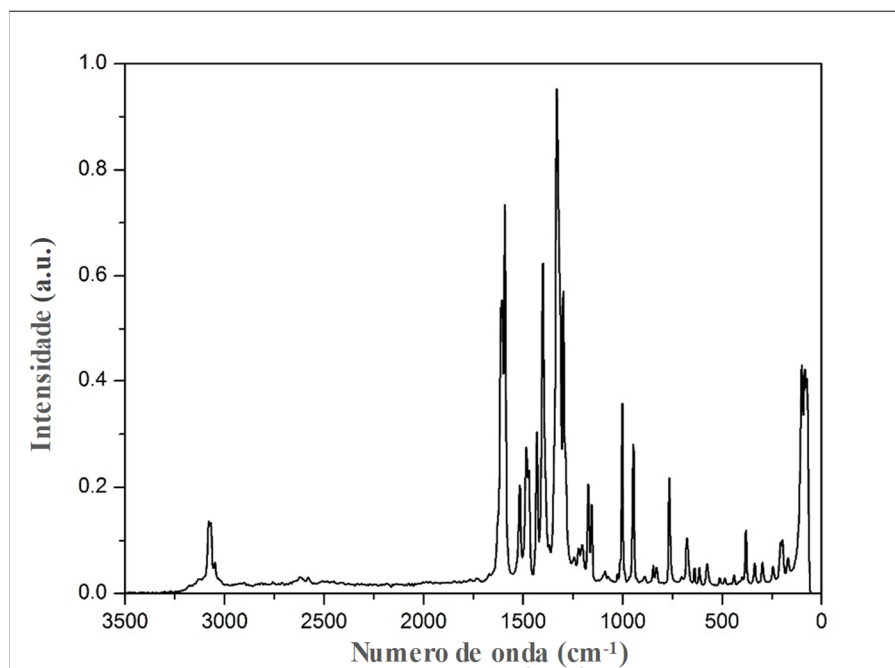


Figura A 6 - Espectro de Raman do composto 2.

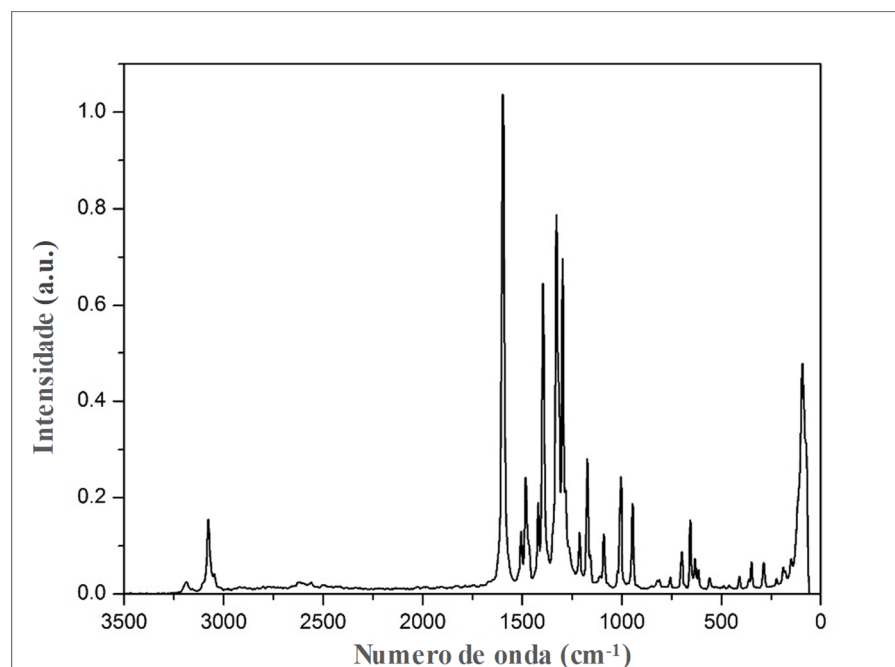


Figura A 7 - Espectro de Raman do composto **3**.

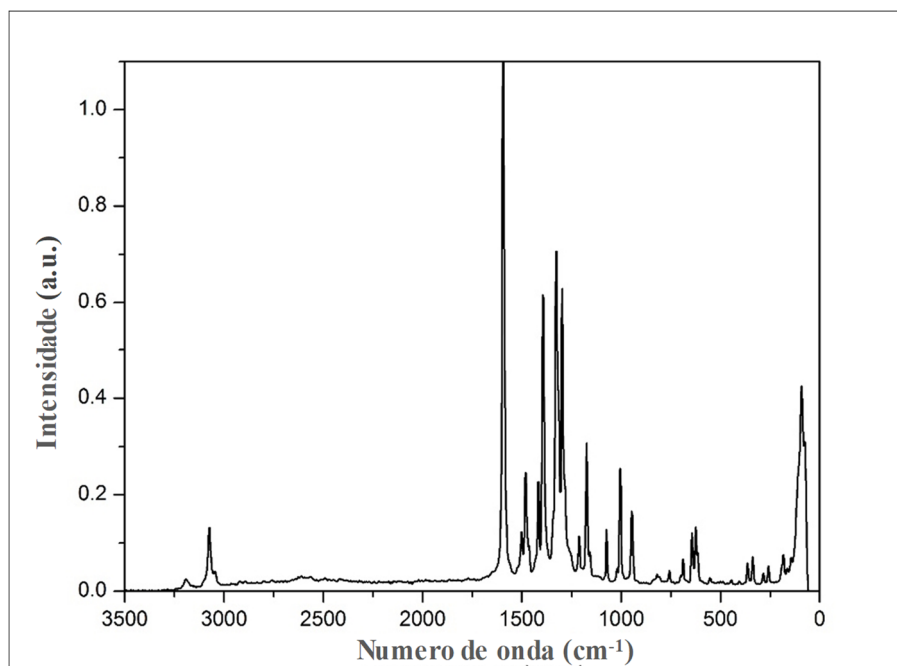
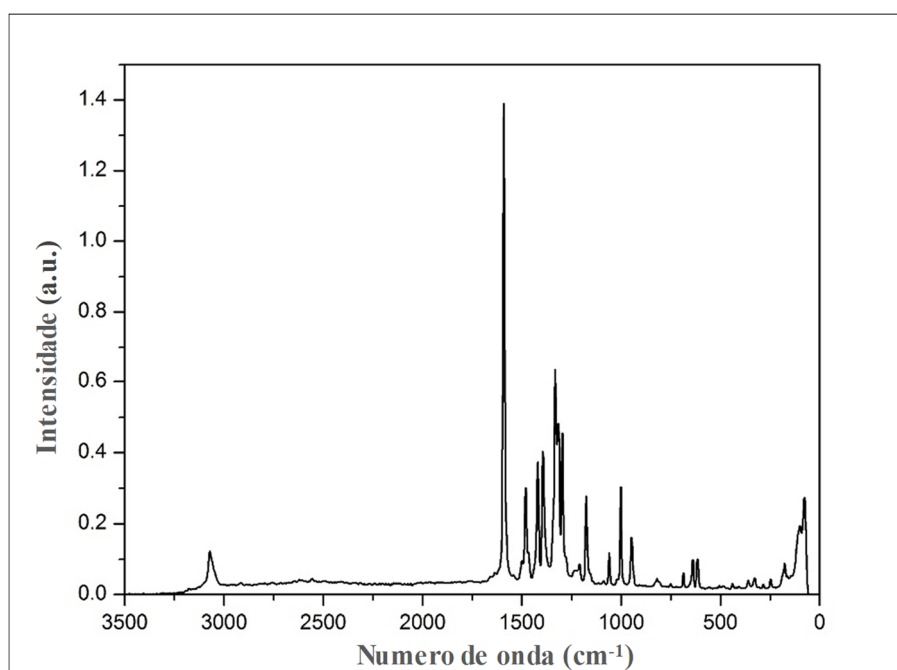


Figura A 8 - Espectro de Raman do composto **4**.



Espectro de RMN ^{13}C e ^1H

Figura A 9 - Espectro de RMN ^1H do composto **1** em DMSO – d_6 - 400 MHz.

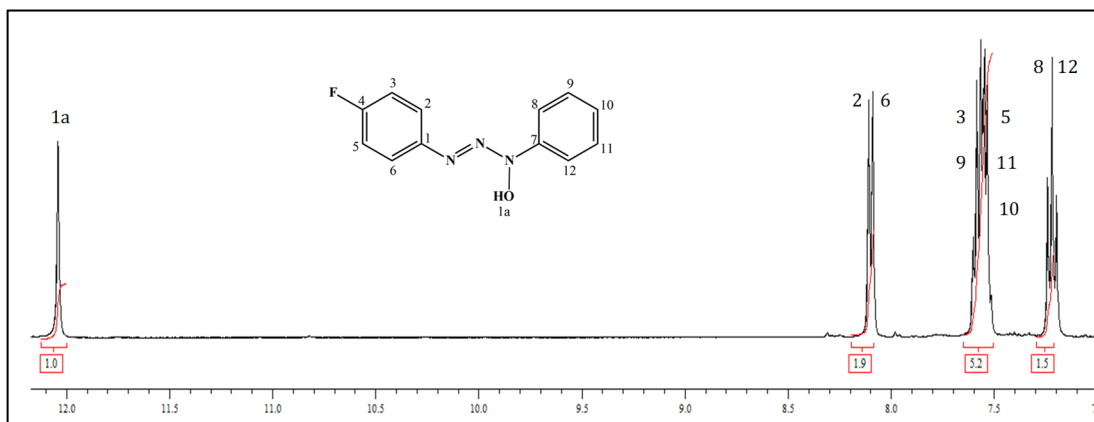


Figura A 10 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **1** em DMSO – d_6 - 100 MHz.

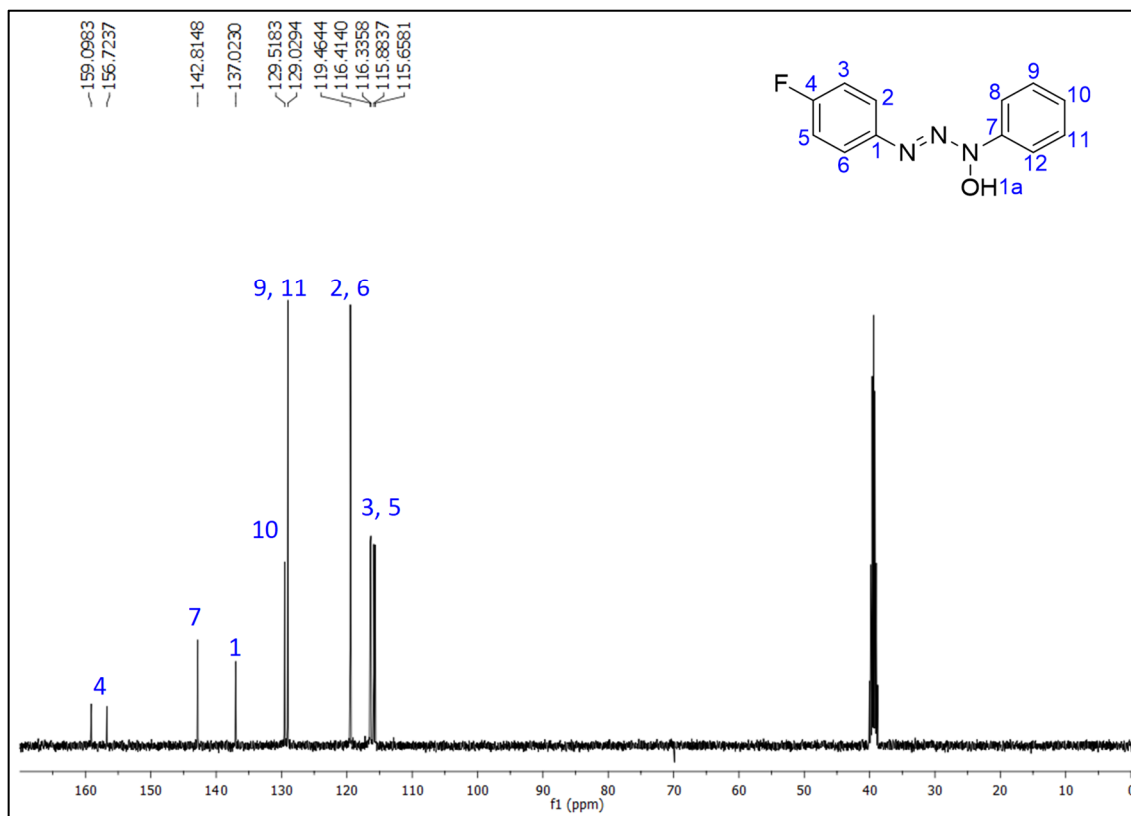


Figura A 11 - Espectro de RMN ^1H do composto **2** em DMSO – d_6 - 600 MHz.

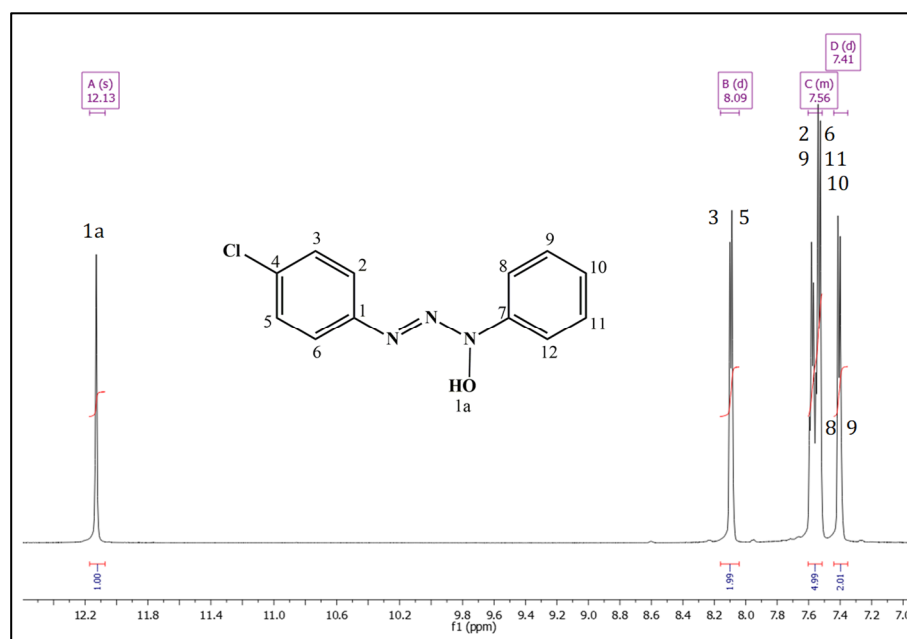


Figura A 12 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **2** em DMSO – d_6 - 150 MHz.

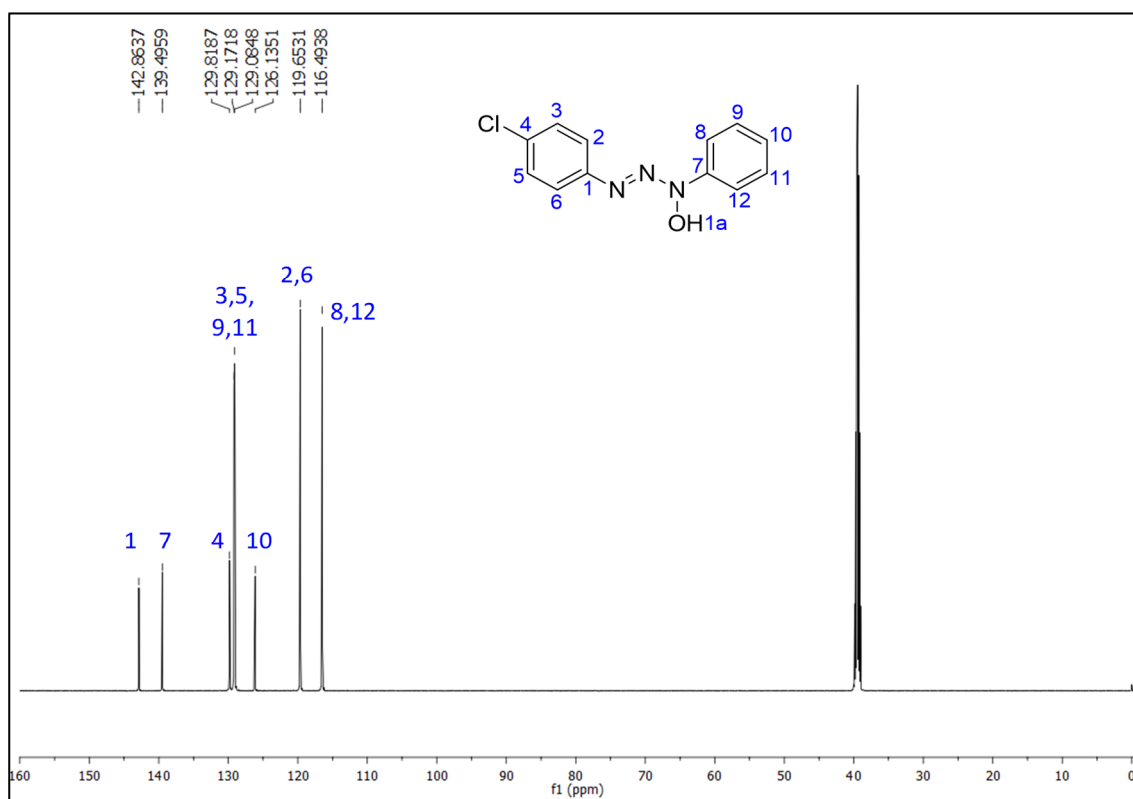


Figura A 13 - Espectro de RMN ^1H do composto **3** em DMSO – d_6 - 600 MHz.

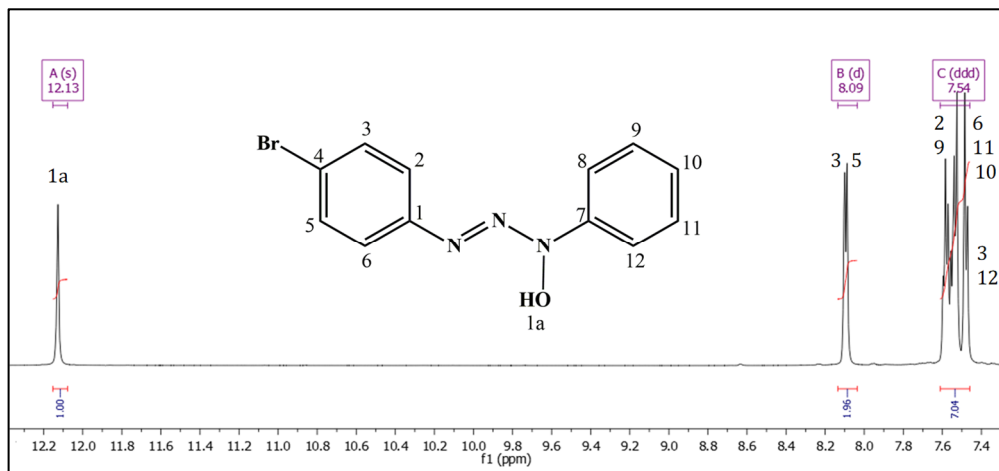


Figura A 14 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **3** em DMSO – d_6 - 150 MHz.

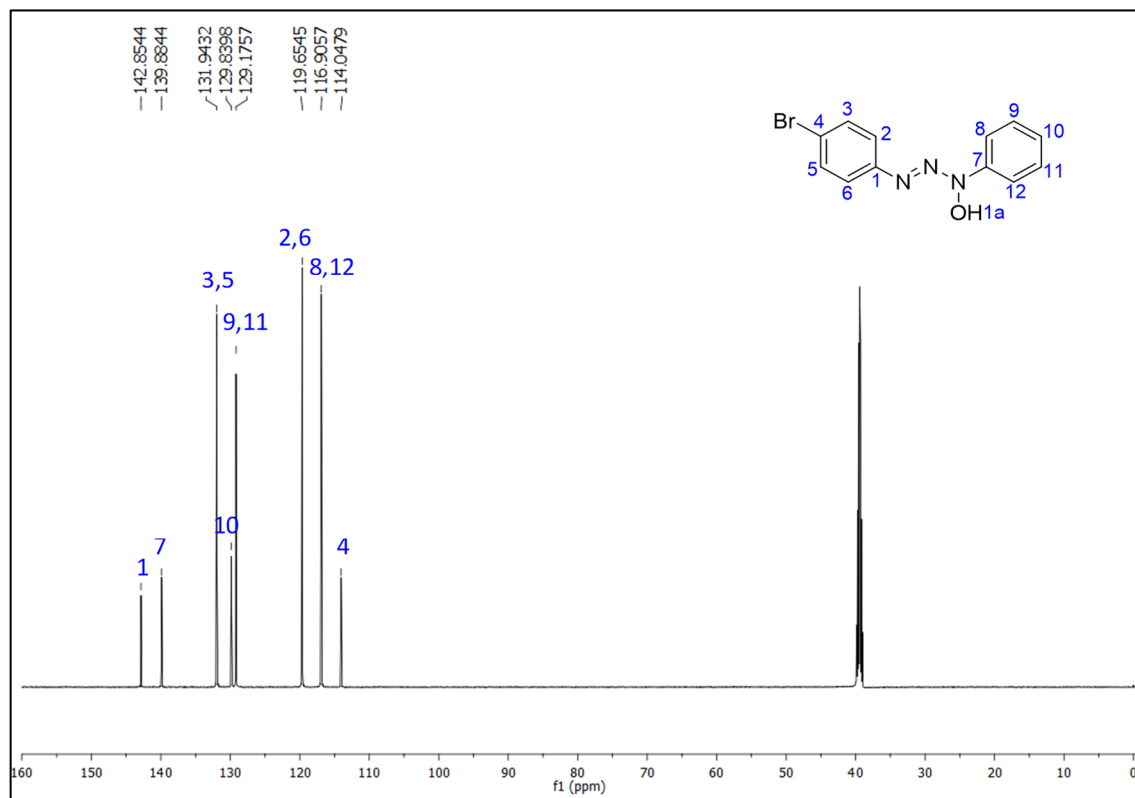


Figura A 15 - Espectro de RMN ^1H do composto **4** em $\text{DMSO} - d_6$ - 600 MHz.

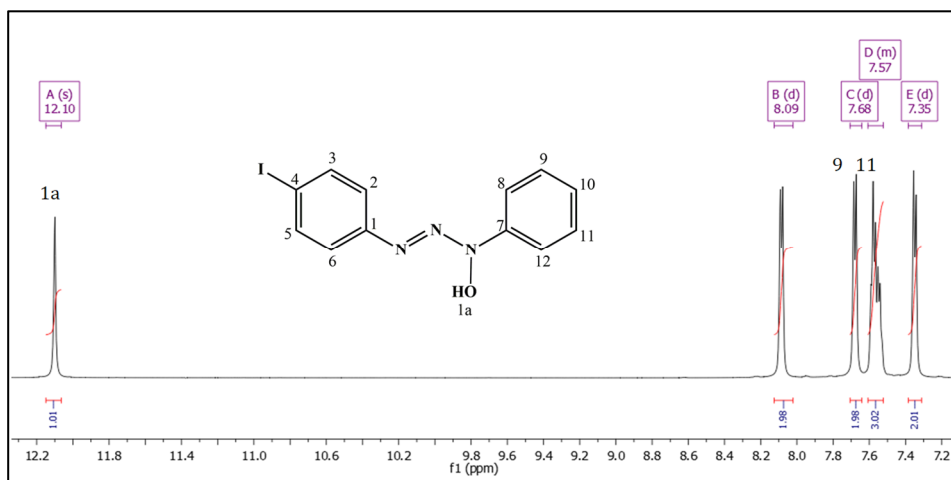
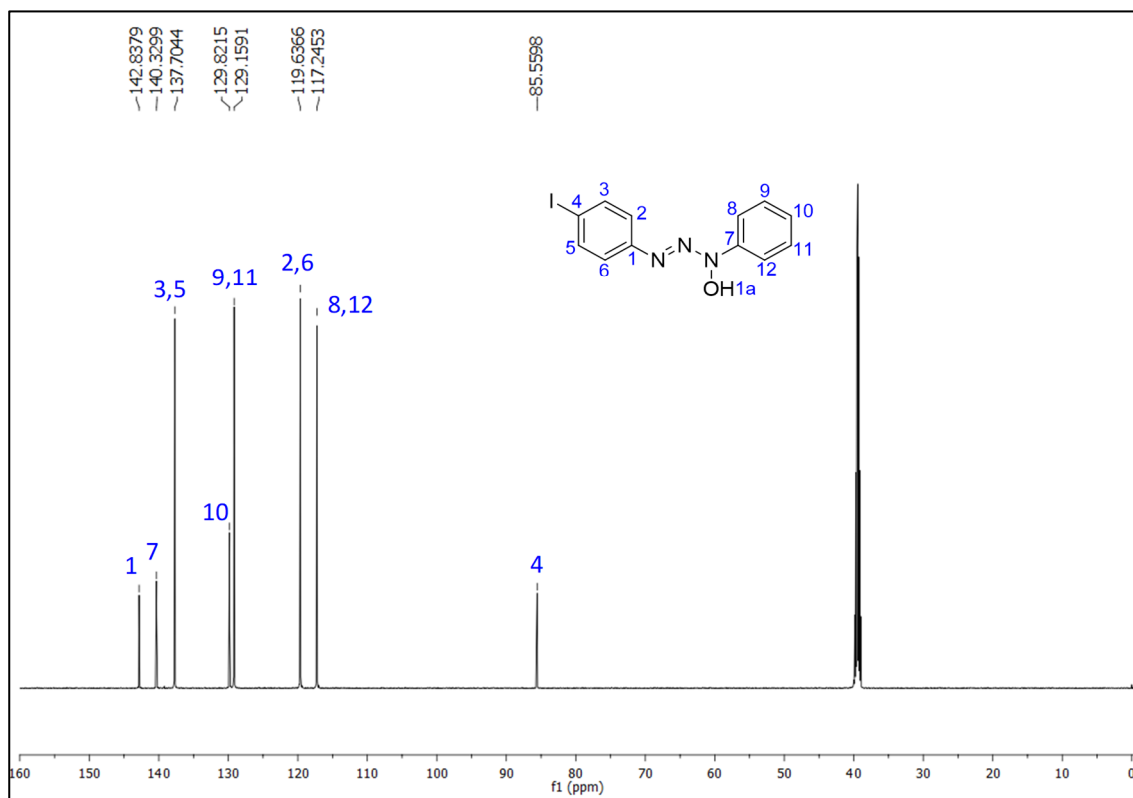


Figura A 16 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **4** em $\text{DMSO} - d_6$ - 150 MHz.



Espectros ESI-MS

Figura A 17 - Espectro de massas ESI-MS no modo ESI(+) para composto 1.

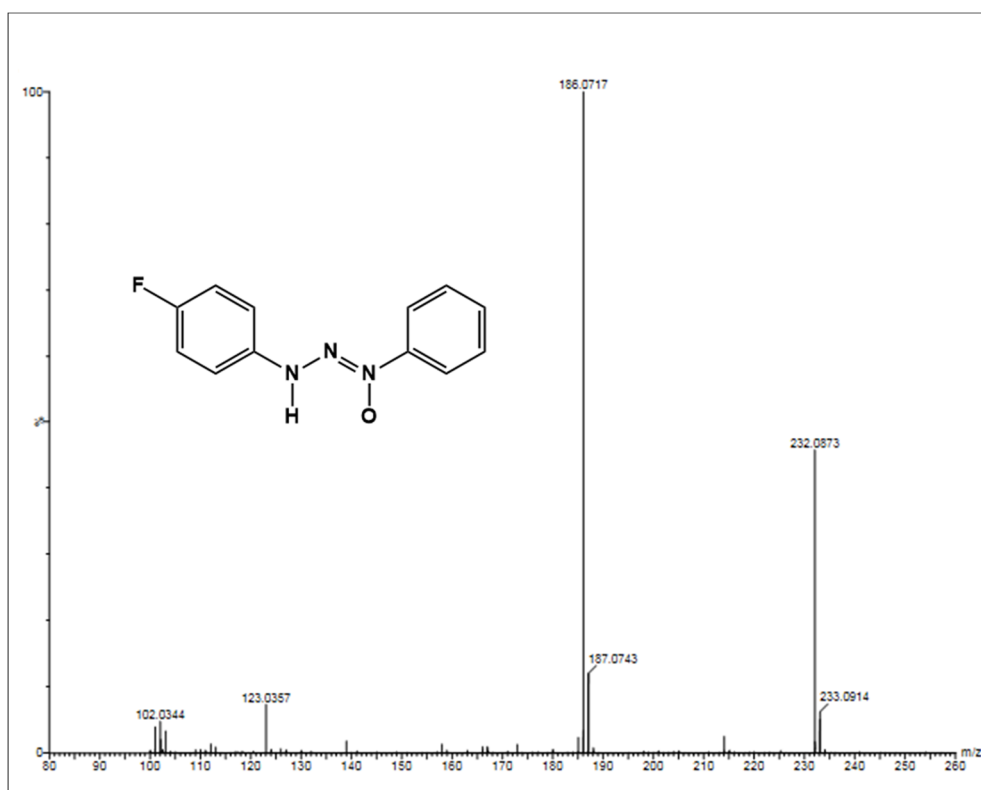


Figura A 18 - Espectro de massas ESI-2MS no modo ESI(+) para composto.

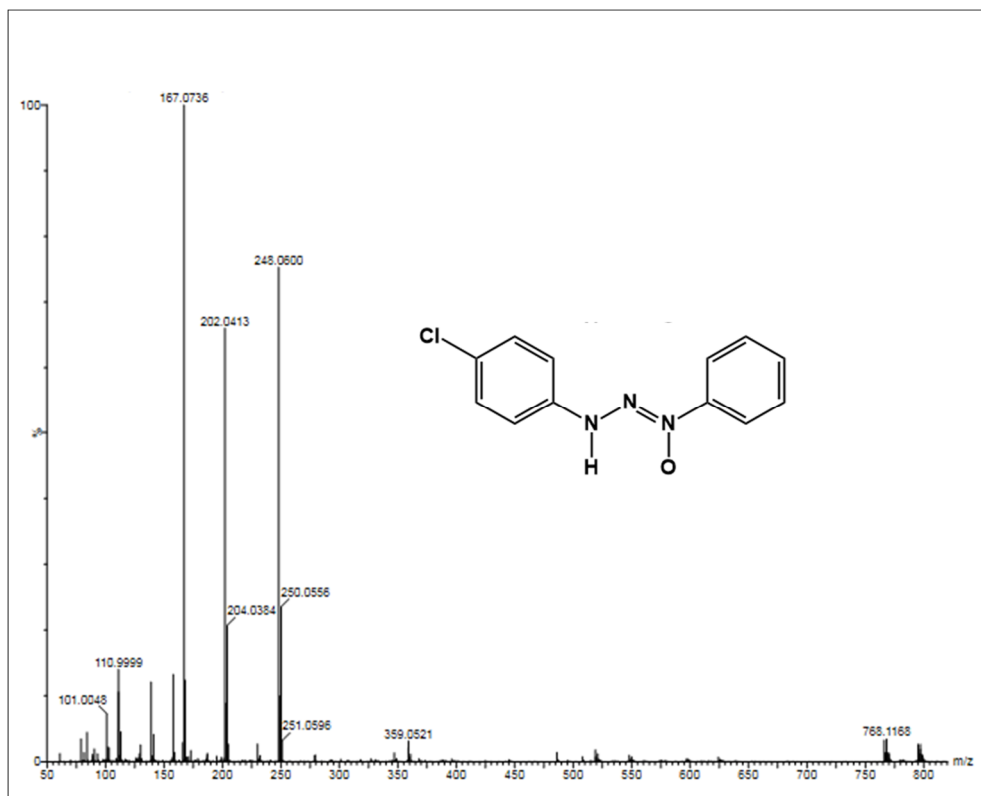


Figura A 19 - Espectro de massas ESI-MS no modo ESI(+) para composto **3**.

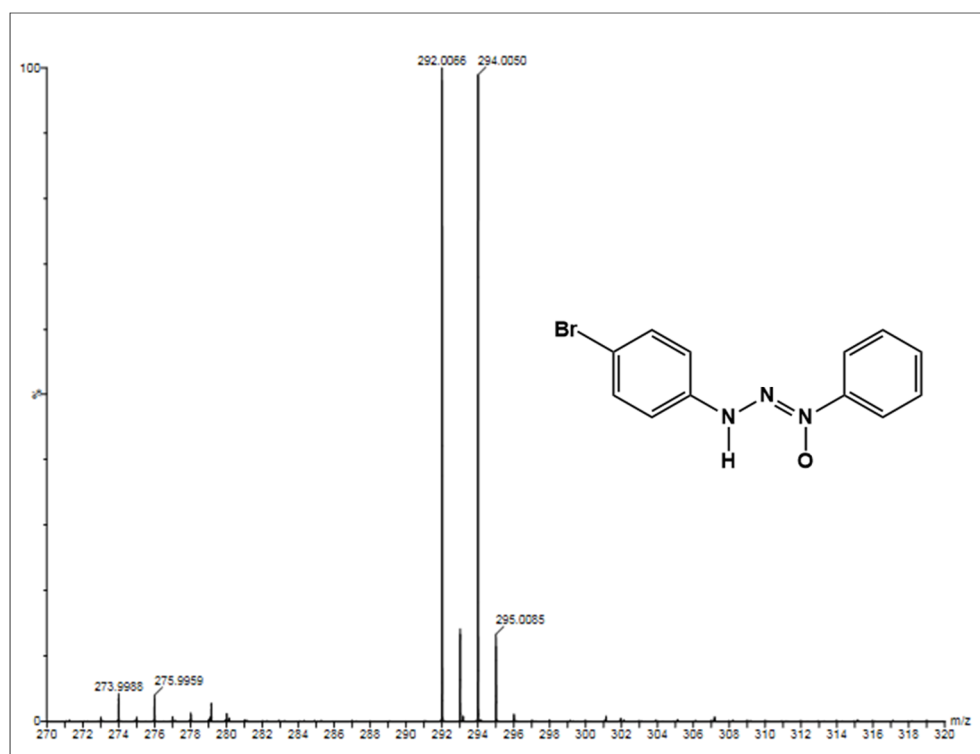


Figura A 20 - Espectro de massas ESI-MS no modo ESI(+) para composto **4**.

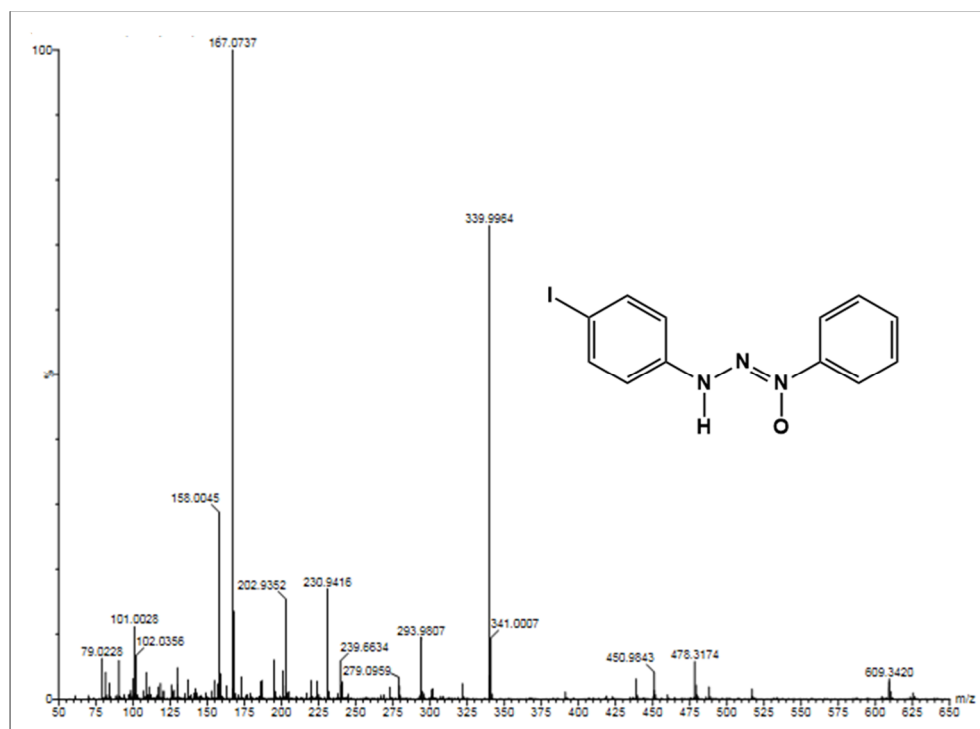
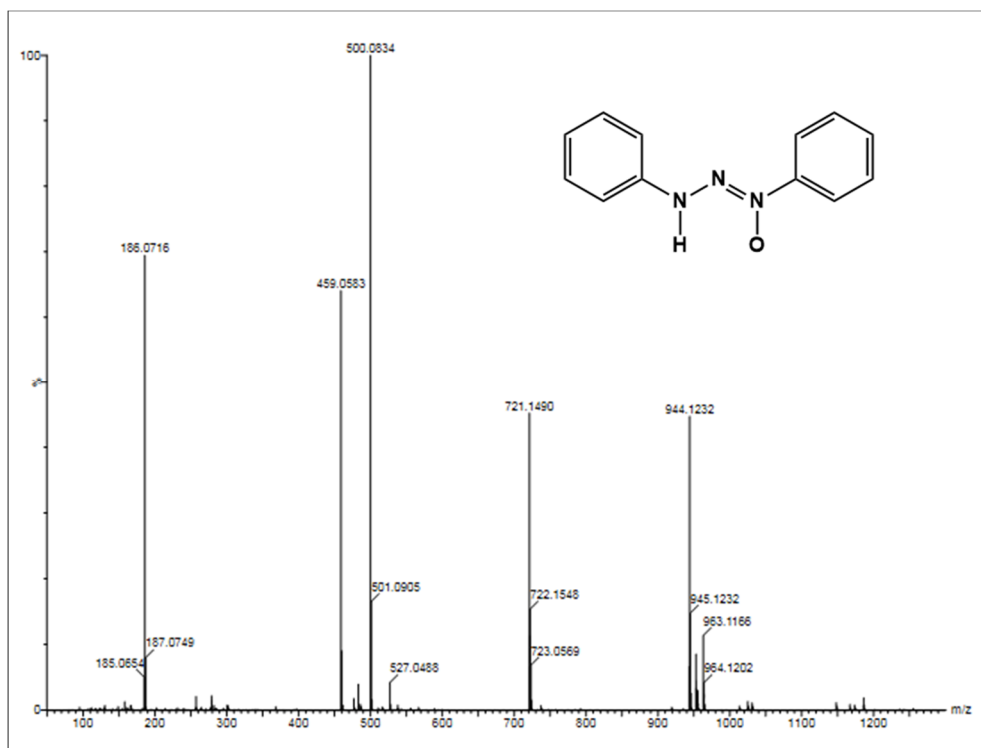


Figura A 21 - Espectro de massas ESI-MS no modo ESI(+) para composto 5.



Clusters Supramolecular

Figura A 22 - Cluster supramolecular do composto 2.

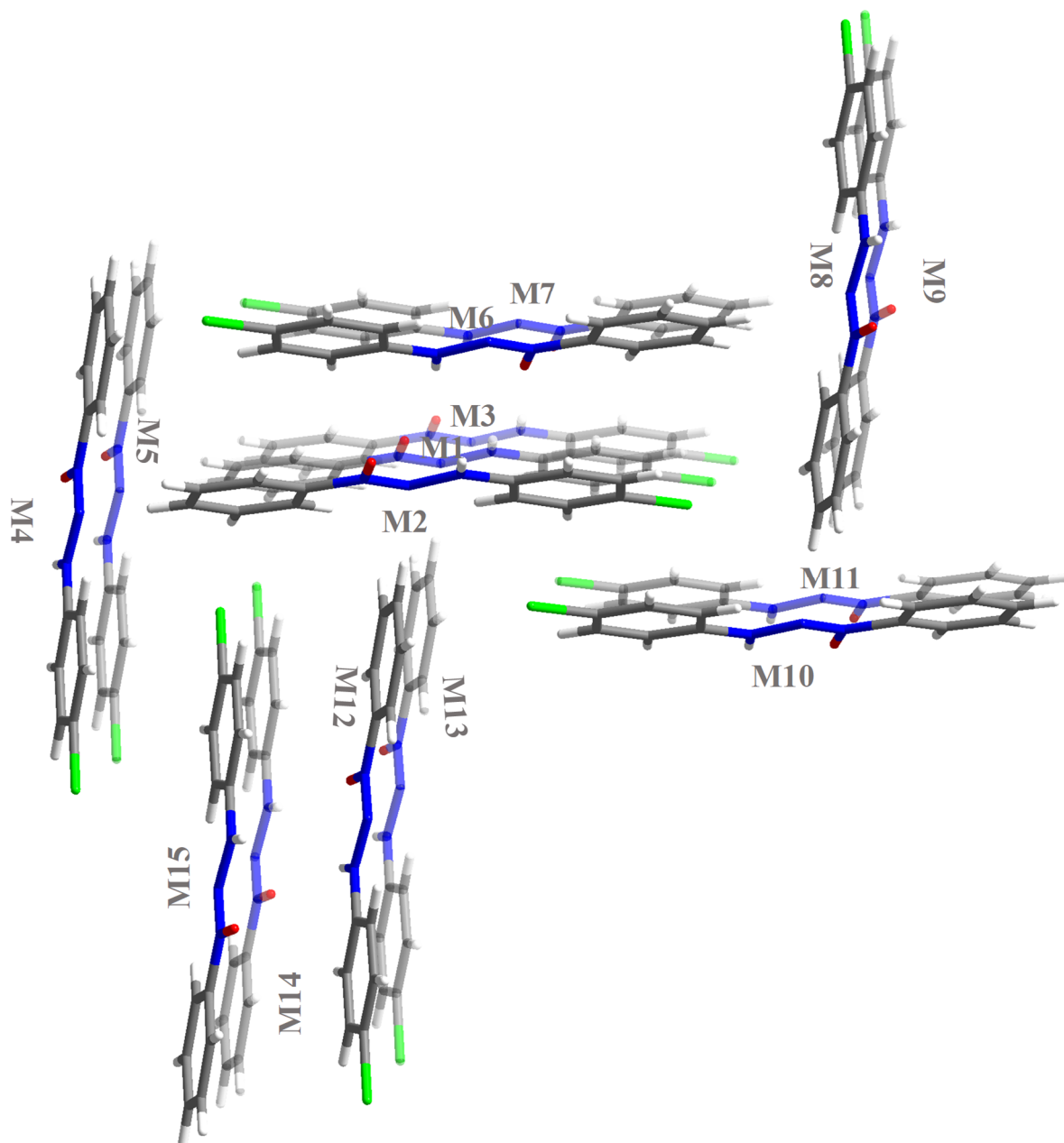


Figura A 23 - Cluster supramolecular do composto 3.

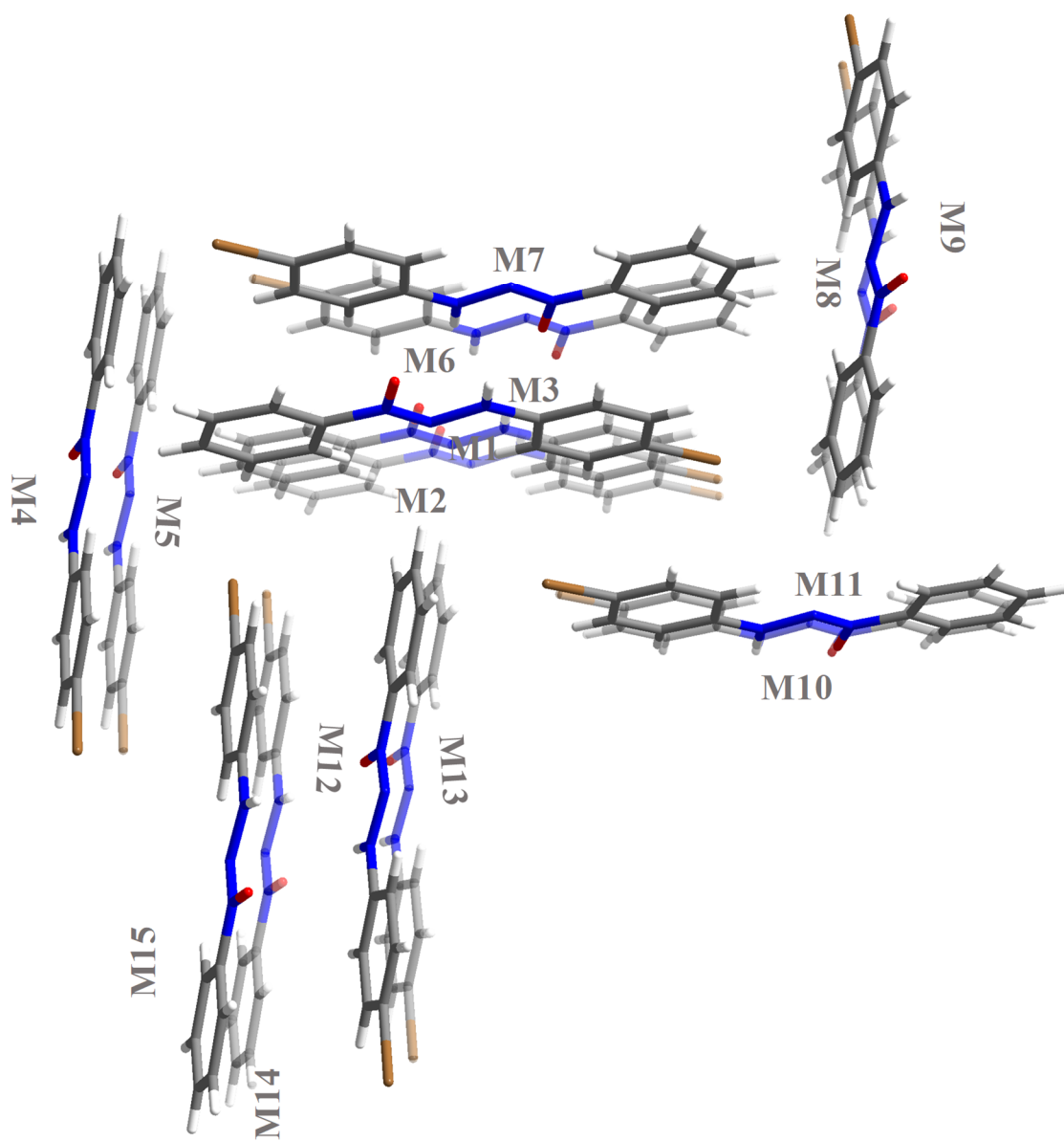


Figura A 24- Cluster supramolecular do composto 4.

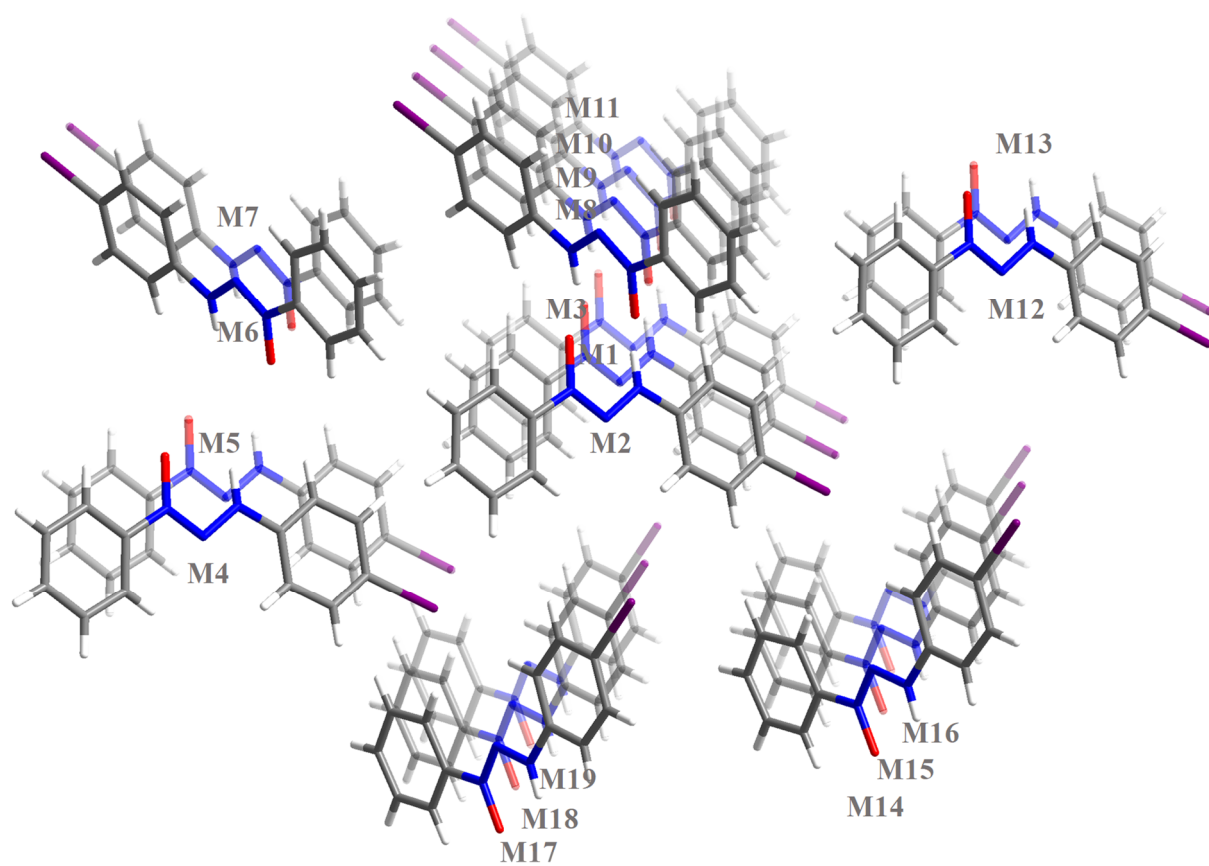


Figura A 25- Cluster supramolecular do composto 5.

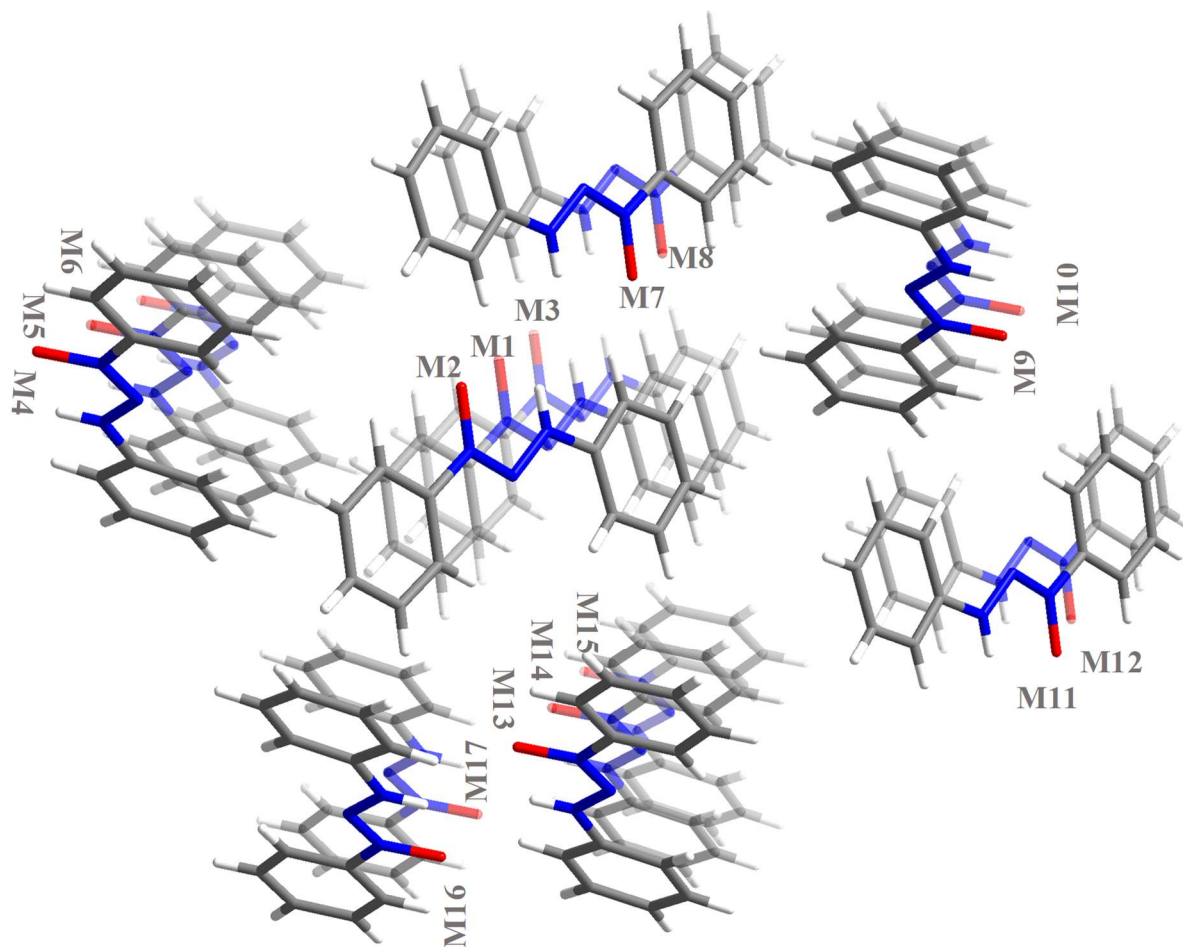
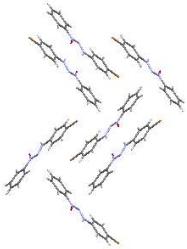
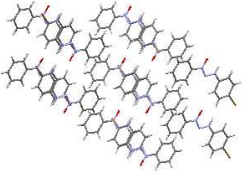
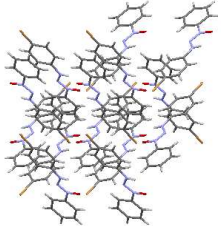
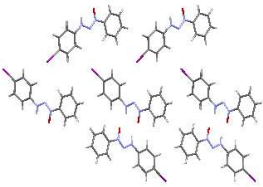
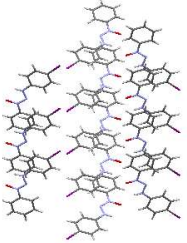
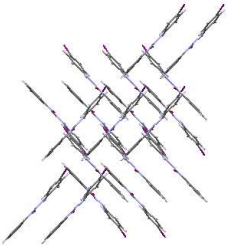
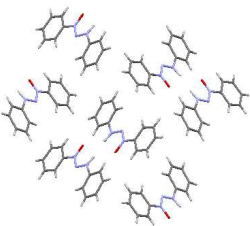
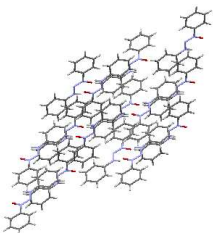
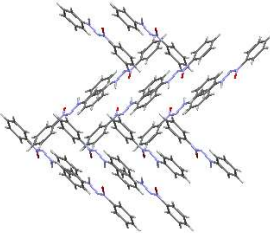


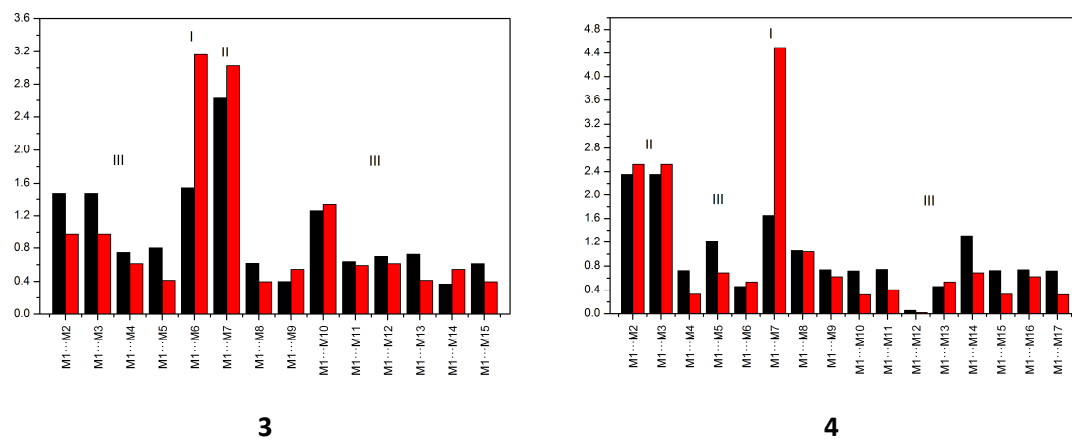
Figura A 26 - Visão dos compostos 1 - 5 nas três direções cristalográficas (*a*, *b* e *c*).

Compostos	Eixos de visão		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1			
2			

3			
4			
5			

Gráficos das classificações dos clusters

Figura A 27 - Gráfico dos dados normalizados topológicos e energéticos dos compostos 3 e 4.



Mecanismos de Cristalização

Figura A 28 - Mecanismo de cristalização do composto 3.

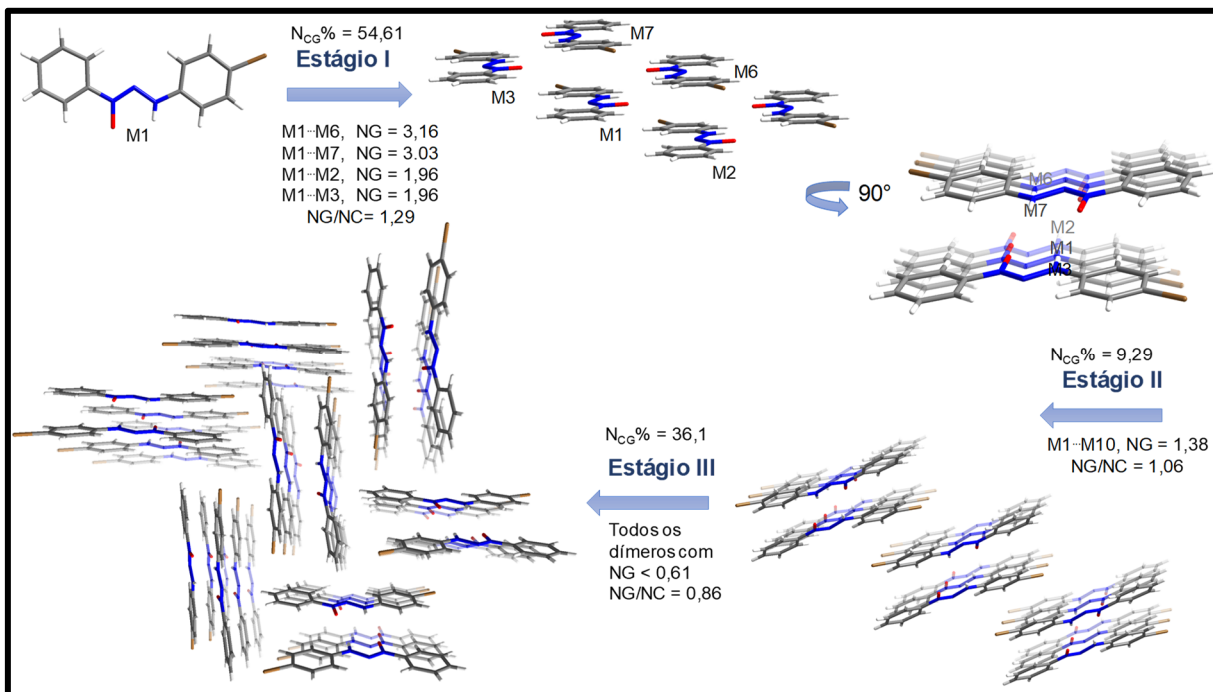
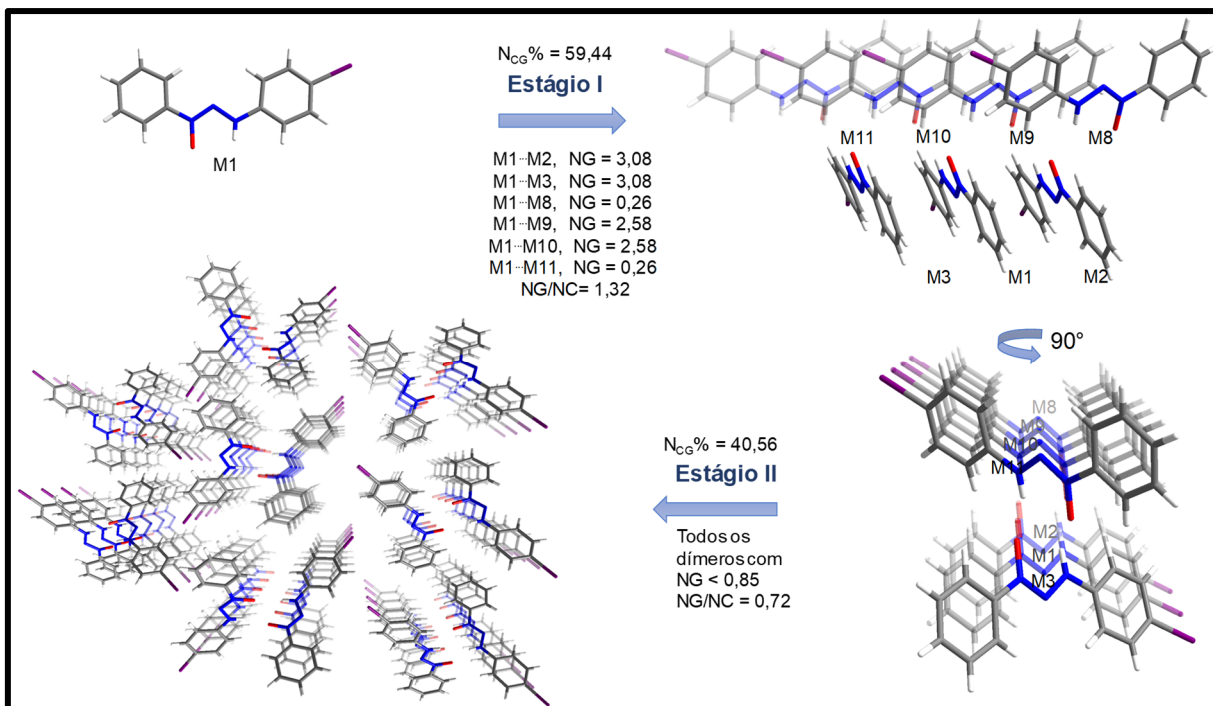


Figura A 29 - Mecanismo de cristalização do composto 4.



Interações Intermoleculares

Figura A 30 - Projeção do arranjo supramolecular formado via ligação de hidrogênio clássica N13–H1A···O e halogênio··· π , para **1** Código de simetria: (‘): $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$; (‘’): $2-x, \frac{1}{2}+y, -z$.

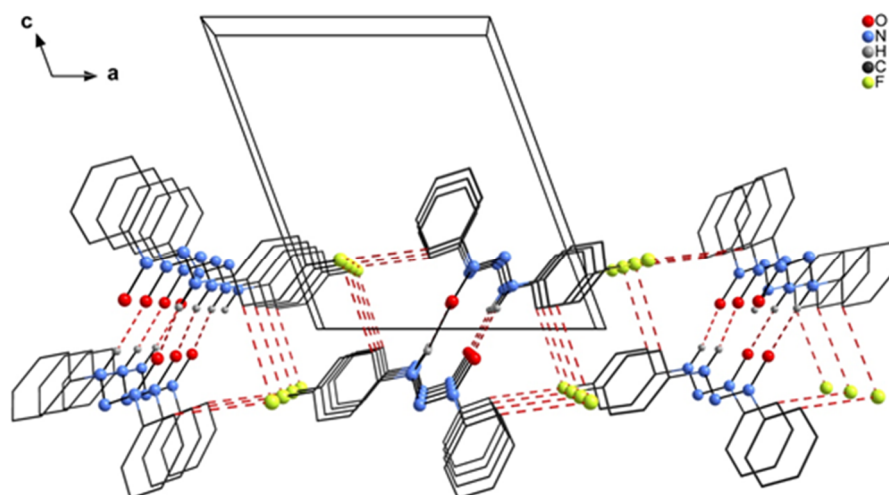


Figura A 31 - Projeção do arranjo supramolecular formado via ligação de hidrogênio clássica N13–H1A···O e halogênio··· π , para **4**. Código de simetria: (‘): $1+x, y, z$; (‘’): $1-x, \frac{1}{2}+y, 1\frac{1}{2}-z$; (‘’’): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$.

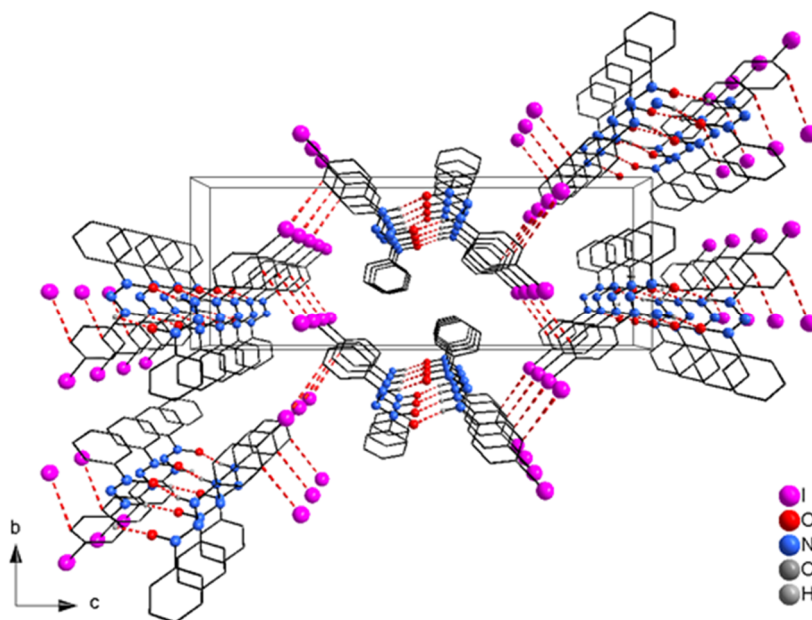


Figura A 32 - Destaque das ligações de hidrogênio clássicas do tipo N13–H1A···O (D–H···A).
Código de simetria: ('): $1+x, \frac{1}{2}+y, -z$ para 1; ('): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$ para 4.

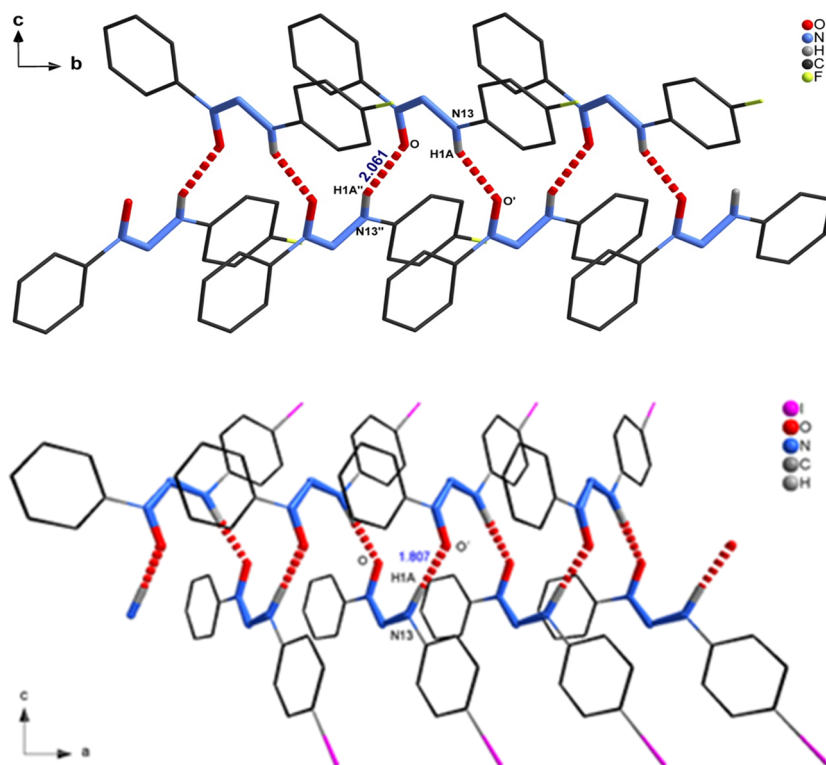


Figura A 33 - Projeção do arranjo supramolecular formado via ligação de hidrogênio clássica N13-H1A...O e halogênio- π , com crescimento ao longo das direções cristalográficas [1 0 0] e [1 0 5 1/2] para **2**. Código de simetria:($\bar{1}$): $1+x, -1/2-y, 1/2+z$; ($\bar{1}'$): $-1+x, -1/2-y, -1/2+z$

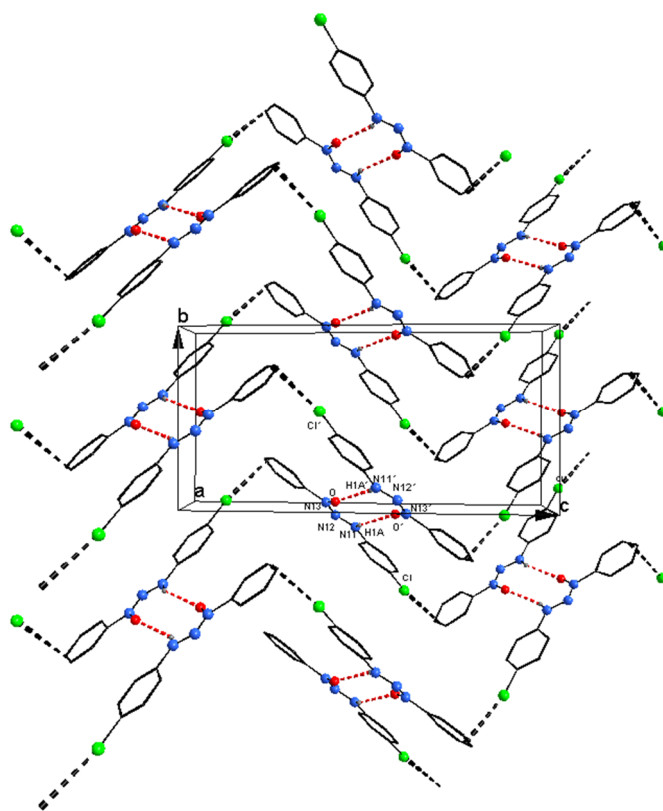


Figura A 34 - Projeção do arranjo supramolecular formado via ligação de hidrogênio clássica N13-H1...O e halogênio- π , com crescimento ao longo das direções cristalográficas [0 1 0] e [-1 0-5 1/2] para **3**. Código de simetria:([']): 1+x, -1/2-y, 1/2+z; (^{''}): -1+x, -1/2-y, -1/2+z

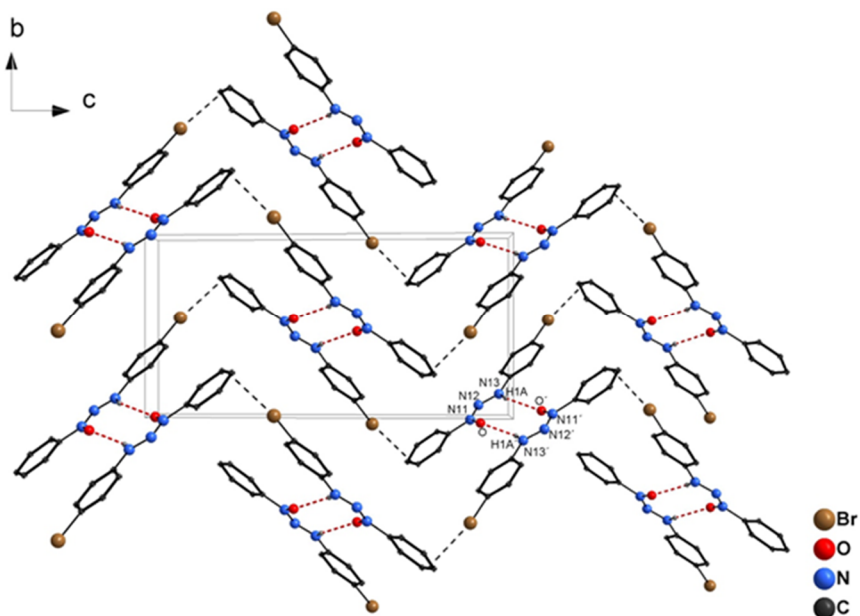
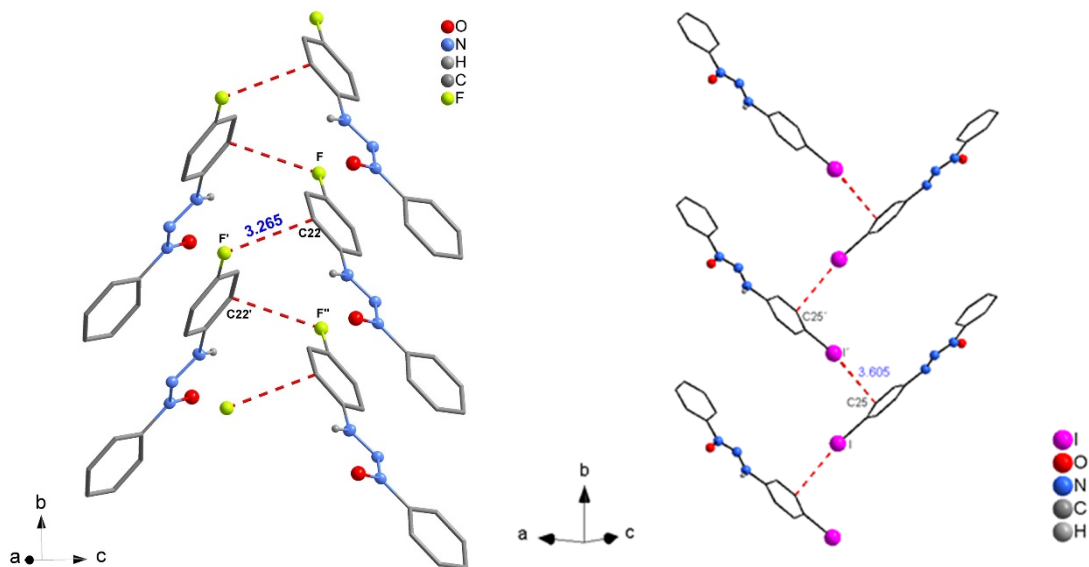
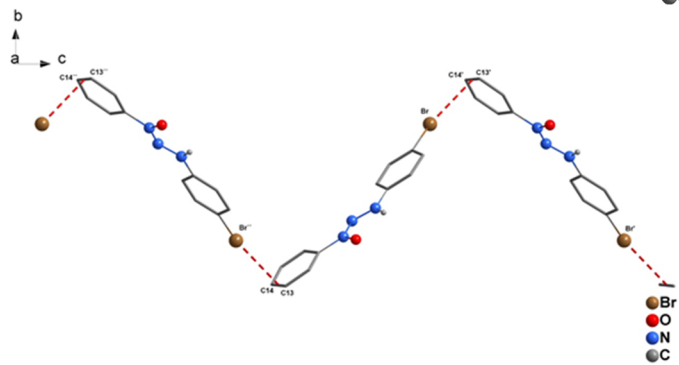
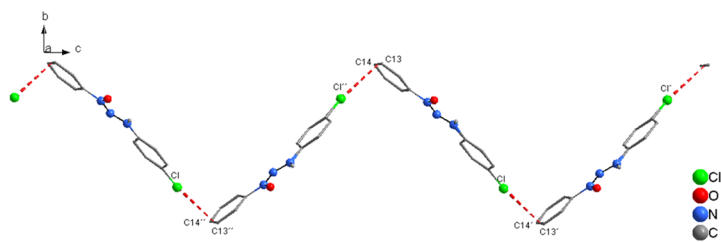


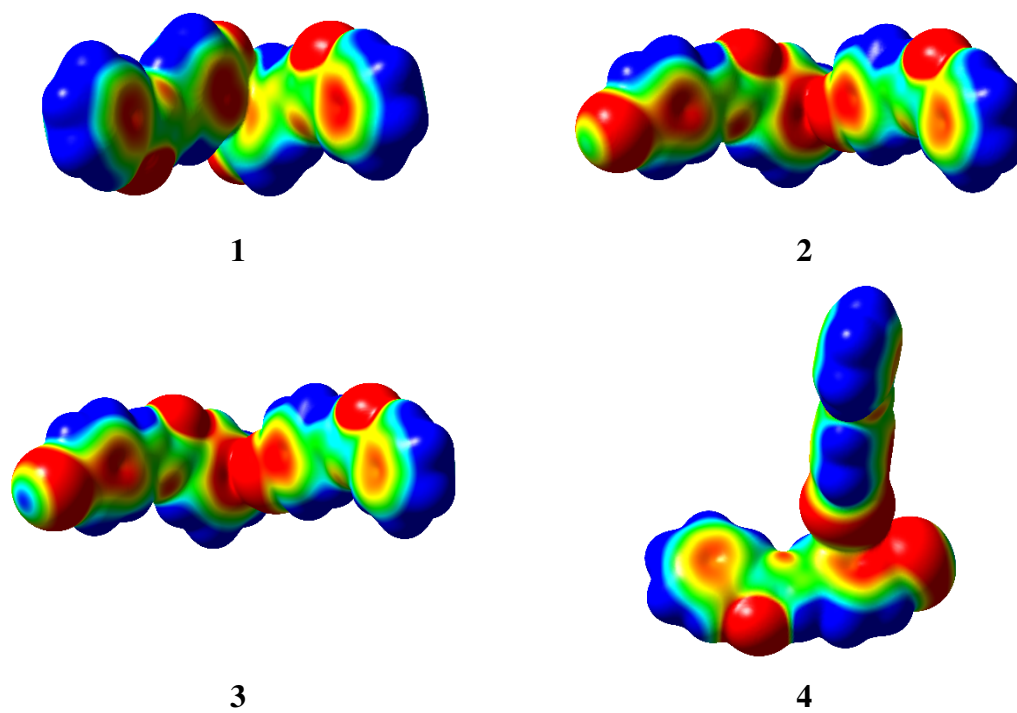
Figura A 35 - Projeção das interações halogênio... π para os compostos **1**, **2**, **3** e **4**. Códigos de simetria: ([']): 2-x, -1/2 + y, -z para **1**; ([']): 1 + x, -1/2 + y, 1/2-z para **4**; ([']): 1 + x, -1/2-y, 1/2 + z para **2**; ([']): 1 + x, 1/2-y, 1/2 + z para **3**.





Mapa de Potencial Eletrostático

Figura A 36 - Potencial eletrostático molecular dos dímeros envolvidos na interação $X \cdots \pi$ para 1-4.



Análises Térmicas

Figura A 37 – Curva de TGA com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **1**.

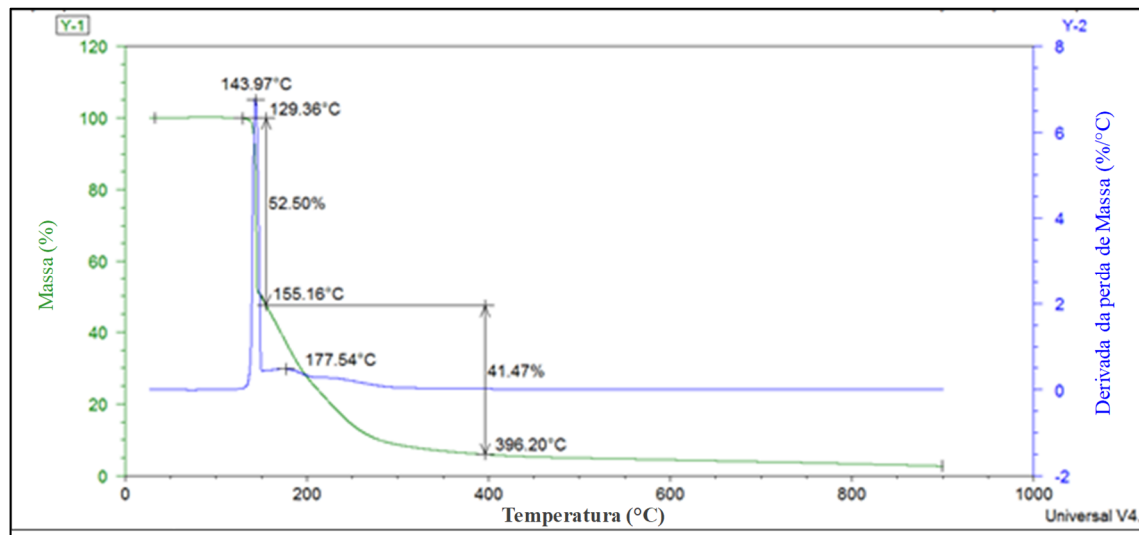


Figura A 38 - Curva de TGA com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **2**.

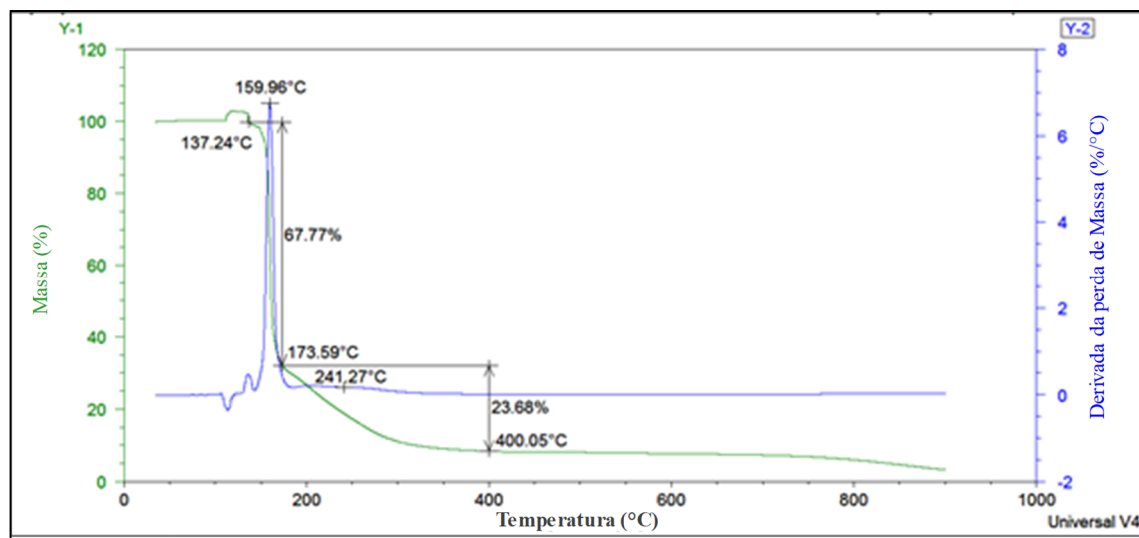


Figura A 39 - Curva de TGA com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **3**.

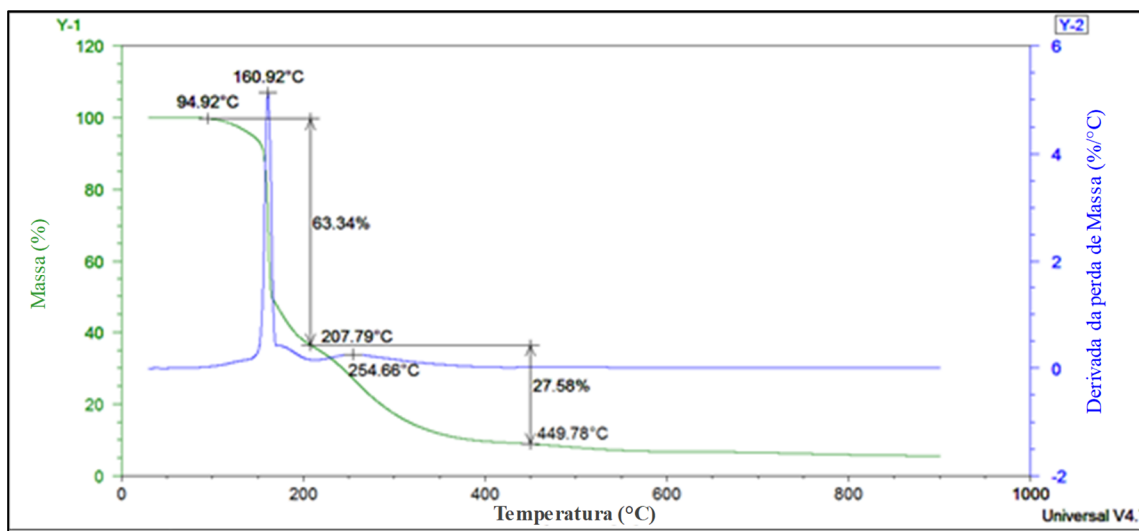


Figura A 40 - Curva de TGA com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **4**.

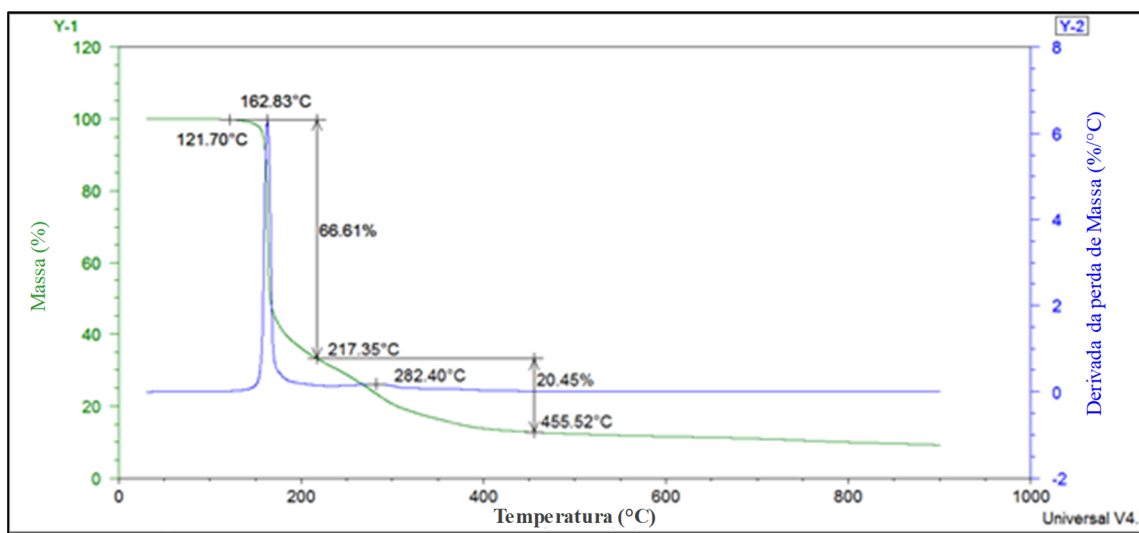


Figura A 41 - Curva de TGA com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **5**.

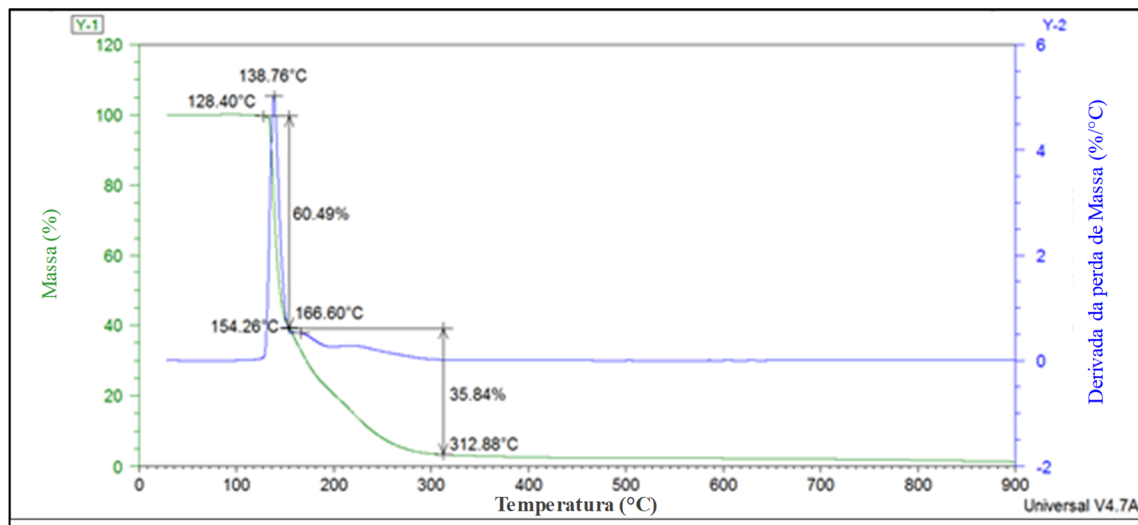


Figura A 42 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **1**.

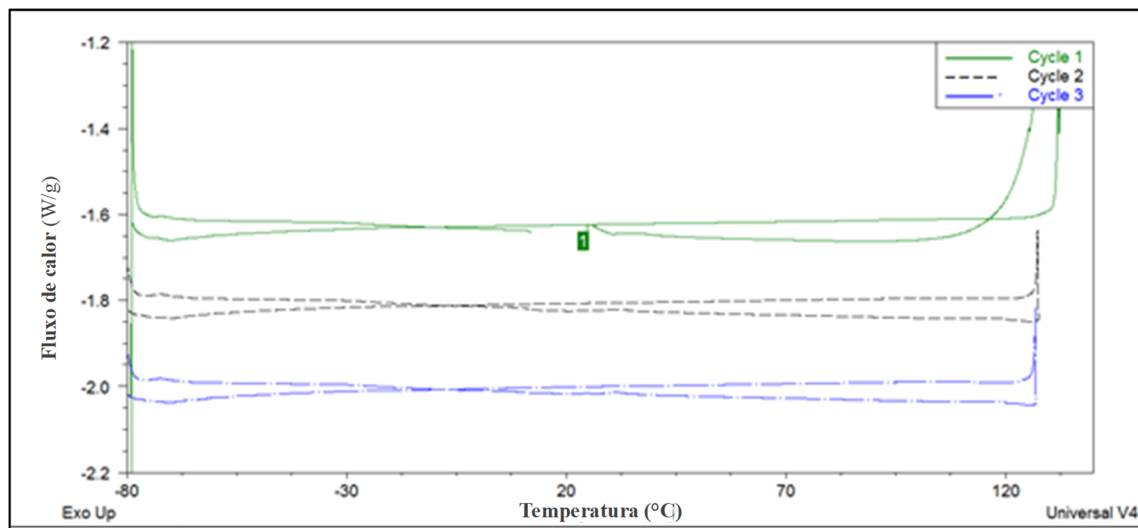


Figura A 43 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **2**.

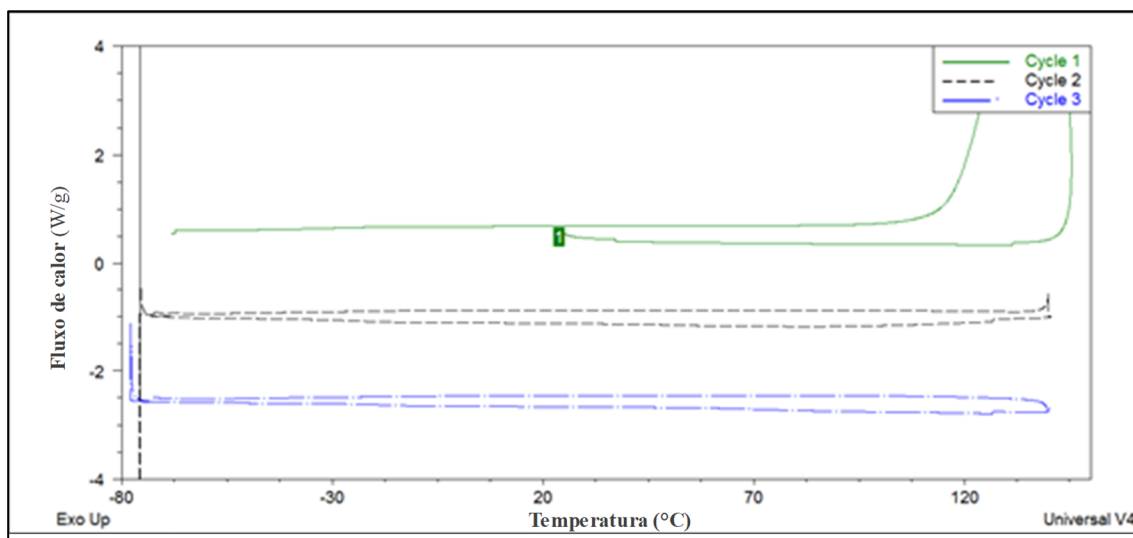


Figura A 44 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **3**.

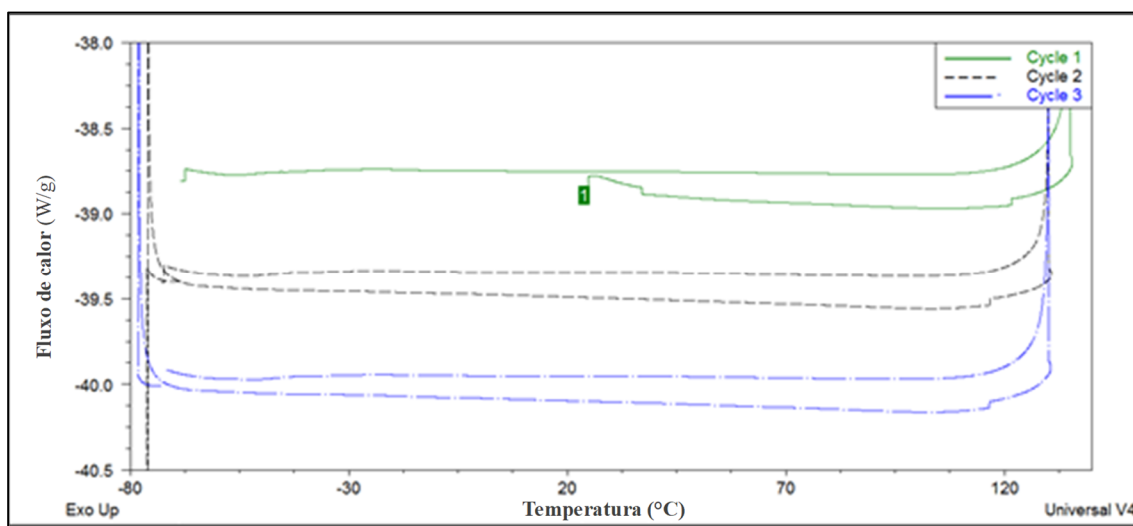
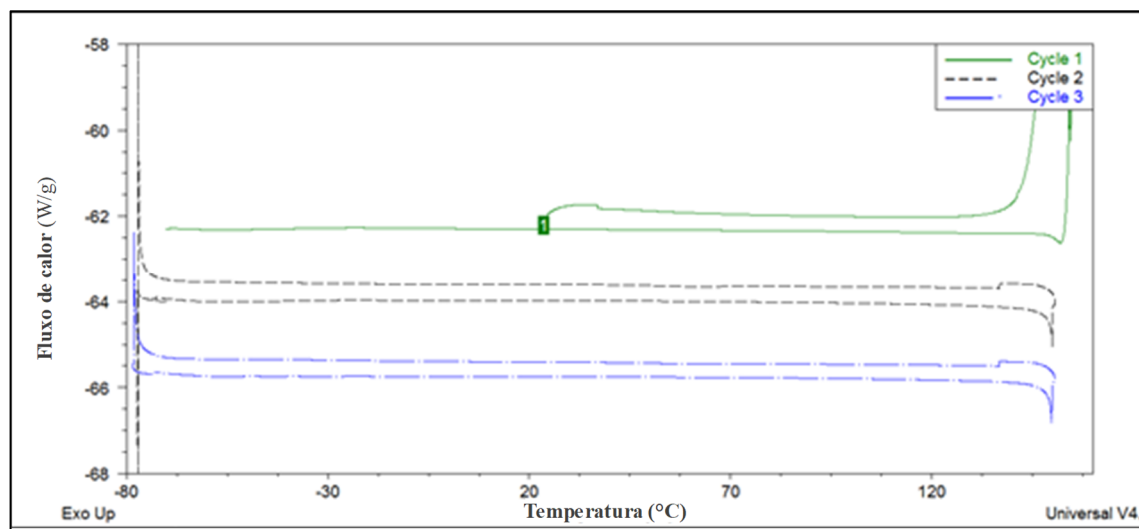


Figura A 45 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto 4.



Espectros de UV-VIS

Todos os compostos mostram três picos distintos de absorvância na faixa de 190 a 400 nm, o que corresponde à região ultravioleta. Estes picos de absorvância ocorrem quando um elétron é promovido de um estado de baixa energia para um estado eletrônico de alta energia, pela interação do meio absorvente (amostra) com a radiação eletromagnética. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** demonstra curvas para os compostos **1- 4**, na região de 200 à 450 nm. Sendo **1** (a) a curva de absorbância vs comprimento de onda para o composto **1**, (b) curva de absorvância vs a concentração no comprimento de 200 nm; (c) 234 nm; (d) 348 nm. Para **2** (a) a curva de absorbância vs comprimento de onda para o composto **2**; (b) curva de absorvância vs a concentração no comprimento de 200 nm; (c) 240 nm; (d) 352 nm. Para **3** (a) a curva de absorbância vs comprimento de onda para o composto **3**; (b) curva de absorvância vs a concentração no comprimento de 200 nm; (c) 238 nm; (d) 352 nm. Para **4** (a) a curva de absorbância vs comprimento de onda para o composto **4**; (b) curva de absorvância vs a concentração no comprimento de 203 nm; (c) 241 nm; (d) 352 nm.

Figura A 46 - Curvas de Absorbância versus Comprimento de onda (λ) e de Absorvência versus Concentração, em etanol à 25 ° C para 1-4.

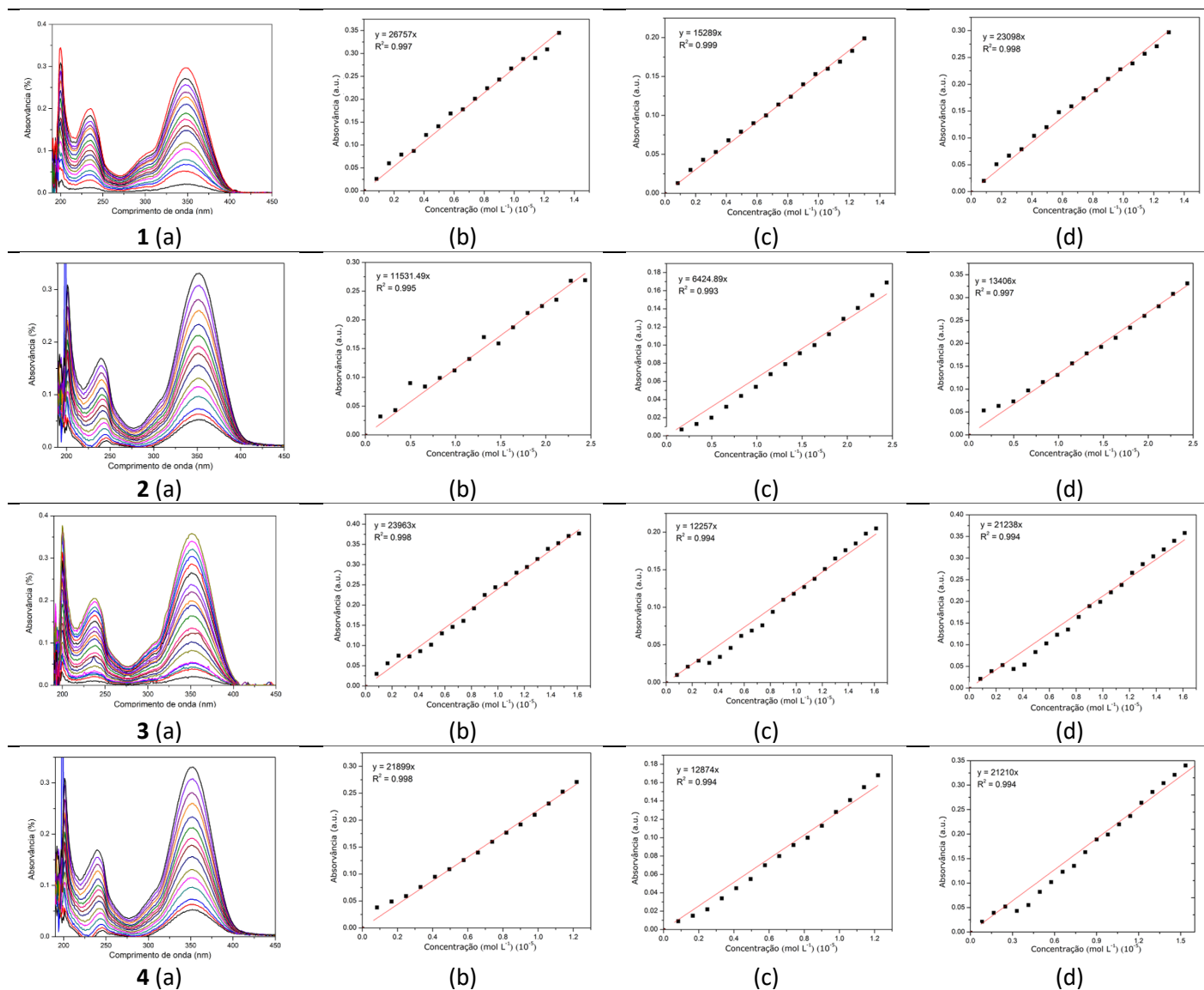


Tabela A 1 - Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para **1-5**. Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	Compostos				
	1	2	3	4	5
	Comprimento de ligações (Å)				
N11-N12	1.284(2)	1.284(3)	1.273(3)	1.285(10)	1.280(2)
N12-N13	1.322(2)	1.328(3)	1.325(3)	1.328(8)	1.323(2)
N11-O	1.291(2)	1.296(2)	1.292(2)	1.331(10)	1.294(2)
C24-X	1.362(2)	1.750(3)	1.899(3)	2.123(10)	–
	Ângulos de ligações (°)				
N11-N12-N13	111.87(15)	112.11(19)	111.98(19)	112,1(7)	112.13(18)
N12-N11-O	122.55(16)	122.5(2)	123.4(2)	121.3(8)	123.29(18)
N12-N13-H1A	120.8	120.04	119.87	120.91	120.21

Tabela A 2 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para 2.

Dímero	Código de Simetria	C(Å ²)	G(kcal mol ⁻¹)	NC	NG
M1...M2	-1+x,y,z	32,52	-4,49	1,48	0,98
M1...M3	1+x,y,z	32,52	-4,49	1,48	0,98
M1...M4	1-x,1/2+y,1/2-z	16,53	-3,18	0,75	0,69
M1...M5	2-x,1/2+y,1/2-z	17,14	-2,04	0,78	0,45
M1...M6	1-x,-y,1-z	33,58	-15,17	1,53	3,31
M1...M7	2-x,-y,1-z	56,22	-13,65	2,56	2,98
M1...M8	x,-1/2-y,1/2+z	13,18	-1,72	0,60	0,38
M1...M9	1+x,-1/2-y,1/2+z	8,40	-1,76	0,38	0,38
M1...M10	2-x,-1-y,1-z	28,66	-6,35	1,30	1,38
M1...M11	3-x,-1-y,1-z	14,00	-2,61	0,64	0,57
M1...M12	1-x,-1/2+y,1/2-z	16,53	-3,18	0,75	0,69
M1...M13	2-x,-1/2+y,1/2-z	17,14	-2,04	0,78	0,45
M1...M14	-1+x,-1/2-y,-1/2+z	8,40	-1,76	0,38	0,38
M1...M15	x,-1/2-y,-1/2+z	13,18	-1,72	0,60	0,38
	Total	308,00	-64,16	14,00	14,00

Tabela A 3 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para **3**.

Dímero	Código de Simetria	C(Å ²)	G(kcal mol ⁻¹)	NC	NG
M1...M2	-1+x,y,z	32,57	-4,69	1,48	0,98
M1...M3	1+x,y,z	32,57	-4,69	1,48	0,98
M1...M4	1-x,1/2+y,1/2-z	16,43	-2,95	0,75	0,61
M1...M5	2-x,1/2+y,1/2-z	17,60	-1,98	0,80	0,41
M1...M6	1-x,-y,1-z	34,01	-15,20	1,55	3,16
M1...M7	2-x,-y,1-z	57,75	-14,54	2,63	3,03
M1...M8	x,-1/2-y,1/2+z	13,57	-1,91	0,62	0,40
M1...M9	1+x,-1/2-y,1/2+z	8,77	-2,61	0,40	0,54
M1...M10	2-x,-1-y,1-z	27,71	-6,42	1,26	1,34
M1...M11	3-x,-1-y,1-z	14,03	-2,83	0,64	0,59
M1...M12	1-x,-1/2+y,1/2-z	15,39	-2,95	0,70	0,61
M1...M13	2-x,-1/2+y,1/2-z	15,95	-1,98	0,73	0,41
M1...M14	-1+x,-1/2-y,-1/2+z	8,09	-2,61	0,37	0,54
M1...M15	x,-1/2-y,-1/2+z	13,46	-1,91	0,61	0,40
	Total	307,90	-67,26	14,00	14,00

Tabela A 4 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para **4**.

Dímero	Código de Simetria	C(Å ²)	G(kcal mol ⁻¹)	NC	NG
M1...M2	-1+x,y,z	58,61	-11,69	3,27	3,08
M1...M3	1+x,y,z	58,61	-11,69	3,27	3,08
M1...M4	-2+x,1+y,z	11,77	-1,16	0,66	0,31
M1...M5	-1+x,1+y,z	17,42	-3,21	0,97	0,85
M1...M6	-1/2+x,1.5-y,2-z	12,16	-1,27	0,68	0,34
M1...M7	1/2+x,1.5-y,2-z	12,16	-1,27	0,68	0,34
M1...M8	-1.5+x,1/2-y,2-z	8,65	-0,98	0,48	0,26
M1...M9	-1/2+x,1/2-y,2-z	18,52	-9,78	1,03	2,58
M1...M10	1/2+x,1/2-y,2-z	18,52	-9,78	1,03	2,58
M1...M11	1.5+x,1/2-y,2-z	8,65	-0,98	0,48	0,26
M1...M12	1+x,-1+y,z	17,42	-3,21	0,97	0,85
M1...M13	2+x,-1+y,z	11,77	-1,16	0,66	0,31
M1...M14	-1-x,-1/2+y,1.5-z	8,14	-0,67	0,45	0,18
M1...M15	-x,-1/2+y,1.5-z	16,49	-2,85	0,92	0,75
M1...M16	1-x,-1/2+y,1.5-z	9,35	-2,56	0,52	0,67
M1...M17	-1-x,1/2+y,1.5-z	8,14	-0,67	0,45	0,18
M1...M18	-x,1/2+y,1.5-z	16,49	-2,85	0,92	0,75
M1...M19	1-x,1/2+y,1.5-z	9,35	-2,56	0,52	0,67
Total		322,22	-68,33	18,00	18,00

Tabela A 5 - Dados de área de contato, energia de interação e suas normalizadas, para **5**.

Dímero	Código de Simetria	C(Å ²)	G(kcal mol ⁻¹)	NC	NG
M1...M2	-1+x,y,z	41,49	-9,44	2,35	2,52
M1...M3	1+x,y,z	41,49	-9,44	2,35	2,52
M1...M4	-1.5+x,1/2-y,1/2+z	12,75	-1,24	0,72	0,33
M1...M5	-1/2+x,1/2-y,1/2+z	21,31	-2,57	1,21	0,69
M1...M6	1/2+x,1/2-y,1/2+z	8,12	-2,00	0,46	0,54
M1...M7	2-x,-y,2-z	29,10	-16,82	1,65	4,49
M1...M8	3-x,-y,2-z	18,62	-3,88	1,06	1,04

M1...M9	1.5-x,-1/2+y,1.5-z	13,02	-2,33	0,74	0,62
M1...M10	2.5-x,-1/2+y,1.5-z	12,68	-1,21	0,72	0,32
M1...M11	3-x,-y,1-z	13,10	-1,52	0,74	0,41
M1...M12	4-x,-y,1-z	0,97	-0,07	0,05	0,02
M1...M13	-1/2+x,1/2-y,-1/2+z	8,12	-2,00	0,46	0,54
M1...M14	1/2+x,1/2-y,-1/2+z	23,06	-2,57	1,31	0,69
M1...M15	1.5+x,1/2-y,-1/2+z	12,75	-1,24	0,72	0,33
M1...M16	1.5-x,1/2+y,1.5-z	13,02	-2,33	0,74	0,62
M1...M17	2.5-x,1/2+y,1.5-z	12,68	-1,21	0,72	0,32
	Total	282,28	-59,89	16,00	16,00

Tabela A 6 - Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio clássicas observadas nos compostos **1 - 5**.

D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	∠D-H...A	Operadores de simetria
N13-H1A...O	H1A...O	N13...O	N13-H1A...O	
	1			
	2.078(2)	2.8623(3)	151.26	(^o): 1-x, 1/2+y, -z
	2			
	2.213(1)	2.934(3)	141.28	(^o): 1-x, 1-y, -z
	3			
	2.243(1)	2.97(3)	142.14	(^o): 1-x, 2-y, -z
	4			
	2.057(1)	2.86(7)	155.18	(^o): 1/2+x, 1/2-y, -z
5				
2.125(19)	2.973(2)	135.83	(^o): 2-x, -y, 2-z	

Apêndice B – Dados compostos **6-9**

Espectro Infravermelho

Figura B 1 - Espectro de infravermelho composto 6.

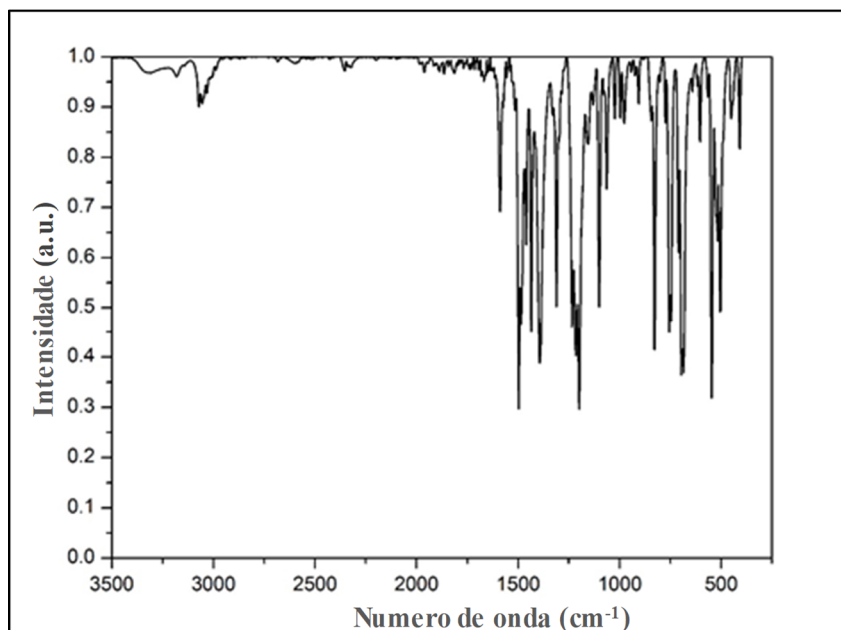


Figura B 2 - Espectro de infravermelho composto 7.

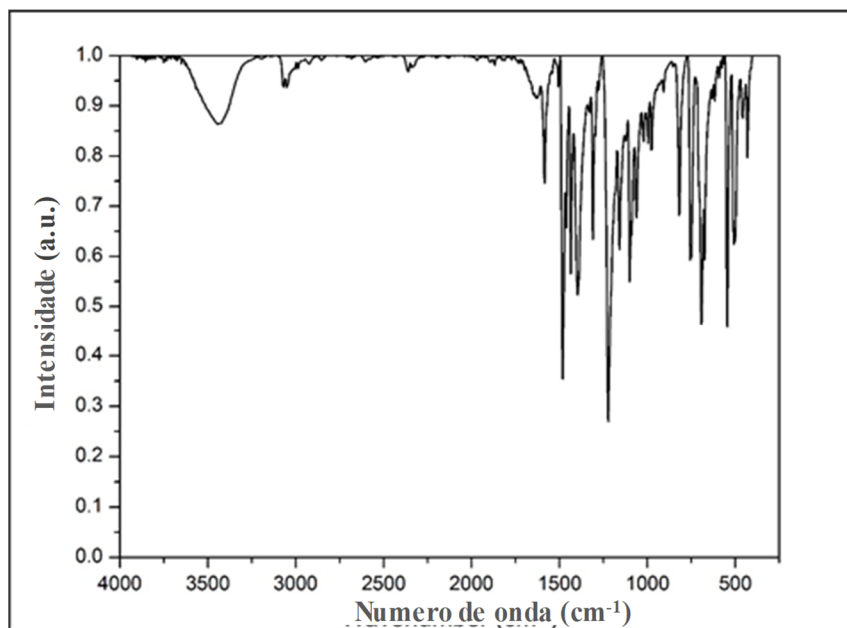


Figura B 3 - Espectro de infravermelho composto **8**.

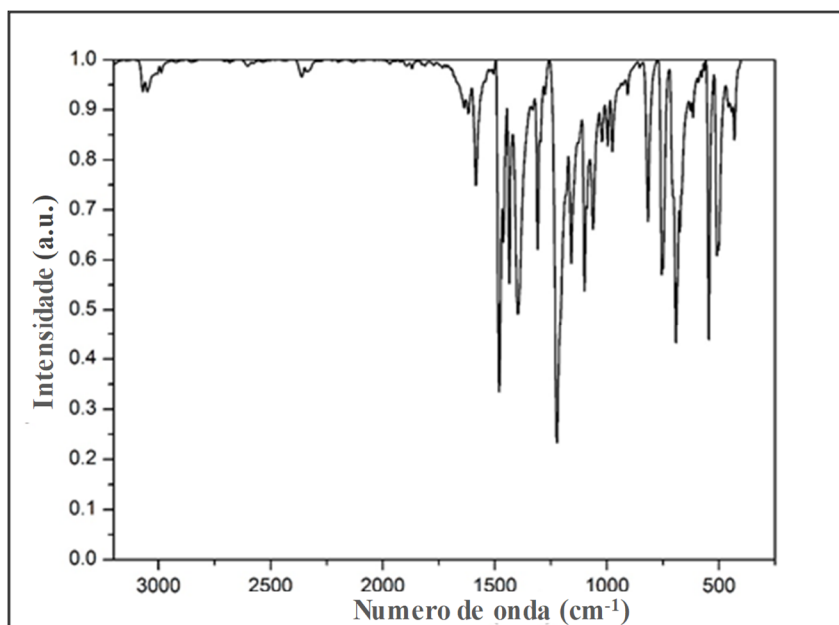
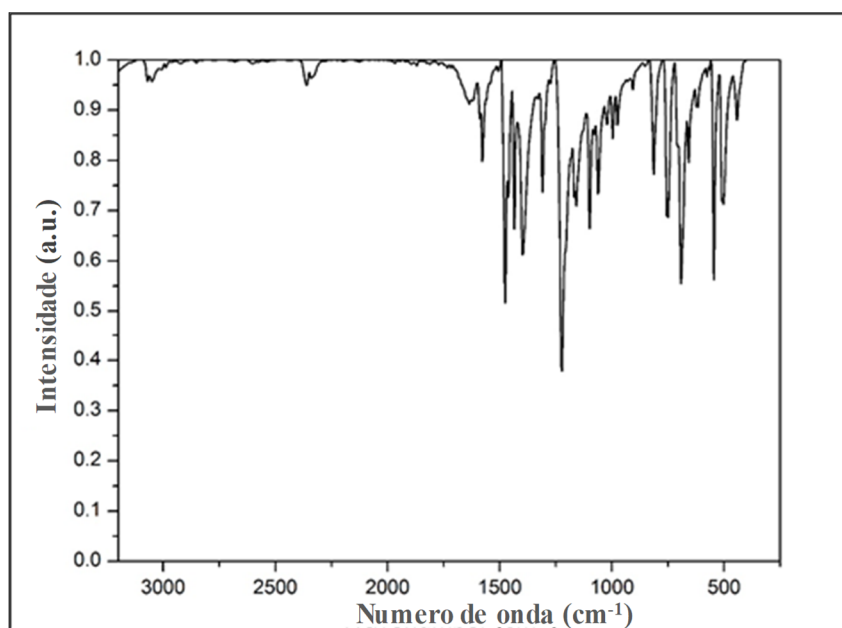


Figura B 4 - Espectro de infravermelho composto **9**.



Espectro RMN ^{13}C e ^1H

Figura B 5 - Espectro de RMN ^1H do composto **6** em DMSO – d_6 - 400 MHz

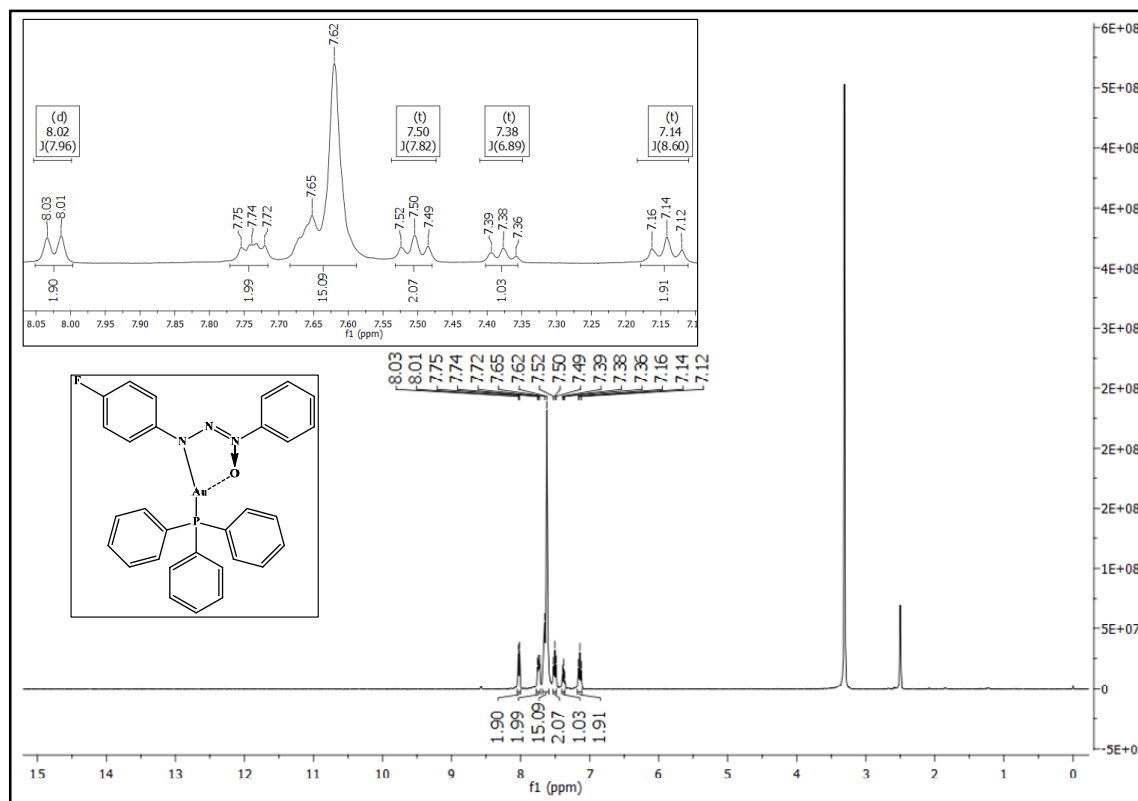


Figura B 6 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **6** em DMSO – d_6 - 100 MHz

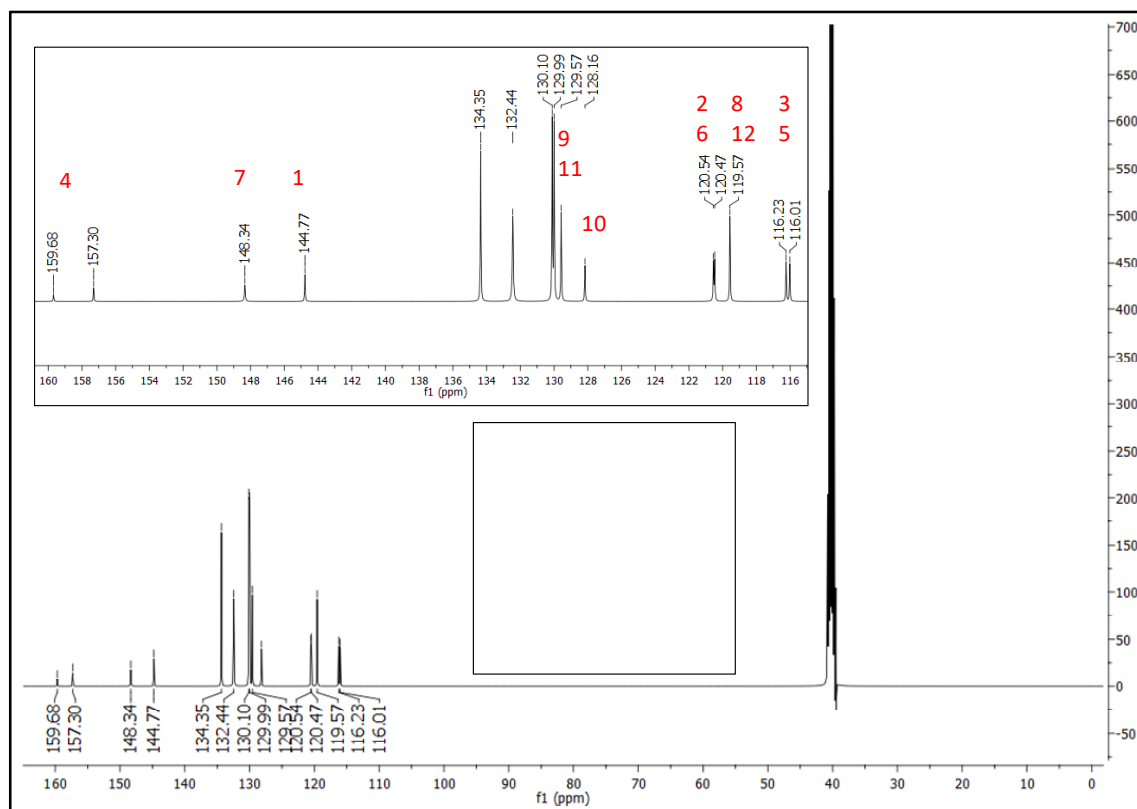


Figura B 7 - Espectro de RMN ^1H do composto **7** em $\text{DMSO} - d_6$ - 600 MHz

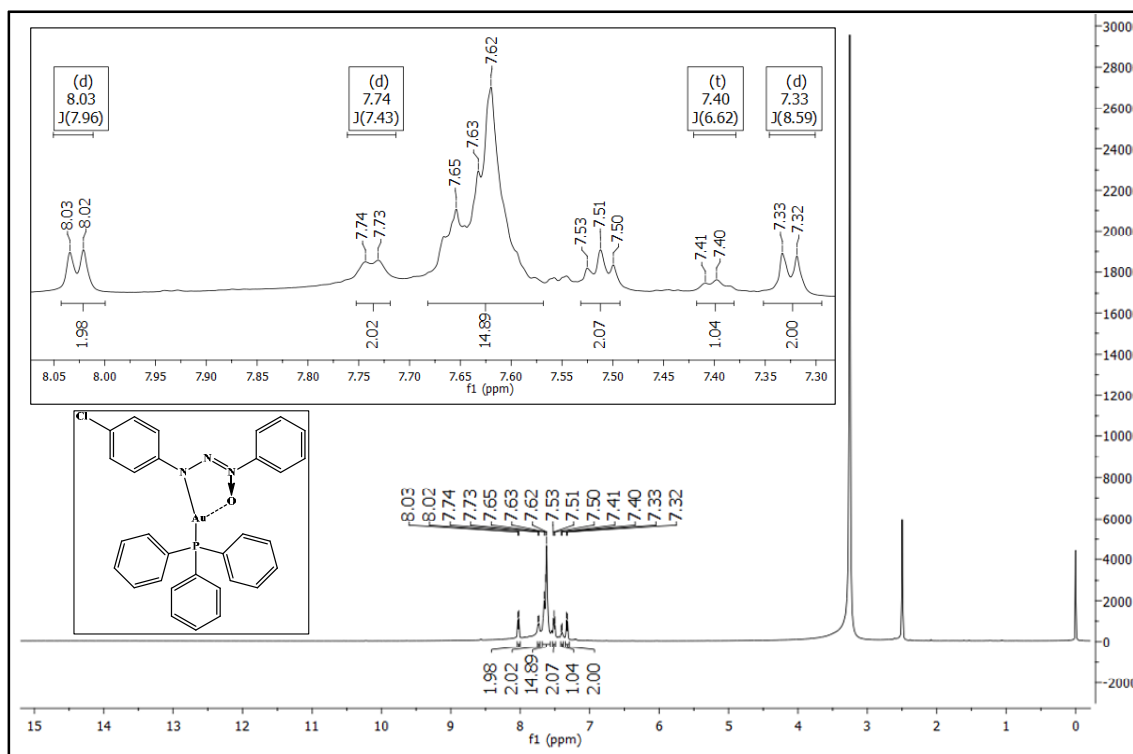


Figura B 8 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **7** em $\text{DMSO} - d_6$ - 150 MHz.

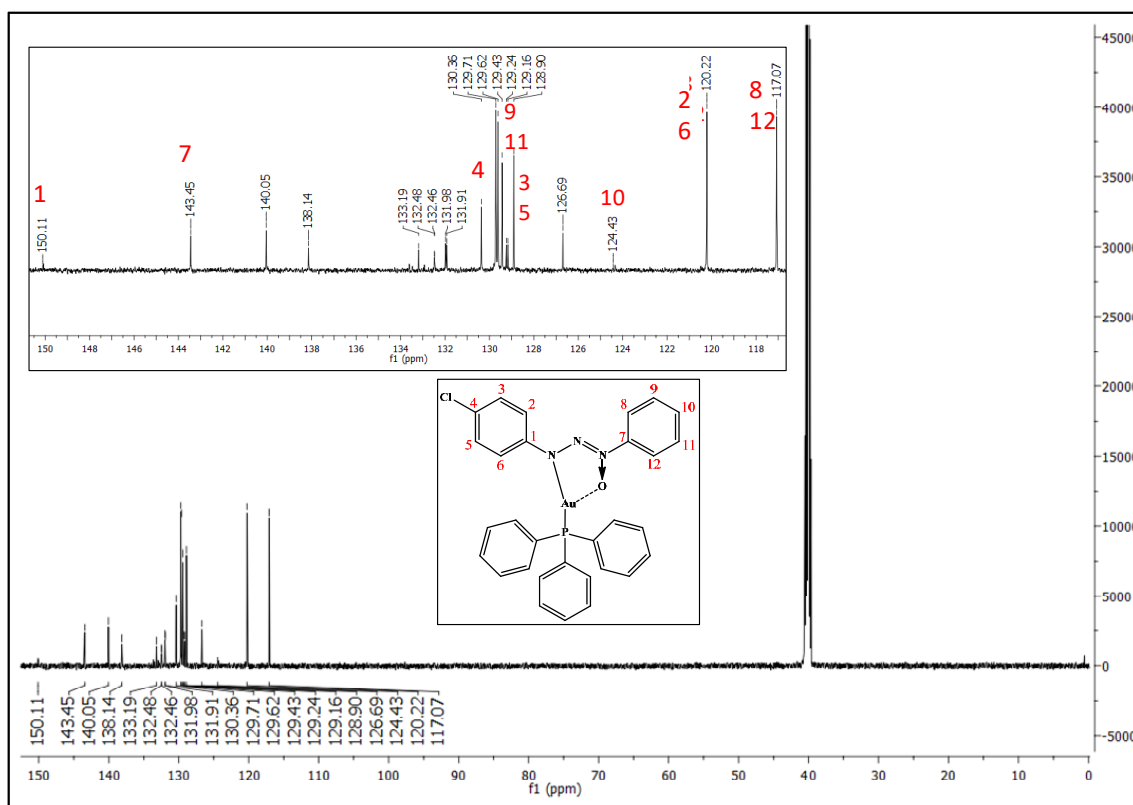


Figura B 9 - Espectro de RMN ^1H do composto **8** em DMSO – d_6 - 600 MHz

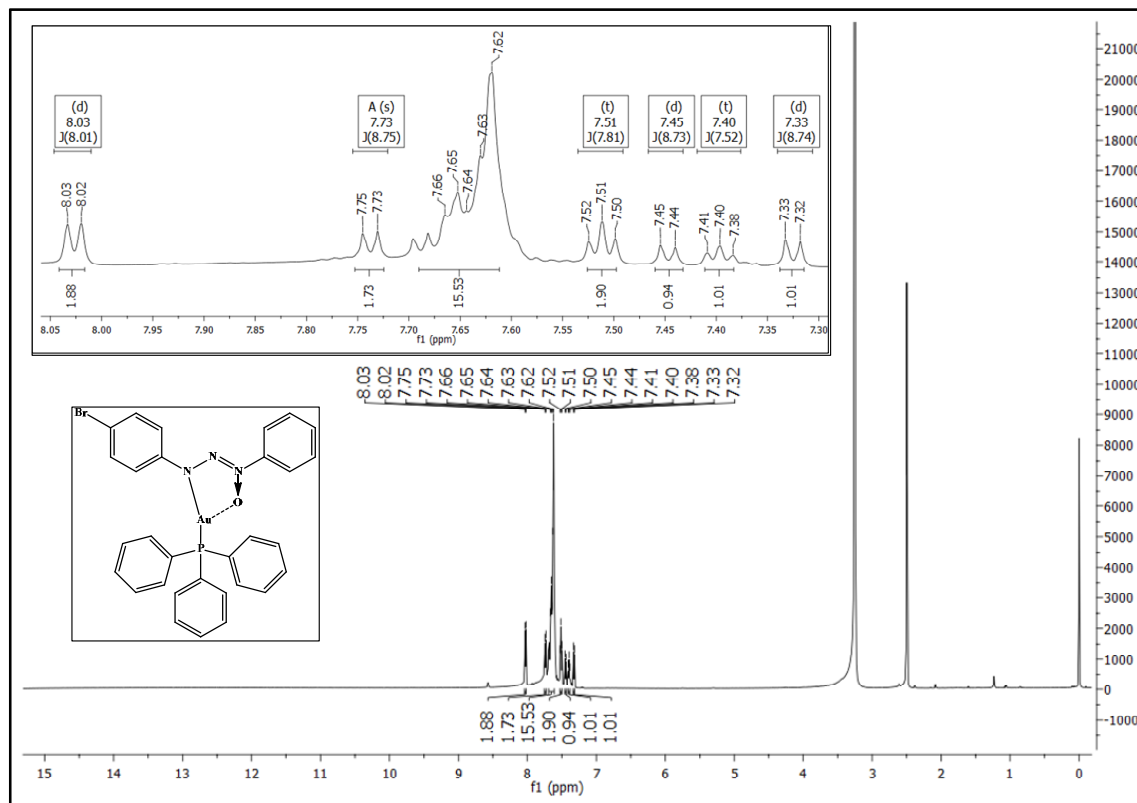


Figura B 10 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **8** em DMSO – d_6 - 150 MHz.

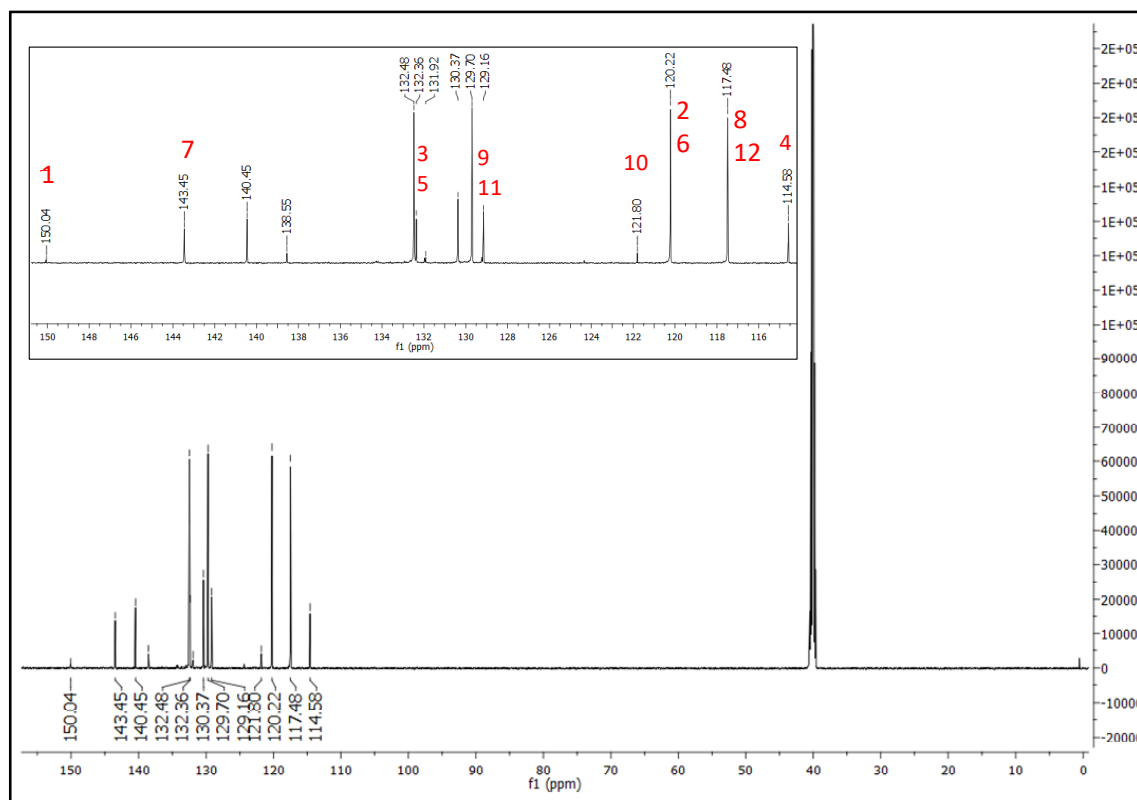


Figura B 11 - Espectro de RMN ^1H do composto **9** em DMSO - d_6 - 600 MHz

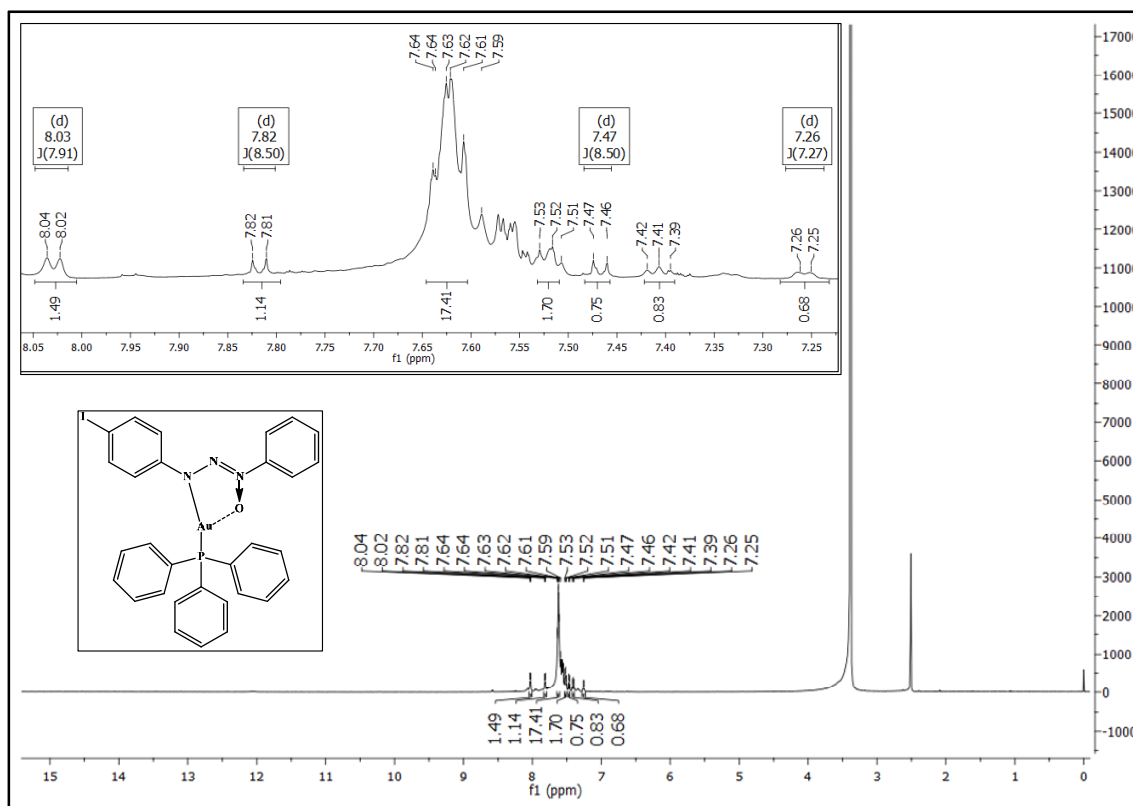


Figura B 12 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **9** em DMSO - d_6 - 150 MHz.

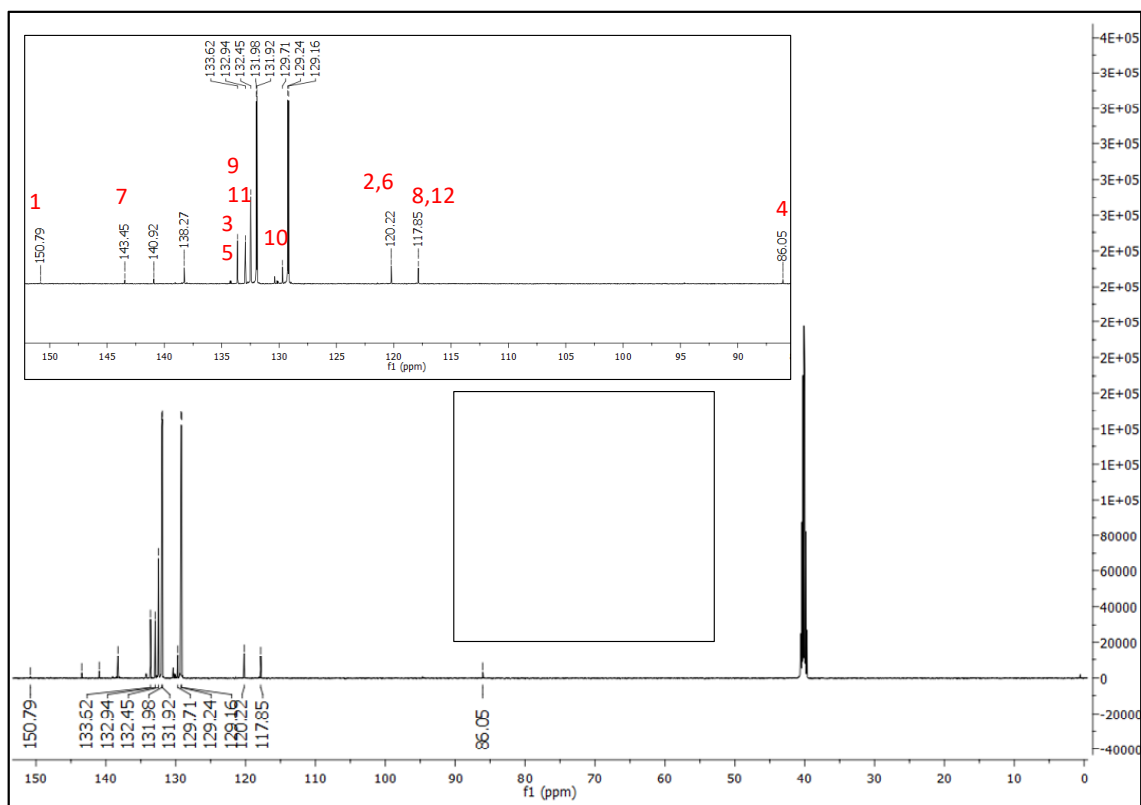


Tabela B 1- Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para os compostos **6 - 9**. Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	6	7	8	9
	Comprimento de ligações (Å)			
Au(1)–N11	2,0958(1)	2,087(3)	2,085(7)	2,102(3)
Au2–N21	–	2,098(3)	2,103(6)	2,091(4)
Au(1)–P(1)	2,2007(1)	2,2089(9)	2,2067(19)	2,2073(10)
Au(2)–P(2)	–	2,2041(8)	2,2044(19)	2,2111(10)
N11–N12	1,311(3)	1,309(4)	1,319(10)	1,325(5)
N21–N22	–	1,319(4)	1,329(9)	1,335(5)
N12–N13	1,3095(1)	1,277(5)	1,263(11)	1,292(5)
N22–N23	–	1,290(4)	1,288(9)	1,297(5)
N13–O(1)	1,3399(1)	1,300(4)	1,316(10)	1,312(4)
N23–O(2)	–	1,301(4)	1,308(8)	1,296(5)
C14–X(1)	1,3552(1)	1,739(5)	1,680(12)	2,095(4)
C34–X(2)	–	1,740(4)	1,755(10)	2,089(5)
	Ângulos de ligações (°)			
N11–Au(1)–P(1)	165,833(2)	168,62(9)	168,7(2)	161,32(10)
N21–Au(2)–P(2)	–	162,13(8)	161,91(17)	167,73(10)
N11–Au(1)–O(1)	106,677(2)	68,25(11)	68,4(2)	68,48(12)
N21–Au(2)–O(2)	–	68,54(9)	68,8(2)	68,49(13)
N11–N12–N13	115,584(3)	114,8(3)	114,6(7)	114,8(3)
N21–N22–N23	–	114,4(3)	114,2(6)	114,6(4)

Tabela B 2 - Desvio médio quadrático da planaridade; r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos compostos **6 - 9**, desvio padrão entre parênteses.

Fragmentos	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
6		
C11–C16/C21–C26	0,0035/0,0038	11,587 (2)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0035/0,0000	7,800 (3)
C21–C26/N11–N12–N13	0,0038/0,0000	9,412 (3)
Au–N11–N12–N13–O/N11– N12–N13	0,0016/0,0000	9,563 (2)
7		
C11–C16/C21–C26	0,0040/ 0,0107	19,767 (2)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0040/0,0000	15,242 (4)
C21–C26/N11–N12–N13	0,0107/0,0000	25,668 (4)
Au1–N11–N12–N13–O1/N11– N12–N13	0,0202/0,0000	2,118 (4)
C31–C36/C41–C46	0,0020/0,0056	15,472 (2)
C31–C36/N21–N22–N23	0,0020/0,0000	12,941 (4)
C41–C46/N21–N22–N23	0,0056/0,0000	21,317 (4)
Au2–N21–N22–N23–O2/N21– N22–N23	0,0150/0,0000	1,647 (4)
8		
C11–C16/C21–C26	0,0046/0,0071	19,529 (5)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0046/0,0000	15,510 (1)
C21–C26/N11–N12–N13	0,0071/0,0000	25,506 (1)
Au1–N11–N12–N13–O1/N11– N12–N13	0,0217/0,0000	2,124 (1)
C31–C36/C41–C46	0,0027/0,0051	15,183 (4)
C31–C36/N21–N22–N23	0,0027/0,0000	13,109 (1)
C41–C46/N21–N22–N23	0,0051/0,0000	21,282 (1)
Au2–N21–N22–N23–O2/N21– N22–N23	0,0149/0,0000	1,538 (1)
9		
C11–C16/C21–C26	0,0034/0,0114	9,810 (2)
C11–C16/N11–N12–N13	0,0034/0,0000	16,545 (4)
C21–C26/N11–N12–N13	0,0114/0,0000	17,157 (5)

Au1-N11-N12-N13-O1/N11- N12-N13	0,0109/0,0000	1,084 (5)
C31-C36/C41-C46	0,0022/0,0286	13,973 (2)
C31-C36/N21-N22-N23	0,0022/0,0000	19,837 (4)
C41-C46/N21-N22-N23	0,0286/0,0000	24,241 (5)
Au2-N21-N22-N23-O2/N21- N22-N23	0,0238/0,0000	1,960 (6)

Apêndice C – Dados compostos **10-13**

Espectro Infravermelho

Figura C 1 - Espectro de infravermelho do composto 10.

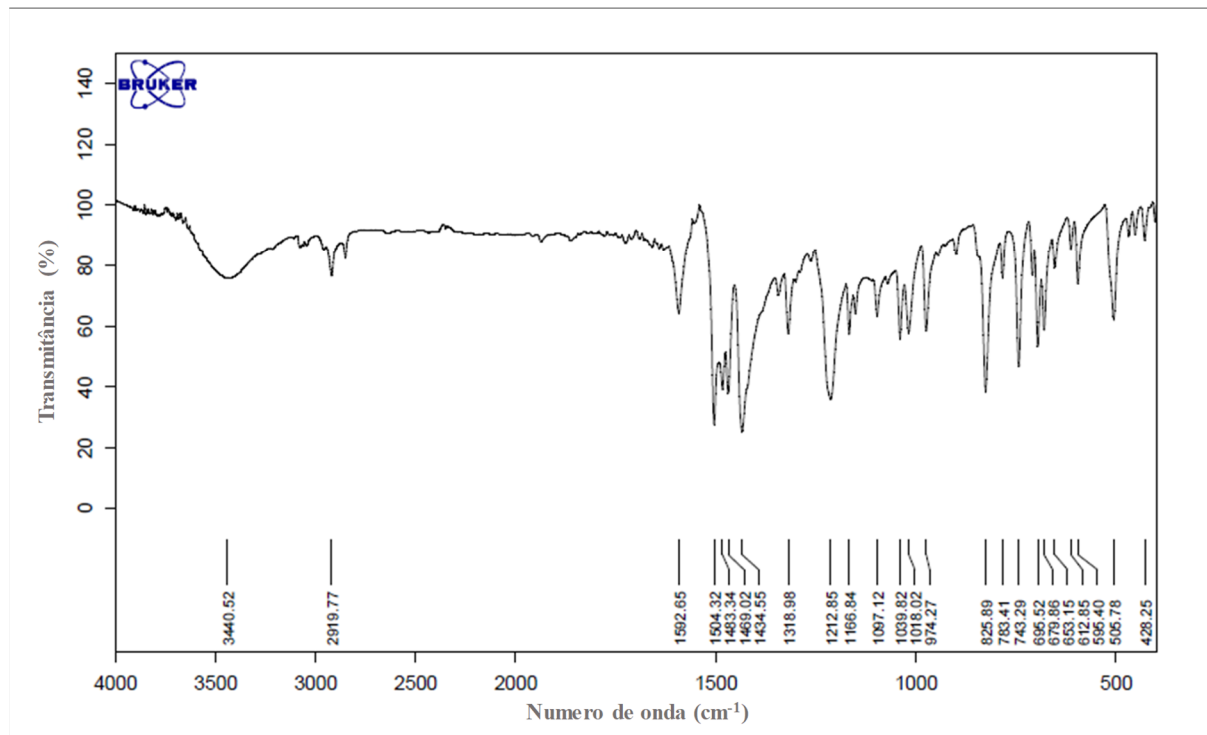


Figura C 2 - Espectro de infravermelho do composto 11.

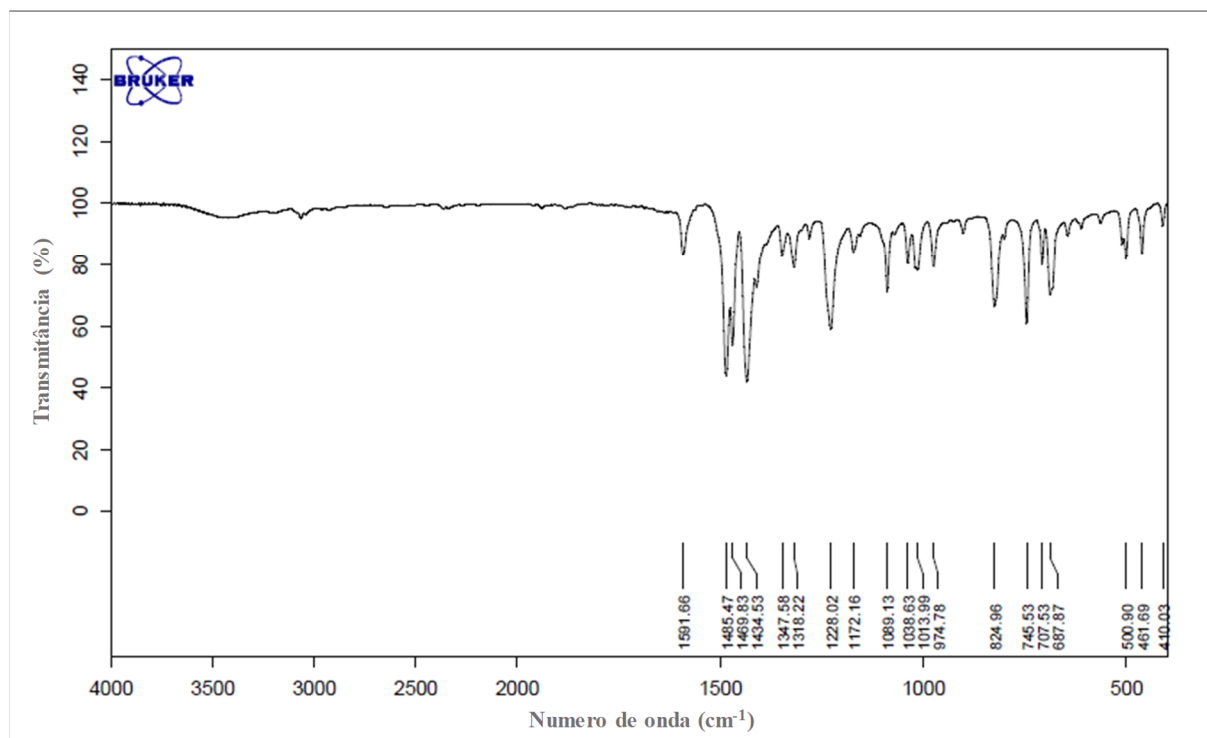


Figura C 3 - Espectro de infravermelho do composto **12**.

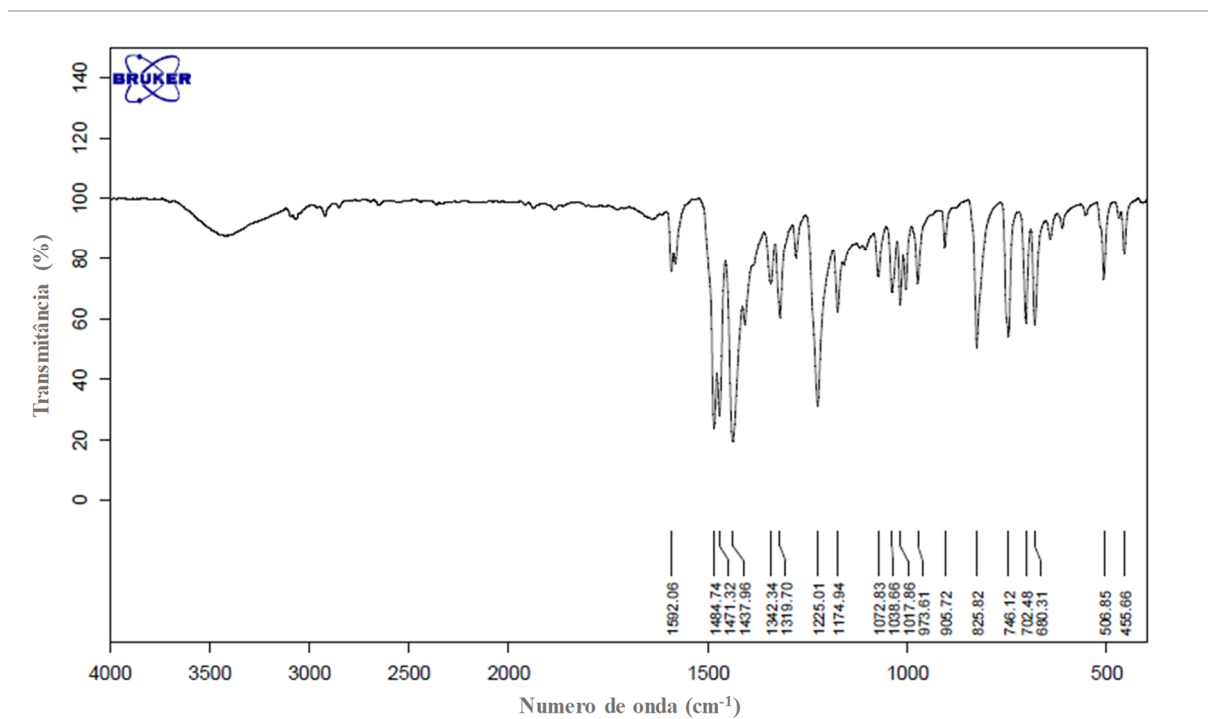
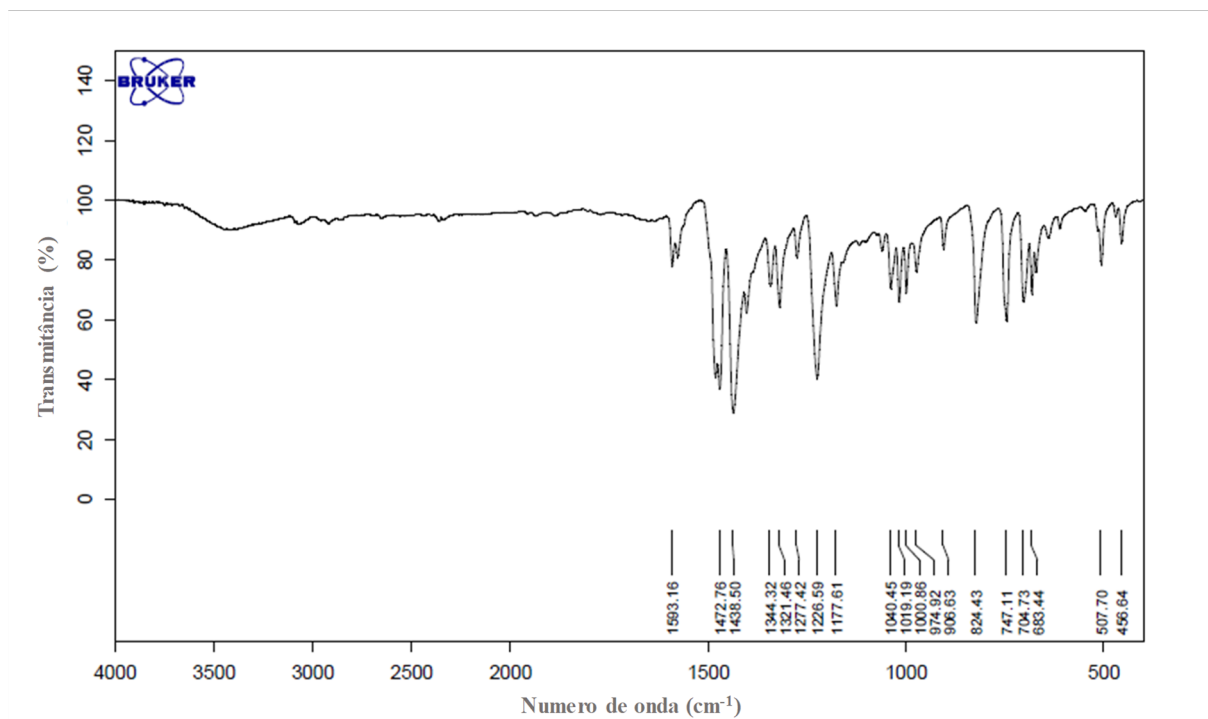


Figura C 4 - Espectro de infravermelho do composto **13**.



Espectro Raman

Figura C 5 - Espectro Raman do composto **10** com laser 1064 nm, com 3 s de exposição e uma potência 100mw, no equipamento Bruker MultiRAM.

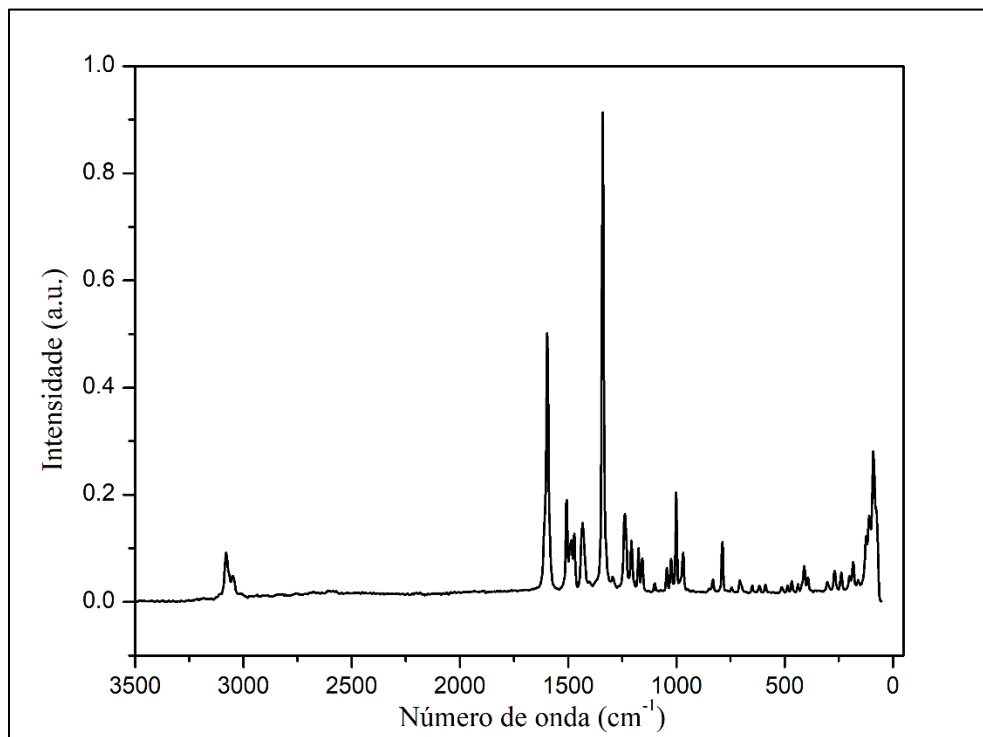


Figura C 6 - Espectro Raman do composto **11** com laser 1064 nm, com 3 s de exposição e uma potência 100mw, no equipamento Bruker MultiRAM.

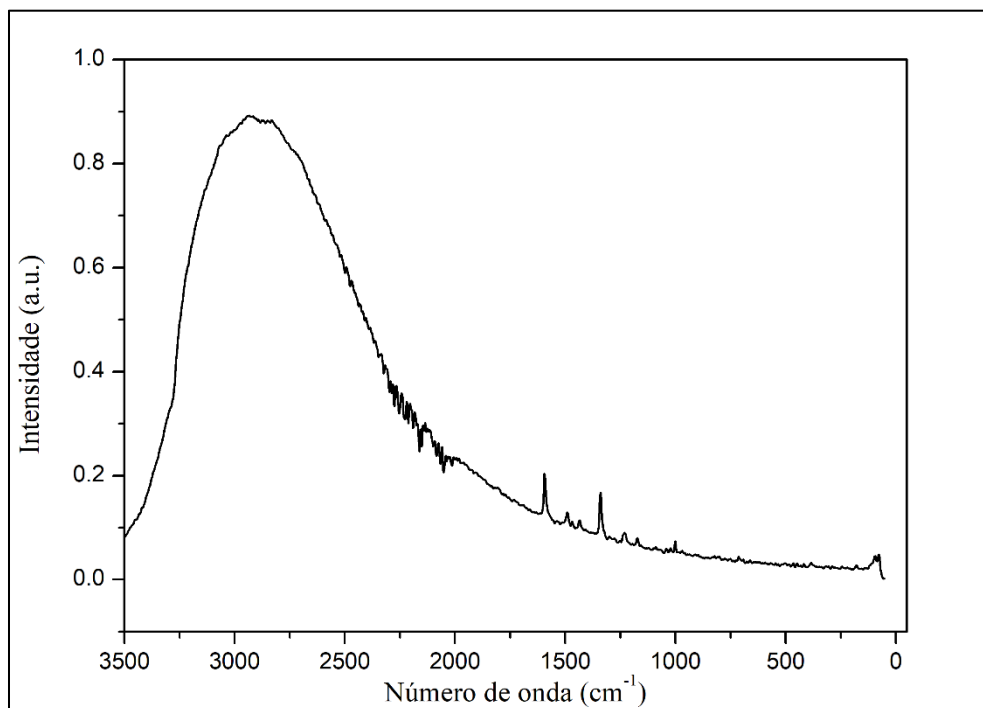


Figura C 7 - Espectro Raman do composto **11** com 532 nm com 3 s de exposição e uma potência de 2mW, no equipamento Bruker SENTERRA.

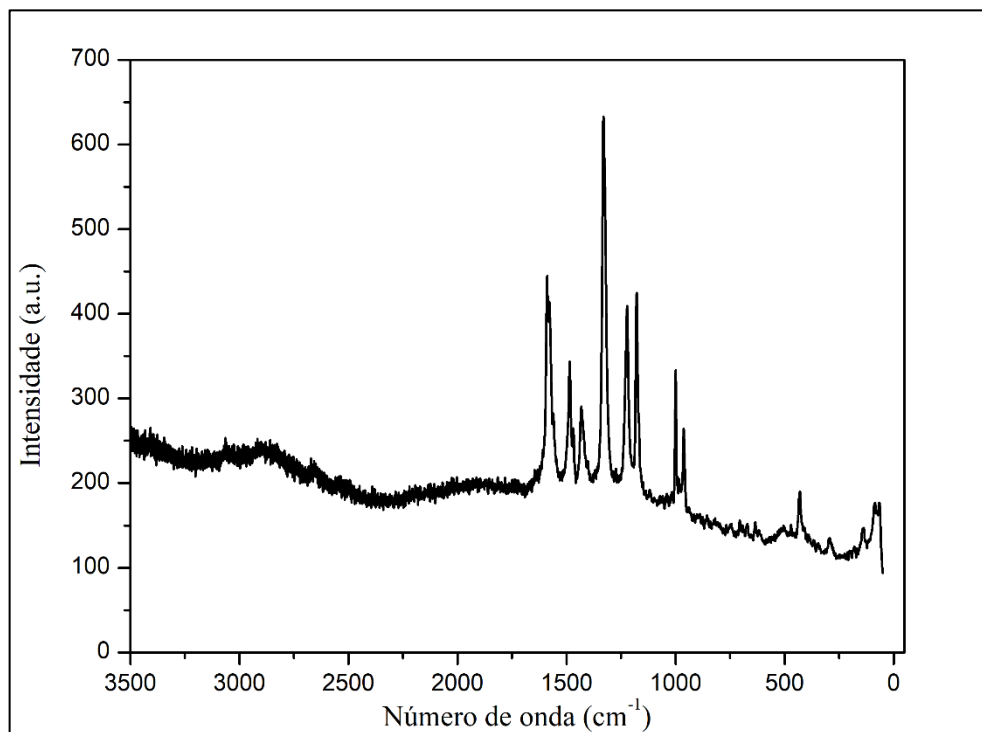


Figura C 8 - Espectro Raman do composto **12** com laser 1064 nm, com 3 s de exposição e uma potência 100 mw, no equipamento Bruker MultiRAM.

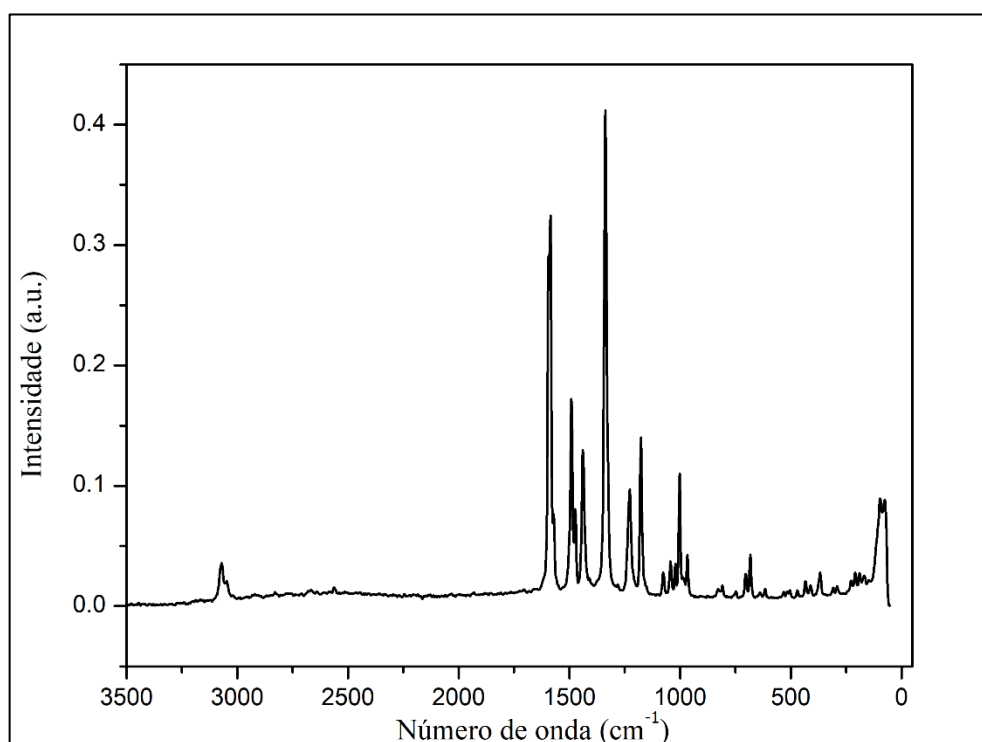


Figura C 9 - Espectro Raman do composto **13** com laser 1064 nm, com 3 s de exposição e uma potência 100mw, no equipamento Bruker MultiRAM.

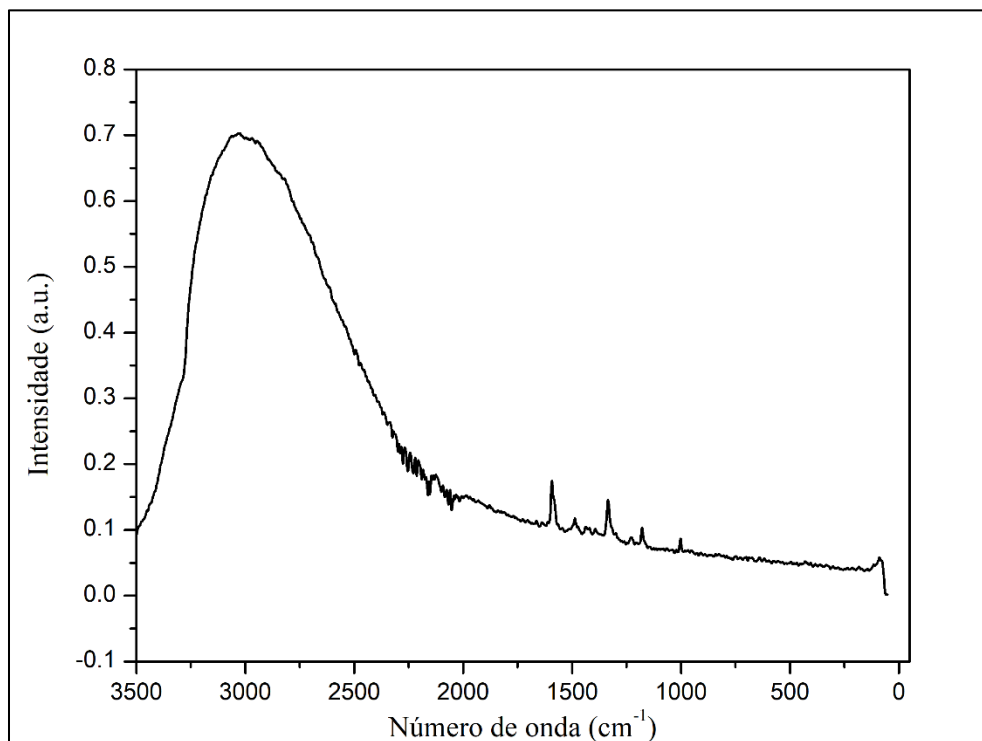
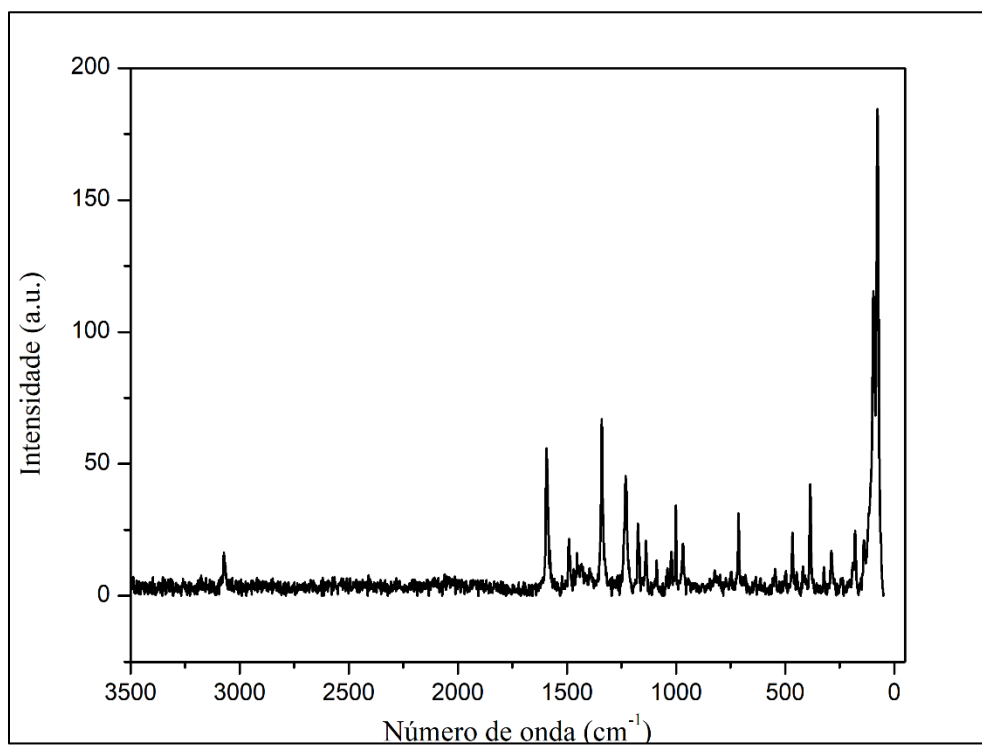


Figura C 10 - Espectro Raman do composto **13** com 532 nm com 3 s de exposição e uma potência de 2mW, no equipamento Bruker SENTERRA.



Clusters Supramoleculares

Figura C 11- Cluster supramolecular do composto **11**.

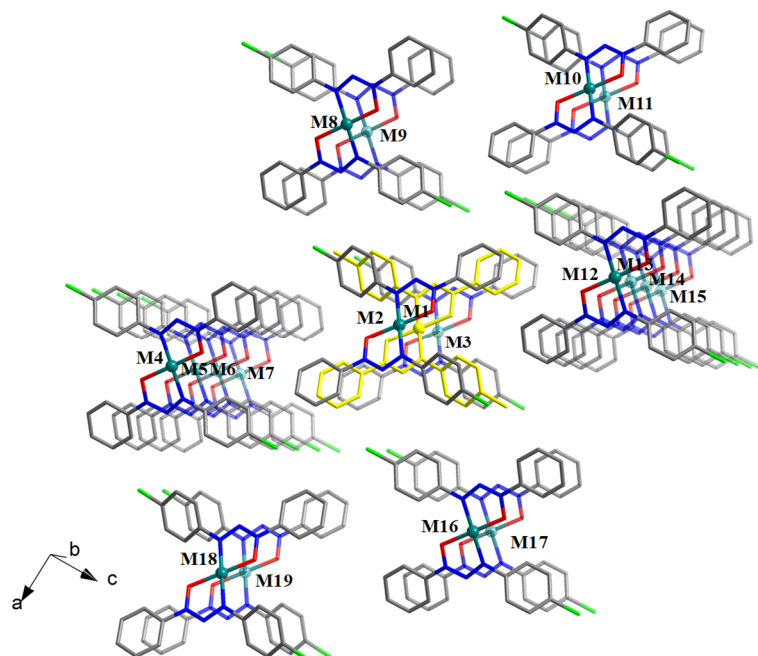


Figura C 12- Cluster supramolecular do composto **12** molécula A

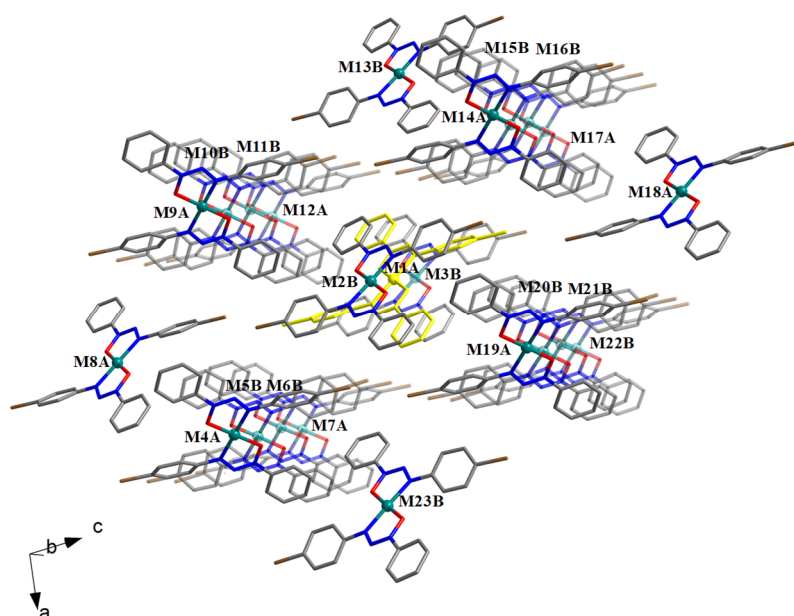


Figura C 13 - Cluster supramolecular do composto **12** molécula B.

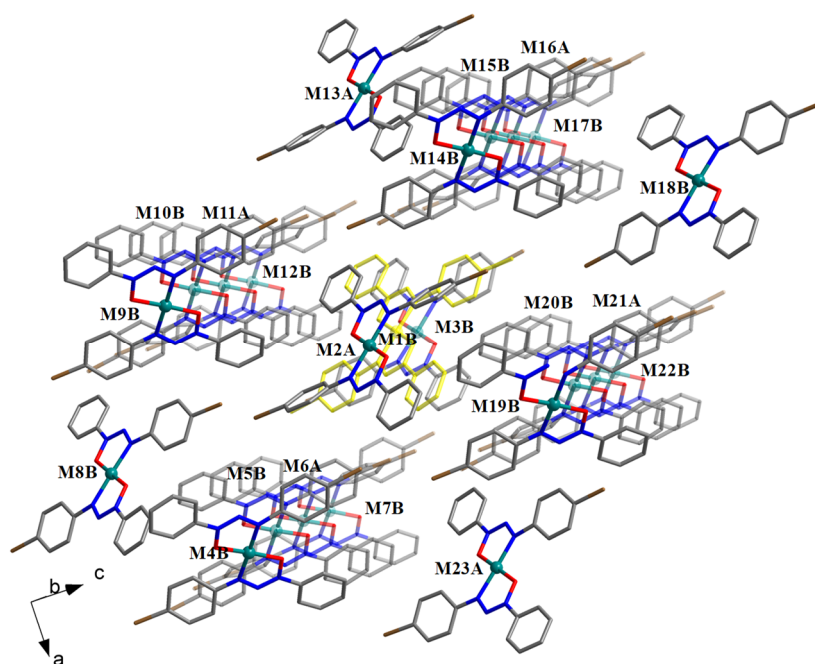
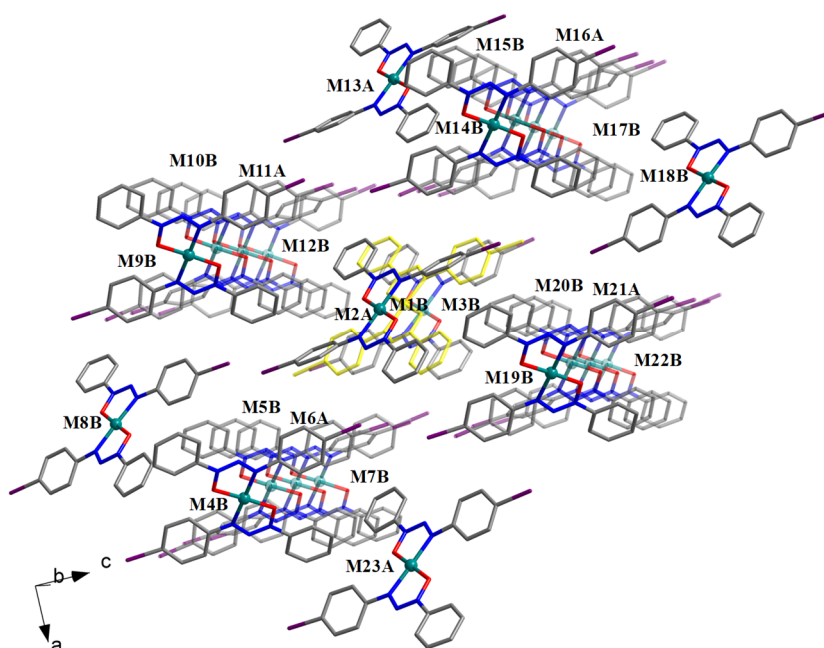
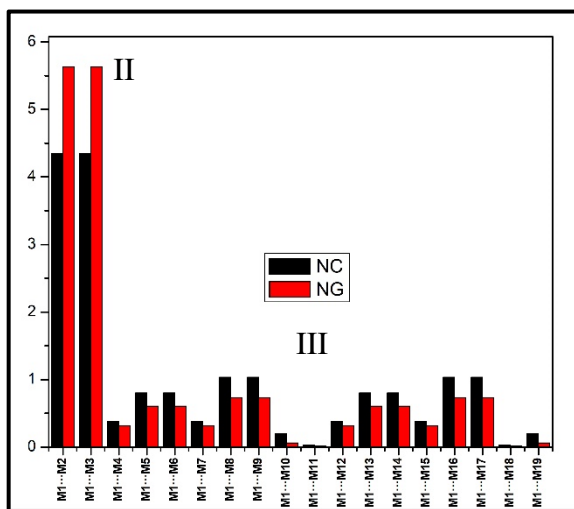


Figura C 14- Cluster supramolecular do composto **13** molécula B.

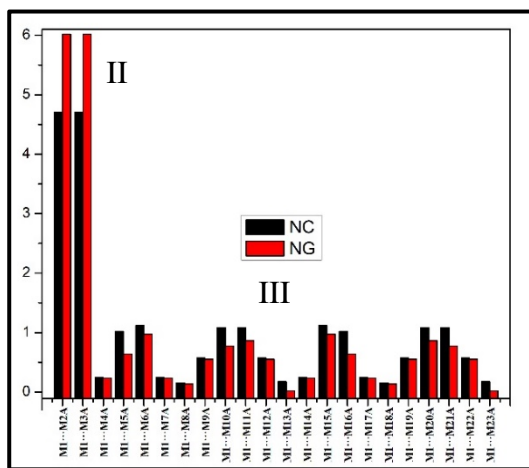


Gráficos dos dados normalizados topológicos e energéticos

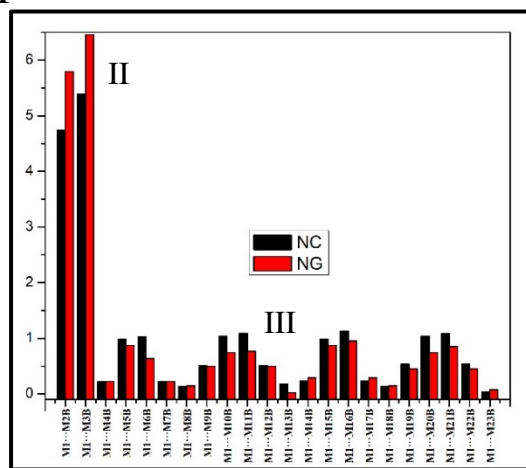
Figura C 15 - Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero, para 11 - 13.



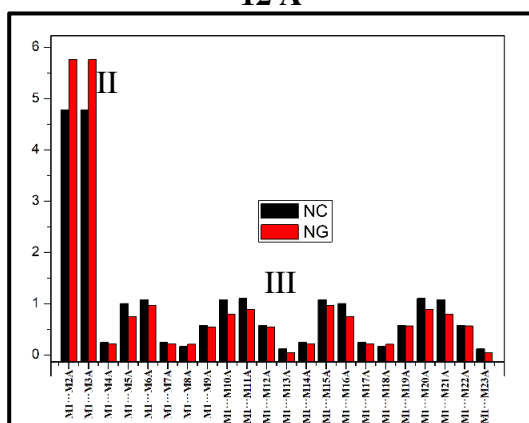
11



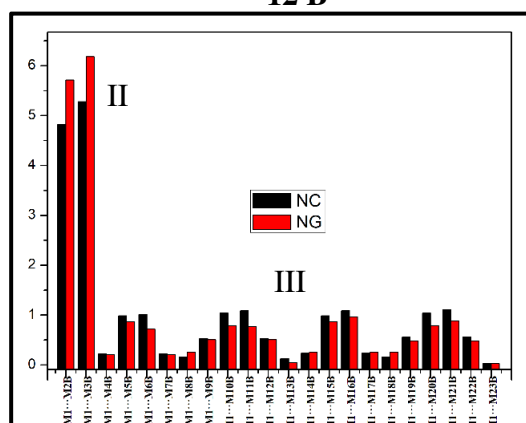
12 A



12 B



13 A



13 B

Análise Térmica

Figura C 16- Curva de TGA para o composto 11.

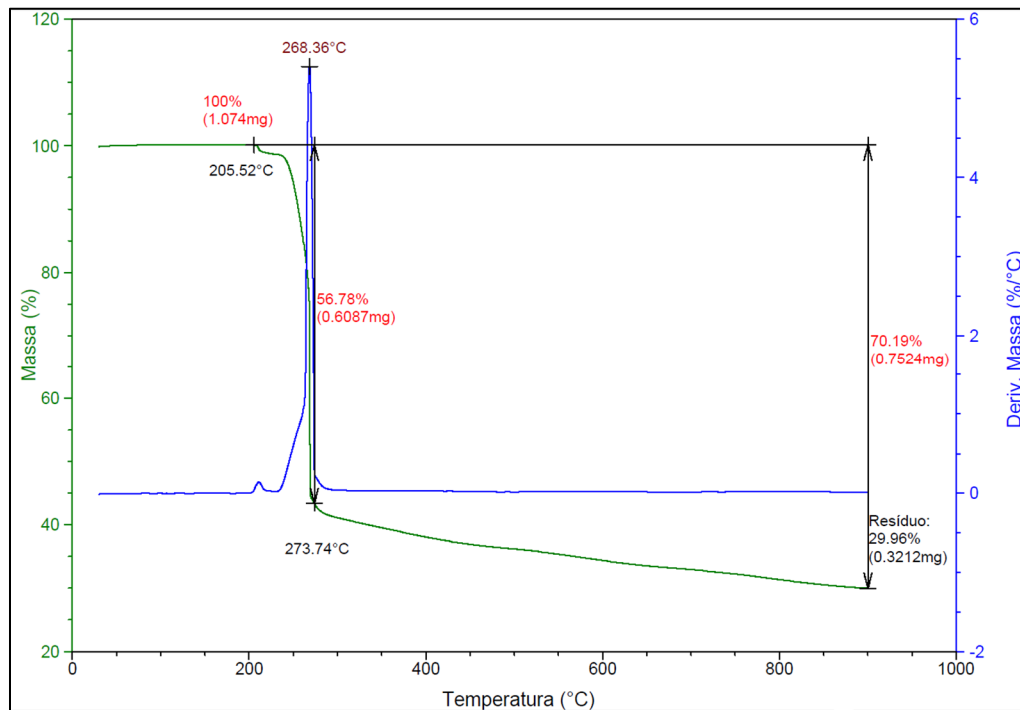


Figura C 17- Curva de TGA para o composto 12.

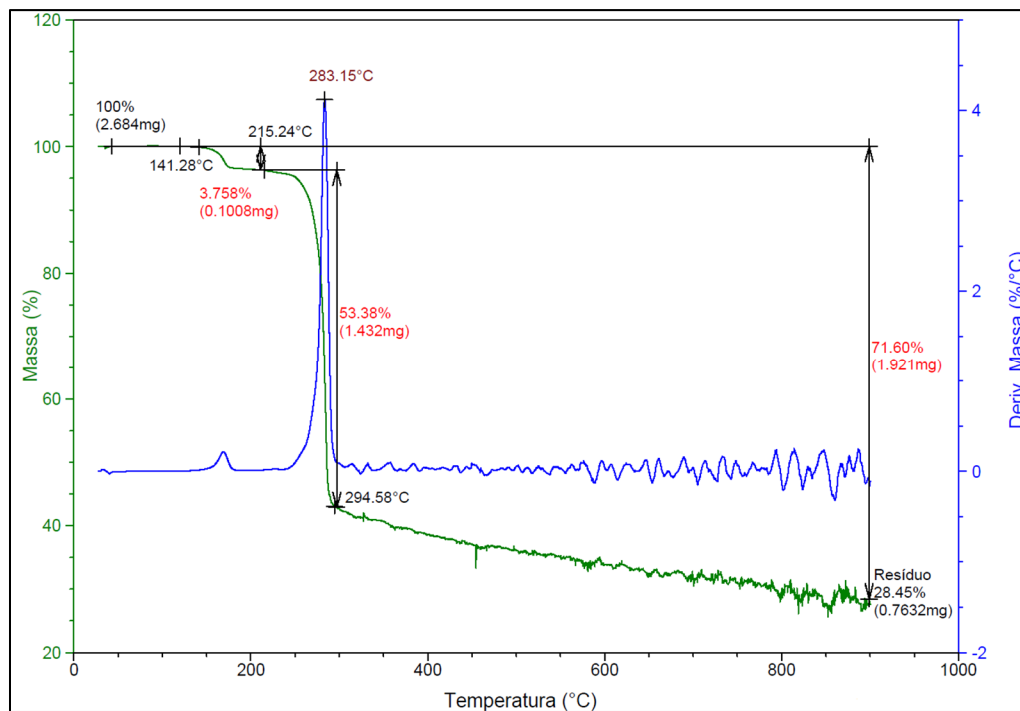


Figura C 18 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **10**.

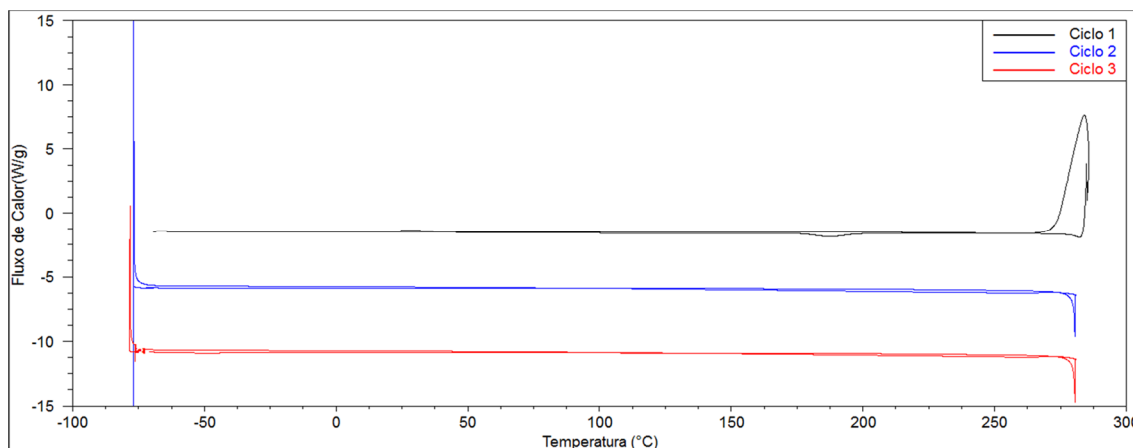


Figura C 19 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **11**.

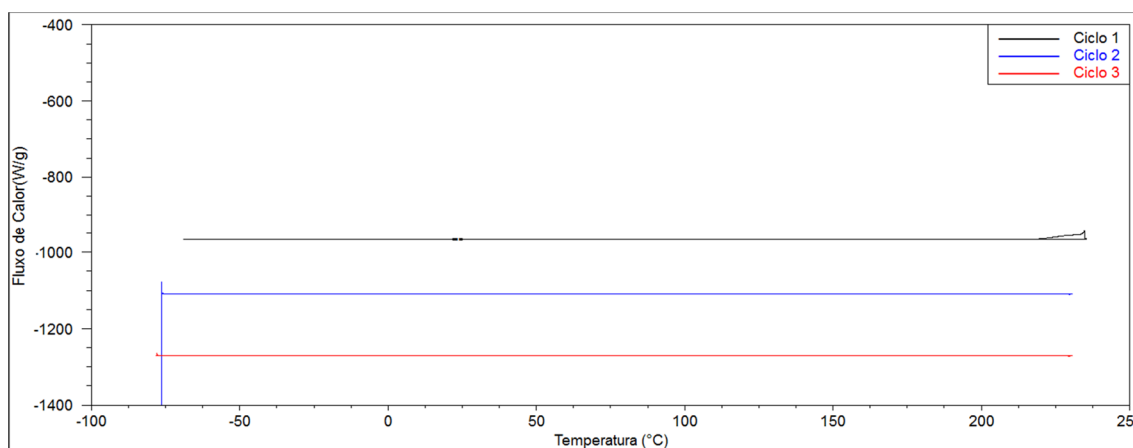


Figura C 20 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **12**.

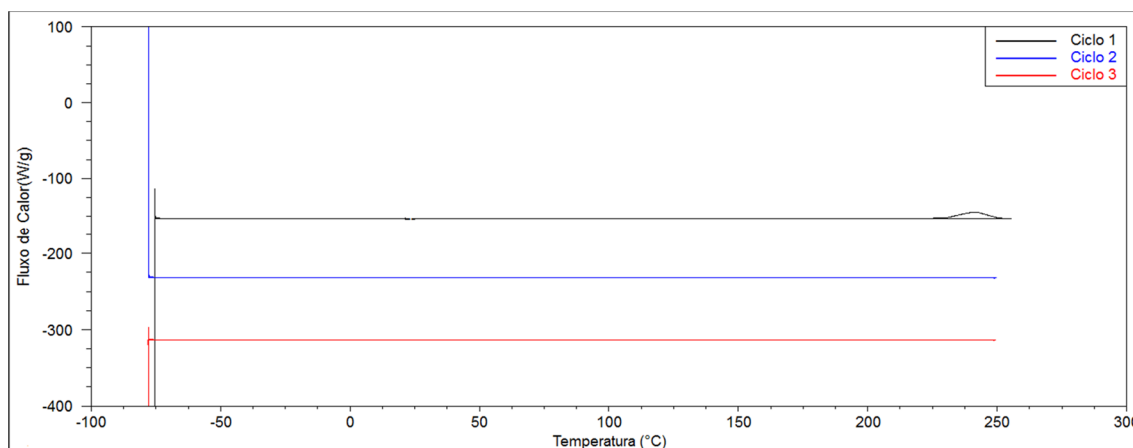


Figura C 21 - Curvas de DSC com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o composto **13**.

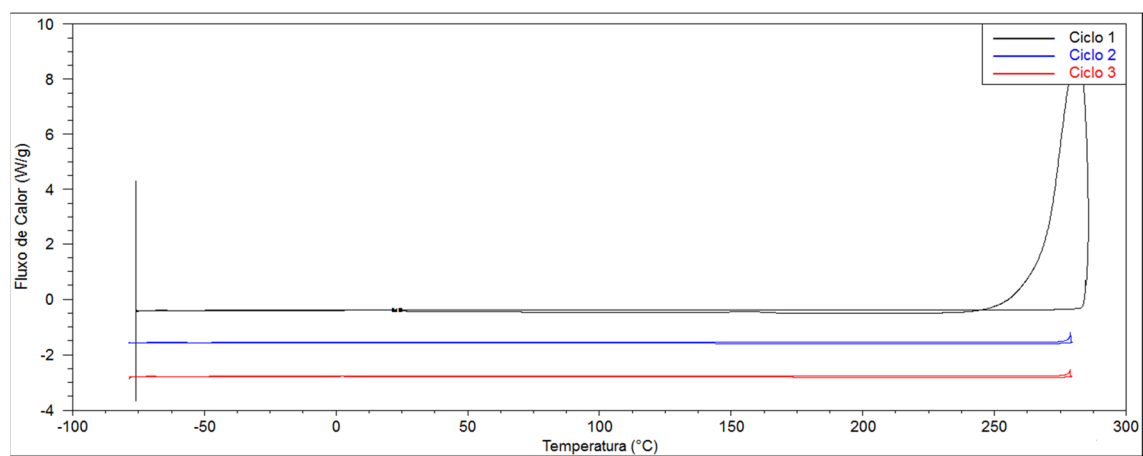


Tabela C 1- Resumo das atribuições de infravermelho e Raman dos compostos **10 - 13**.

Infravermelho					Raman			
Atribuições	10	11	13	14	10	11	12	13
v (N – H)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
v (C –H)	3100	3070	3080	3090	3079-3050	<i>Fluorescência</i>	3070	<i>Fluorescência</i>
v (C = C)	1591	1591	1592	1593	1596	1588	1594	1593
δ (N – H)	1505	1485	1484	1472	1001	999	1002	1000
v (N = N)	1432	1434	1437	1438	1433	1431	1439	1433
v (N – N – N)	1319	1318	1319	1321	1340	1330	1337	1340
v (N → O)	1210	1228	1225	1226	1207	1221	1227	1231
v (C_{ar} – Halog)	1208	687	5065	687	392	429	616	1021
v (N – N)	1096	1089	1072	1040	1207	1221	1227	1229
Referências	<i>1;2;3;4;5;</i>	<i>1;2;3;4;5;6</i>	<i>1;2;3;4;5;6</i>	<i>1;2;3;4;5;6</i>	7;9	7;10	7;8;9	7

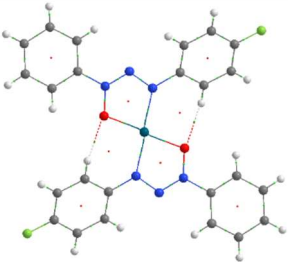
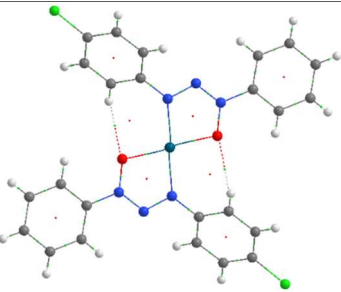
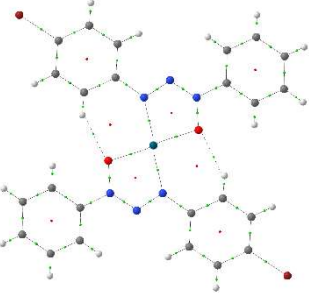
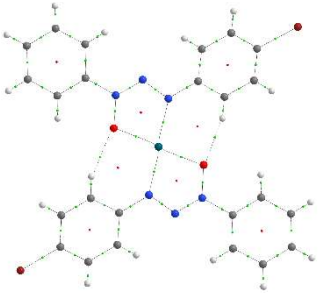
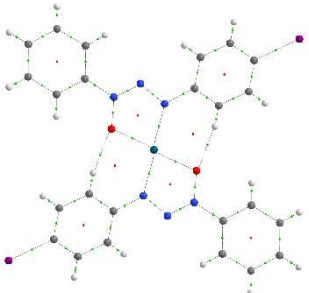
*Esses compostos foram analisados com o laser de 532 nm com 3 s de exposição e uma potência de 2mW, no equipamento Bruker SENTERRA

.....
1 (IGLESIAS, 2008); **2** (MORAES, 2013); **3** (LOCATELLI, 2012); **4** (BEHM, 2010); **5** (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010); **6** (SANTOS, 2013); **7** (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990a, 1990b, 1990c); **8** (JOSEPH et al., 2014); **9** (MARY et al., 2015); **10** (RAO; MOHAN; VEERAI AH, 2015)

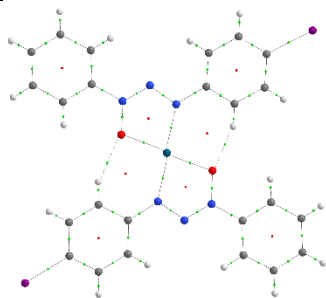
Tabela C 2- Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para os compostos **10** – **13**. Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	Compostos			
	10	11	12	13
	Distancias de ligação (Å)			
Pd–N11	2,008(1)	1,9852(17)	1,999(3)	2,000(2)
Pd2–N21	-	-	2,008(3)	2,006(3)
Pd2–N31	-	-	2,009(3)	2,006(2)
Pd–O(1)	1,971(18)	1,9854(14)	1,990(2)	1,985(2)
Pd2–O2	-	-	1,986(2)	1,983(2)
Pd2–O3	-	-	1,983(2)	1,983(2)
N11–N12	1,303(3)	1,309(2)	1,315(4)	1,311(4)
N12–N13	1,279(3)	1,284(2)	1,274(4)	1,278(3)
N21–N22	-	-	1,314(4)	1,310(4)
N22–N23	-	-	1,267(4)	1,278(3)
N31–N32	-	-	1,312(4)	1,305(4)
N32–N33	-	-	1,274(4)	1,278(3)
N13–O(1)	1,345(2)	1,358(2)	1,358(3)	1,353(3)
N23–O2	-	-	1,355(4)	1,356(3)
N33–O3	-	-	1,358(4)	1,353(3)
C14–X	1,354(3) X = F	1,744(2) X = Cl	1,901(4) (C14–Br1)	2,096(3) (C14–I1)
	-	-	1,896(4) (C34–Br2)	2,100(3) (C34–I2)
	-	-	1,894(4) (C54–Br3)	2,094(3) (C54–I3)
	Ângulos de ligações (°)			
N11–Pd–O	78,665(2)	79,13(6)	78,95(11)	78,89(9)
N11'–Pd–O	101,335(3)	100,87(6)	101,05(11)	101,11(9)
O–Pd–O'	180,000(1)	180,000(1)	180,0	180,0
N11–Pd–N11'	180,00(1)	180,00(8)	180,0	180,0
N12–N11–Pd	115,127(4)	115,83(13)	115,5(2)	115,29(18)
N13–O–Pd	110,150(4)	109,31(11)	109,15(19)	109,60(16)
N13–N12–N11	113,443(4)	113,37(17)	113,2(3)	113,6(2)
N12–N13–O	122,56(4)	122,27(16)	123,1(3)	122,5(3)
N21–Pd2–O2	-	-	78,87(11)	78,93(9)
N21–Pd2–N31	-	-	178,28(12)	178,23(10)
N31–Pd2–O3	-	-	78,98(11)	78,82(9)
N22–N21–Pd2	-	-	114,7(2)	115,03(19)
N32–N31–Pd2	-	-	114,8(2)	115,12(19)
N23–O2–Pd2	-	-	109,5(2)	109,73(16)
N33–O3–Pd2	-	-	109,6(2)	109,63(16)
N21–N22–N23	-	-	114,1(3)	113,9(3)
N31–N32–N33	-	-	114,0(3)	113,9(3)

Tabela C 3- Dados de densidade de carga, $\rho(rc)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(rc)$ para 12 e 13.

Composto	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
 <p>10</p>	C12-H12...O	0,013177	+0,051955
 <p>11</p>	C12-H12...O	0,008295	+0,036108
 <p>12A</p>	C12-H12...O1	0,011344	+0,04601
 <p>12B</p>	C52-H52...O2 C32-H32...O3	0,014666 0,015363	0,056112 0,058701
 <p>13A</p>	C12-H12...O1	0,011759	0,047326

13B



C52-H52...O2
C32-H32...O3

0,014319
0,014875

0,054738
0,056793

Tabela C 4 - Dados de *QTAIM* intramolecular dos compostos **10-13**.

Comp.	Interação	ρ	$\nabla^2\rho$ b	ϵ	K	V	G	BPL	Hb ^a	-V/G
10	C12-H12...O	0.013176	0.051958	0.041576	-0.00124	-0.01051	0.011748	4.408516	0.001242	-0.894280
	C12'-H12'...O'	0.013177	0.051955	0.041576	-0.00124	-0.01051	0.011748	4.408502	0.001241	-0.894365
	Pd...O	0.110733	0.605686	0.010588	0.014184	-0.17871	0.164521	3.731549	-0.014184	-1.086214
	Pd'...O'	0.110733	0.605685	0.010587	0.014184	-0.17871	0.164521	3.731548	-0.014184	-1.086214
11	C12-H12...O	0.008295	0.036106	0.071451	-0.0014	-0.00623	0.007627	4.872941	0.001400	-0.816442
	C12'-H12'...O'	0.008295	0.036108	0.071524	-0.0014	-0.00623	0.007627	4.872962	0.001400	-0.816442
	Pd...O	0.107031	0.580023	0.010115	0.012412	-0.1689	0.156487	3.759553	-0.012412	-1.079316
	Pd'...O	0.107031	0.580013	0.010111	0.012412	-0.1689	0.156485	3.75966	-0.012412	-1.079318
12A	C12-H12...O1	0.011344	0.04601	0.048848	-0.001276	-0.008951	0.010227	4.527913	0.001276	-0.87523
	C12'-H12'...O1'	0.011344	0.04601	0.048848	-0.001276	-0.008951	0.010227	4.527913	0.001276	-0.87523
	Pd1...O1	0.10582	0.573039	0.01083	0.011804	-0.165971	0.154167	3.77028	-0.0118	-1.07657
	Pd1'...O1'	0.10582	0.573039	0.01083	0.011804	-0.165971	0.154167	3.77028	-0.0118	-1.07657
12B	C52-H52...O2	0.014666	0.056112	0.012102	-0.001142	-0.011744	0.012886	4.251729	0.001142	-0.91138
	C32-H32...O3	0.015363	0.058701	0.037731	-0.001166	-0.012343	0.013509	4.257606	0.001166	-0.91369
	Pd2...O2	0.10679	0.58067	0.017378	0.012251	-0.168735	0.156484	3.760262	-0.01225	-1.07829
	Pd2...O3	0.107324	0.583429	0.018598	0.012489	-0.169873	0.157384	3.757884	-0.01249	-1.07935
13A	C12-H12...O1	0.011759	0.047326	0.046271	-0.001263	-0.009305	0.010568	4.497719	0.001263	-0.88049
	C12'-H12'...O1'	0.01176	0.047333	0.046322	-0.001263	-0.009307	0.01057	4.497577	0.001263	-0.88051
	O1...Pd1	0.106888	0.580697	0.010638	0.012299	-0.168835	0.156536	3.762009	-0.0123	-1.07857
	Pd1'...O1'	0.10689	0.580694	0.010641	0.0123	-0.168836	0.156536	3.762008	-0.0123	-1.07858
13B	C52-H52...O2	0.014319	0.054738	0.013042	-0.00112	-0.011445	0.012565	4.278393	0.00112	-0.91086
	C32-H32...O3	0.014875	0.056793	0.036398	-0.001139	-0.01192	0.013059	4.287014	0.00114	-0.91278
	O2...Pd2	0.107049	0.581562	0.016984	0.012387	-0.169219	0.156833	3.759413	-0.01239	-1.07898
	O3...Pd2	0.107451	0.583746	0.015191	0.012566	-0.170106	0.15754	3.756381	-0.01257	-1.07976

^aHb = Vb+Gb.

Tabela C 5- Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **11**.

Composto 11 (NCM = 18)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	135,71	-34,80	4,35	5,63	x, -1+y, z
M1...M3	135,71	-34,80	4,35	5,63	x, 1+y, z
M1...M4	11,82	-1,93	0,38	0,31	2.5-x, -1.5+y, 1.5-z
M1...M5	24,96	-3,73	0,80	0,60	2.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1...M6	24,96	-3,73	0,80	0,60	2.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1...M7	11,82	-1,93	0,38	0,31	2.5-x, 1.5+y, 1.5-z
M1...M8	32,17	-4,52	1,03	0,73	1.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1...M9	32,17	-4,52	1,03	0,73	1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1...M10	6,21	-0,36	0,20	0,06	-1+x, 1+y, z
M1...M11	0,88	-0,11	0,03	0,02	-1+x, 2+y, z
M1...M12	11,82	-1,93	0,38	0,31	1.5-x, -1.5+y, 2.5-z
M1...M13	24,96	-3,73	0,80	0,60	1.5-x, -0.5+y, 2.5-z
M1...M14	24,96	-3,73	0,80	0,60	1.5-x, 0.5+y, 2.5-z
M1...M15	11,82	-1,93	0,38	0,31	1.5-x, 1.5+y, 2.5-z
M1...M16	32,17	-4,52	1,03	0,73	2.5-x, -0.5+y, 2.5-z
M1...M17	32,17	-4,52	1,03	0,73	2.5-x, 0.5+y, 2.5-z
M1...M18	0,88	-0,11	0,03	0,02	1+x, -2+y, z
M1...M19	6,21	-0,36	0,20	0,06	1+x, -1+y, z
Total	561,40	-111,26	18,00	18,00	

¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

Tabela C 6- Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **12 A**.

Composto 12A (NCM = 22)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1A...M2	124,19	-29,8	4,71	6,02	-x, -y, -z
M1A...M3	124,19	-29,8	4,71	6,02	x, y, z
M1A...M4	6,60	-1,2	0,25	0,23	0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1A...M5	26,91	-3,2	1,02	0,64	0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1A...M6	29,55	-4,8	1,12	0,97	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1A...M7	6,60	-1,2	0,25	0,23	0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1A...M8	4,07	-0,7	0,15	0,14	x, y, -1+z
M1A...M9	15,25	-2,7	0,58	0,55	-0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1A...M10	28,59	-3,8	1,08	0,78	-0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1A...M11	28,51	-4,3	1,08	0,86	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1A...M12	15,25	-2,7	0,58	0,55	-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1A...M13	4,58	-0,1	0,17	0,02	-1-x, 1-y, -z
M1A...M14	6,60	-1,2	0,25	0,23	-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M15	29,55	-4,8	1,12	0,97	-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M16	26,91	-3,2	1,02	0,64	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1A...M17	6,60	-1,2	0,25	0,23	-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1A...M18	4,07	-0,7	0,15	0,14	x, y, 1+z
M1A...M19	15,25	-2,7	0,58	0,55	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M20	28,51	-4,3	1,08	0,86	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1A...M21	28,59	-3,8	1,08	0,78	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1A...M22	15,25	-2,7	0,58	0,55	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1A...M23	4,58	-0,1	0,17	0,02	1+x, -1+y, z
Total	580,20	-108,84	22,00	22,00	

¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

Tabela C 7- Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **12 B**

Composto 12B (NCM = 22)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1B...M2	124,19	-29,8	4,75	5,79	x, y, z
M1B...M3	141,08	-33,2	5,39	6,46	-x, 1-y, -z
M1B...M4	5,73	-1,2	0,22	0,23	0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1B...M5	25,86	-4,5	0,99	0,87	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1B...M6	26,91	-3,3	1,03	0,64	0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1B...M7	5,73	-1,2	0,22	0,23	0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1B...M8	3,50	-0,8	0,13	0,15	x, y, -1+z
M1B...M9	13,40	-2,5	0,51	0,49	-0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
M1B...M10	27,11	-3,8	1,04	0,74	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1B...M11	28,59	-3,9	1,09	0,76	-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1B...M12	13,40	-2,5	0,51	0,49	-0.5-x, 0.5+y, -0.5-z
M1B...M13	4,58	-0,1	0,17	0,02	-1+x, 1+y, z
M1B...M14	6,02	-1,5	0,23	0,29	-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1B...M15	25,86	-4,5	0,99	0,87	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1B...M16	29,55	-4,9	1,13	0,95	-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M17	6,02	-1,5	0,23	0,29	-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M18	3,50	-0,8	0,13	0,15	x, y, 1+z
M1B...M19	14,05	-2,3	0,54	0,45	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1B...M20	27,11	-3,8	1,04	0,74	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1B...M21	28,51	-4,4	1,09	0,85	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M22	14,05	-2,3	0,54	0,45	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M23	1,05	-0,4	0,04	0,07	1-x, 1-y, -z
Total	575,80	-113,07	22,00	22,00	

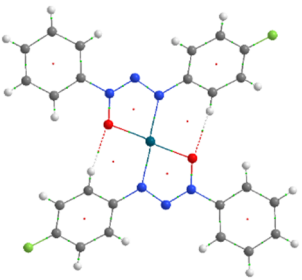
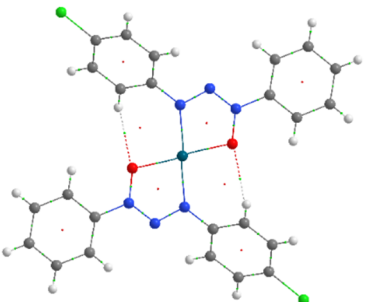
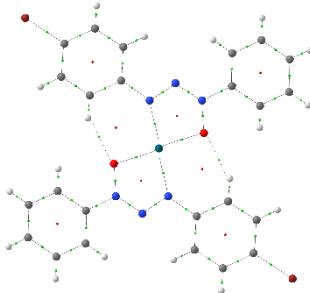
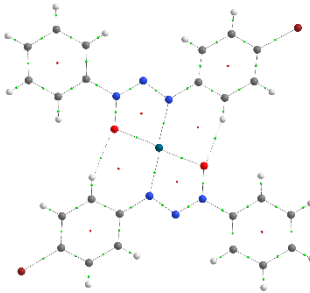
¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

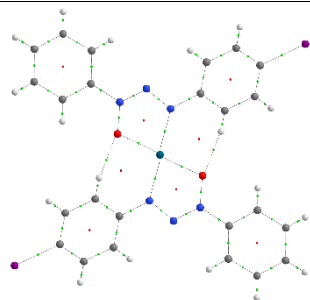
Tabela C 8– Dados de energia, área de contato e respectivas normalizadas do cluster **13 B**.

Composto 13B (NCM = 22)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1B...M2B	129,03	-31,06	4,82	5,71	x, y, z
M1B...M3B	141,32	-33,60	5,28	6,18	1-x, 2-y, 1-z
M1B...M4B	5,92	-1,10	0,22	0,20	1.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1B...M5B	26,32	-4,72	0,98	0,87	0.5+x, 1.5-y, -0.5+z
M1B...M6B	27,12	-3,90	1,01	0,72	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M7B	5,92	-1,10	0,22	0,20	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M8B	4,15	-1,37	0,16	0,25	x, y, -1+z
M1B...M9B	14,06	-2,74	0,53	0,50	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1B...M10B	27,85	-4,29	1,04	0,79	-0.5+x, 1.5-y, -0.5+z
M1B...M11B	29,02	-4,18	1,08	0,77	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M12B	14,06	-2,74	0,53	0,50	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1B...M13B	3,33	-0,25	0,12	0,05	-1+x, 1+y, z
M1B...M14B	6,27	-1,36	0,23	0,25	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1B...M15B	26,32	-4,72	0,98	0,87	-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
M1B...M16B	29,13	-5,22	1,09	0,96	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1B...M17B	6,27	-1,36	0,23	0,25	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1B...M18B	4,15	-1,37	0,16	0,25	x, y, 1+z
M1B...M19B	15,02	-2,64	0,56	0,49	1.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1B...M20B	27,85	-4,29	1,04	0,79	0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
M1B...M21B	29,76	-4,80	1,11	0,88	1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1B...M22B	15,02	-2,64	0,56	0,49	1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1B...M23B	0,88	-0,13	0,03	0,02	2-x, 1-y, 1-z
Total	588,77	-119,59	22,00	22,00	

¹ Área de contato (Å²). ² Energia (kcal mol⁻¹)

Tabela C 9- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) das interações dos dímeros do composto **10**.

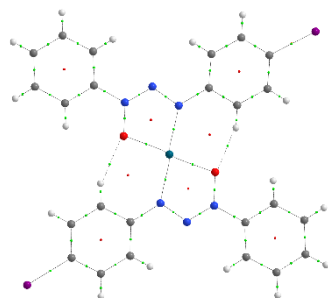
Composto	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
10 	C12-H12...O	0,013177	+0,051955
11 	C12-H12...O	0,008295	+0,036108
12A 	C12-H12...O1	0,011344	+0,04601
12B 	C52-H52...O2 C32-H32...O3	0,014666 0,015363	0,056112 0,058701

13A

C12-H12...O1

0,011759

0,047326

13B

C52-H52...O2

0,014319

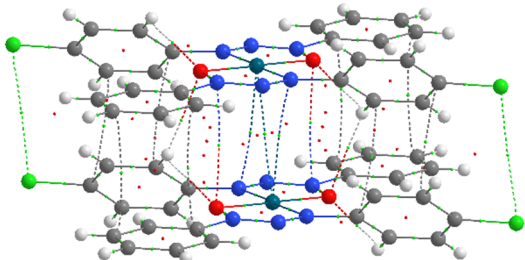
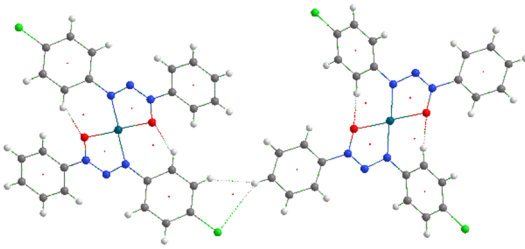
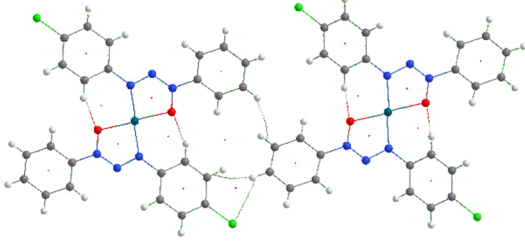
0,054738

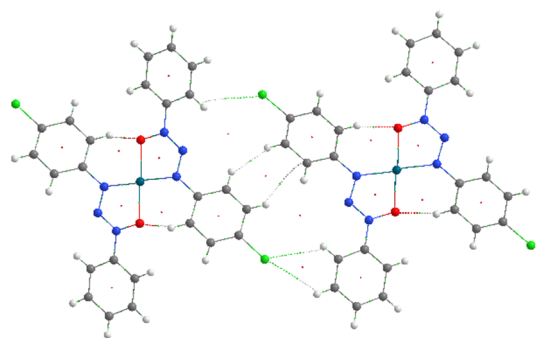
C32-H32...O3

0,014875

0,056793

Tabela C 10- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **11**.

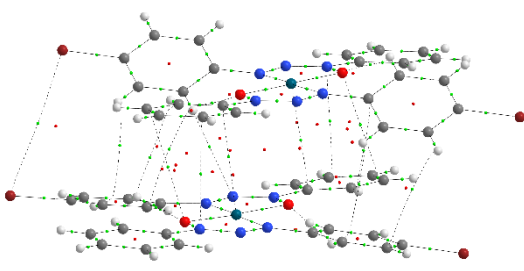
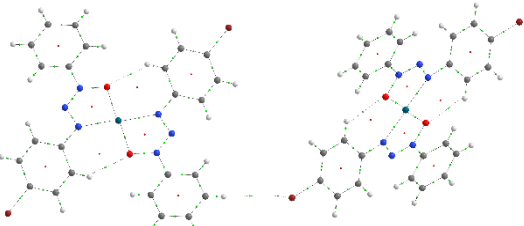
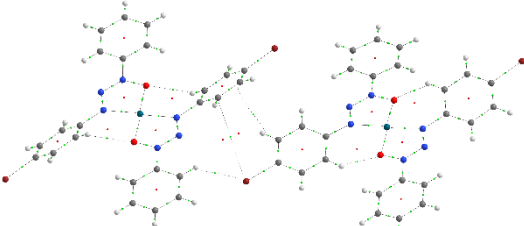
Composto 11					
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	N13...O'	0,003222	0,013914	-1,26	
	O'...N13	0,003222	0,013914	-1,26	
	Cl...Cl'	0,004475	0,013161	-1,75	
	Cl'...Cl	0,004475	0,013161	-1,75	
	C11...C16'	0,004705	0,011371	-1,84	
	C16'...C11	0,004705	0,011372	-1,84	
	C13...C14'	0,004975	0,012394	-1,94	
	C14'...C13	0,004975	0,012394	-1,94	
	C26...C21'	0,005134	0,012599	-2,00	
	C21'...C26	0,005134	0,0126	-2,00	
	C23...C24'	0,00519	0,012141	-2,03	
	C24'...C23	0,00519	0,012141	-2,03	
	Pd1...Pd54	0,006479	0,016893	-2,53	
	N11...Pd'	0,006498	0,017048	-2,54	
	Pd...N11'	0,006499	0,017048	-2,54	
	O...H16'	0,007119	0,02564	-2,78	
	H16'...O'	0,007119	0,025639	-2,78	
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster		
N...O	-2,52	7,23	2,26		
π ... π	-15,62	44,89	14,04		
C-H...O	-5,56	15,98	5,00		
Cl...Cl	-3,49	10,04	3,14		
Pd...N	-5,07	14,58	4,56		
Pd...Pd'	-2,53	7,27	2,27		
Dímeros M1-M4/-M12/-M7/-M15	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H13...H24'	0,002865	0,012139	-1,03	
	H24'...Cl	0,002479	0,008722	-0,90	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	H...H	-1,03	53,37	0,93	
	C-H...Cl	-0,90	46,63	0,81	
Dímeros M1-M5/-M16/-M13/-M14	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	C23'...H23	0,002865	0,010104	-1,03	
	H24'...C13	0,003522	0,013845	-1,26	
	H24'...Cl	0,004019	0,015041	-1,44	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-2,29	61,38	2,06	
C-H...Cl	-1,44	38,57	1,29		
Dímeros M1-M8/-M9/-M16/-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	

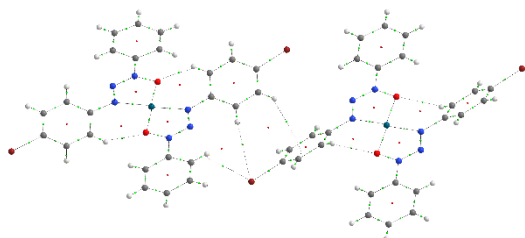
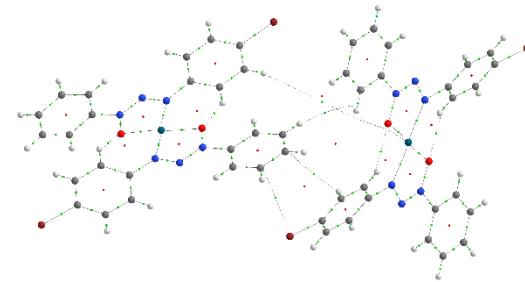
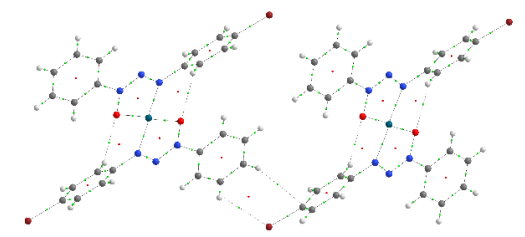
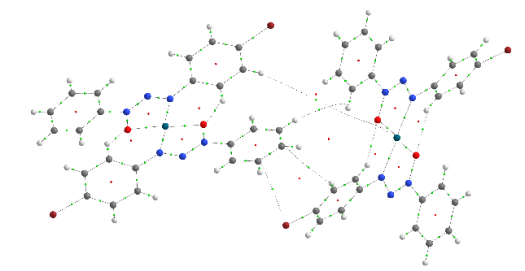


H15...C16'	0,00254	0,008101	-0,66
Cl...H25'	0,00326	0,012464	-0,85
Cl'...H26	0,00350	0,012463	-0,91
H26...Cl'	0,00385	0,014226	-1,00
H16...H15	0,00422	0,018232	-1,10
<hr/>			
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...Cl H...H	-2,76	61,09	2,48
C-H... π	-1,10	24,35	0,99
	-0,66	14,61	0,59

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

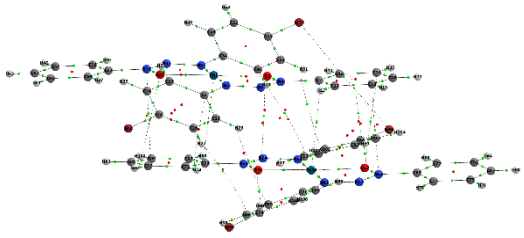
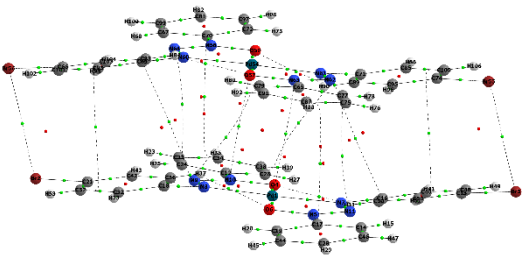
Tabela C 11- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **12 A**.

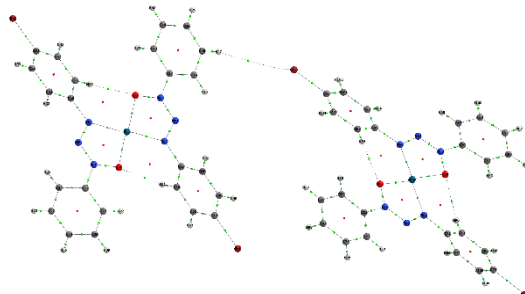
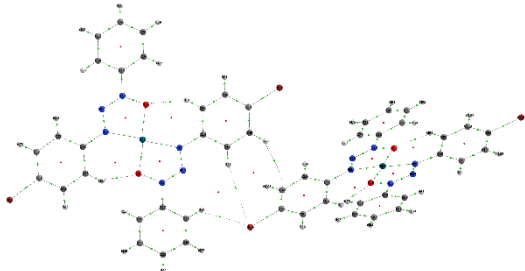
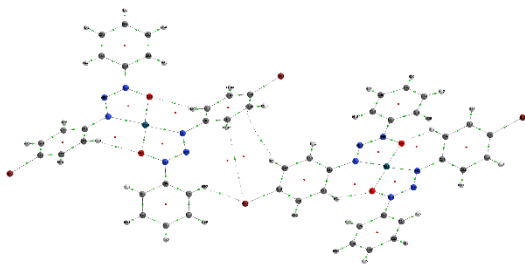
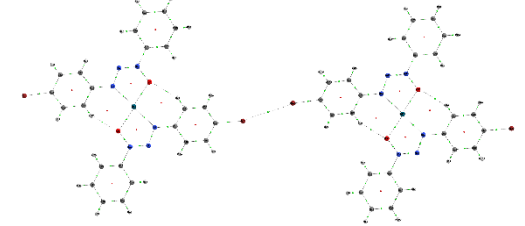
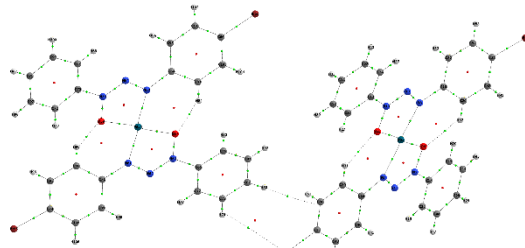
Composto 12 A				
Dímeros M1A-M2/-M3A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Br1...Br3	0,000473	0,002026	-0,22
	H15'...C35	0,002648	0,008975	-1,25
	H12...C52	0,003286	0,010827	-1,56
	C23'...O2	0,00373	0,013668	-1,77
	H13...C53	0,003754	0,012366	-1,78
	C11'...H36	0,003883	0,013549	-1,84
	H12...N32	0,003962	0,014725	-1,88
	H16'...C36	0,003976	0,012502	-1,88
	C22'...H56	0,004077	0,012954	-1,93
	O1...C63	0,004754	0,01628	-2,25
	C25'...N23	0,004928	0,01413	-2,33
	N13...C65	0,005416	0,01578	-2,57
	C21'...Pd2	0,00832	0,024756	-3,94
	Pd1...C61	0,009693	0,029034	-4,59
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H... π	-10,24	34,37	9,41	
Br...Br	-0,22	0,75	0,20	
O...C	-4,0	13,48	3,69	
Pd... π (C)	-8,53	28,63	7,84	
C...N	-4,90	16,44	4,50	
C-H...N	-1,87	6,29	1,72	
Dímeros M1A-M4/-M7/-M14/-M17A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H25...Br'	0,002432	0,00789	-1,20
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...Br	-1,20	100	1,10
Dímeros M1A-M5A/-M16A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C16...Br3	0,001373	0,004108	-0,46
	C15...H55	0,002454	0,007843	-0,82
	H26...Br3	0,005764	0,018301	-1,92
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	Br... π (C)	-0,46	14,32	0,42
C-H... π	-0,82	25,59	0,75	
C-H...Br	-1,92	60,10	1,77	

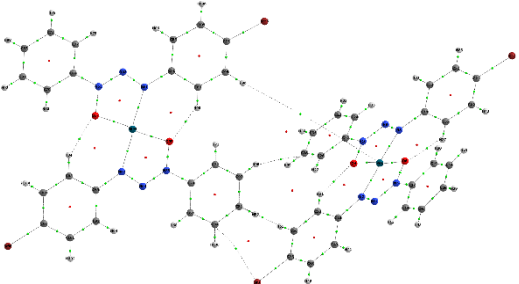
Dímeros M1A-M6A/-M15A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C13...H55	0,002538	0,008445	-0,98
	Br1...H56	0,004436	0,013441	-1,72
	Br1...H66	0,005414	0,018233	-2,10
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-0,98	20,49	0,90
C-H...Br	-3,82	79,51	3,51	
Dímeros M1A-M8A/-M18A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Br'...Br	0,005153	0,01501	-0,7
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	Br...Br	-0,7	100	0,64
	Dímeros M1A-M9/-M12/-M19/-M22A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
	Br1'...H24	0,002672	0,008857	-1,25
	C14'...H25	0,003101	0,009803	-1,45
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...Br	-1,25	46,28	-1,15
	C-H... π	-1,45	53,72	-1,33
Dímeros M1A-M10/-M21A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H13...C64	0,002993	0,010243	-1,02
	H22...H63	0,003378	0,014126	-1,15
	Br1...C65	0,004779	0,011427	-1,63
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-1,02	26,83	0,94
	H...H	-1,15	30,28	1,06
Br... π (C)	-1,63	42,84	1,50	

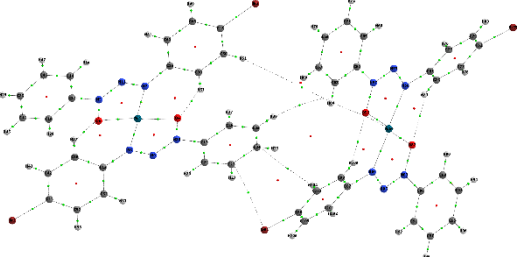
* G_{INT} em kcal mol⁻¹

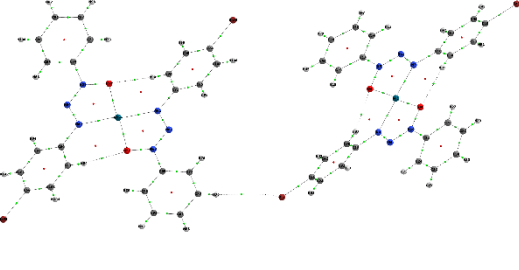
Tabela C 12- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **12 B**.

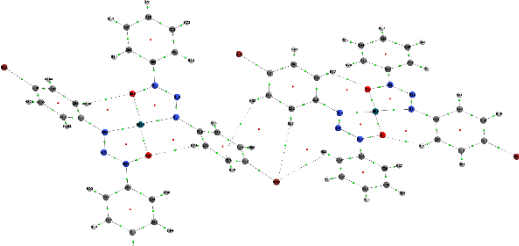
Composto 12 B					
Dímeros M1B-M2B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	Br1...Br3	0,000473	0,002026	-0,22	
	H15'...C53	0,002648	0,008975	-1,25	
	H12...C56	0,003286	0,010827	-1,56	
	C23'...O2	0,00373	0,013668	-1,77	
	H13...C55	0,003754	0,012366	-1,78	
	C11'...H62	0,003883	0,013549	-1,84	
	H12...N32	0,003962	0,014725	-1,88	
	H16'...C32	0,003976	0,012502	-1,88	
	C22'...H55	0,004077	0,012954	-1,93	
	O1...C63	0,004754	0,01628	-2,25	
	C25'...N23	0,004928	0,01413	-2,33	
	N13...C65	0,005416	0,01578	-2,56	
	C21...Pd2	0,00832	0,024756	-3,94	
	Pd1...C61	0,009693	0,029034	-4,59	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-10,24	34,38	9,05	
O...C	-4,02	13,49	3,55		
C...N	-4,90	16,45	4,33		
C-H...N	-1,88	6,30	1,66		
Pd... π (C)	-8,53	28,64	7,54		
Br...Br	-0,22	0,75	0,20		
Dímeros M1B-M3B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	C31...N22'	0,002747	0,009116	-1,41	
	C32...C51'	0,002747	0,009116	-1,41	
	Br2...Br2'	0,003635	0,009266	-1,86	
	Br3...Br3'	0,003635	0,009266	-1,86	
	C33...C35'	0,003777	0,008836	-1,93	
	C55...C53'	0,003777	0,008836	-1,93	
	C62...H36'	0,003861	0,012957	-1,98	
	H56...C42'	0,003861	0,012957	-1,98	
	C41...C44'	0,004764	0,012939	-2,44	
	C61...C64'	0,004764	0,012939	-2,44	
	N22...C46'	0,005697	0,017064	-2,92	
	C66...N32'	0,005697	0,017064	-2,92	
	N33...Pd2'	0,007948	0,025137	-4,07	
	Pd2...N23'	0,007948	0,025137	-4,07	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	π ... π	-10,15	30,57	8,98	
Br...Br	-3,72	11,21	3,29		
C...N	-7,24	21,80	6,40		
C-H... π	-3,95	11,91	3,50		
Pd...N	-8,14	24,51	7,20		

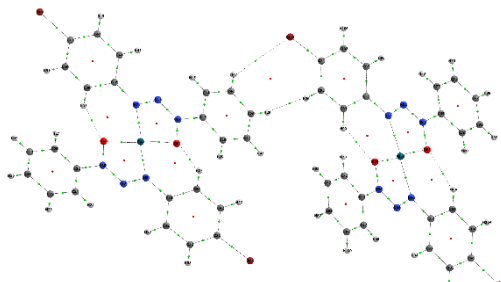
Dímeros M1B-M4/-M7B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H45...Br2'	0,001395	0,00492	-1,2
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Br	-1,2	100	1,04	
Dímeros M1B-M5/-M15B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H35...C55'	0,002623	0,008451	-0,96
		H36...Br3'	0,002871	0,008771	-1,06
		H46...Br3'	0,006656	0,02096	-2,45
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Br	-3,50	78,41	3,10	
	C-H... π	-0,96	21,59	0,85	
Dímeros M1B-M6B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		Br3"...C16'	0,001373	0,004108	-0,47
		H55"...C15'	0,002454	0,007843	-0,84
		Br3"...H46	0,005764	0,018299	-1,96
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	Br... π (C)	-0,47	14,32	0,41	
	C-H... π	-0,84	25,59	0,74	
	C-H...Br	-1,96	60,10	1,74	
Dímeros M1B-M8/-M18B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		Br2...Br3'	0,003457	0,009237	-0,8
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	Br...Br	-0,8	100	0,67	
Dímeros M1B-M9/-M12B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		Br2'...H45	0,001439	0,005114	-0,84
		C35'...H44	0,002937	0,008713	-1,70
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Br	-0,84	32,88	0,74	
	C-H... π	-1,70	67,12	1,51	

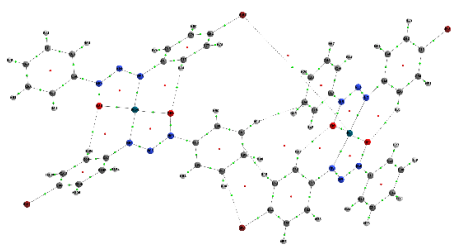
Dímeros M1B-M10/-M20B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Pd2...H53'	0,000004	0,000013	0,00
	Br2...C45'	0,002205	0,005712	-0,77
	C62...H45'	0,003304	0,011559	-1,15
	H44...C81'	0,005513	0,016216	-1,91
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
Pd...H	-0,001	0,04	0,001	
C-H...Br	-0,77	20,00	0,68	
C-H... π	-3,06	79,97	2,71	

Dímeros M1B-M11B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H53...Pd1'	0,000005	0,000013	0,00
	C44...H13''	0,002994	0,010245	-1,05
	H43...H22'	0,003378	0,014126	-1,19
	C45...Br''	0,004779	0,011425	-1,68
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
Pd...H	-0,002	0,04	0,002	
C-H... π	-1,05	26,84	0,93	
H...H	-1,19	30,28	1,05	
Br... π (C)	-1,68	42,84	1,49	

Dímeros M1B-M14/-M17B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Br2'...H45	0,003605	0,011243	-1,5
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...Br	-1,5	100	1,32

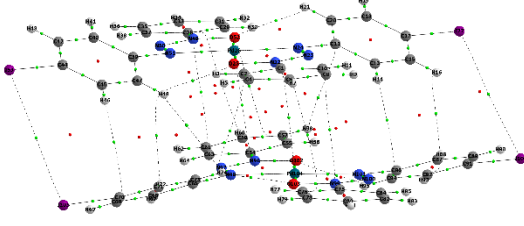
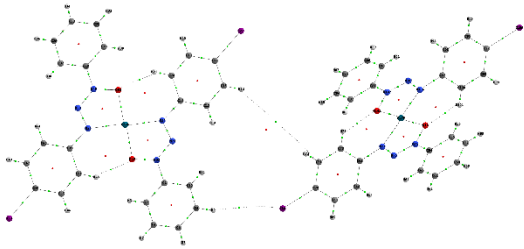
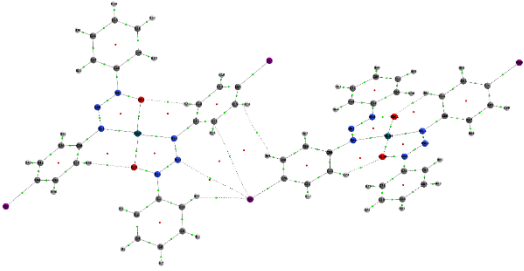
Dímeros M1B-M16B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H55...C13'	0,002539	0,008445	-1,00
	H56...Br1'	0,004436	0,013441	-1,75
	H66...Br1'	0,005414	0,018234	-2,14
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-1,00	20,49	0,89
C-H...Br	-3,89	79,51	3,44	

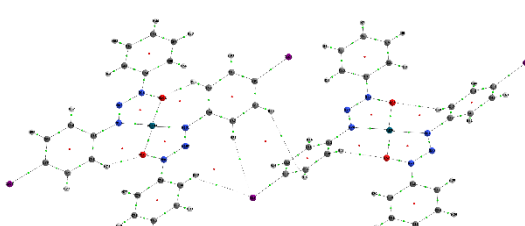
Dímeros M1B-M19/-M22B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H65...Br3'	0,002144	0,006934	-0,88
		H64...C53'	0,003476	0,011981	-1,43
Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
C-H...Br		-0,88	38,15	0,78	
C-H... π		-1,43	61,85	1,27	

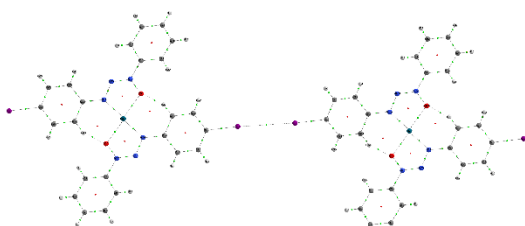
Dímeros M1B-M21B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		Pd2...Br1'	0,000003	0,00001	0,00
		Br2...C25'	0,002654	0,006492	-0,96
		C63...H23'	0,004476	0,013908	-1,62
		H24'...C95	0,00497	0,013676	-1,79
Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
Pd...Br		-0,001	0,02	0,001	
Br... π (C)		-0,96	21,93	0,85	
C-H... π		-3,41	78,05	3,02	

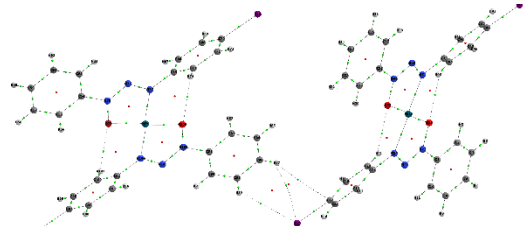
* G_{INT} em kcal mol⁻¹

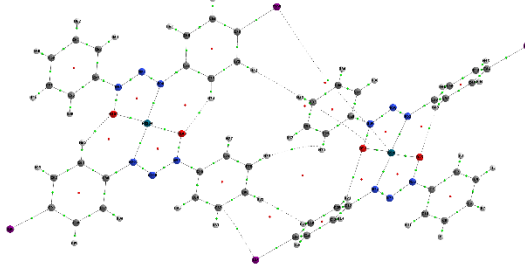
Tabela C 13- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) das interações dos dímeros do composto **13 A**.

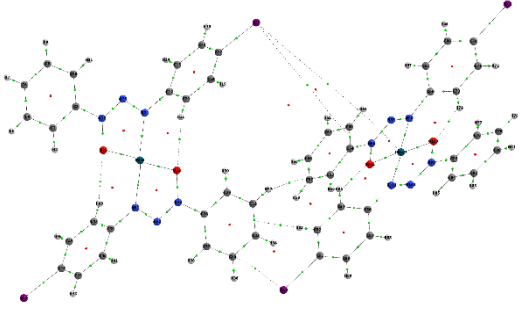
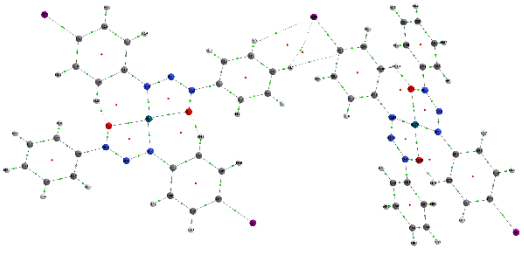
Composto 13 A					
Dímeros M1A-M2/-M3A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	I1'...I2	0,001342	0,003049	-0,61	
	I1...I3	0,001487	0,0033	-0,68	
	H15...C35	0,002837	0,009617	-1,29	
	H12'...C56	0,003317	0,010911	-1,51	
	C11'...H62	0,003432	0,011856	-1,57	
	H13...C55	0,003671	0,01216	-1,68	
	H12'...N32	0,003869	0,014566	-1,77	
	H16'...C31	0,003874	0,012364	-1,77	
	C24'...C42	0,003923	0,009571	-1,79	
	C22'...H52	0,004142	0,013163	-1,89	
	O1...C63	0,004165	0,014776	-1,90	
	C21...C64	0,004207	0,010759	-1,92	
	C25'...N23	0,005163	0,01481	-2,36	
	N13...C65	0,005218	0,015199	-2,38	
	C21'...Pd2	0,008114	0,024109	-3,70	
	Pd1...C61	0,009288	0,027849	-4,24	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-9,71	31,3	8,20	
O...C	-1,90	6,1	1,60		
C...N	-4,74	15,3	4,00		
C-H...N	-1,77	5,7	1,49		
Pd... π (C)	-7,94	25,6	6,70		
I...I	-1,29	4,2	1,09		
π ... π	-3,71	11,9	3,13		
Dímeros M1A-M4/-M7/-M14/-M17A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H25...I1'	0,002354	0,007139	-1,21	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...I	-1,21	100,0	1,02	
Dímeros M1A-M5/-M16A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	C16...I3	0,001857	0,004454	-0,62	
	H15...H65	0,002183	0,008445	-0,73	
	N12...I3	0,002508	0,007606	-0,83	
	H26...I3	0,005572	0,017134	-1,85	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
I... π (C)	-0,62	15,3	0,52		
H...H	-0,73	18,0	0,61		
N...I	-0,83	20,7	0,70		
C-H...I	-1,85	46,0	1,56		

Dímeros M1A-M6/-M15A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C13...H35	0,00202	0,007123	-0,84
	I1...H46	0,005231	0,016742	-2,17
	I1...H36	0,005308	0,014828	-2,21
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-0,84	16,1	0,71
	2x(H...I)	-4,38	83,9	3,70

Dímeros M1A-M8/-M18A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I...I'	0,007241	0,020886	-1,14
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	I...I	-1,14	100	0,96

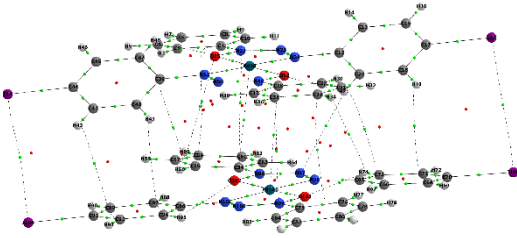
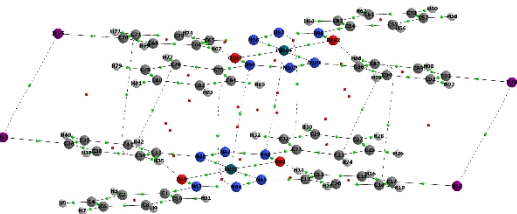
Dímeros M1A-M9/-M12A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I1'...H24	0,002505	0,008552	-0,87
	C14...H24	0,002614	0,008421	-0,91
	I1'...H25	0,003305	0,009729	-1,15
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-0,91	31,0	0,77
	C-H...I	-2,03	69,0	1,71

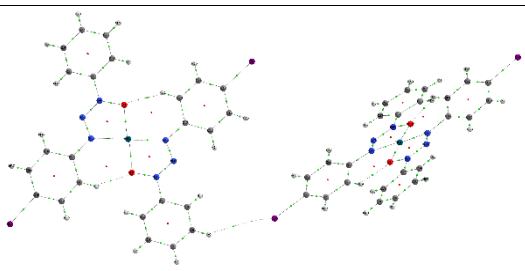
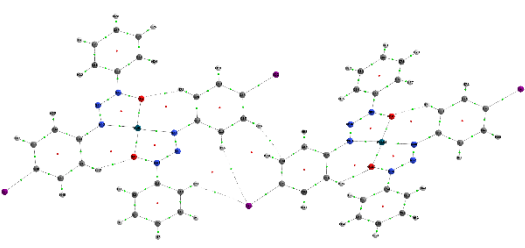
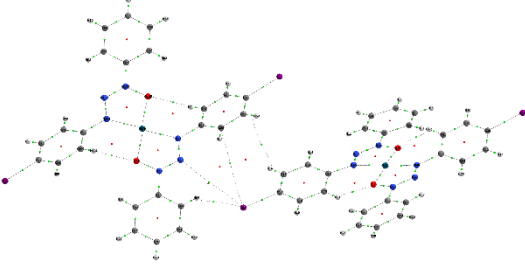
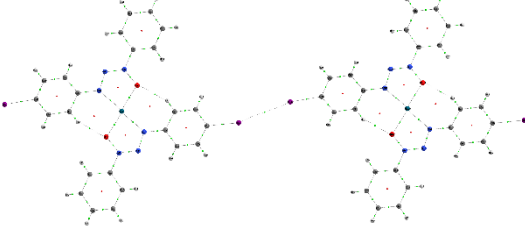
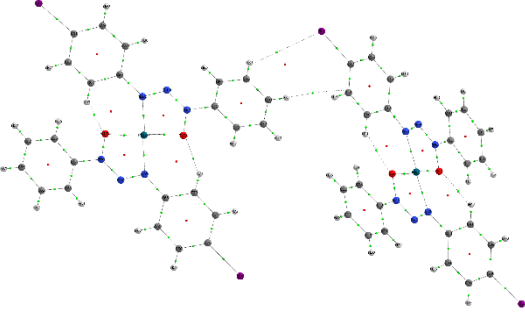
Dímeros M1A-M10/-M21A	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Pd1...I12	0,000003	0,000011	-0,001
	O1...H33	0,000004	0,000011	-0,002
	H13'...C64	0,002545	0,008679	-1,03
	H22...H63	0,003287	0,01396	-1,33
	I1'...C65	0,00483	0,010811	-1,95
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	Pd...I	-0,001	0,03	0,001
	C-H...O	-0,002	0,04	0,001
	C-H... π	-1,03	23,9	0,87
H...H	-1,33	30,8	1,12	
I... π (C)	-1,95	45,3	1,65	

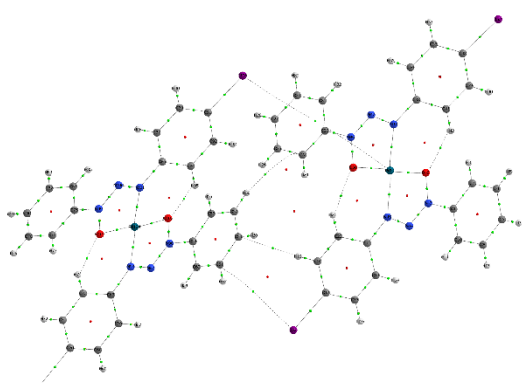
Dímeros M1A-M11/-M20A		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		I1...C66	0,000003	0,000022	-0,001
		I1...Pd2	0,000005	0,000015	-0,002
		C35...I2	0,003317	0,007234	-1,27
		H23...C63	0,004203	0,013283	-1,61
		C24...H33	0,005035	0,013649	-1,93
		Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	I... π (C)	-1,27	26,4	1,07	
	I...Pd	-0,002	0,04	0,002	
	C-H... π	-3,53	73,5	2,98	
Dímeros M1A-M19/-M22A		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H24...I1'	0,002505	0,008552	-0,91
		H24...C14'	0,002614	0,00842	-0,95
		H25...I1'	0,003306	0,00973	-1,20
		Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
		C-H...I	-2,12	69,0	1,79
		C-H... π	-0,95	31,0	0,80

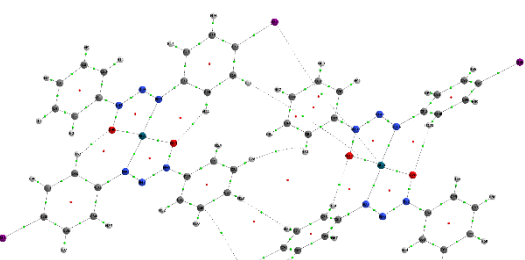
* G_{INT} em kcal mol⁻¹

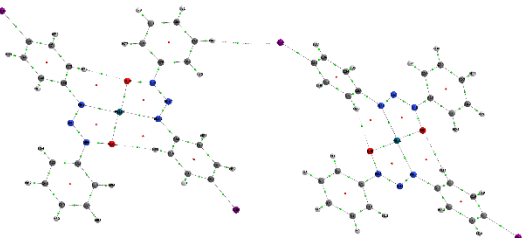
Tabela C 14- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) das interações dos dímeros do composto **13 B**.

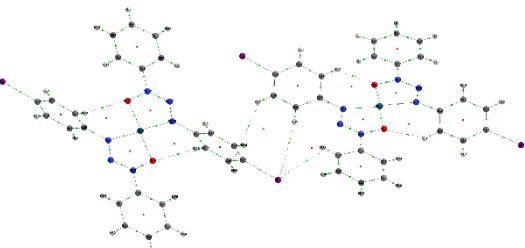
Composto 13 B					
Dímeros M1B-M2B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	I1'...I2	0,001342	0,003049	-0,61	
	I1...I3	0,001487	0,0033	-0,68	
	H15'...C35	0,002837	0,009617	-1,29	
	H12...C56	0,003317	0,010911	-1,51	
	C11'...H66	0,003431	0,011855	-1,57	
	H13'...C53	0,003671	0,01216	-1,68	
	H12...N32	0,003869	0,014564	-1,77	
	H16'...C36	0,003874	0,012365	-1,77	
	C24'...C42	0,003923	0,009571	-1,79	
	C22'...H56	0,004141	0,013162	-1,89	
	O1...C63	0,004164	0,014775	-1,90	
	C21...C64	0,004207	0,010759	-1,92	
	C25'...N22	0,005164	0,014813	-2,36	
	N13...C65	0,005219	0,0152	-2,38	
	C21'...Pd2	0,008113	0,024107	-3,70	
	Pd1...C61	0,009289	0,027848	-4,24	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-9,71	31,3	8,12	
I...I	-1,29	4,2	1,08		
π ... π	-3,71	11,9	3,10		
C...N	-4,74	15,3	3,96		
C-H...N	-1,77	5,7	1,48		
O...C	-1,90	6,1	1,59		
Pd... π	-7,94	25,6	6,64		
Dímeros M1B-M3B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	C52...C55'	0,003453	0,008088	-2,25	
	C32...C35'	0,003453	0,008088	-2,25	
	C62...H35'	0,004089	0,013347	-2,66	
	H42...C56'	0,004089	0,013347	-2,66	
	I2...I2'	0,004569	0,009709	-2,97	
	I3'...I3	0,004569	0,009709	-2,97	
	C66...N32'	0,005683	0,016559	-3,70	
	N22'...C46	0,005683	0,01656	-3,70	
	N33...Pd2'	0,008024	0,025168	-5,22	
	Pd2...N23	0,008025	0,025171	-5,22	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
π ... π	-4,49	13,4	3,76		
C-H... π	-5,32	15,8	4,45		
I...I	-5,95	17,7	4,97		
C...N	-7,40	22,0	6,18		
Pd...N	-10,44	31,1	8,73		

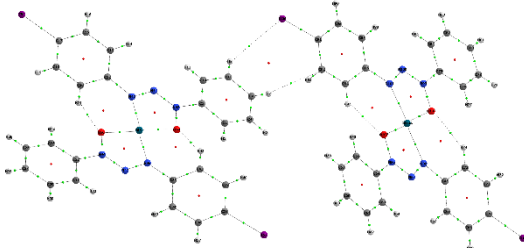
Dímeros M1B-M4/-M7B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H45...I1'	0,001355	0,004281	-1,10
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...I	-1,10	100,0	0,92
	<hr/>			
Dímeros M1B-M5/-M15B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H35...C55'	0,002514	0,008021	-0,96
	H36...I3'	0,003862	0,01059	-1,48
	H66...I3'	0,005937	0,017901	-2,28
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...I	-3,76	79,6	3,14
C-H... π	-0,96	20,4	0,81	
<hr/>				
Dímeros M1B-M6B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I1...C36	0,001857	0,004454	-0,60
	H15...H35	0,002184	0,008447	-0,70
	I1...N32	0,002508	0,007606	-0,81
	I1...H66	0,005572	0,017133	-1,79
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	I... π (C)	-0,60	15,3	0,50
	H...H	-0,70	18,0	0,59
I...N	-0,81	20,7	0,67	
C-H...I	-1,79	46,0	1,50	
<hr/>				
Dímeros M1B-M8/-M18B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I2...I3	0,005514	0,014483	-1,37
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	I - I	-1,37	100,0	1,14
<hr/>				
Dímeros M1B-M9/-M12B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I3...H65'	0,002088	0,006320	-1,19
	C53...H64'	0,002710	0,008083	-1,55
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...I	-1,19	43,5	1,00
C-H... π	-1,55	56,5	1,30	

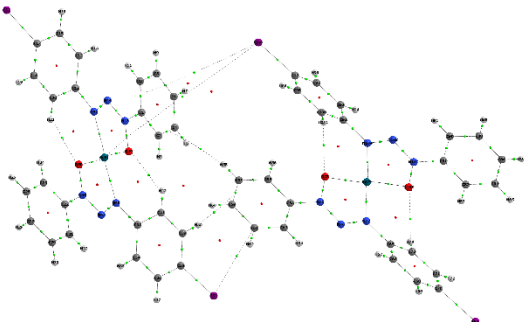
Dímeros M1B-M10/-M20B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Pd2...I3'	0,000005	0,000015	-0,002
	I2'...C45	0,002572	0,005892	-1,01
	C62...H43'	0,003362	0,011953	-1,32
	H33...C44'	0,004956	0,014370	-1,95
	Tipos	G_{INT}^*	% no	% no
		Dímero	Cluster	
I... π (C)	-1,01	23,6	0,85	
Pd...I	-0,002	0,05	0,002	
C-H... π	-3,27	76,3	2,74	

Dímeros M1B-M11B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C44...H13'	0,002545	0,00868	-1,00
	H43...H12	0,003286	0,01396	-1,29
	C45...I1'	0,004831	0,010813	-1,89
	Tipos	G_{INT}^*	% no	% no
			Dímero	Cluster
C-H... π	-1,00	23,9	0,83	
H...H	-1,29	30,8	1,08	
C-H...I	-1,89	45,3	1,58	

Dímeros M1B-M14/-M17B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I3...H45'	0,003519	0,01052	-1,36
	Tipos	G_{INT}^*	% no	% no
			Dímero	Cluster
		-1,36		
C-H...I		100,0	1,14	

Dímeros M1B-M16B	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H55...C13	0,002020	0,007123	-0,84
	H66...I1	0,005231	0,016742	-2,17
	H65...I1	0,005308	0,014828	-2,21
	Tipos	G_{INT}^*	% no	% no
			Dímero	Cluster
C-H... π	-0,84	16,1	0,70	
C-H...I	-4,38	83,9	3,66	

Dímeros M1B-M19/-M22B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H65...I3	0,002797	0,007942	-1,21
		H64...C53	0,003327	0,011064	-1,43
		Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
		C-H... π	-1,43	54,3	1,20
		C-H...I	-1,21	45,7	1,01

Dímeros M1B-M21B		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		C66...I1	0,000003	0,000022	-0,001
		Pd2...I1	0,000005	0,000015	-0,002
		I2...C25'	0,003317	0,007234	-1,27
		C64...H23'	0,004203	0,013283	-1,61
		H33...C24'	0,005035	0,013649	-1,93
		Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
		I... π (C)	-1,27	26,4	1,06
	C-H... π	-3,53	73,5	2,95	
	Pd...I	-0,002	0,04	0,002	

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

Apêndice D – Dados compostos **14-17**

Espectro Infravermelho

Figura D 1 - Espectro infravermelho para o composto 14.

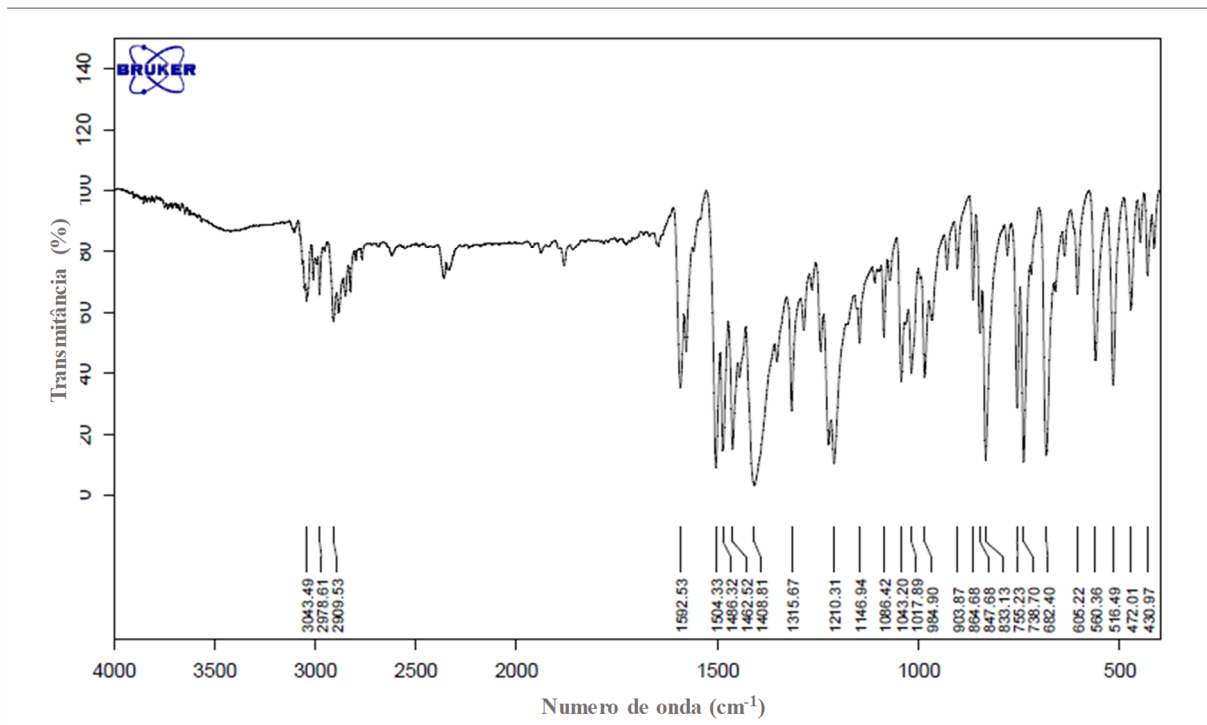


Figura D 2 - Espectro infravermelho para o composto 15.

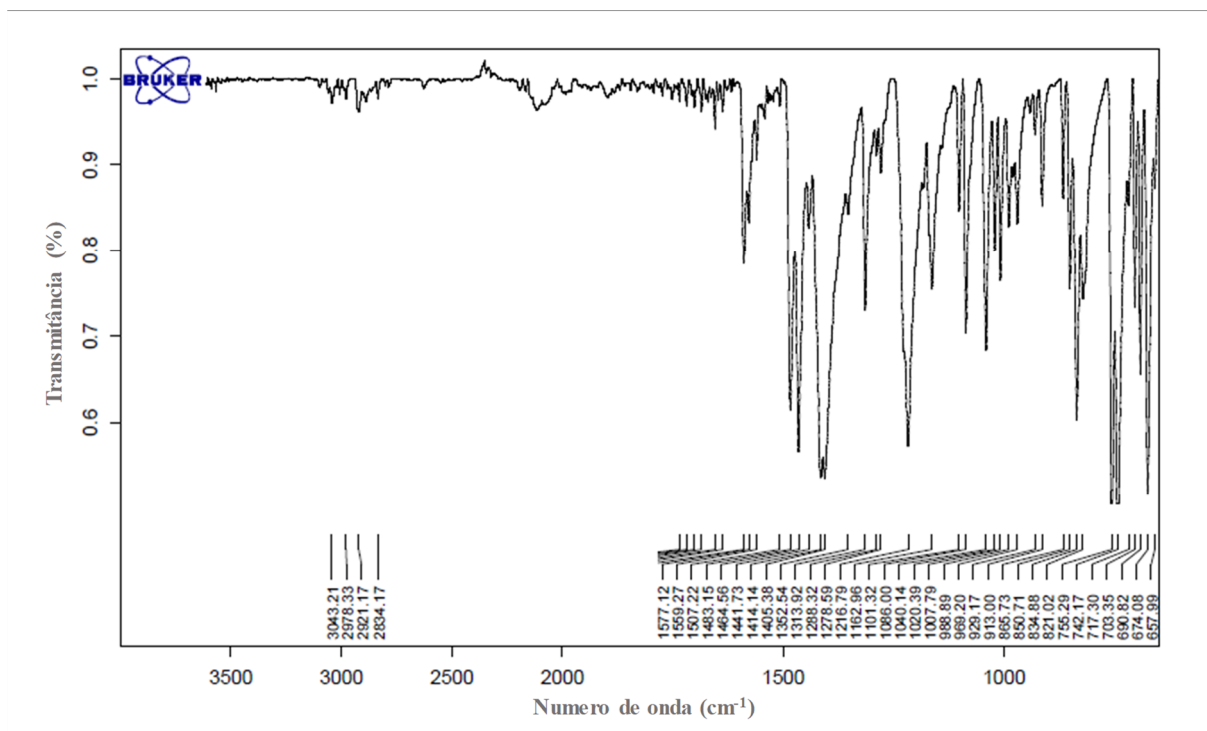


Figura D 3 - Espectro infravermelho para o composto 16.

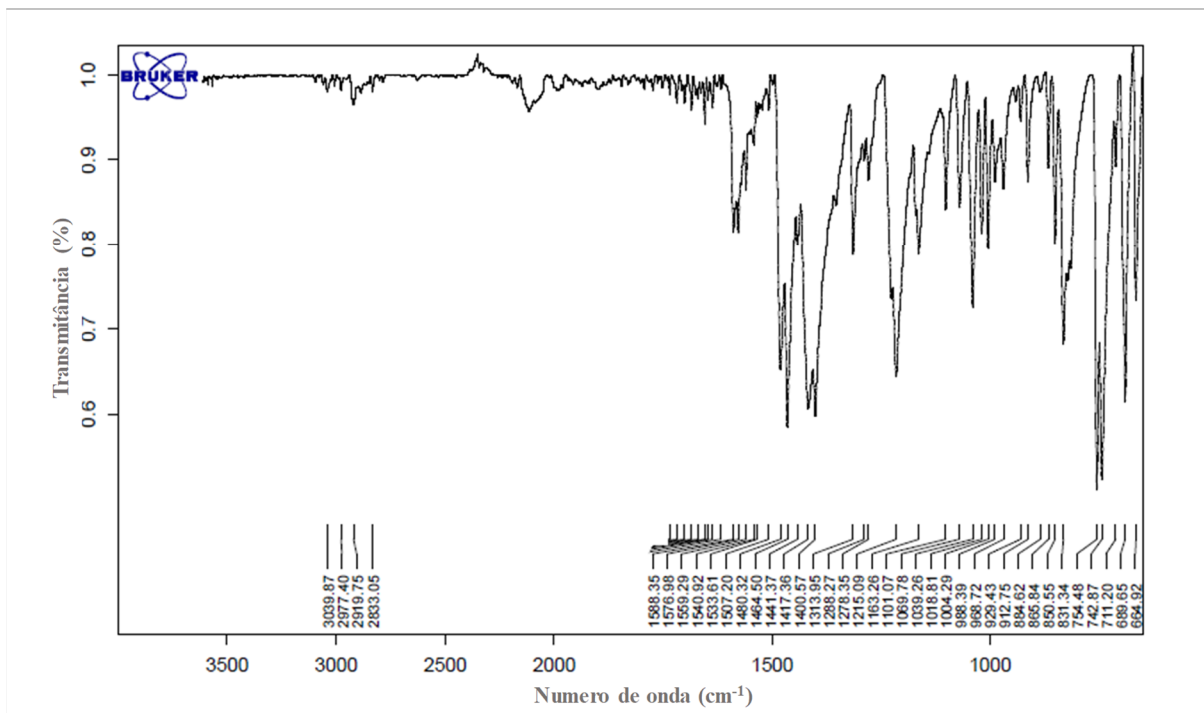
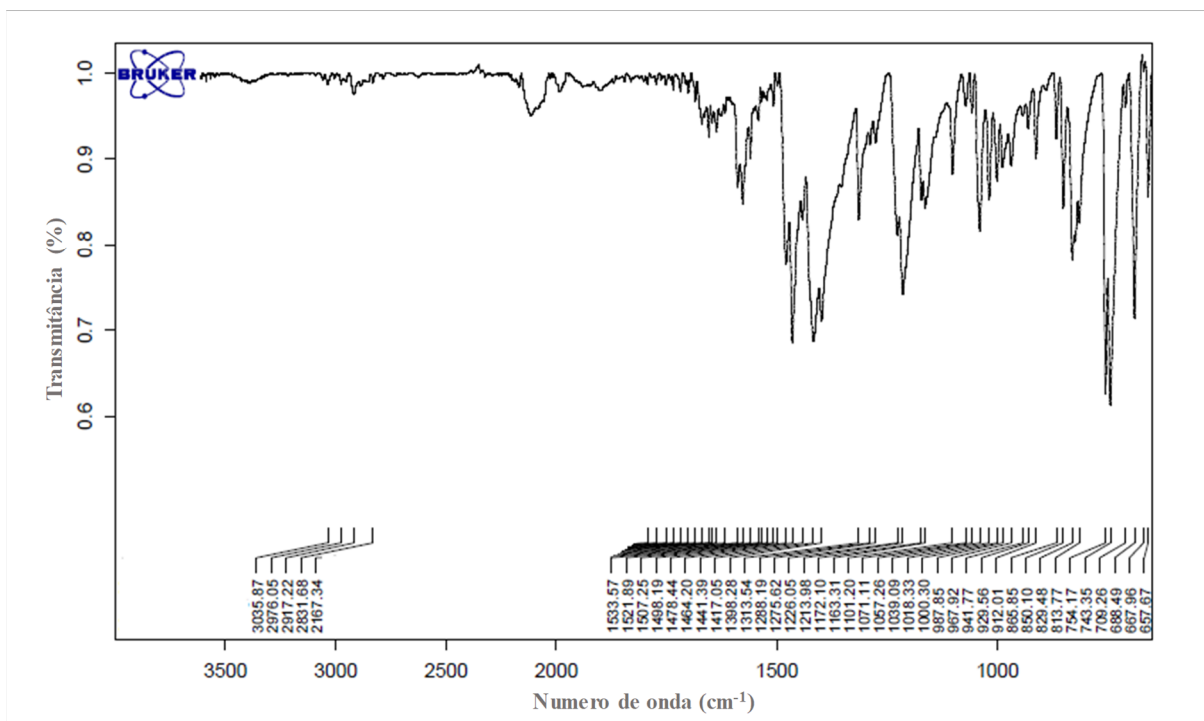


Figura D 4 - Espectro infravermelho para o composto 17.



Espectros de RMN ^{13}C e ^1H

Figura D 5 - Espectro de RMN ^1H do composto **14** em CDCl_3 - 600 MHz

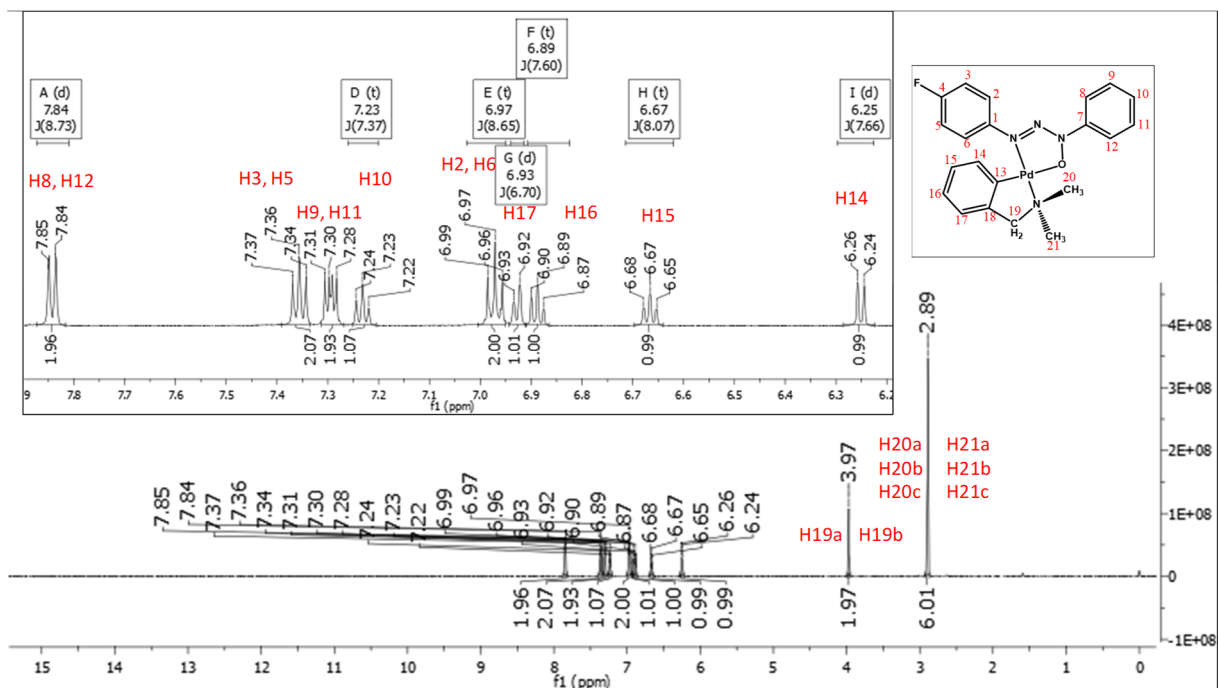


Figura D 6 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **14** em CDCl_3 - 150 MHz.

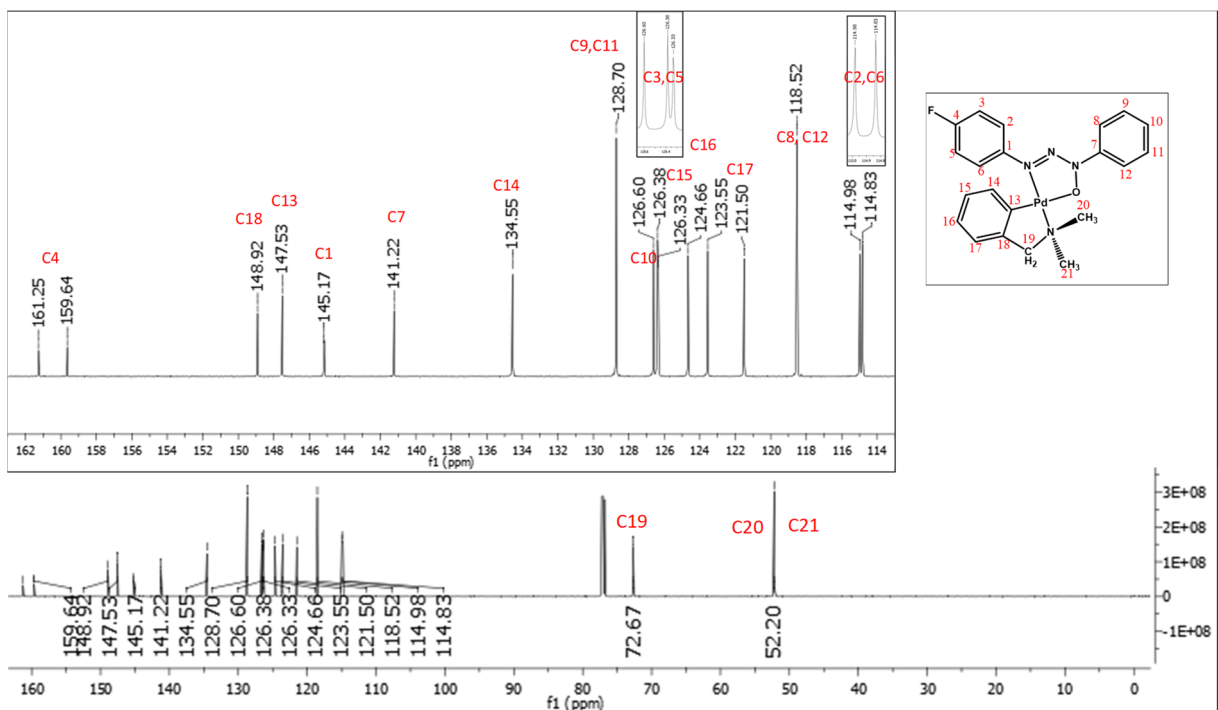


Figura D 7 - Espectro de RMN 2D - HSQC do composto **14** em CDCl₃.

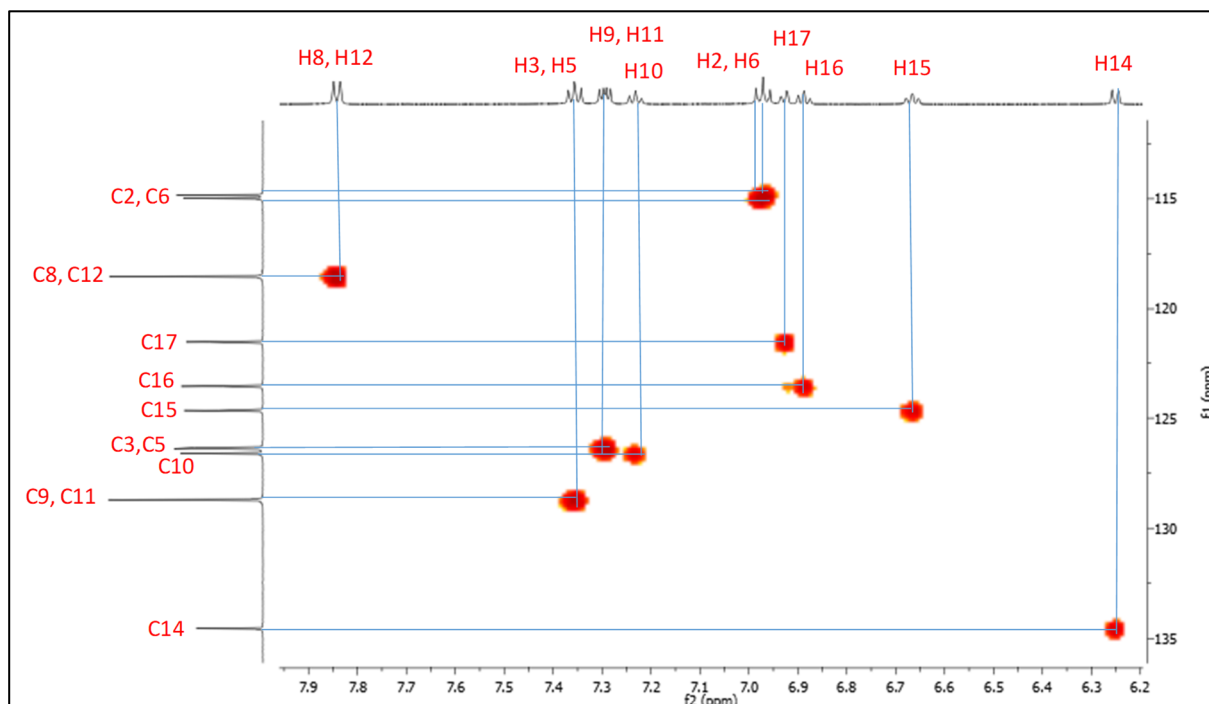


Figura D 8 - Espectro de RMN 2D - HMBC do composto **14** em CDCl₃.

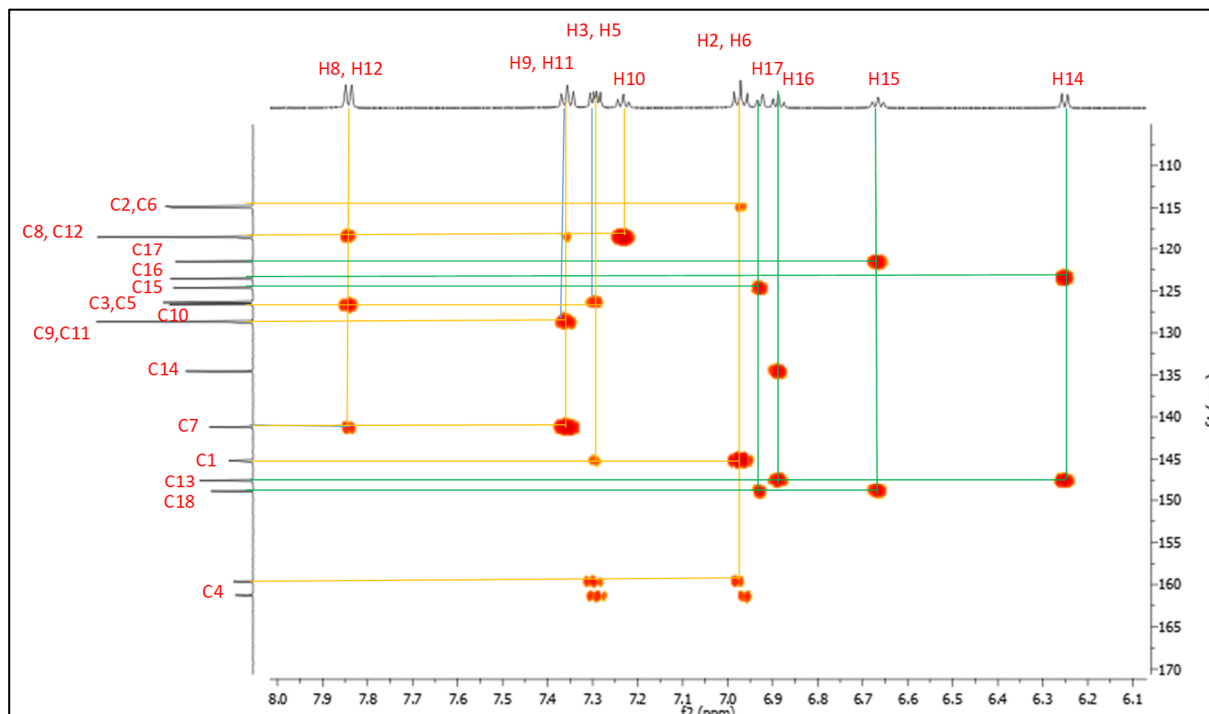


Figura D 9 - Espectro de RMN ¹H do composto **15** em CDCl₃ - 600 MHz.

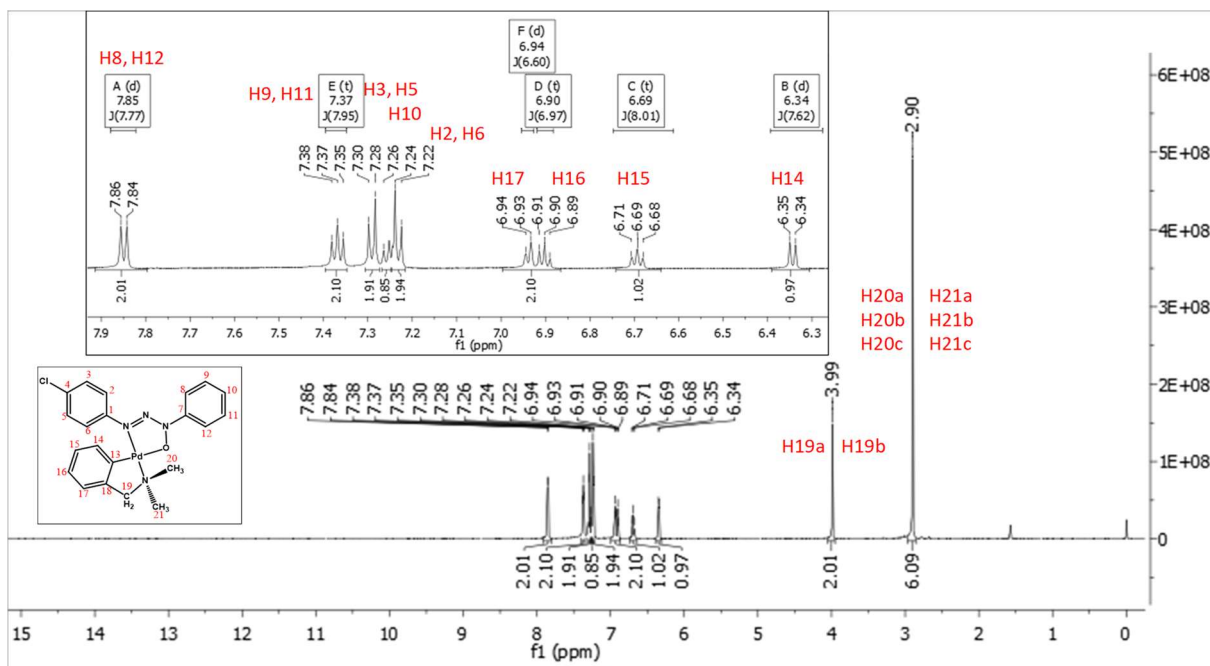


Figura D 10 - Espectro de RMN ¹³C do composto **15** em CDCl₃ - 150 MHz.

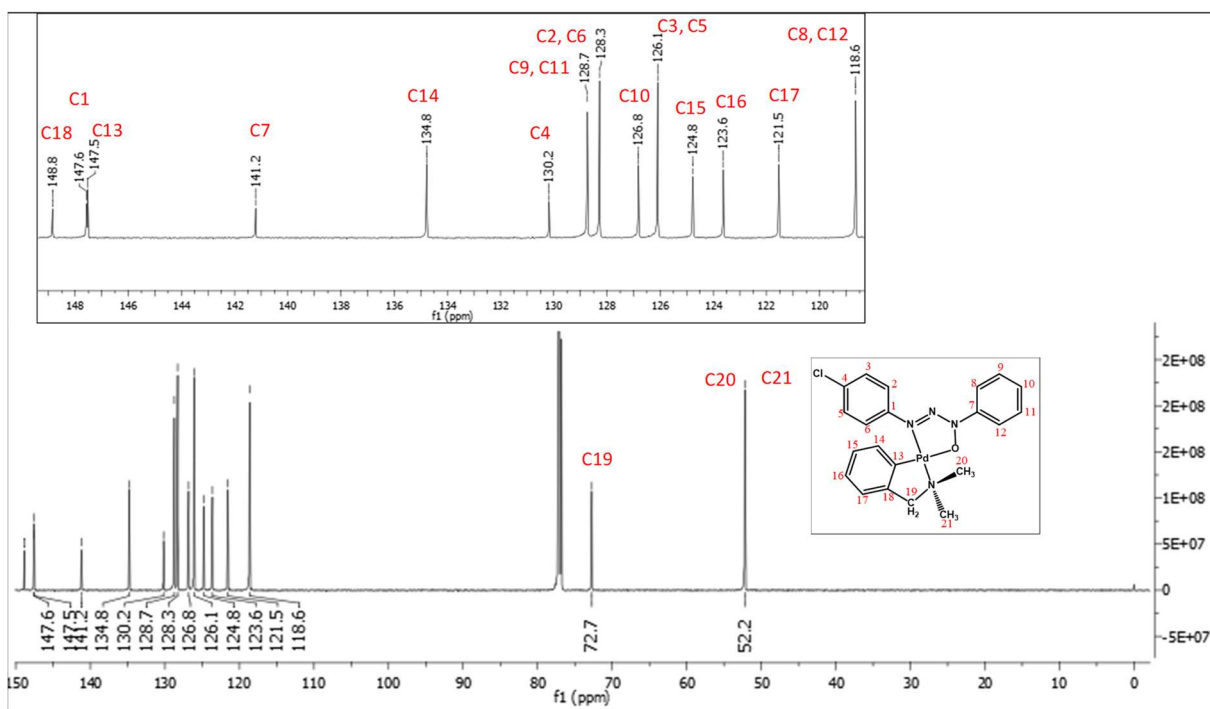


Figura D 11 - Espectro de RMN 2D - HSQC do composto **15** em $CDCl_3$.

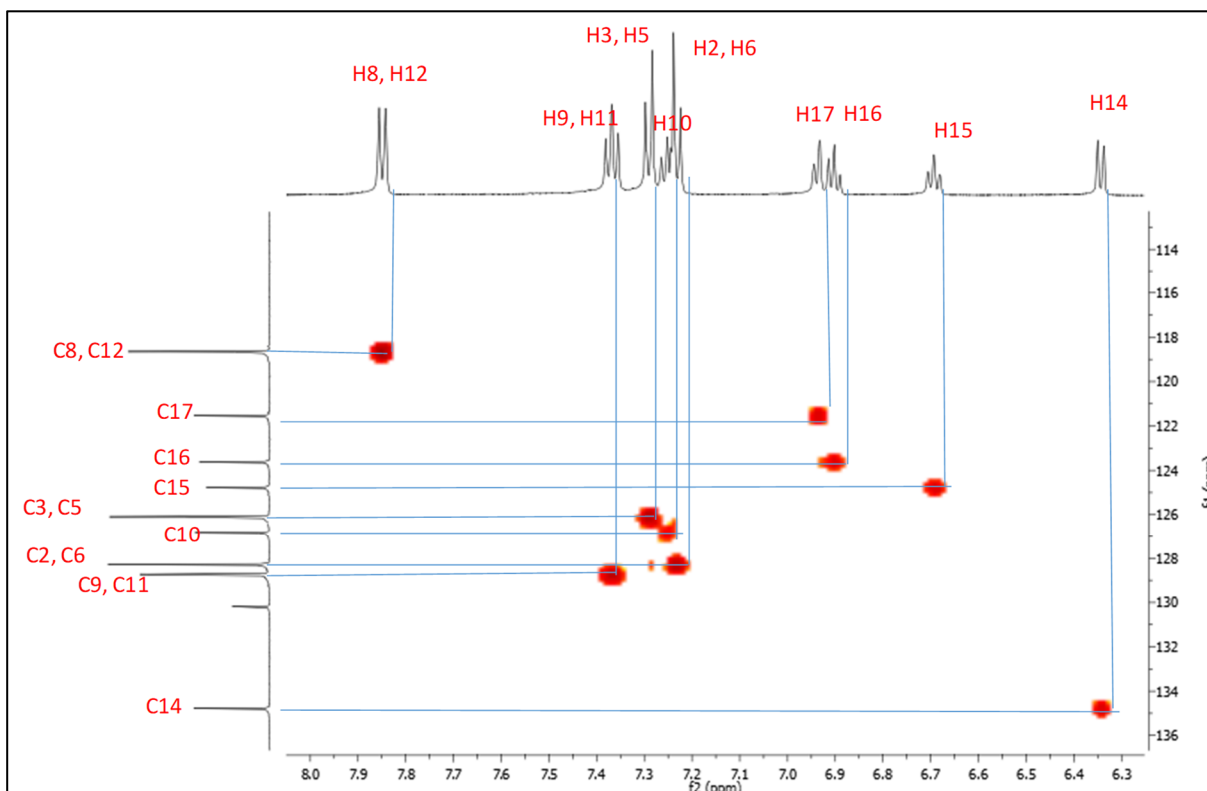


Figura D 12 - Espectro de RMN 2D - HMBC do composto **15** em $CDCl_3$.

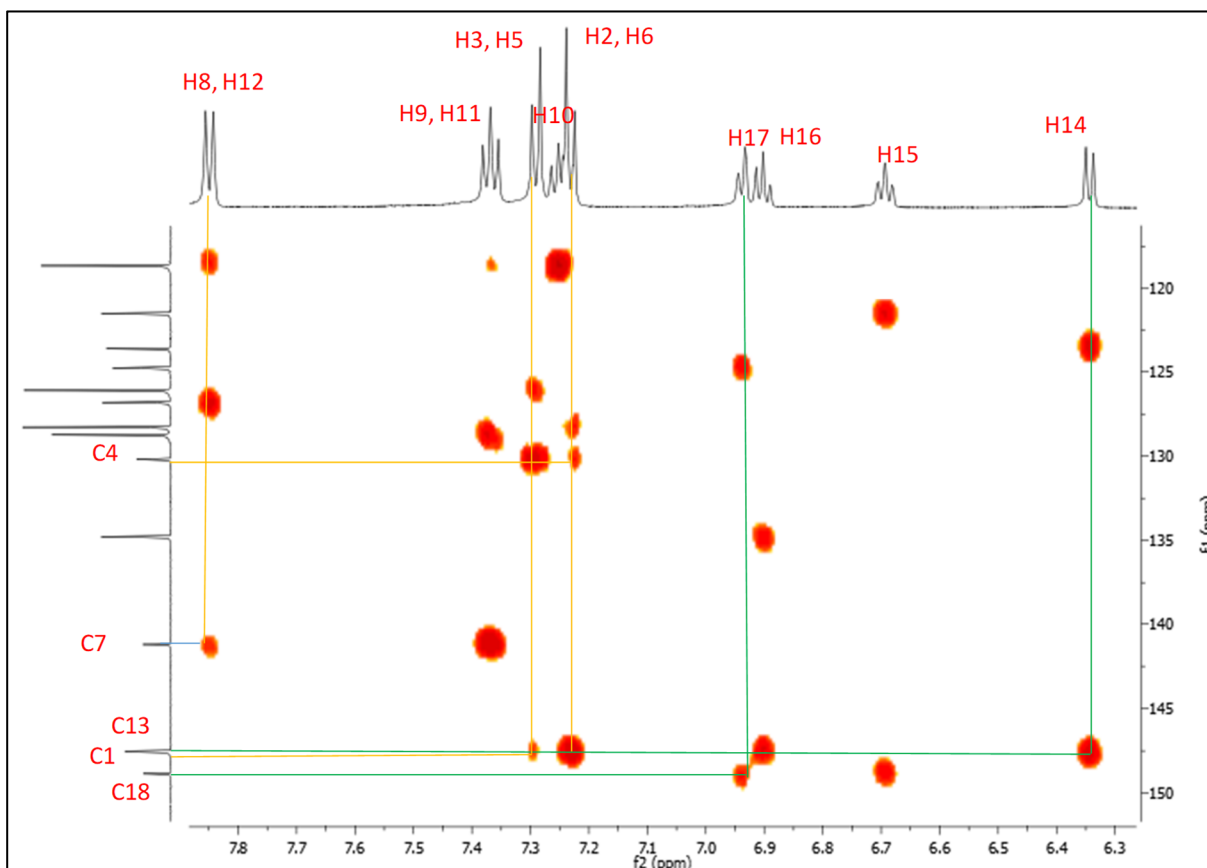


Figura D 13- Espectro de RMN ^1H do composto **16** em CDCl_3 - 600 MHz

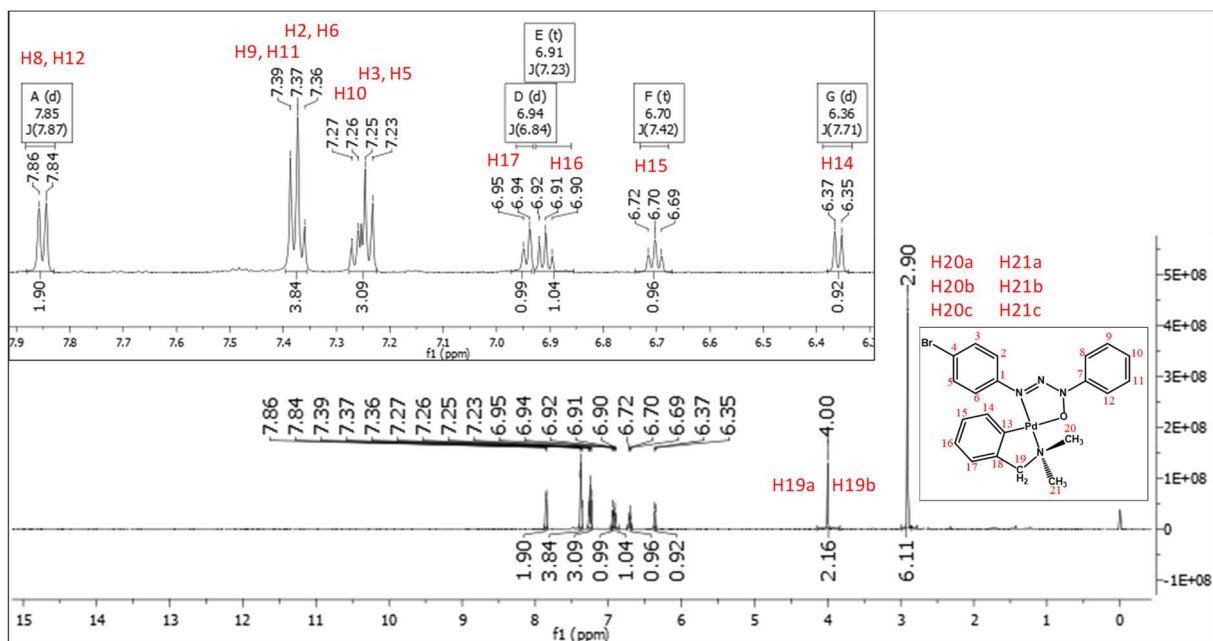


Figura D 14 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **16** em CDCl_3 - 150 MHz.

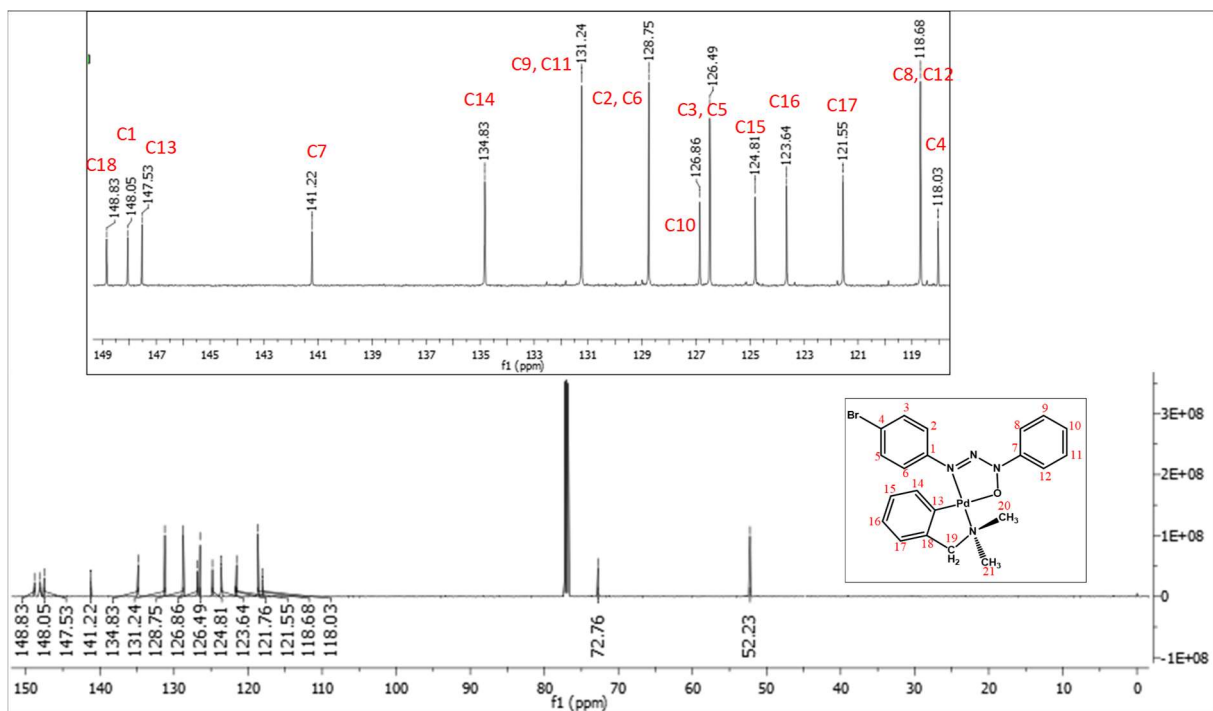


Figura D 15 - Espectro de RMN 2D - HSQC do composto 16 em CDCl₃.

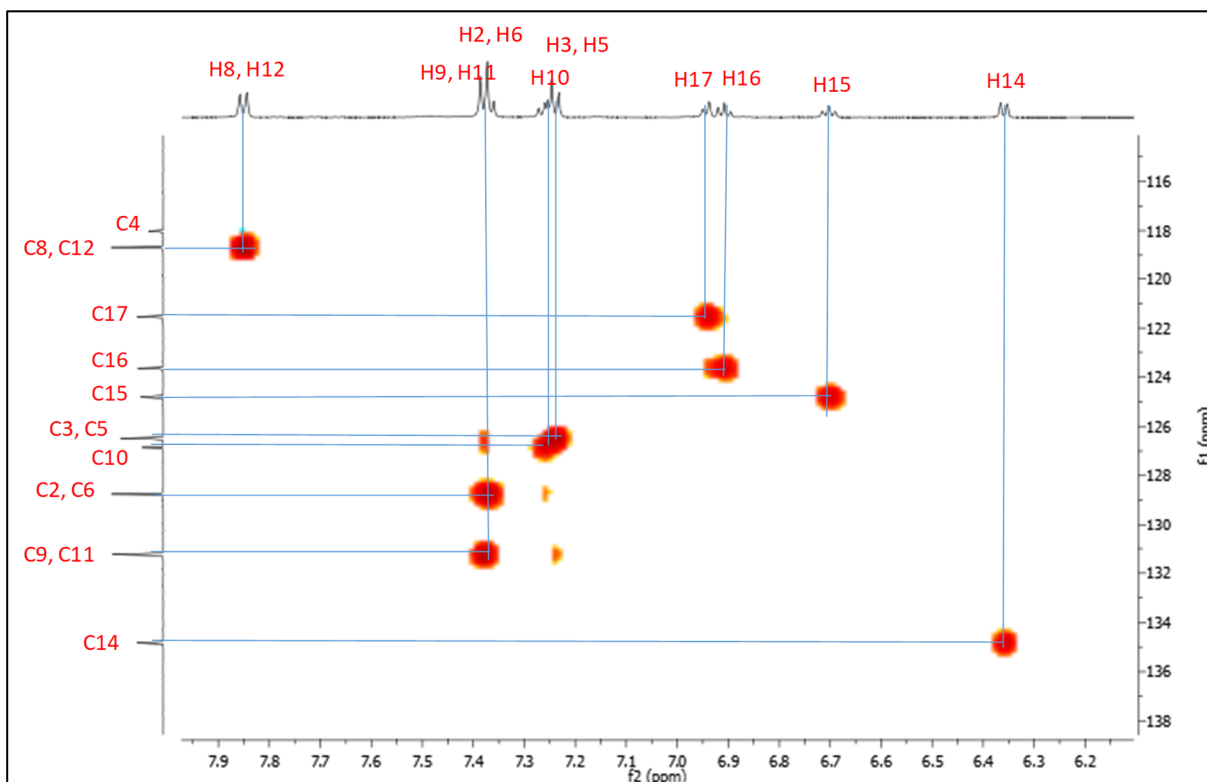


Figura D 16 - Espectro de RMN 2D - HMBC do composto 16 em CDCl₃.

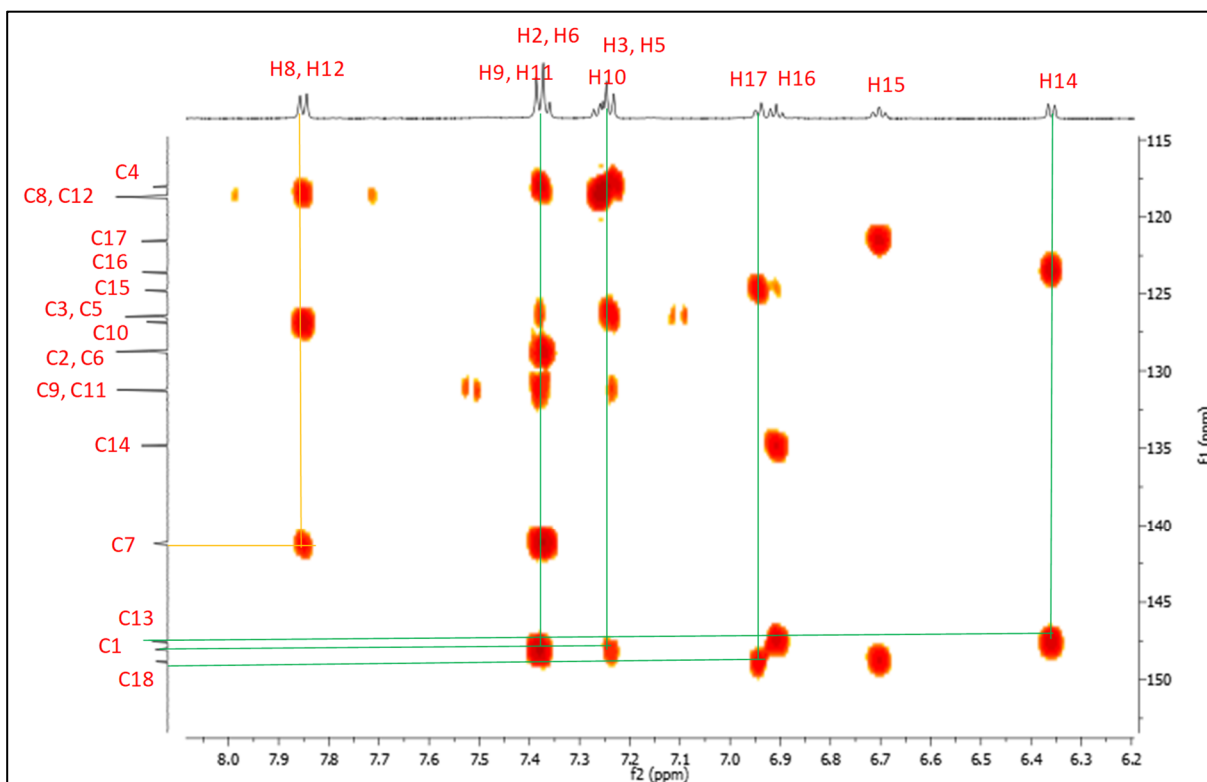


Figura D 19 - Espectro de RMN 2D - HSQC do composto 17 em CDCl₃.

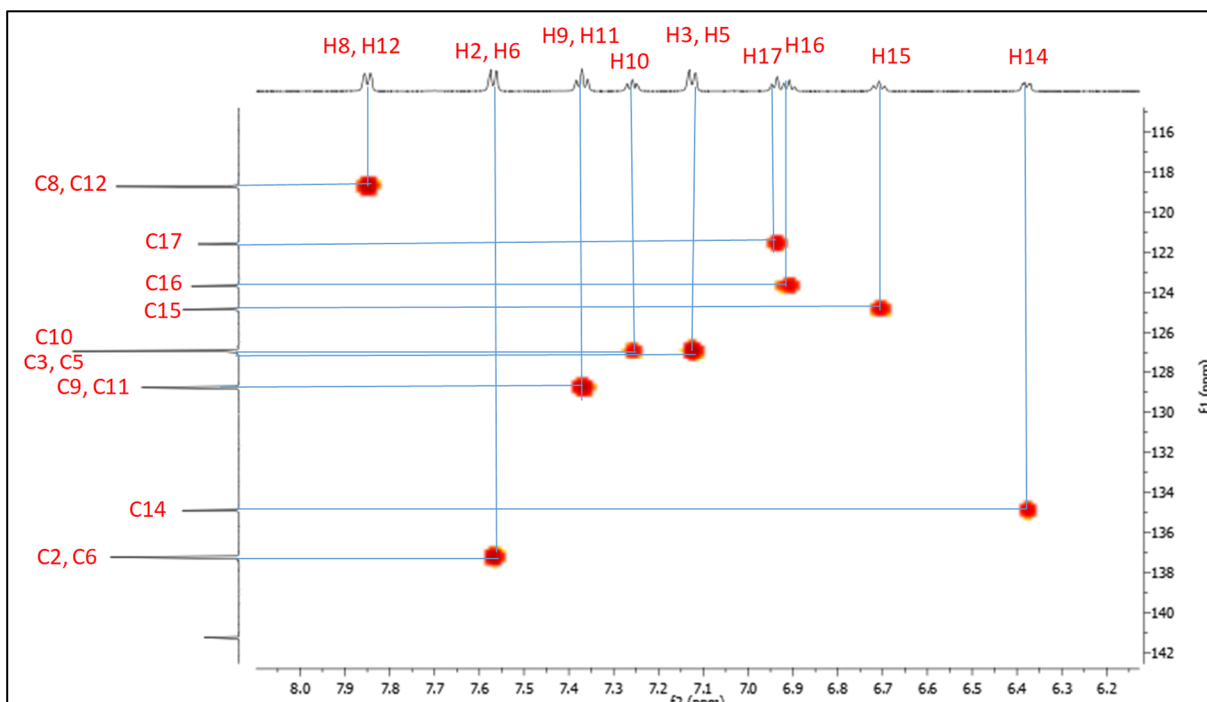
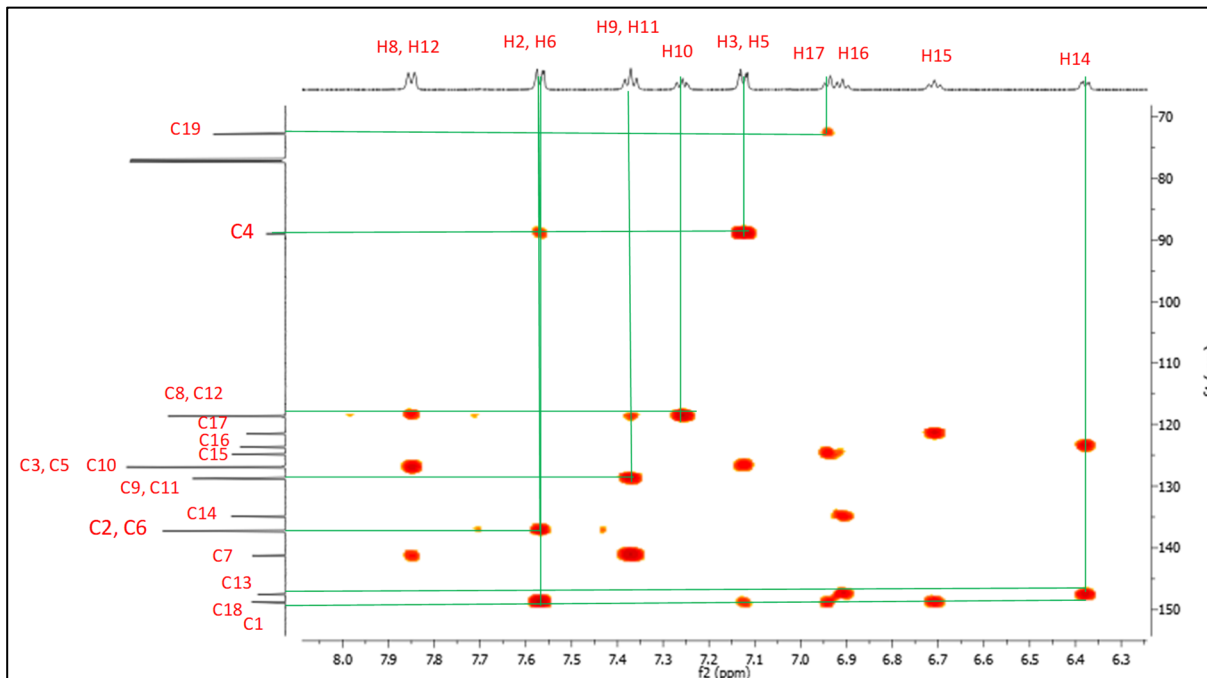


Figura D 20 - Espectro de RMN 2D - HMBC do composto 17 em CDCl₃.



Clusters Supramoleculares

Figura D 21- Cluster supramolecular para o composto **16**.

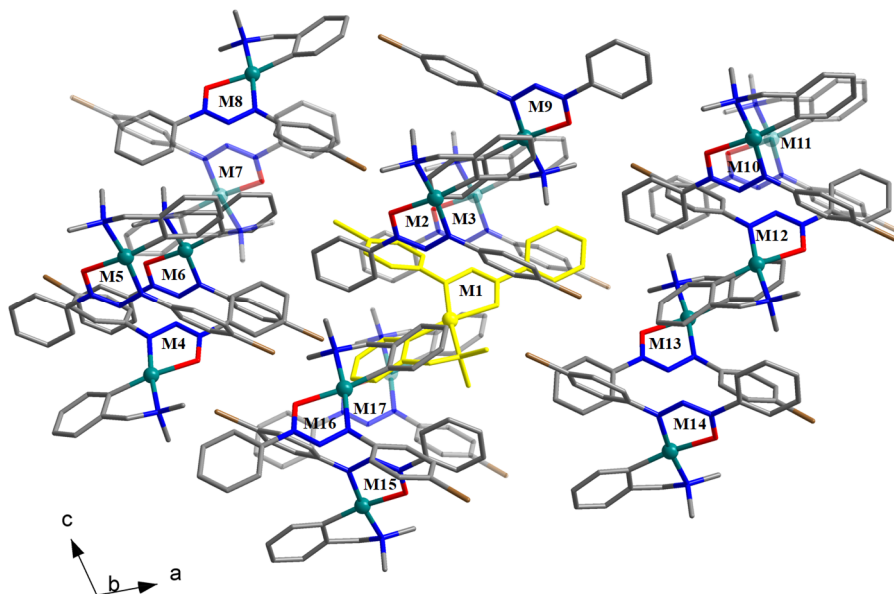
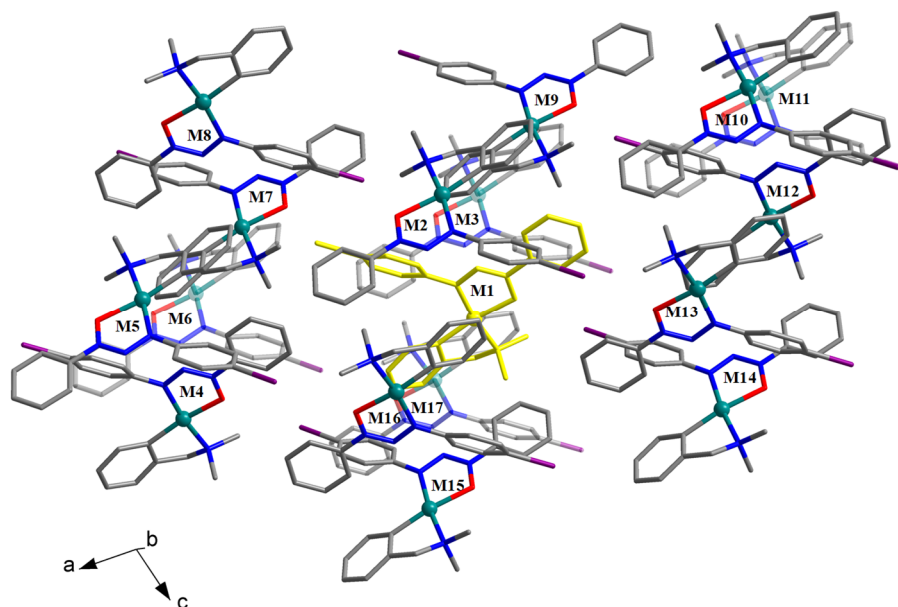
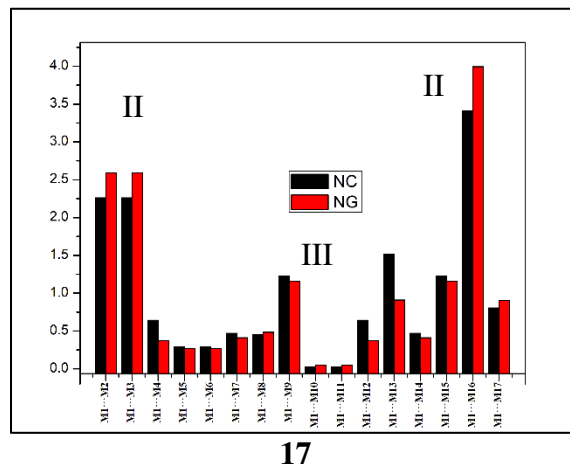
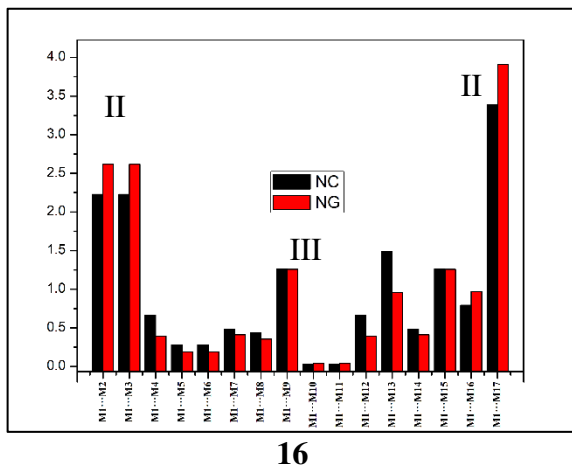


Figura D 22- Cluster supramolecular para o composto **17**.



Gráficos dos Dados Normalizados

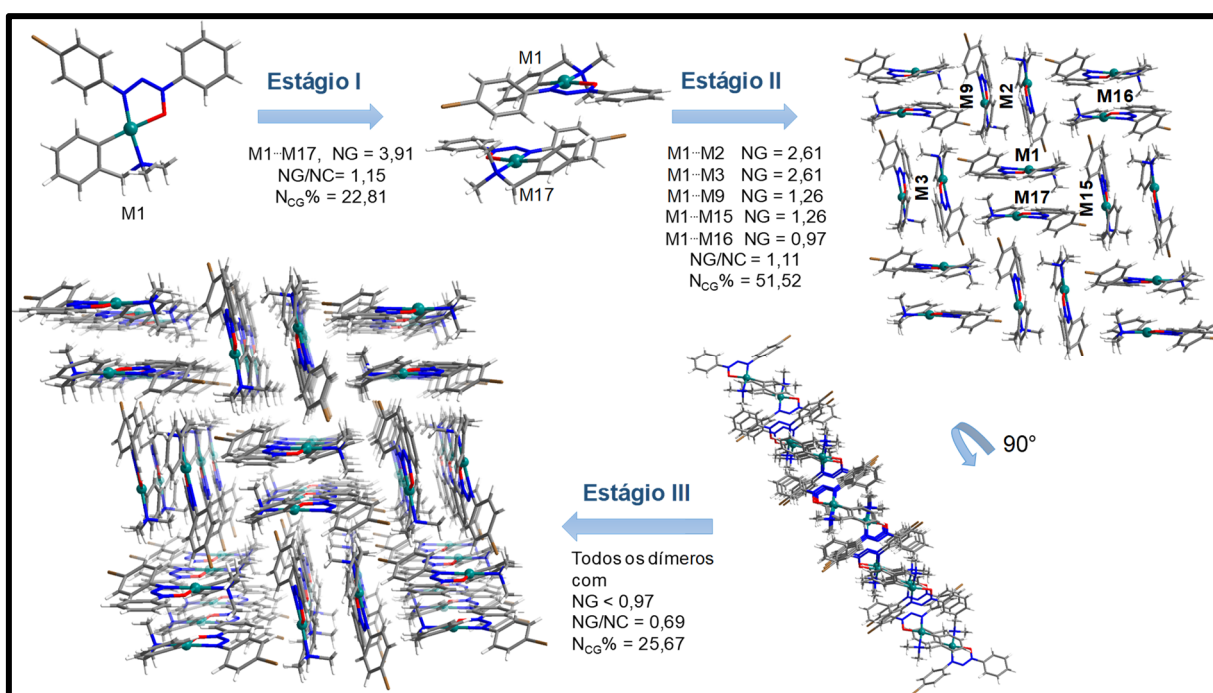
Figura D 23- Dados normalizados topológicos e energéticos de cada dímero para 16 – 17.



Mecanismos de Cristalização

O composto **16** possui um mecanismo de cristalização em três estágios igual à **15**, **Figura D 24**. Porém, o primeiro estágio está relacionado a formação do dímero M1-M17 ao invés do M1-M16, como ocorre em **15**. Esta primeira etapa apresenta um NG de 3,91 (-22,15 kcal mol⁻¹) e um NC de 3,39; o que representa um N_{CG}% de 22,81. O parâmetro NG/NC = 1,15 nos indica que o primeiro estágio ocorre uma pequena predominância da contribuição energética em relação a topológica. No segundo estágio ocorre a formação da camada bidimensional, relacionando os dímeros M1-M2, M1-M3, M1-M8, M1-M9, M1-M15, M1-M16 e outros dímeros de consequência (que não pertencem a delimitação do cluster). Esta etapa reduziu a dominância energética sobre a topológica (NG/NC = 1,11). Além disso, nesta segunda etapa ocorre o ponto de não retorno, atingindo um N_{CG}% de 51,52. Na terceira e última etapa ocorre a aproximação das camadas, originando o sistema tridimensional. Esta aproximação possui em N_{CG}% igual a 25,67 e envolve todos os dímeros que apresentam NG menores que 0,97. Esta última etapa apresenta um NG/NC igual a 0,69; indicando que a contribuição topológica superou a energética.

Figura D 24- Mecanismo de Cristalização do composto **16**.



O composto **17** possui um mecanismo de cristalização em três estágios exatamente igual à **15**, **Figura D 25**. O primeiro estágio está relacionado a formação do dímero M1-M16. Esta primeira etapa apresenta um NG de 3,99 ($-22,77 \text{ kcal mol}^{-1}$) e um NC de 3,41; o que representa um $N_{CG\%}$ de 23,14. O parâmetro $NG/NC = 1,17$ nos indica que o primeiro estágio ocorre uma pequena predominância da contribuição energética em relação a topológica. No segundo estágio ocorre a formação da camada bidimensional, relacionando os dímeros M1-M2, M1-M3, M1-M8, M1-M9, M1-M15, M1-M17 e outros dímeros de consequência. Esta etapa apresenta um $NG/NC = 1,10$, indicando uma diminuição da contribuição energética em relação a topológica. Além disso, nesta segunda etapa ocorre o ponto de não retorno, atingindo um $N_{CG\%}$ de 53,49. Na terceira e última etapa ocorre a aproximação das camadas, originando o sistema tridimensional. Esta aproximação possui em $N_{CG\%}$ igual a 23,37 e envolve todos os dímeros que apresentam NG menores que 0,97. Esta última etapa apresenta um NG/NC igual a 0,72; indicando que a contribuição topológica superou a energética.

Figura D 25- Mecanismo de Cristalização do composto **17**.

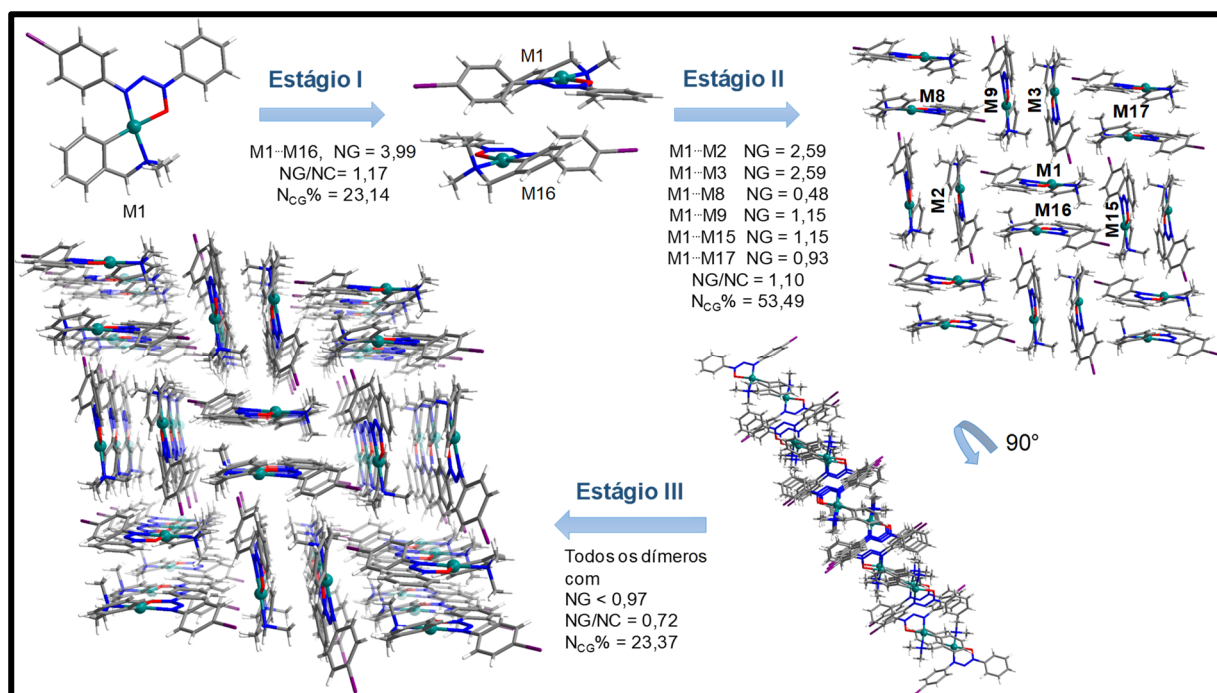


Tabela D 1- Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para os compostos **14 – 17**. Desvio padrão entre parênteses.

Ligações	Compostos			
	14	15	16	17
Distancias de ligação (Å)				
Pd–N11	2.0039(16)	2.0219(18)	2.0253(11)	2.0310(17)
Pd–N21	2.0740(16)	2.0711(19)	2.0673(11)	2.0667(19)
Pd–O	2.0807(14)	2.0915(16)	2.0858(10)	2.0843(17)
Pd–C31	1.9874(19)	1.991(2)	1.9916(13)	1.991(2)
N11–N12	1.308(2)	1.312(3)	1.3152(14)	1.313(3)
N12–N13	1.289(2)	1.284(3)	1.2863(15)	1.279(3)
N13–O	1.344(2)	1.339(2)	1.3419(13)	1.344(2)
N21–C37	1.497(3)	1.491(4)	1.4939(18)	1.494(4)
C14–X	1.363(2) X = F	1.745(3) X = Cl	1.9008(13) X = Br	2.098(2) X = I
Ângulos de ligações (°)				
N11–Pd–O	77.34(6)	77.33(7)	77.67(4)	77.51(7)
N21–Pd–C31	81.58(7)	105.28(9)	81.43(5)	105.78(8)
O–Pd–C31	178.64(7)	171.29(8)	171.15(4)	171.10(8)
N11–Pd–N21	174.98(6)	173.25(7)	172.74(4)	172.40(8)
N12–N11–Pd	117.04(12)	115.89(14)	115.58(8)	115.26(14)
N13–O–Pd	108.36(10)	108.49(12)	108.39(7)	108.55(13)
N13–N12–N11	113.92(16)	115.10(17)	115.04(10)	115.55(17)
N12–N13–O	123.04(15)	122.96(18)	123.19(10)	122.96(18)
C37–N21–Pd	105.94(12)	106.38(16)	106.66(8)	106.29(16)

Tabela D 2- Dados de densidade de carga, $\rho(rc)$ e a densidade de carga de Laplaciano $\nabla^2\rho(rc)$ para **16- 17**.

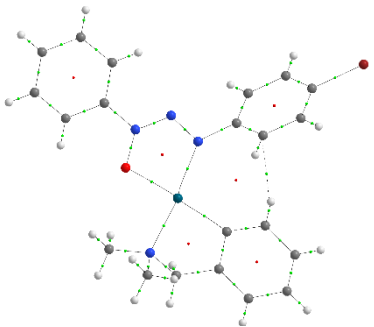
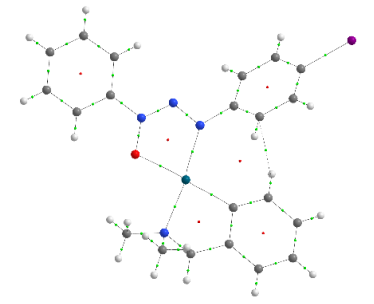
	Composto	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$
16		C-H... π	0,008109	+0,030343
17		C-H... π	0,007999	+0,029308

Tabela D 3 - Dados de *QTAIM* intramolecular dos compostos **14-17**.

Compostos	Interação	ρ	$\nabla^2\rho^b$	ϵ	K	V	G	BPL	Hb ^a	-V/G
14	C36-H36...C12	0,008226	0,028972	0,827719	-0,001431	-0,004382	0,005812	5,20286	0,00143	-0,75396
	Pd...O	0,082794	0,481425	0,007568	0,003137	-0,1263	0,123163	3,939864	-0,00314	-1,02547
15	C36-H36...C12	0,007561	0,027311	0,577817	-0,001603	-0,003622	0,005225	5,338577	0,001603	-0,69321
	Pd...O	0,080664	0,466816	0,039496	0,002615	-0,121646	0,11903	3,959657	-0,00262	-1,02198
16	C36-H36...C12	0,008109	0,030343	0,516194	-0,001784	-0,004018	0,005802	5,173584	0,001784	-0,69252
	Pd...O	0,081798	0,475005	0,042354	0,00287	-0,124181	0,121311	3,949249	-0,00287	-1,02366
17	C36-H36...C12	0,007999	0,029308	0,415421	-0,00168	-0,003968	0,005647	5,159109	0,001679	-0,70267
	Pd...O	0,082086	0,477169	0,043314	0,002933	-0,124844	0,121911	3,944713	-0,00293	-1,02406

^aHb = Vb+Gb,

Tabela D 4- Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para **16**.

Composto 16 (NCM = 16)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	69,78	-14,80	2,23	2,61	1.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1...M3	69,78	-14,80	2,23	2,61	1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1...M4	20,92	-2,23	0,67	0,39	-1+x, y, z
M1...M5	8,69	-1,06	0,28	0,19	0.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1...M6	8,69	-1,06	0,28	0,19	0.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1...M7	15,12	-2,33	0,48	0,41	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M8	13,64	-2,00	0,44	0,35	1-x, 1-y, 2-z
M1...M9	39,43	-7,12	1,26	1,26	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M10	0,88	-0,22	0,03	0,04	2.5-x, -0.5+y, 1.5-z
M1...M11	0,88	-0,22	0,03	0,04	2.5-x, 0.5+y, 1.5-z
M1...M12	20,92	-2,23	0,67	0,39	1+x, y, z
M1...M13	46,68	-5,41	1,49	0,96	2-x, 1-y, 1-z
M1...M14	15,12	-2,33	0,48	0,41	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M15	39,43	-7,12	1,26	1,26	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M16	24,84	-5,50	0,79	0,97	1-x, -y, 1-z
M1...M17	106,04	-22,15	3,39	3,91	1-x, 1-y, 1-z
Total	500,84	-90,59	16,00	16,00	

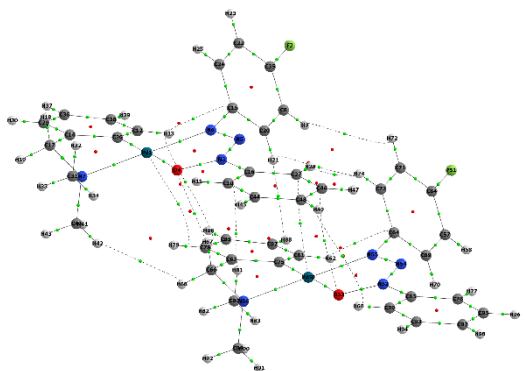
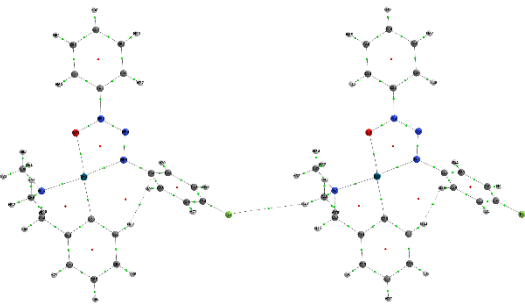
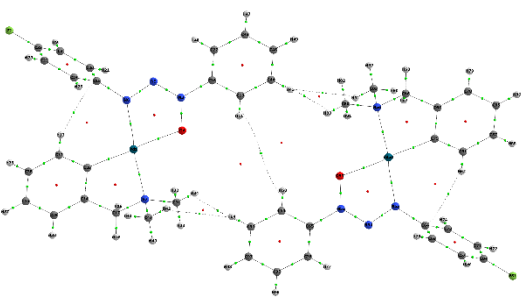
¹ Área de contato (Å²), ² Energia (kcal mol⁻¹)

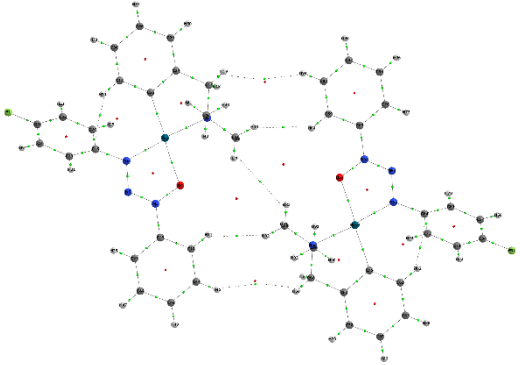
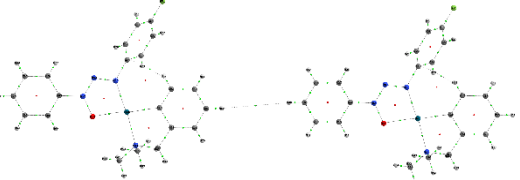
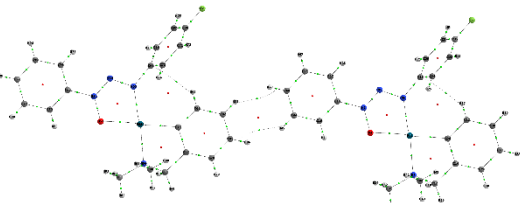
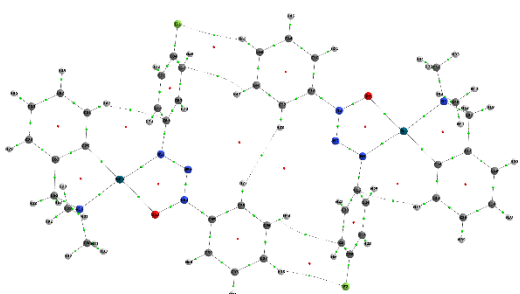

Tabela D 5 – Dados de energia, área de contato e suas respectivas normalizadas para **17**.

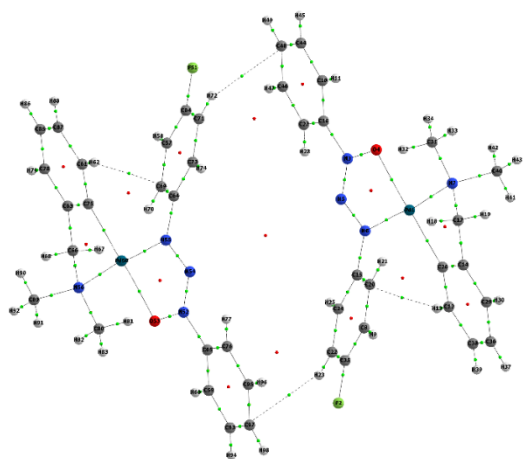
Composto 17 (NCM = 16)					
Dímero	C ¹	G ²	NC	NG	Cód. Simetria
M1...M2	72,51	-14,78	2,26	2,59	1.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M3	72,51	-14,78	2,26	2,59	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M4	20,57	-2,14	0,64	0,38	1+x, y, z
M1...M5	9,27	-1,55	0,29	0,27	2.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M6	9,27	-1,55	0,29	0,27	2.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M7	15,02	-2,36	0,47	0,41	0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M8	14,37	-2,75	0,45	0,48	2-x, -y, -z
M1...M9	39,44	-6,58	1,23	1,15	-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
M1...M10	0,69	-0,27	0,02	0,05	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
M1...M11	0,69	-0,27	0,02	0,05	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
M1...M12	20,57	-2,14	0,64	0,38	-1+x, y, z
M1...M13	48,43	-5,19	1,51	0,91	1-x, -y, 1-z
M1...M14	15,02	-2,36	0,47	0,41	-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M15	39,44	-6,58	1,23	1,15	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
M1...M16	109,39	-22,77	3,41	3,99	2-x, -y, 1-z
M1...M17	25,78	-5,16	0,80	0,91	2-x, 1-y, 1-z
Total	512,97	-91,23	16,00	16,00	

¹ Área de contato (Å²), ² Energia (kcal mol⁻¹)

Tabela D 6- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **14**.

Composto 14					
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H26...H12'	0,001292	0,005682	-0,58	
	C24...H22	0,001488	0,004772	-0,67	
	H36...C33'	0,001719	0,005309	-0,77	
	H15...H13'	0,001888	0,007558	-0,85	
	H16...H12'	0,001999	0,008194	-0,90	
	H39...H37'	0,002041	0,008586	-0,92	
	Pd...C33'	0,003661	0,009774	-1,64	
	C24...O'	0,004035	0,013445	-1,81	
	C26...Pd'	0,004805	0,011783	-2,15	
	H16...C35'	0,005436	0,017121	-2,44	
	C21...H37'	0,006092	0,017462	-2,73	
	O...H37'	0,009976	0,030929	-4,47	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
C-H... π	-6,61	33,16	7,49		
H...H	-3,24	16,25	3,67		
Pd... π	-3,80	19,05	4,31		
C...O	-1,81	9,08	2,05		
C-H...O	-4,47	22,45	5,07		
Dímeros M1-M4/M1-M11	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H38'...F	0,000305	0,001962	-1,23	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...F	-1,23	100	1,40	
Dímeros M1-M5	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H22...H22'	0,000156	0,000635	-0,06	
	H39...C23'	0,002162	0,007574	-0,87	
	C23...H39'	0,002162	0,007574	-0,87	
	H38...H23'	0,002388	0,010453	-0,96	
	H23...H38'	0,002388	0,010453	-0,96	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-1,74	47,52	1,97	
H...H	-1,92	52,48	2,18		

Dímeros M1-M6	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H37...H23'	0,000704	0,002432	-0,20
	H23...H37'	0,000704	0,002432	-0,20
	H39...H39'	0,000842	0,00355	-0,24
	H22...H39'	0,004203	0,016991	-1,19
	H39...H22'	0,004203	0,016991	-1,19
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H	-3,02	100,00	3,42
Dímeros M1-M7/M16	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H24...H34'	0,000116	0,000344	-0,02
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H	-0,02	100,00	0,02
Dímeros M1-M8/M1-M15	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H12...C34'	0,001695	0,006014	-0,74
	C13...H35'	0,001974	0,007186	-0,87
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-1,61	100,00	1,83
Dímeros M1-M9	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H26...H26'	0,000402	0,001456	-0,19
	H24...F'	0,003937	0,019427	-1,88
	F...H24'	0,003937	0,019427	-1,88
	H25...C15'	0,004054	0,013026	-1,93
	C15'...H25'	0,004054	0,013026	-1,93
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-3,87	49,49	4,39
	C-H...F	-3,76	48,06	4,26
	H...H	-0,19	2,45	0,22
Dímeros M1-M10	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C24...H15'	0,004704	0,014328	-4,35
	H15...C24'	0,004704	0,014328	-4,35
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-8,69	100,00	9,86



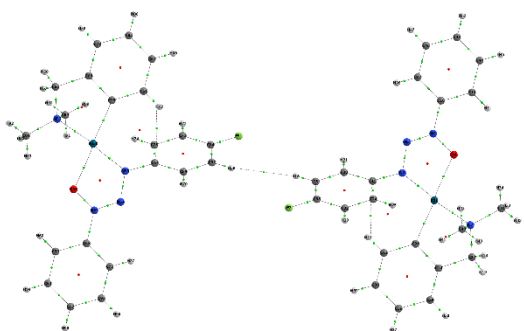
Dímeros M1-M12

Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
------------	--------	----------------	--------------------

H15...H15'	0,00038	0,00145	-0,26
------------	---------	---------	-------

Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
-------	--------------------	-------------	--------------

H...H	-0,26	100,00	0,29
-------	-------	--------	------



Dímeros M1-M13

Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
------------	--------	----------------	--------------------

H15...H35'	0,001447	0,006428	-0,23
------------	----------	----------	-------

H35...H15'	0,001447	0,006428	-0,23
------------	----------	----------	-------

H35...F'	0,002823	0,015976	-0,45
----------	----------	----------	-------

F...H35'	0,002823	0,015976	-0,45
----------	----------	----------	-------

H36...F'	0,002996	0,016565	-0,47
----------	----------	----------	-------

F...H36	0,002996	0,016565	-0,47
---------	----------	----------	-------

C15...F'	0,003296	0,013513	-0,52
----------	----------	----------	-------

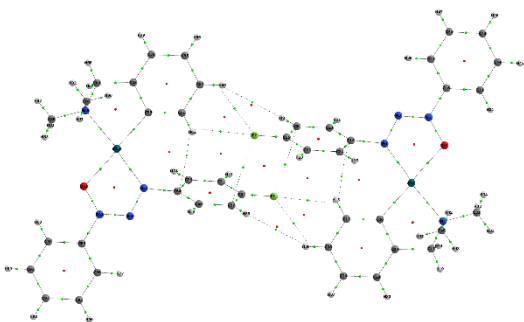
F...C15'	0,003296	0,013513	-0,52
----------	----------	----------	-------

Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
-------	--------------------	-------------	--------------

H...H	-0,46	13,70	0,52
-------	-------	-------	------

C-H...F	-1,84	55,09	2,09
---------	-------	-------	------

F... π (C)	-1,04	31,21	1,18
----------------	-------	-------	------



Dímeros M1-M14

Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
------------	--------	----------------	--------------------

H13...H35'	0,000628	0,002569	-0,09
------------	----------	----------	-------

H35...H13	0,000628	0,002569	-0,09
-----------	----------	----------	-------

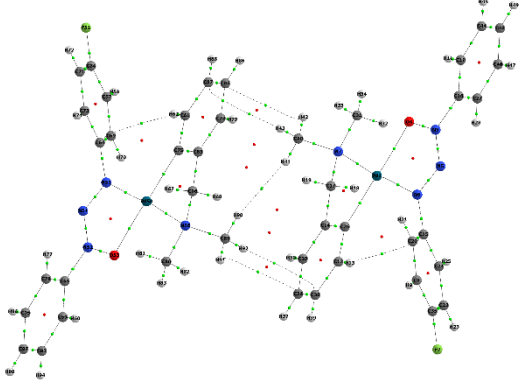
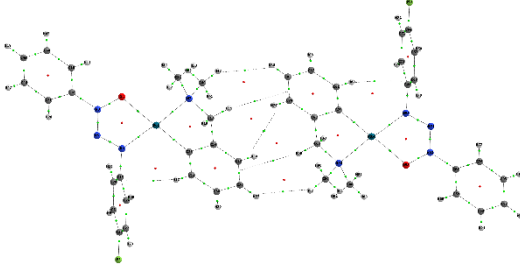
H34...F'	0,004448	0,0234	-0,61
----------	----------	--------	-------

F...H'	0,004448	0,0234	-0,61
--------	----------	--------	-------

Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
-------	--------------------	-------------	--------------

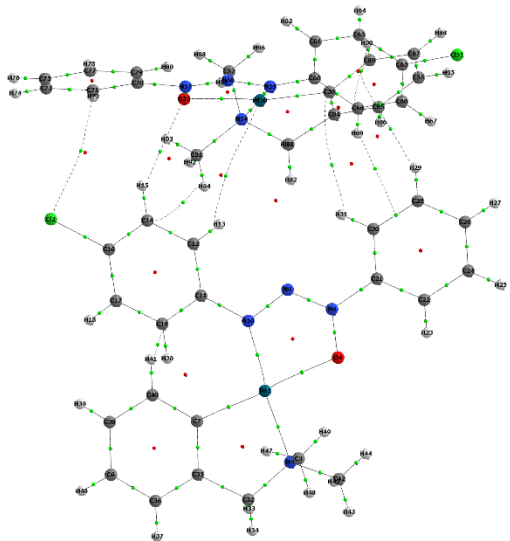
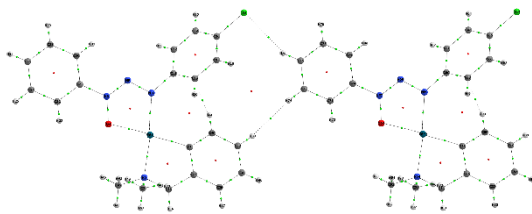
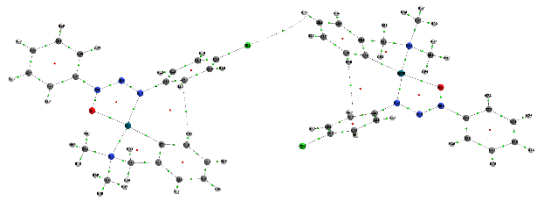
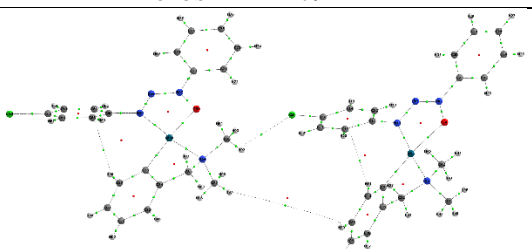
H...H	-0,17	12,37	0,20
-------	-------	-------	------

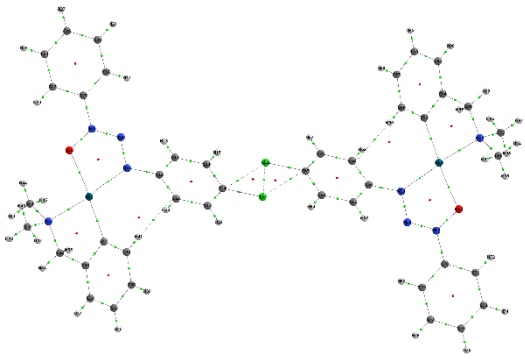
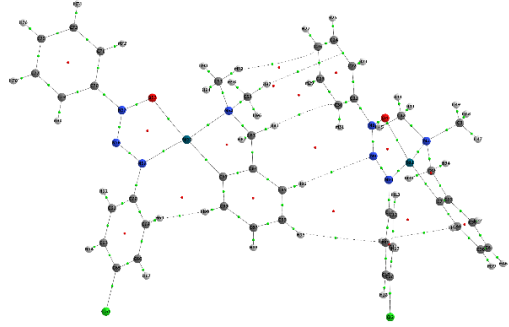
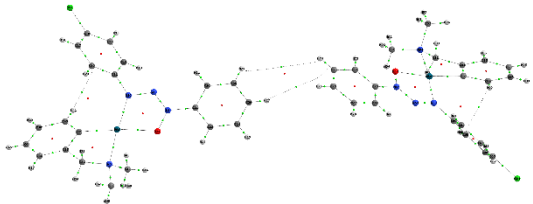
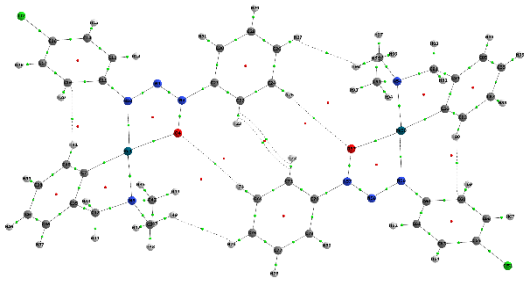
C-H...F	-1,22	87,63	1,39
---------	-------	-------	------

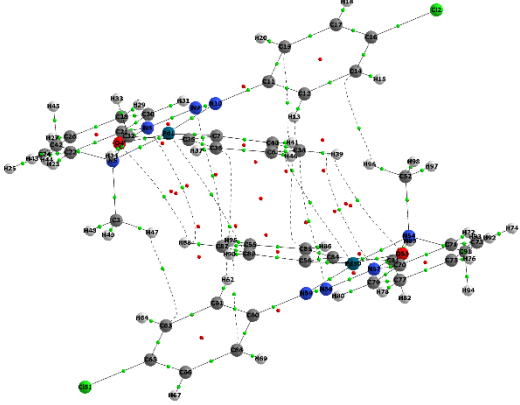
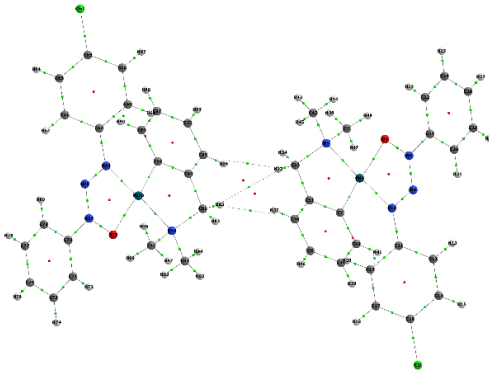
Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H41...H90	0,003166	0,012932	-1,56
	C38...H92	0,003517	0,01174	-1,74
	H43...C87	0,003517	0,01174	-1,74
	C36...H91	0,003679	0,011869	-1,81
	H42...C85	0,003679	0,011869	-1,81
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-1,56	18,03	1,77	
C-H... π	-7,10	81,97	8,05	
Dímeros M1-M18	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H39...H35'	0,00225	0,009635	-0,89
	H35...H39'	0,00225	0,009635	-0,89
	H39...H39'	0,003123	0,011751	-1,23
	C34...H39'	0,003516	0,010131	-1,38
	H39...C34'	0,003516	0,010131	-1,38
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
H...H	-3,00	52,02	3,40	
C-H... π	-2,77	47,98	3,14	

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

Tabela D 7 - Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **15**.

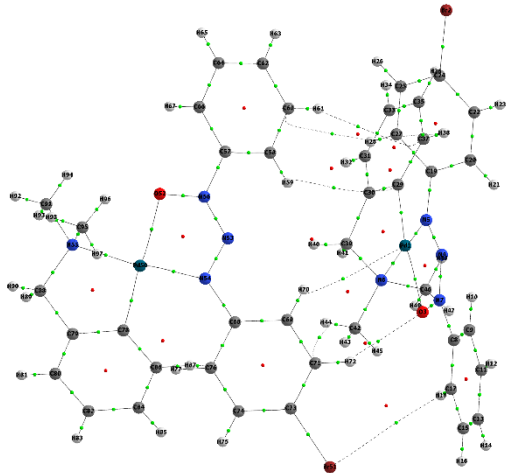
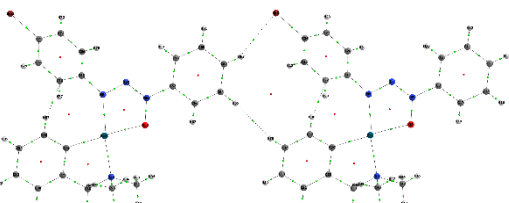
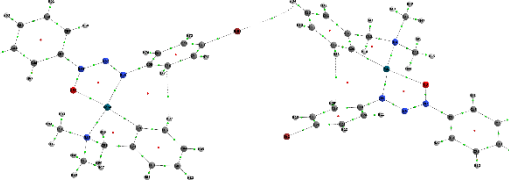
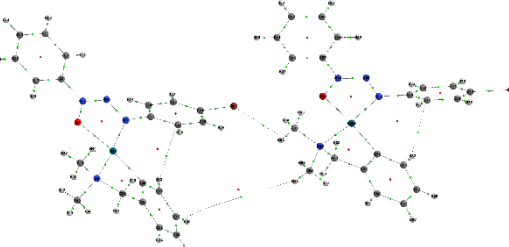
Composto 15					
	Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Cl...H22'	0,001606	0,005721	-0,72	
	H16...Pd'	0,002146	0,006679	-0,97	
	H26...C31'	0,002562	0,008437	-1,16	
	H25...C36'	0,004482	0,014154	-2,02	
	C36...H12'	0,005064	0,015067	-2,29	
	C15...H39'	0,006245	0,019649	-2,82	
	H15...O'	0,009728	0,031311	-4,39	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H... π	-8,28	57,65	9,45	
C-H...Cl	-0,72	5,05	0,83		
Pd...H	-0,97	6,74	1,11		
C-H...O	-4,39	30,56	5,01		
	Dímeros M1-M4/M1-M12	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H35...H23'	0,003454	0,013606	-1,01	
	Cl...H24'	0,004781	0,015736	-1,39	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Cl	-1,39	58,06	1,59	
	H...H	-1,01	41,94	1,15	
	Dímeros M1-M5/ M1-M6	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	Cl...H34'	0,002249	0,008699	-0,86	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Cl	-0,86	100,00	0,98	
	Dímeros M1-M7/M1-M14	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H35...H38'	0,00001	0,000055	-0,01	
	Cl...H39'	0,003751	0,012753	-2,42	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	C-H...Cl	-0,01	0,27	0,01	
	H...H	-2,42	99,73	2,76	

Dímeros M1-M8		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		Cl...Cl'	0,003803	0,011958	-0,50
		Cl...C14'	0,004149	0,01095	-0,55
		C14...Cl'	0,004149	0,01095	-0,55
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	Cl...Cl	-0,50	31,43	0,58	
	Cl... π (C)	-1,10	68,57	1,25	
Dímeros M1-M9/ M1-M15		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		C16...H34'	0,002037	0,006366	-0,87
		C26...H38'	0,002091	0,006402	-0,89
		C14...H39'	0,002602	0,007363	-1,11
		N12...H33'	0,00386	0,013455	-1,65
		C12...H37	0,006382	0,01751	-2,72
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-5,59	77,26	6,39	
	C-H...N	-1,65	22,74	1,88	
Dímeros M1-M10/ M1-M11		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		H25...H25'	0,000038	0,000154	-0,20
		H24...C25'	0,000046	0,000207	-0,25
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
		C-H... π	-0,25	54,76	0,28
	H...H	-0,20	45,24	0,23	
Dímeros M1-M13		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
		O...H23'	0,000983	0,004875	-0,34
		H23...O'	0,000983	0,004875	-0,34
		H22...C22'	0,00223	0,007561	-0,78
		C22...H22'	0,00223	0,007561	-0,78
		H38...H24'	0,003836	0,016756	-1,34
		H24...H38'	0,003836	0,016756	-1,34
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-1,56	31,64	1,78	
	C-H...O	-0,69	13,95	0,78	
	H...H	-2,68	54,42	3,06	
Dímeros M1-M16		Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*

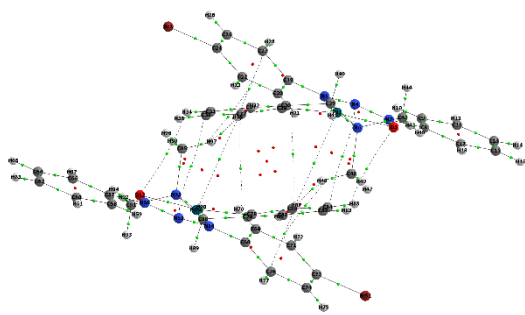
	H12...C33'	0,002954	0,009158	-1,11	
	C33...H12'	0,002954	0,009158	-1,11	
	H14...N13'	0,003744	0,015869	-1,41	
	N13...H14'	0,003744	0,015869	-1,41	
	O...H35'	0,003794	0,01749	-1,43	
	H35...O'	0,003794	0,01749	-1,43	
	C14...N12'	0,003877	0,012804	-1,46	
	N12...C14'	0,003877	0,012804	-1,46	
	Pd...C35'	0,004852	0,012431	-1,83	
	C35...Pd'	0,004852	0,012431	-1,83	
	H38...C13'	0,008034	0,024859	-3,02	
	C13...H38'	0,008034	0,024859	-3,02	
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H... π		-8,27	40,32	9,44	
C-H...N		-2,82	13,74	3,22	
C-H...O		-2,86	13,92	3,26	
C...N		-2,92	14,22	3,33	
Pd... π		-3,65	17,80	4,17	
<hr/>					
Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	
	H37...H37'	0,002493	0,012216	-1,41	
	H33...H37	0,003265	0,012152	-1,84	
	H37...H33'	0,003265	0,012152	-1,84	
	Tipos		G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H		-5,09	100,00	5,81

* G_{INT} em kcal mol⁻¹

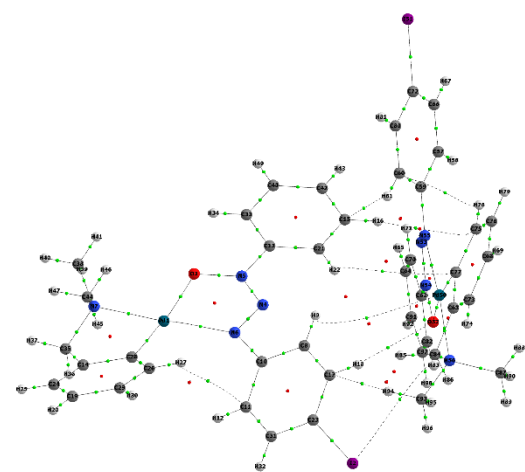
Tabela D 8- Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **16**.

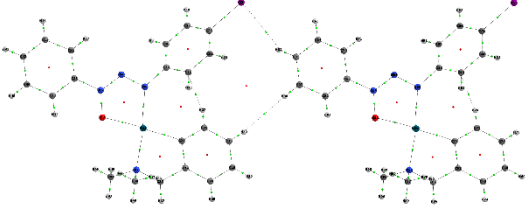
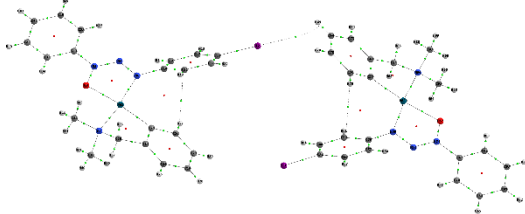
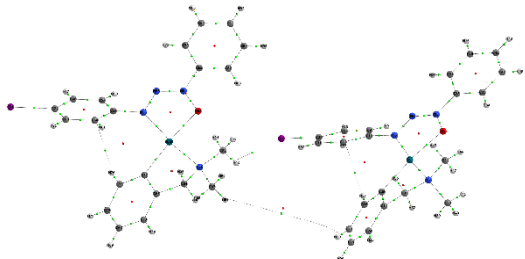
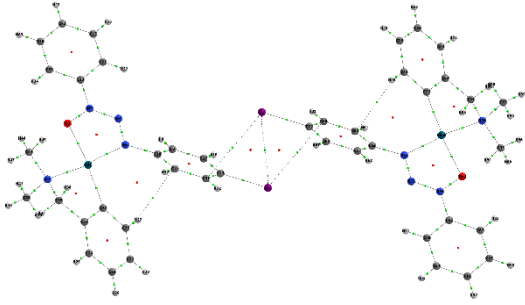
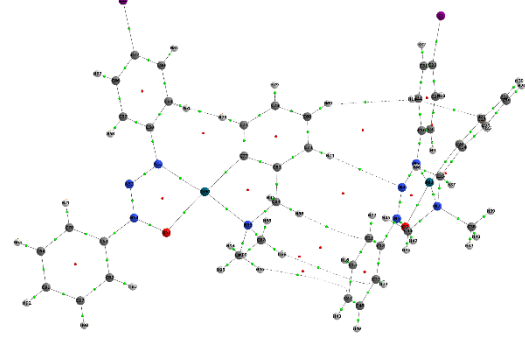
Composto 16					
	Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H22...Br'	0,0025	0,008374	-0,99	
	Pd...H16'	0,002534	0,00811	-1,00	
	C31...H26'	0,0029	0,00941	-1,15	
	C36...H25'	0,005174	0,015975	-2,05	
	H12...C25'	0,00585	0,01773	-2,32	
	H38...C15'	0,006636	0,021022	-2,63	
	O...H15'	0,011798	0,036696	-4,67	
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster		
C-H... π	-8,14	54,99	8,99		
C-H...Br	-0,99	6,69	1,09		
C-H...O	-4,67	31,55	5,16		
Pd...H	-1,00	6,78	1,11		
	Dímeros M1-M4/M1-M12	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H35...H23'	0,003426	0,013543	-0,82	
	Br...H24'	0,005933	0,01819	-1,42	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	H...H	-0,82	36,61	0,90	
C-H...Br	-1,42	63,39	1,56		
	Dímeros M1-M5/ M1-M6	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H34...Br'	0,004317	0,016236	-1,06	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
C-H...Br	-1,06	100,00	1,17		
	Dímeros M1-M7/M1-M14	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H35...H38'	0,000011	0,000061	-0,01	
	Br...H39'	0,00448	0,014307	-2,32	
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
	H...H	-0,01	0,24	0,01	
C-H...Br	-2,32	99,76	2,56		
Dímeros M1-M8	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*	

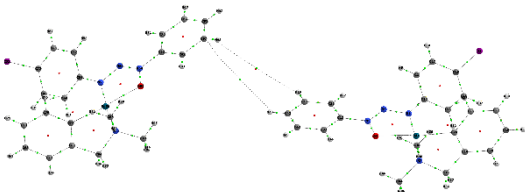
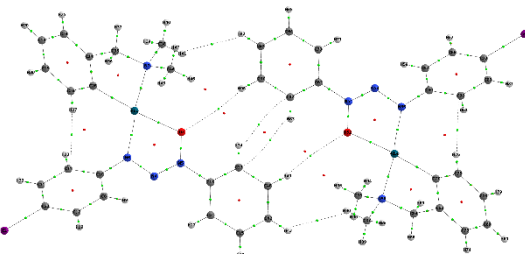
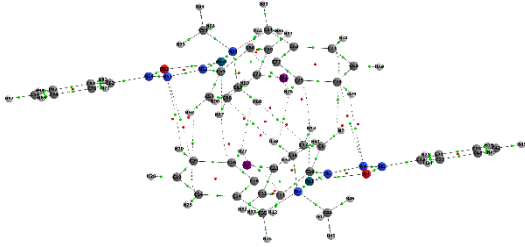
	Br...Br'	0,004058	0,011474	-0,56
	C13...Br'	0,005202	0,012779	-0,72
	Br...C13'	0,005202	0,012779	-0,72
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
Dímeros M1-M9/M15	Br...Br	-0,56	28,06	0,62
	Br... π (C)	-1,44	71,94	1,59
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C22...H38'	0,001923	0,005968	-0,72
	C16...H34	0,002303	0,007065	-0,86
	C23...H39'	0,002762	0,007759	-1,04
	N12...H33'	0,004756	0,015964	-1,78
	C26...H37'	0,007256	0,020048	-2,72
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
Dímeros M1-M10/ M1-M11	C-H... π	-5,34	74,97	5,89
	C-H...N	-1,78	25,03	1,97
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H23...H25'	0,000039	0,000167	-0,10
	C23...H24'	0,000051	0,000229	-0,13
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-0,13	56,67	0,14
H...H	-0,10	43,33	0,11	
Dímeros M1-M13	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H23...O'	0,001379	0,006847	-0,44
	O...H23'	0,001379	0,006847	-0,44
	C12...H12'	0,002948	0,010837	-0,94
	H12...C12'	0,002948	0,010837	-0,94
	H39...H24'	0,004192	0,018339	-1,33
	H24...H39'	0,004192	0,018339	-1,33
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-1,87	34,61	2,07
	C-H...O	-0,88	16,19	0,97
H...H	-2,66	49,21	2,94	
Dímeros M1-M16	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H37...H37'	0,002585	0,012692	-1,35
	H37...C33'	0,003971	0,01427	-2,07
	C33...H37'	0,003971	0,01427	-2,07
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-4,15	75,44	4,58
	H...H	-1,35	24,56	1,49

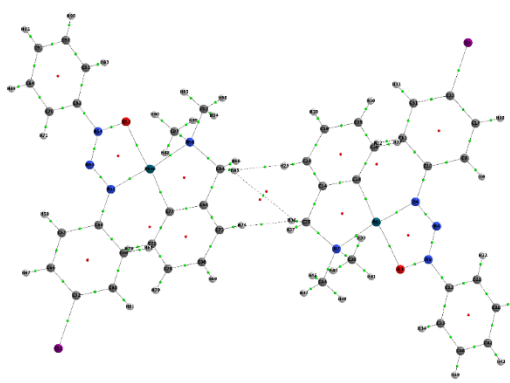
Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H33...H37'	0,002622	0,010717	-1,00
	H37...H33'	0,002622	0,010717	-1,00
	C31...H12'	0,003135	0,009781	-1,19
	H12...C31'	0,003135	0,009781	-1,19
	C34...N21'	0,004694	0,015454	-1,79
	N21...C34'	0,004694	0,015454	-1,79
	O...H34'	0,00503	0,022378	-1,91
	H34...O'	0,00503	0,022378	-1,91
	C33...Pd'	0,005784	0,016916	-2,20
	Pd'...C33	0,005784	0,016918	-2,20
	C13...H39'	0,007852	0,025504	-2,99
	H39...C13'	0,007853	0,025508	-2,99
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H... π	-8,36	37,74	9,23	
H...H	-1,99	9,00	2,20	
C...N	-3,57	16,12	3,94	
C-H...O	-3,83	17,27	4,22	
Pd... π	-4,40	19,86	4,86	

* G_{INT} em kcal mol⁻¹**Tabela D 9-** Valores da densidade eletrônica (ρ), de Laplaciano ($\nabla^2\rho$) e a energia de interação (G_{INT}) para o composto **17**.

Composto 17				
Dímeros M1-M2/M1-M3	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H16...Pd'	0,002183	0,006764	-0,96
	H26...C31'	0,002332	0,00768	-1,02
	I...H13'	0,003375	0,010412	-1,48
	H25...C36'	0,004142	0,012738	-1,81
	C25...H16'	0,005028	0,015272	-2,20
	C15...H38'	0,005935	0,018689	-2,60
	H15...O'	0,010752	0,033524	-4,71
Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster	
C-H... π	-7,63	51,67	8,37	
C-H...I	-1,48	10,00	1,62	
C-H...O	-4,71	31,86	5,16	
Pd...H	-0,96	6,47	1,05	
Dímeros M1-M4/M1-M12	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H34...H23'	0,002151	0,008962	-0,59
	I...H24'	0,005632	0,016517	-1,55

	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H	-0,59	27,64	0,65
	C-H...I	-1,55	72,36	1,70
Dímeros M1-M5/ M1-M6				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I...H34'	0,004432	0,016525	-1,55
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...I	-1,55	100,00	1,70	
Dímeros M1-M7/M1-M14				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I...H39'	0,004633	0,013705	-2,36
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
C-H...I	-2,36	100,00	2,58	
Dímeros M1-M8				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	I...I'	0,00454	0,010944	-0,86
	C13...I'	0,005	0,011763	-0,95
	I...C13'	0,005	0,011763	-0,95
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	I...I	-0,86	31,22	0,94
I... π (C)	-1,89	68,78	2,07	
Dímeros M1-M9/ M1-M15				
	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	C22...H38'	0,001401	0,00466	-0,62
	C24...H39'	0,001903	0,005616	-0,84
	C11...H34'	0,001903	0,005909	-0,84
	N12...H33'	0,00371	0,012984	-1,65
	C26...H37'	0,005927	0,016309	-2,63
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-4,94	75,01	5,41
	C-H...N	-1,65	24,99	1,80

Dímeros M1-M10/ M1-M11	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H25...H23'	0,000021	0,000099	-0,11
	H24...C23'	0,000031	0,00015	-0,16
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	H...H	-0,11	40,38	0,12
	C-H... π	-0,16	59,62	0,18
Dímeros M1-M13	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H13...O'	0,001236	0,00603	-0,44
	O...H13'	0,001236	0,00603	-0,44
	C22...H22'	0,002742	0,009181	-0,97
	H22...C22'	0,002742	0,009181	-0,97
	H24...H38'	0,003386	0,014837	-1,19
	H38...H24'	0,003386	0,014838	-1,19
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H...O	-0,87	16,78	0,96
	C-H... π	-1,93	37,24	2,12
	H...H	-2,39	45,98	2,62
Dímeros M1-M16	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H36...H15'	0,002484	0,010232	-1,08
	H15...H36'	0,002484	0,010233	-1,08
	H16...C33'	0,003178	0,009878	-1,38
	C33...H16'	0,003178	0,009878	-1,38
	N12...C35'	0,004173	0,013668	-1,81
	C35...N12'	0,004173	0,013668	-1,81
	O...H35'	0,004281	0,019398	-1,86
	H35'...O'	0,004281	0,019398	-1,86
	C36...Pd'	0,005132	0,013245	-2,23
	Pd...C36'	0,005132	0,013246	-2,23
	C15...H15'	0,006977	0,022931	-3,03
	H15...C15'	0,006977	0,022932	-3,03
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-8,82	38,72	9,66
	H...H	-2,16	9,47	2,36
N...C	-3,62	15,91	3,97	
C-H...O	-3,72	16,32	4,07	
Pd... π (C)	-4,46	19,57	4,88	

Dímeros M1-M17	Interações	ρ	$\nabla^2\rho$	G_{INT}^*
	H37...H37'	0,002187	0,010674	-1,28
	C33...H37'	0,003307	0,011856	-1,94
	H37...C33'	0,003307	0,011855	-1,94
	Tipos	G_{INT}^*	% no Dímero	% no Cluster
	C-H... π	-3,88	75,15	4,25
	H...H	-1,28	24,85	1,41

* G_{INT} em kcal mol⁻¹