



LORENZO DO CANTO VISENTIN

**SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE
COMPLEXOS NOS SISTEMAS
1,3-BIS(*p*-AZOFENIL)TRIAZENIDO E
3-(2-FLÚOROFENIL)-1-(4-NITROFENIL)TRIAZENIDO/Pd(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
SANTA MARIA, RS, BRASIL
2002**

**SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS
NOS SISTEMAS 1,3-BIS(*p*-AZOFENIL)TRIAZENIDO E
3-(2-FLÚOROFENIL)-1-(4-NITROFENIL)TRIAZENIDO/Pd(II)**

Lorenzo do canto Visentin

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química – área de concentração da Química Inorgânica da
Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial
para obtenção do grau de MESTRE EM QUÍMICA.**

Santa Maria, RS, Brasil

2002

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

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

**SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS
NOS SISTEMAS 1,3-BIS(*p*-AZOFENIL)TRIAZENIDO E
3-(2-FLÚOROFENIL)-1-(4-NITROFENIL)TRIAZENIDO/Pd(II)**

Elaborado por
Lorenzo do Canto Visentin

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Jairo Bordinhão - DQ-UFSM

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr - IQ-UFRGS

Santa Maria, 05 de agosto de 2002

Dedico

**Aos meus pais e avós com muito
carinho e amor.**

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial a Regina Binotto com amor e carinho. Pela compreensão, amizade.

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Manfredo Hörner por sua dedicação, incentivo e contribuição para meu crescimento acadêmico. E por sempre ter sido um exemplo digno de ser seguido.

AGRADECIMENTOS

Pela alegre convivência, amizade e colaboração, agradeço aos colegas Leandro Bresolin, Vanessa Santana Carratu, Marisa Dahmer, Adriano Bof de Oliveira, Ivan Carlos Casagrande, Maria de Fátima da Silva, Jeferson André Naue, Marcos Alexandre Gelesky e a todos os demais colegas de laboratório e Setor de química Inorgânica.

Ao Prof. Dr. Jairo Bordinhão, um especial agradecimento pela paciência e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Herton Fenner, por ter sido o primeiro professor da minha carreira acadêmica. Bons exemplos como estes nos inspiram a crescer pessoal e profissionalmente.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização do Curso de Mestrado.

A Capes, pelo suporte financeiro.

Finalmente, agradeço a Deus e ao meu Anjo da Guarda por mais uma etapa alcançada.

“Estamos em presença de uma idéia louca. Resta saber se será o bastante para que esteja certa.”

Niels Bohr

“Não sei que impressão produzirei um dia no mundo; quanto a mim, parece-me ser a de um menino que brinca na praia e encontra ora um calhau um pouco mais liso, ora uma concha um pouco mais formosa do que as outras, enquanto o grande oceano da verdade se estende inexplorável diante de mim.”

Isaac Newton

RESUMO

SÍNTESE, ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPLEXOS NOS SISTEMAS 1,3-BIS(*p*-AZOFENIL)TRIAZENIDO E 3-(2-FLÚOROFENIL)-1-(4-NITROFENIL)TRIAZENIDO/Pd(II)

A reação entre cloreto de paládio(II) e 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido/piridina originou o complexo *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo **(a)**, que cristaliza no sistema cristalino *triclínico*, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z = 2$, com parâmetros de cela $a = 8,8634(7)$, $b = 15,1791(2)$, $c = 22,5932(2)$ Å, $\alpha = 109,328(6)^\circ$, $\beta = 94,053(5)^\circ$, $\gamma = 95,511(8)^\circ$. O refinamento da estrutura cristalina e molecular convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,0780$ e $wR_2 = 0,2503$. O complexo **(a)** apresenta dois ligantes triazenidos coordenados de forma terminal ao paládio(II). A esfera de coordenação quadrado-plana é completada com dois ligantes piridinas. Na reação o cloreto de paládio(II) foi dissolvido em hidróxido de amônia e o triazeno em THF.

A reação entre cloreto de paládio(II) e 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido/ piridina originou o complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo **(b)**, que cristaliza no sistema cristalino *triclínico*, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z = 1$, com parâmetros de cela $a = 8,941(2)$, $b = 9,73(2)$, $c = 10,9449(10)$ Å, $\alpha = 110,058(14)^\circ$, $\beta = 93,437(13)^\circ$, $\gamma = 109,01(19)^\circ$. O refinamento da estrutura cristalina e molecular convergiu aos índices de discordância $R_1 = 0,045$ e $wR_2 = 0,105$. O complexo **(b)** apresenta dois ligantes triazenidos coordenados de forma

terminal ao paládio(II). A esfera de coordenação quadrada plana é completada com dois ligantes piridinas. Na reação o cloreto de paládio(II) foi dissolvido em hidróxido de amônia e o triazeno em THF.

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

Autor: Lorenzo do Canto Visentin

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Título: Síntese, Estrutura Cristalina e Molecular de Complexos nos
Sistemas 1,3-Bis-(*p*-Azofenil)triazenido e 3-(2-Flúorofenil)-1-(4-
Nitrofenil)triazenido/Pd(II)

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, 05 de Agosto de 2002.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF COMPLEXES IN THE SYSTEMS 1,3-BIS(*p*-AZOPHENYL)TRIAZENIDO AND 3-(2-FLUOROPHENYL)-1-(4-NITROPHENYL)TRIAZENIDO/Pd(II)

Author: Lorenzo do Canto Visentin

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfred Höerner

The reaction between palladium chloride and 1,3-bis(*p*-azophenyl)triazenido/pyridine yields the complex *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azophenyl)triazenido]-bis(pyridine)palladium(II), complex **(a)**, which crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, with cell parameters $a = 8,8634(7)$, $b = 15,1791(2)$, $c = 22,5932(2)$ Å, $\alpha = 109,328(6)^\circ$, $\beta = 94,053(5)^\circ$, $\gamma = 95,511(8)^\circ$. The final crystal structure refinement converge to $R_1 = 0,0780$ e $wR_2 = 0,2503$. Complex **(a)** shows two triazenidos ligands coordinated as terminal ligands to palladium(II), and its the coordination sphere is completed by two pyridine ligands. The coordination geometry is square planar. In these reaction the palladium chloride was dissolved in ammonium hydroxide and the triazene was dissolved in THF.

The reaction between palladium chloride and 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido/pyridine yields the complex *trans*-Bis[3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido]bis-(pyridine)palladium(II), complex **(b)**, which crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P\bar{1}$, $Z = 1$, with cell parameters $a = 8,941(2)$, $b = 9,73(2)$, $c = 10,9449(10)$ Å, $\alpha = 110,058(14)^\circ$, $\beta = 93,437(13)^\circ$, $\gamma = 109,01(19)^\circ$. The final crystal structure refinement converge to $R_1 = 0,045$ e $wR_2 = 0,105$. Complex **(b)** shows two triazenidos ligands coordinated as terminal ligands in the palladium(II) and its

the coordination sphere is completed by two pyridine ligands. The coordination geometry is square planar. In these reaction the palladium chloride was dissolved in ammonium hydroxide and the triazene was dissolved in THF.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA
POST-GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Author: Lorenzo do Canto Visentin

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Title: Synthesis, Crystal and Molecular Structures of Complexes in the Systems 1,3-bis(*p*-azophenyl)triazenido and 3-(2-fluorophenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazenido/Pd(II)

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, 05th, august, 2002.

SUMÁRIO

Resumo	x
Abstract	xii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas	xxiii
CÁPITULO 1	
1 - Introdução	01
1.1 - Objetivo	06
CÁPITULO 2	
2 - Revisão da Literatura	07
2.1 - Triazenos monocatenados livres	07
2.2 - Triazenos monocatenados em complexos	11
2.3 - Complexos de Pd (II) com triazenos monocatenados	13
CÁPITULO 3	
3 - Materiais e Métodos	15
3.1 - Reagentes	15
3.2 - Equipamentos	15
3.3 - Observações gerais sobre reações de acoplamento entre uma amina aromática livre e um sal de diazônio	15
3.4 - Considerações gerais para a síntese do ligante 1,3-bis(<i>p</i>-azofenil)triazeno (molécula 1)	17
3.4.1 - Síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno	19
Mecanismo 1	19
3.4.2 - Síntese do <i>p</i>-amino-azobenzeno: 1-(fenil)-2-(<i>p</i>-aminofenil)azo	20
Mecanismo 2	20

3.4.3 -	Síntese do 1,3-bis(<i>p</i> -azofenil)triazeno	21
	Mecanismo 3	22
3.5 -	Síntese do ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (molécula 2)	22
3.6 -	Sínteses dos complexos <i>trans</i> -bis[1,3-bis(<i>p</i> -azofenil)triazenido]bis(piridina)paládio(II) [complexo (a)] e <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) [complexo (b)]	24
3.6.1 -	Síntese do complexo (a)	24
3.6.2 -	Síntese do complexo (b)	25
CAPÍTULO 4		
4 -	Resultados e Discussão	27
4.1-	Espectroscopia de Infravermelho	27
4.1.1 -	Discussões dos espectros da molécula (1) e do complexo (a):	28
4.1.2 -	Discussões dos espectros da molécula (2) e do complexo (b):	31
4.2 -	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio das moléculas (1) e (2)	33
4.3 -	Difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[1,3-bis(<i>p</i> -azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (a)	35
	Dados cristalográficos do complexo (a)	52
4.4 -	Difração de raios-X e análise estrutural do complexo <i>trans</i> -bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (b)	57
	Dados cristalográficos do complexo (b)	70
5 -	Conclusões	73

6 -	Referências Bibliográficas	74
7 -	Anexo 1	79
7.1 -	Publicações derivadas desta dissertação.	79
7.2 -	Foto de um monocristal adequado para análise estrutural cristalina e molecular	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Freqüências de absorção da molécula (1) e complexo (a)	29
Tabela 2 -	Freqüências de absorção da molécula (2) e complexo (b)	31
Tabela 3 -	Principais ângulos interplanares observados para a molécula (3) no complexo (a) em °. Desvio padrão entre parênteses	41
Tabela 4 -	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenilas na molécula (3) do complexo (a)	42
Tabela 5 -	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula (3) em °	42
Tabela 6 -	Principais ângulos interplanares observados para (4) no complexo (a) em °. Desvio padrão entre parênteses	44
Tabela 7 -	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos fragmentos aromáticos na molécula (4) no complexo (a)	44
Tabela 8 -	Principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula (4) em °. Desvio padrão entre parênteses	45
Tabela 9 -	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula (3) no complexo (a)	47
Tabela 10 -	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula (4) no complexo (a)	48
Tabela 11 -	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (a) . Desvio padrão entre parênteses	52

Tabela 12 -	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (a) , $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^{-4}$)	53
Tabela 13 -	Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (a)	55
Tabela 14 -	Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do complexo (b)	61
Tabela 15 -	Principais ângulos interplanares observados no complexo (b) em °	61
Tabela 16 -	Parâmetros geométricos selecionados (Å , °) para o complexo (b) com desvio padrão entre parênteses	69
Tabela 17 -	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (b) . Desvio padrão entre parênteses	70
Tabela 18 -	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (b) , $U(eq)$ (Å^2)	71
Tabela 19 -	Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico (Å^2) dos átomos não hidrogenóides para o complexo (b)	72

Lista de Figuras

Figura 1 -	Representação esquemática 1,3 - bis(fenil)triazeno	01
Figura 2 -	Principais modos de coordenação para ligantes triazenos: a) coordenação em ponte, (b) monodentado terminal e (c) quelante	04
Figura 3 -	Principais modos de coordenação para azo compostos: a) coordenação side-on, (b) ponte com configuração <i>trans</i> e (c) ponte com configuração <i>cis</i>	04
Figura 4 -	Representação esquemática do 1-(fenil)-3-(<i>p</i> -nitrofenil)triazeno	07
Figura 5 -	Representação esquemática do 1,3-bis(<i>p</i> -nitrofenil)triazeno	08
Figura 6 -	Representação esquemática do 1,3-bis (<i>p</i> -flúorofenil)triazeno	08
Figura 7 -	Representação esquemática do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno	09
Figura 8 -	Representação esquemática do CADION A, 1-(<i>p</i> -nitro)-3-(<i>p</i> -azofenil)triazeno (a) e CADION 2B, 1-(<i>p</i> -nitronaftil)-3-(<i>p</i> -azofenil)triazeno (b)	10
Figura 9 -	Esquema para mostrar o mecanismo fluxional para triazenos monocatenados	12
Figura 10 -	Esquema para mostrar o tautomerismo em triazenos monocatenados	12
Figura 11 -	Representação esquemática do complexo {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)]triazenido-N'4,N2,N''4}cloro-paládio(II)-metanol(1/1)	13

Figura 12 -	Representação esquemática do complexo bis(trifenilfosfina)- cloro-1,3-di- <i>p</i> -toluiltriazenido-paládio (II) em uma coordenação <i>trans</i> . O ligante 1,3-di- <i>p</i> -toluiltriazenido coordena-se de maneira monodentada.	14
Figura 13 -	Representação esquemática do Complexo bis(dimetilsulfeto)-cloro-1,3-bis(<i>p</i> -nitrofenil)triazenido-paládio(II) em uma coordenação <i>trans</i> . O ligante 1,3-bis(<i>p</i> -nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada ⁴⁷ ao centro metálico.	14
Figura 14 -	Mecanismo genérico para reações de acoplamento entre aminas aromáticas e sais de diazônio	17
Figura 15 -	Representação esquemática das três etapas para a síntese da molécula (1) .	18
Figura 16 -	Representação esquemática da molécula (1)	22
Figura 17 -	Representação esquemática da molécula (2)	23
Figura 18 -	Representação esquemática do complexo (a)	25
Figura 19 -	Representação esquemática do complexo (b)	26
Figura 20 -	Representação da deslocalização eletrônica na cadeia triazenida	28
Figura 21 -	Espectro 1 de IV da molécula (1)	30
Figura 22 -	Espectro 2 de IV do complexo (a)	30
Figura 23 -	Espectro 3 de IV da molécula (2)	32
Figura 24 -	Espectro 4 de IV do complexo (b)	32
Figura 25 -	Espectros de RMN- ¹ H das moléculas (1) e (2) .	34
Figura 26 -	Representação esquemática do complexo (a) mononuclear, centrossimétrico	35
Figura 27 -	Projeção das duas fórmulas elementares que compõem o complexo (a) em suas coordenadas pontuais de	36

origem na cela elementar. **Pd1**[[0,1/2,1/2]] e **Pd2** [[0,0,0]].

- Figura 28 -** Projeção das moléculas simetricamente independentes **(3)** e **(4)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria pelo operador de simetria (i) dos átomos equivalentes em relação às coordenadas x,y,z. Para a molécula **(3)** o operador de simetria (i) -x,-y+1,-z+1; para molécula **(4)** o operador de simetria (i) -x,-y,-z. **38-39**
- Figura 29 -** Projeção da molécula **(3)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido. **40**
- Figura 30 -** Projeção da molécula **(4)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido **43**
- Figura 31 -** Representação das duas fórmulas elementares **(3)** e **(4)** na cela elementar de **(a)** gerados por simetria (i). Representam o conteúdo total de cela. Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela, **(3)** contribui em média com 1/2 e **(4)** com 1/8. **50**
- Figura 32 -** Projeção da cela elementar de **(a)** nas direções cristalográficas *a,b,c* operadas por simetria. Operador de simetria $\bar{1}$ **51**
- Figura 33 -** Representação esquemática do complexo **(b)** **58**

- Figura 34** - Projeção do complexo **(b)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria pelo operador de simetria (i) dos átomos equivalentes em relação às coordenadas x,y,z . Operador de simetria (i) $-x,-y,-z$ **59**
- Figura 35** - Projeção do complexo **(b)** demonstrando o ângulo diedro de $69,5(2)^\circ$ entre o plano do anel piridina N31-C36 e o plano N11-Pd-N31ⁱ **62**
- Figura 36** - Projeção da cela elementar, com uma fração assimétrica do complexo **(b)** que representa em média 1/8 da molécula, no conteúdo de cela. **64**
- Figura 37** - Projeção da cela elementar de **(b)** com as 8 frações geradas pelo operador de simetria \bar{i} que contribuem em média com 1/8 de seus átomos para a composição do conteúdo total de cela. **65**
- Figura 38** - Efeito da operação do operador de simetria \bar{i} sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas a,b,c **67**
- Figura 39** - Ambiente de coordenação do íon Pd(II) no complexo **(b)**. Operador de simetria (i) $-x,-y,-z$ **68**

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

THF	Tetrahidrofurano
Py	Piridina
DMF	Dimetilformamida
Å	Angstrom
ppm	Partes por milhão
δ	Deformação angular
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_s	Estiramento simétrico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
IV	Infravermelho
DQ-UFSM	Departamento de Química–Universidade Federal de Santa Maria
IQ-UFRGS	Instituto de Química–Universidade Federal do Rio Grande do Sul
°	Graus
Ph	Grupo fenila
mmol	Milimol
mm	Milímetros
g.cm^{-1}	Gramas por centímetro
I	Efeito de indução
M	Efeito de ressonância ou mesomérico
pág.	Página
sol.	Solução

CÁPITULO 1

1- Introdução

Moléculas orgânicas com o grupo funcional $-N=N-N(H)-$ são chamadas de triazenos.

A interdisciplinaridade que envolve a química dos triazenos, atuando em mais de uma área de pesquisa desperta o interesse no estudo da aplicação de suas propriedades. Os triazenos são tema de pesquisa em diversas áreas da ciência, por exemplo, química inorgânica, analítica, bioinorgânica e orgânica.

O primeiro triazeno foi sintetizado 1859 por Peter Griess¹. Trabalhando com aminas primárias, sintetizou a molécula 1,3-bis (fenil)triazeno a partir da anilina, representada na **Figura 1**.

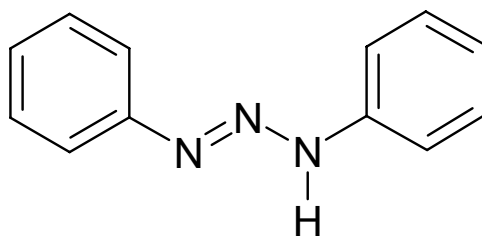


Figura 1 - Representação esquemática 1,3-bis(fenil)triazeno.

A química inorgânica sintética envolvendo a química dos triazenos busca o desenvolvimento de novos ligantes derivados do 1,3-bis(fenil)triazeno que possibilitem a realização de reações de complexação com diversos metais de transição em diversos estados de oxidação a fim de se conseguir monocristais para posterior realização de análise estrutural e molecular por difração de raios-X^{2,3,4}. São conhecidos complexos de

triazenos com os metais cobre^{6,7}, prata^{6,8,9,10,11}, paládio^{8,12,13}, titânio¹⁴, zircônio¹⁴, entre outros.

Os triazenos são empregados na química analítica¹⁵⁻³⁵ como reagentes complexantes e cromogênicos em determinações de inúmeros íons. Na síntese orgânica atuam em reações de esterificação³⁶.

Estas moléculas apresentam também um importante papel na bioinorgânica. Estes compostos podem apresentar atividade frente ao DNA e o RNA, possibilitando o estudo para o desenvolvimento de novos fármacos com poder anti-tumoral^{37,38,39}.

Estudos estruturais por raios -X mostram que a cadeia de nitrogênios apresenta-se em configuração *trans* nestas moléculas. A cadeia pode estender-se para (n + 2) átomos de nitrogênios ligados entre si, (n = 2 e 3), através de duplas e simples ligações alternadas, dando origem aos tetrazenos e pentazenos.

Quando a cadeia não apresenta substituintes nos nitrogênios terminais, esta demonstra uma baixa estabilidade termodinâmica, tornando-se explosiva a temperatura ambiente, como exemplos⁴⁰ os íons N_3^- e N_5^+ .

Genericamente comparando-se a energia de ligação para ligações triplas, duplas e simples entre nitrogênios, observa-se uma energia de ligação na ordem de 946 kJ/mol para a ligação tripla na molécula de dinitrogênio, enquanto que as ligações dupla e simples entre nitrogênios de um grupo -N=N-N(H)- tem energia de ligação na ordem de 418 kJ/mol e 160 kJ/mol respectivamente¹.

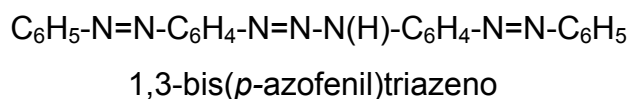
A baixa estabilidade destas espécies livres deve-se à alta densidade eletrônica alocada na cadeia -N=N-N(H)-. Os nitrogênios terminais podem conter substituintes orgânicos. Estes substituintes através de efeitos indutivos, I, e mesoméricos, M, auxiliam a estabilização destas moléculas. Quando os triazenos se ligam a metais, a densidade eletrônica alocada na

cadeia catenada do ligante direciona-se para o metal através da coordenação, conferindo maior estabilidade à molécula de triazeno ligante.

Os substituintes (R) em triazenos podem ser grupos arilas e alquilas. Grupos aromáticos podem conter heteroátomos. Os substituintes arilas, nas posições *orto*, *meta* e *para* do anel, podem conter grupos nitro, azo, halogênios e carboxílicos ligados. O hidrogênio ligado ao nitrogênio sp^3 da cadeia pode ser substituído por grupos metilas ou hidroxilas no caso dos hidroxitriazenos^{8,13,41,42}.

Triazenos contendo grupos azo, flúor e nitro ligados nos anéis fenilas são tema de estudo neste trabalho^{40, 48,49}.

Quando os grupamentos arilas terminais, em triazenos, apresentam substituintes azo ligados, estas moléculas têm seu número de sítios de coordenação aumentado, em função do número de nitrogênios que compõem a estrutura molecular destas espécies. Cada nitrogênio dispõe de um par de elétrons para doação. Os triazenos são ligantes multidentados doadores de pares de elétrons. Por exemplo, a molécula do triazeno 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, apresenta dois grupos azo (-N=N-) e um grupo triazeno [-N=N-N(H)-], desta forma a espécie em questão apresenta sete sítios de coordenação, como mostra a fórmula molecular :



Triazenos em sua forma aniônica, o grupo [-N-N-N]⁻ é estruturalmente semelhante ao ânion nitrito (NO₂)⁻ e ao grupo formamidinato⁵ [-N-C-N]⁻.

Os trizenos apresentam mais de uma forma de coordenação^{1,40,43} como mostra a **Figura 2**:

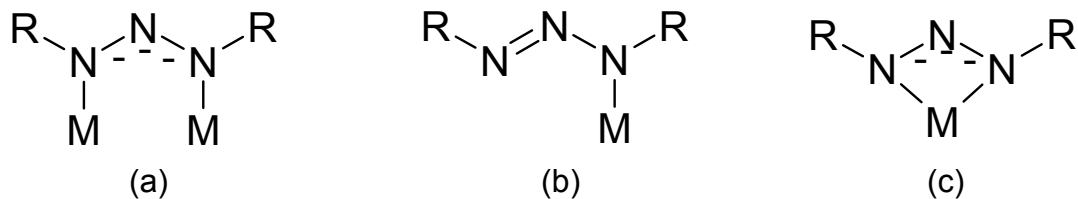


Figura 2 - Principais modos de coordenação para ligantes trizenos: a) coordenação em ponte, (b) monodentado terminal e (c) quelante.

Azo compostos apresentam em geral três modos de coordenação⁴⁰ para o grupo azo, como mostra a **Figura 3** :

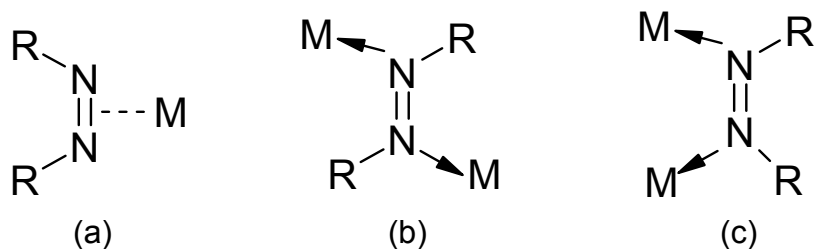


Figura 3 - Principais modos de coordenação para azo compostos: a) coordenação side-on, (b) ponte com configuração *trans* e (c) ponte com configuração *cis*.

Trizenos são moléculas com grande poder de impor geometrias de coordenação diferenciadas a centros metálicos.

No que se refere à síntese destes compostos, podemos traçar estratégias para gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas e

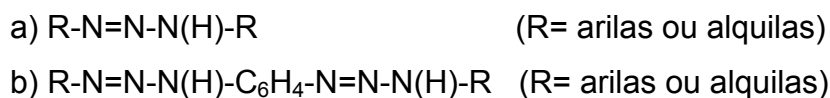
espécies biscatenadas simétricas. Três rotas de sínteses podem ser empregadas para obtenção de triazenos:

a) Acoplamento de uma amina aromática livre com um sal de diazônio³⁶: a reação ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática primária em pH específico e em baixa temperatura. Esta rota de síntese pode gerar espécies monocatenadas simétricas e assimétricas. Não funcionando para obtenção de triazenos simétricos em envolver a reação entre aminas aromáticas *orto* substituídas, ocorre um processo de ciclização na cadeia. Apenas aminas aromáticas *meta* e *para* substituídas, são empregadas por este método, na obtenção de triazenos simétricos.

b) Reação de Grignard^{36,44}: a reação ocorre entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, permitindo obter triazenos biscatenados.

c) Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico^{36,45}: a reação ocorre à temperatura ambiente e com quantidades equivalentes da amina e do nitrito isoamílico dissolvidos em um solvente não-polar. Aminas aromáticas *orto*, *meta* e *para* substituídas podem ser empregadas.

Genericamente triazenos monocatenados (a) e biscatenados (b) apresentam a seguinte fórmula molecular:



Reportamos neste trabalho a síntese das moléculas 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno, 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno e os respectivos complexos com Pd(II).

1.1- Objetivos

Foram definidos como objetivos deste trabalho os seguintes itens:

1- Síntese de duas moléculas triazeno, uma simétrica e outra assimétrica em função dos substituintes terminais da cadeia $-N=N-N(H)-$ e sua caracterização por Infravermelho e RMN;

2- Realização de reações de complexação com o cátion Pd (II) e a caracterização dos complexos no sistema triazeno/Pd(II) através da análise estrutural cristalina e molecular, por difração de raios-X em monocristal;

3- Verificação do comportamento dos ligantes triazenidos e piridina na esfera de coordenação do centro metálico.

CÁPITULO 2

2- Revisão da Literatura

A química dos trizenos surgiu no século XIX com Griess¹. Estudos estruturais envolvendo estas moléculas foram possíveis devido ao surgimento de novos equipamentos na década de 60 no século XX. Trizenos monocatenados livres, em complexos e a aplicação tecnológica destas moléculas são os tópicos desta revisão.

2.1- Trizenos monocatenados livres

Poucos estudos estruturais destas moléculas livres foram realizados até o momento, o que demonstra a relevância de trabalhos realizados por Hörner⁴⁶, Casagrande⁴⁷, Anulewics⁴⁸, Zhang⁴⁹, Kondrashev⁵⁰ e Hartmann⁵⁰. Estudos estruturais mostram que ocorre um efeito de ressonância nestas moléculas, gerado pelos substituintes.

Kondrashev⁵⁰, em 1974, determinou a estrutura cristalina e molecular do 1-(fenil)-3-(*p*-nitrofenil)triazeno. (**Figura 4**).

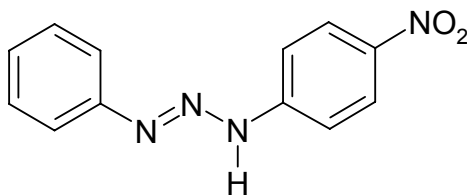


Figura 4 - Representação esquemática do 1-(fenil)-3-(*p*-nitrofenil)triazeno.

Hartmann⁵⁰, em 1986, sintetizou e caracterizou por difração de raios-X a molécula 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno (**Figura 5**).

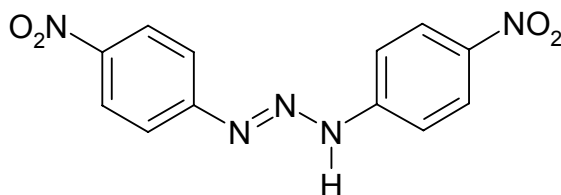


Figura 5 - Representação esquemática do 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno.

Em 1997 Anulewics⁴⁸ determinou a estrutura da molécula 1,3-bis(*p*-flúorofenil)triazeno (**Figura 6**).

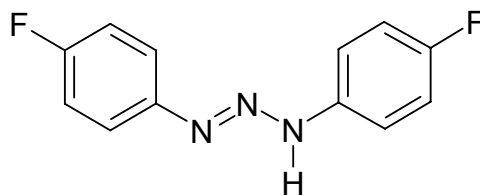


Figura 6 - Representação esquemática do 1,3-bis (*p* -flúorofenil)triazeno.

Em 1999 Zhang⁴⁹ determinou a estrutura da molécula 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno (**Figura 7**), observando a existência do efeito de ressonância na molécula e comentou que a atividade anti-tumoral que esta classe de moléculas apresenta pode ser decorrência deste efeito.

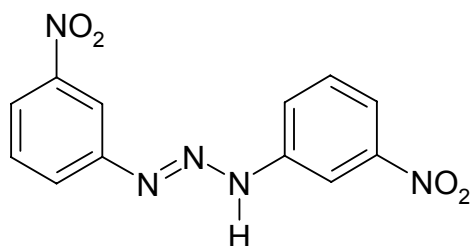
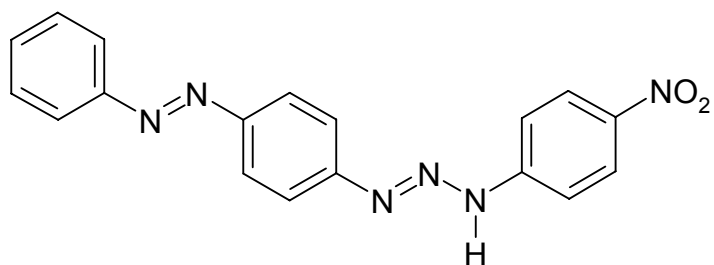


Figura 7 - Representação esquemática do 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno.

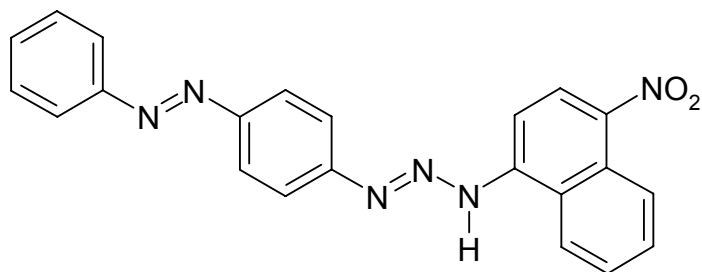
Estas moléculas até aqui citadas todas tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X. Outros triazenos livres também foram sintetizados e caracterizados, mas pelo fato dos mesmos formarem um pó microcristalino e não monocristais, estes foram analisados por métodos espectroscópicos como RMN, Infravermelho e espectrofotometria UV/VIS.

As moléculas a seguir descritas têm suas propriedades exploradas na aplicação tecnológica¹⁵⁻³⁵ dos triazenos. Estes compostos são vendidos comercialmente e empregados em química analítica. Os triazenos em química analítica são utilizados como reagentes complexantes na determinação de pequenas quantidades de cátions metálicos, são indicadores metalocrômicos e também são empregados em determinações de ânions. As principais técnicas empregadas são a espectrofotometria, espectrofluorimetria e o espalhamento de luz RAYLEIGH^{28,33}.

Sendo importante ressaltar duas moléculas em questão, os triazenos *CADION A*¹⁵ e *CADION 2B*¹⁵, que são empregados na determinação de Hg(II) em amostras reais. **(Figura 8)**.



(a)



(b)

Figura 8 - Representação esquemática do CADION A, 1-(*p*-nitro)-3-(*p*-azofenil)triazeno (a) e CADION 2B, 1-(*p*-nitronaftil)-3-(*p*-azofenil)triazeno (b).

2-2- Trizenos monocatenados em complexos

Griess¹ trabalhando com sais de cobre e prata e a molécula 1,3-bis(fenil)triazeno obteve os primeiros complexos desta classe. Meunier¹ e colaboradores relataram trabalhos envolvendo complexos de cobre, prata e mercúrio com ligantes trizenos, no final da década 30 (séc. XX). Dwyer¹ estendeu os trabalhos na década de 40 (séc. XX) relatando complexos com níquel e paládio. Nestes estudos ficava uma dúvida sobre a forma como os trizenos se coordenavam ao centro metálico. O que foi esclarecido por Brown e Ibers¹, em 1976, quando determinaram a estrutura cristalina do complexo *cis*-[Pt (PhNNNPh)₂(PPh₃)₂].C₆H₆, observando que o triazeno se coordenava de forma monodentada terminal. Brown e Ibers^{1,51} obtiveram também complexos com paládio e ródio.

É importante ressaltar os trabalhos de Robinson⁵² e colaboradores, Bombieri^{53,54} e colaboradores e Peregudov^{55,56} e colaboradores. Estes pesquisadores relataram sobre um mecanismo fluxional que acontece na formação dos complexos, envolvendo ligantes trizenos. Este mecanismo é operante apenas em solução.

Robinson⁵², em 1972, trabalhou com o triazeno 1,3-bis(fenil)triazeno e os cátions Rh (I), Pd (II) e Pt (II). Ele descreve que a coordenação do triazeno em questão apresenta um equilíbrio dinâmico.

Segundo Bombieri⁵³, em 1975, este mecanismo envolve um intermediário complexo onde o triazeno se liga como quelato (**Figura 9**), o qual seria um dos responsáveis por observamos distâncias curtas nas ligações dos trizenos no ambiente de coordenação do metal.

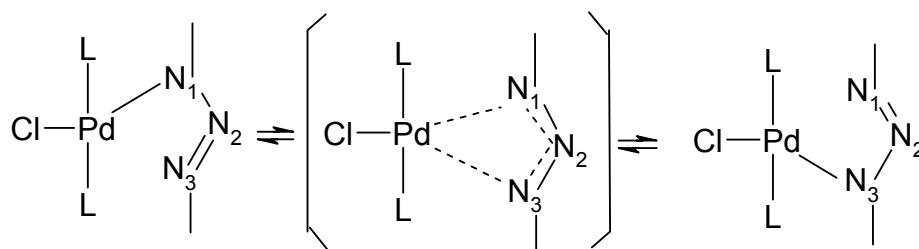


Figura 9 - Esquema para mostrar o mecanismo fluxional⁵³ para trizenos monocatenados.

Peregudov^{55,56} que em 1998 e 2000, trabalhou com o triazeno simétrico 1,3-bis(*p*-flúorofenil)triazeno obtendo complexos com Pt(II) e Ni(II), observou e descreveu que trizenos simétricos são tautômeros (**Figura 10**).

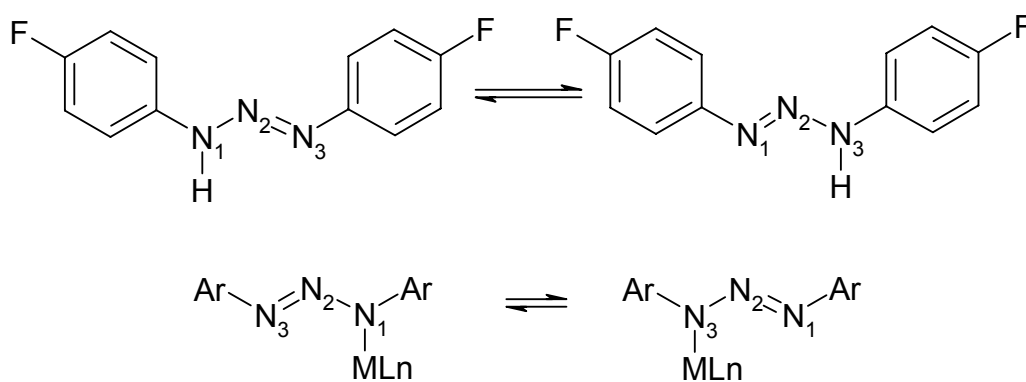


Figura 10 - Esquema para mostrar o tautomerismo^{55,56} em trizenos monocatenados.

2.3- Complexos de Pd (II) com trizenos monocatenados

Trizenos monocatenados coordenados a Pd(II) geralmente apresentam uma coordenação em ponte.

Corbett⁵⁷, 1975, Candeloro⁵⁸, 1976, Singhal^{59,60}, 1995 e 1998 e Cuevas⁶¹, 1995, observaram esta forma de coordenação nos compostos sintetizados por eles.

Hanot⁶², 1998, trabalhando com o trizeno 1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)]triazeno constatou que o nitrogênio central da cadeia triazenida havia se coordenado ao centro metálico de Pd(II), (**Figura 11**).

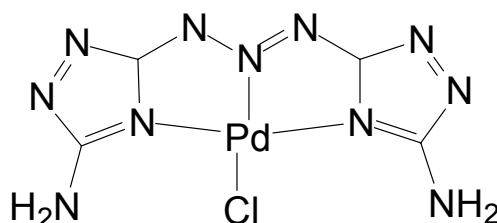


Figura 11 - Representação esquemática do complexo {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazol)]triazenido-N'4,N2,N"4}cloro-paládio(II)-metanol(1/1).

Existem na literatura duas estruturas que envolvem trizenos monocatenados em coordenação monodentada terminal ao Pd (II) dos quais foram realizados estudos estruturais por difração de raios-X.

Como exemplo desta forma de coordenação em 1975 Bombieri⁵³ determinou a estrutura cristalina e molecular do complexo bis(trifenilfosfina) cloro-1,3-di-*p*-toluiltriazenido-paládio(II), (**Figura 12**).

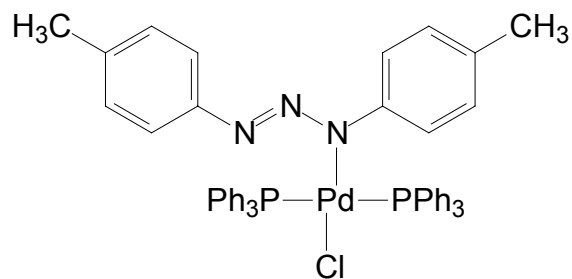


Figura 12 - Representação esquemática do complexo bis(trifenilfosfina)-cloro-1,3-di-*p*-toluiltriazenido-paládio (II) em uma coordenação *trans*. O ligante 1,3-di-*p*-toluiltriazenido coordena-se de maneira monodentada.

Em 2000 Casagrande⁴⁷ determinou por difração de raios-X a estrutura do complexo *trans*-{Pd[S(CH₃)₂]₂Cl(O₂NC₆H₄-NNNC₆H₄NO₂)}, (**Figura 13**).

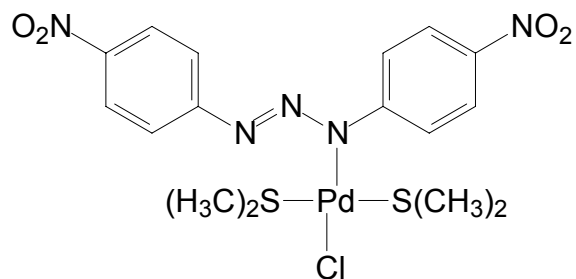


Figura 13- Representação esquemática do Complexo bis(dimetilsulfeto)-cloro-1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazenido-paládio(II) em uma coordenação *trans*. O ligante 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazenido coordena-se de maneira monodentada⁴⁷ ao centro metálico.

CÁPITULO 3

3 - Materiais e Métodos

3.1- Reagentes: THF, DMF, Py, Hidróxido de Amônia, Metanol, Anilina, Cloreto de Paládio, Nitrito de Sódio, Carbonato de Sódio, Acetato de sódio, Ácido Clorídrico, Ácido Acético Glacial, *p*-Amino-azobenzeno, 4-Nitroanilina, 2-fluoranilina.

3.2- Equipamentos: Espectrofotômetro de Infravermelho Bruker IFS-28, Ponto de Fusão MEL-TEMP II, Difratorômetro automático de quatro círculos CAD-4 Enraf-Nonius, Espectrômetro de RMN DPX 400, 400MHz.

3.3- Observações gerais sobre reações de acoplamento entre uma amina aromática livre e um sal de diazônio:

A diazotação⁴⁴ é uma das etapas intermediárias mais importantes em sínteses de compostos aromáticos, que são empregados como indicadores metalocrômicos e corantes. Os sais de diazônio obtidos participam em uma multiplicidade de reações de grande valor preparativo. De um modo geral, a reação é conduzida tratando-se dois equivalente-grama da amina primária aromática com cinco equivalentes de ácido, que pode ser clorídrico, sulfúrico ou acético, um equivalente de nitrito de sódio e a reação é realizada a temperatura entre 0 e 5° C .

O excesso de ácido é muito necessário, pois impede a formação de composto diazoaminado, pela reação de copulação do sal de diazônio com a amina primária ainda não diazotada. A forte acidez garante que a totalidade da amina permaneça em forma de sal durante a reação.

Em muitas reações com sais de diazônio, é importante evitar a presença de excesso de nitrito. Esse excesso é indicado quando dilui-se uma gota da mistura reacional e coloca-se sobre papel de amido iodetado, ocorre o aparecimento imediato de intensa coloração azul indicando excesso de nitrito, pela oxidação do iodeto a iodo. O excesso de nitrito pode ser eliminado pela adição de uréia, em pequenas porções.

O resfriamento, durante a reação de diazotação, é essencial, para evitar a hidrólise do sal de diazônio, com formação de fenol. Esse resfriamento pode provocar a cristalização do sal da amina, o que não prejudica a reação. Os sais de diazônio, de um modo geral, são muito solúveis, não cristalizando no meio reacional.

As soluções de sais de diazônio podem ser conservadas a baixa temperatura. Não podem, no entanto, envolver a eliminação do solvente, pois os produtos secos são perigosamente explosivos.

As condições em que se processa a copulação diferem, conforme o substrato seja um fenol ou uma amina. Enquanto a solubilização do fenol exige meio alcalino, as aminas só se dissolvem em meio ácido. Em ambos os casos, aparece a necessidade de se evitar extremos de pH: meio fortemente ácido provoca total protonação da amina, o que impede a reação. O mesmo meio impede também a reação com os fenóis, por ser sob a forma de íon fenóxido que compostos reagem com os sais de diazônio. Por outro lado, meio fortemente alcalino transforma os sais de diazônio em um hidróxido de diazônio, que não apresenta a reação de acoplamento.

Na reação de acoplamento, o grupo azo do íon diazônio liga-se com forte preferência à posição *para* em relação ao grupo fenólico ou aminado na síntese de azo compostos. Já na síntese de triazenos o acoplamento ocorre no grupo aminado não diazotado.

O ataque a posições *orto* só é encontrado quando estão ocupadas as posições *para*.

Mecanismo genérico para reações de acoplamento de sais de diazônio com aminas primárias (**Figura 14**):

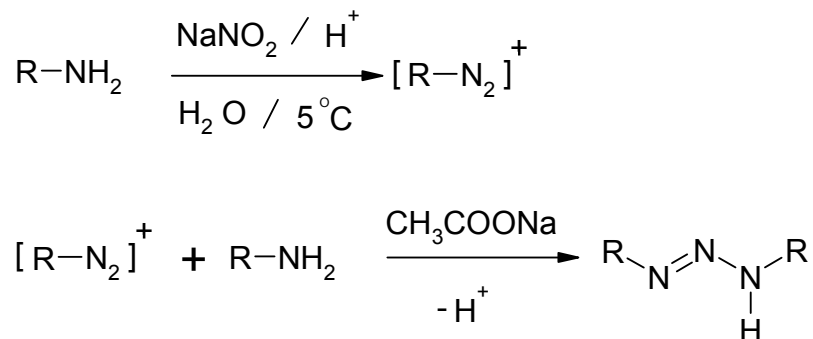


Figura 14- Mecanismo genérico para reações de acoplamento entre aminas aromáticas e sais de diazônio.

3.4 - Considerações gerais para a síntese do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno (molécula 1) :

A síntese se divide em três etapas. A primeira etapa é a obtenção do 1,3-bis(fenil)triazeno, a segunda etapa é a obtenção da amina de partida *p*-amino-azobenzeno e a terceira etapa é a obtenção do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno.

O acoplamento do íon benzeno-diazônio com anilina resulta em um composto amarelo cristalino. O acoplamento ocorre no átomo de nitrogênio da amina. Quando o 1,3-bis(fenil)triazeno é aquecido por algum tempo, com anilina como solvente e hidróclorato de anilina, ocorre um rearranjo ao *p*-amino-azobenzeno. Na realidade, este rearranjo⁶³ envolve a dissociação do 1,3-bis(fenil)triazeno, através da quebra da ligação no nitrogênio menos estável (N-N), regenerando o cátion fenildiazônio $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$, anilina e o

cloridrato . A recombinação lenta destas espécies envolve a formação do produto de equilíbrio, termodinamicamente mais estável. Envolvendo o acoplamento do cátion fenildiazônio no carbono da anilina em posição *para*.

Rota de síntese para obtenção do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno **(Figura 15)**:

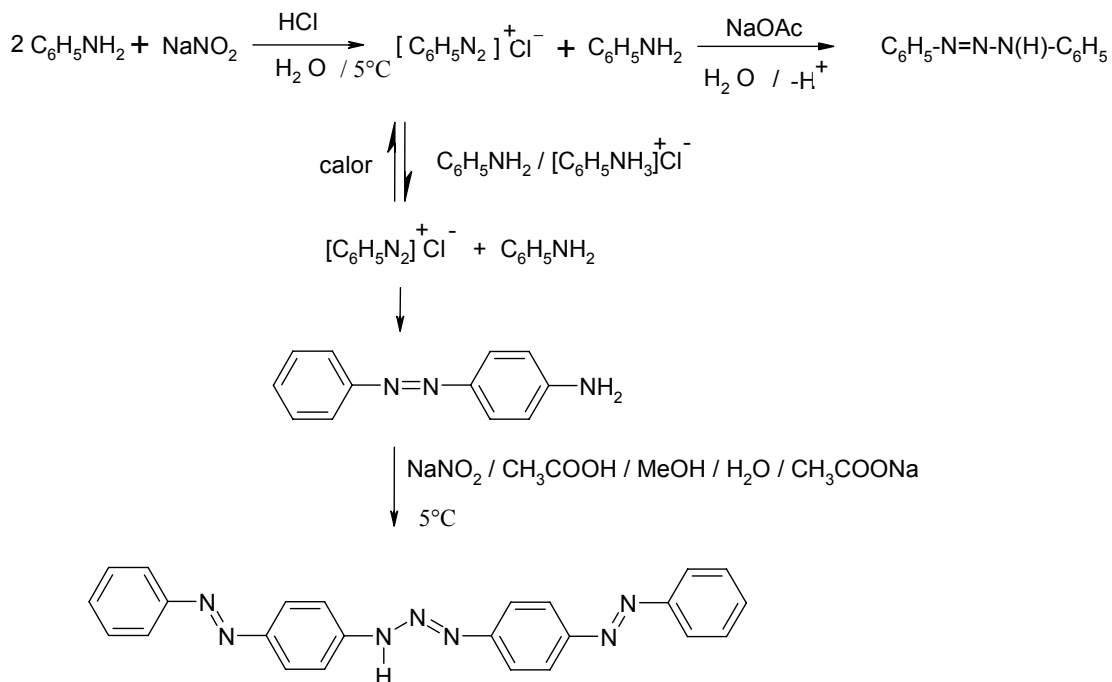


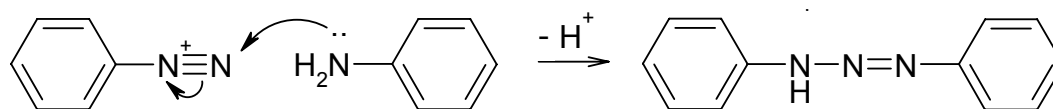
Figura 15- Representação esquemática das três etapas para a síntese da molécula **(1)**.

Primeira etapa:

3.4.1 - Síntese do 1,3-bis(fenil)triazeno

A síntese⁶⁴ da molécula 1,3-bis(fenil)triazeno foi realizada em bquer de 500 mL sob refrigeração a 5 °C adiciona-se 75,0 mL de água, 20,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 14,0 g de anilina ($1,5 \times 10^2$ mmol) sob agitação vigorosa (solução A). Separadamente, prepara-se uma solução contendo 12,0 mL de água e 5,2 g de nitrito de sódio ($7,5 \times 10^1$ mmol) (solução B). Lentamente adiciona-se a solução B sobre a solução A. Durante 45 minutos deixa-se a reação sob agitação. Prepara-se, separadamente, em copo graduado uma solução saturada de carbonato de sódio, adicionando esta sobre a reação em andamento, ajustando o pH e. Imediatamente começa a precipitação do produto. Filtra-se o produto em um funil de Büchner e lava-se com água gelada. O produto é um pó com coloração amarelo claro. Ponto de fusão = 97°C. Rendimento de 92% (13,593g). Principais bandas de absorção no IV: ν (N-N) em 1199 cm^{-1} , ν (N=N) em 1412 cm^{-1} , ν (N-H) em 3198 cm^{-1} .

Mecanismo 1:

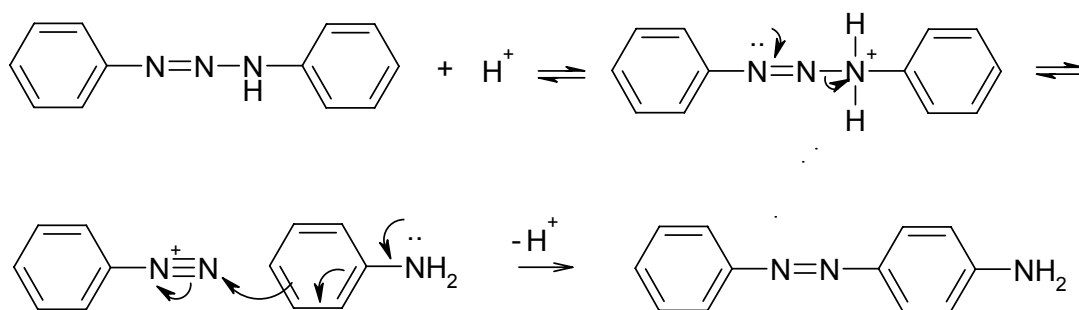


Segunda etapa:

3.4.2 - Síntese do *p*-amino-azobenzeno: 1-(fenil)-2-(*p*-aminofenil)azo.

A síntese⁶⁴ da molécula *p*-amino-azobenzeno foi realizada adicionando-se em um béquer de 250 mL, 5,0 g de 1,3-bis(fenil)triazenido ($5,3 \times 10^{-1}$ mmol), 14,0 mL de anilina e 2,5 g de cloridrato de anilina. O béquer com o meio de reação, sob agitação, é colocado em um banho de óleo a 45°C durante uma hora. Deixa-se a mistura em repouso durante 30 minutos e adiciona-se 20 mL de uma solução 1:1 de ácido acético glacial e água. Agita-se durante 10 minutos e deixa-se o béquer na geladeira durante 20 horas observando-se a formação de um produto com coloração vermelha. Filtra-se o produto em um funil de Büchner. O produto vermelho deve ser recristalizado em etanol, com adição lenta de hidróxido de amônia. Obtendo um produto puro de coloração laranja. Ponto de fusão = 120°C. Rendimento de 71% (2,727g). Principais bandas de absorção observados no IV: ν (N=N) em 1413 cm^{-1} , δ (H-N-H) em $1618/1598 \text{ cm}^{-1}$.

Mecanismo 2:



Dois passos são importantes neste mecanismo para obtenção do produto termodinâmico, no rearranjo diazâmico \leftrightarrow aminoazo: a) clivagem heterolítica no nitrogênio sp^3 que é protonado pelo H^+ do meio; b) reacoplamento do íon diazônio na posição *para* da molécula da anilina.

Terceira etapa:

3.4.3 - Síntese do 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno (molécula 1)

Em béquer de 500 mL sob refrigeração a 5°C adiciona-se sob agitação 20,0 mL de água desionizada, 20,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 ml de metanol. Adicionam-se lentamente 2 g de *p*-amino-azobenzeno ($1,0 \times 10^{-1}$ mmol), em pequenas porções à mistura sob agitação, até que o mesmo esteja totalmente dissolvido no meio (solução A). Separadamente, em um béquer de 50 mL contendo 10 mL de água adiciona-se 0,35 g de nitrito de sódio (5,0 mmol) (solução B). A sol. B é adicionada lentamente sobre a sol. A. A reação deve ficar sob agitação durante 45 minutos. Após 45 minutos o pH do meio é ajustado com uma solução saturada de acetato de sódio até pH = 4,5 - 5,5. Imediatamente começa a precipitar um produto marrom escuro, que é filtrado em funil de Büchner. O produto é recristalizado em uma mistura de THF/ NH_4OH , 10:1, com posterior adição lenta de água desionizada, obtendo um produto com coloração amarela alaranjada. Na **Figura 16** temos a representação da molécula **(1)**. Ponto de fusão = 155 - 165°C. Rendimento 55% (1,113g). Principais bandas de absorção no IV: ν (N-H) em 3300 cm^{-1} , ν (N=N) em 1400 cm^{-1} , ν (N-N) em 1196 cm^{-1} .

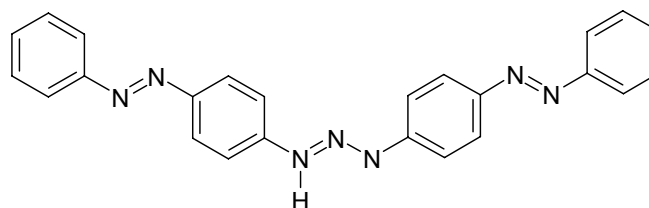
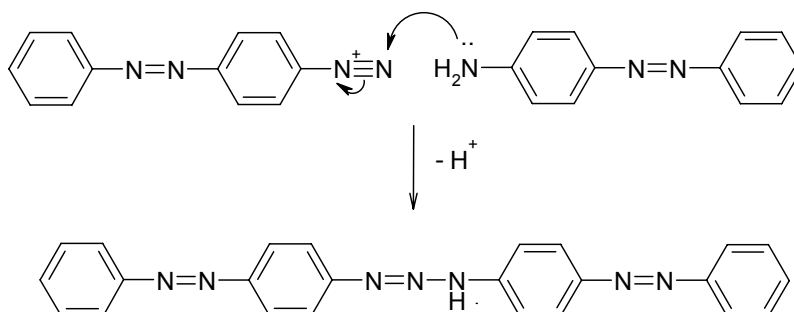


Figura 16: Representação esquemática da molécula **(1)**.

Mecanismo 3:



3.5 - Síntese do ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (molécula 2)

Este composto foi sintetizado primeiramente por Dahmer, M⁶⁵.

Em béquer de 500 mL sob refrigeração a temperatura de 5°C, dissolve-se 1,0 g de 4-nitroanilina (7,2 mmol) numa solução 1:1 de água desionizada/ácido clorídrico, sob agitação constante. Adiciona-se lentamente 0,6 g de nitrito de sódio (8,6 mmol) previamente dissolvido em 5,0 mL de

água desionizada . Terminada a adição, deixa-se o sistema agitando por 10 minutos. Após adiciona-se, gota a gota, 0,8g de (7,2 mmol) de 2-fluoranilina previamente dissolvida em uma solução 1:1 de água desionizada/ácido clorídrico. O sistema fica sob agitação por mais 1 hora, quando então é vertida uma solução saturada de carbonato de sódio até pH = 6,0. Imediatamente ocorre a precipitação do produto com coloração amarela. O produto é filtrado do meio de reação em funil de Büchner. Na **Figura 17** está representada a molécula **(2)**. Ponto de fusão = 185°C. Rendimento = 63% (1,179g). Principais bandas de absorção no IV: ν (N-H) em 3296 cm^{-1} , ν (N=N) em 1416 cm^{-1} , ν (N-N) em 1162 cm^{-1} . Principal deslocamento químico observado no RMN- ^1H : (N-H) 10 ppm.

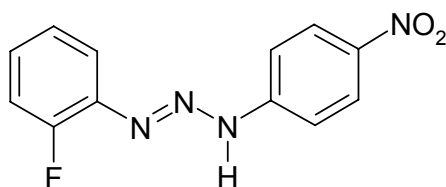
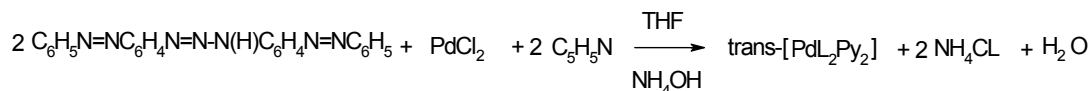


Figura 17 - Representação esquemática da molécula **(2)**.

3.6 - Sínteses dos complexos *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]bis (piridina)paládio(II) [complexo (a)] e *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina-)paládio(II) [complexo (b)]

3.6.1 - Síntese do complexo (a):



L = 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido (desprotonado).

Py = Piridina.

Em balão de 50,0 mL contendo 10,0 ml de amônia concentrada dissolve-se 0,01 g de cloreto de paládio ($5,6 \times 10^{-2}$ mmol) (sol.A). Paralelamente em balão de 100 mL contendo 30,0 ml de THF e 1,0 mL de amônia concentrada dissolve-se 0,05 g de 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno ($1,2 \times 10^{-1}$ mmol) (sol.B). Adiciona-se a sol.A lentamente sobre a sol.B à temperatura ambiente. A mistura adquire coloração vermelha. Mantém-se a reação sob agitação durante 24 horas. A reação é filtrada para um béquer de cristalização e após evaporação total do solvente obtêm-se um pó microcristalino vermelho, que é recristalizado em piridina e DMF. Após de 72 horas são isolados monocristais prismáticos vermelhos aptos para análise por difração de raios-X. Os monocristais foram obtidos a baixa temperatura. Na **Figura 18** está representado o complexo **(a)**. O complexo apresenta ponto de decomposição de 212-216°C. Rendimento = 11% (0,007g). Principal banda de absorção no IV: ν (N-N-N) em 1284 cm^{-1} . Obs.: o rendimento foi calculado em função da massa de monocristais obtida.

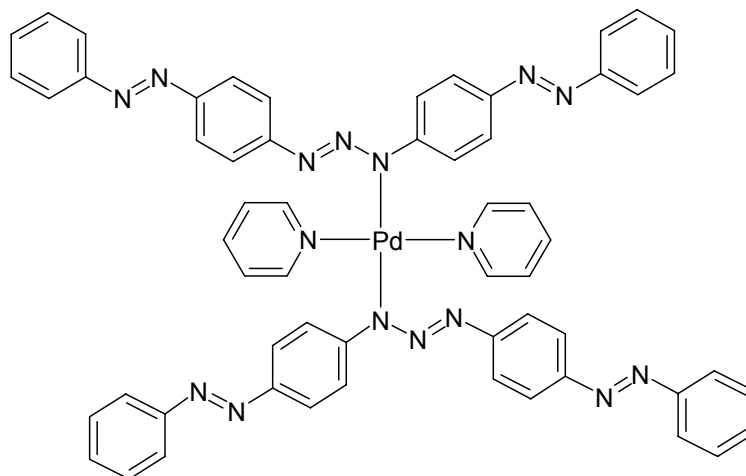
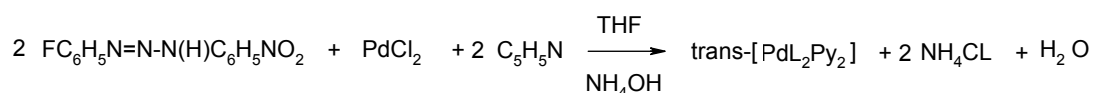


Figura 18 - Representação esquemática do complexo **(a)**.

3.6.2 - Síntese do complexo **(b)**:



L = 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido (desprotonado).

Py = Piridina.

Em um béquer de 50 mL contendo 10,0 mL de amônia concentrada dissolve-se 0,017 g de cloreto de paládio ($9,6 \times 10^{-2}$ mmol) (sol.A). Em um béquer de 100 mL contendo 30,0 mL de THF e 1,0 mL de amônia concentrada dissolve-se 0,050 g de 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno ($1,9 \times 10^{-1}$ mmol) (sol.B). Adiciona-se a sol.A lentamente sobre a sol.B à temperatura ambiente. A mistura adquire coloração vermelha. Mantém-se a reação sob agitação durante uma hora e adiciona-se 1 mL de piridina.

Mantém-se por mais 24 horas a reação sob agitação e filtra-se para um béquer para cristalização. Após 24 horas são obtidos monocristais prismáticos vermelhos aptos para análise por difração de raios-X. Na **Figura 19** está representado o complexo **(b)**. O complexo apresentou ponto de decomposição de 253-255° C. Rendimento = 16% (0,012g). Principal banda de absorção no IV: ν (N-N-N) em 1288 cm^{-1} . Obs.: o rendimento foi calculado em função da massa de monocristais obtida.

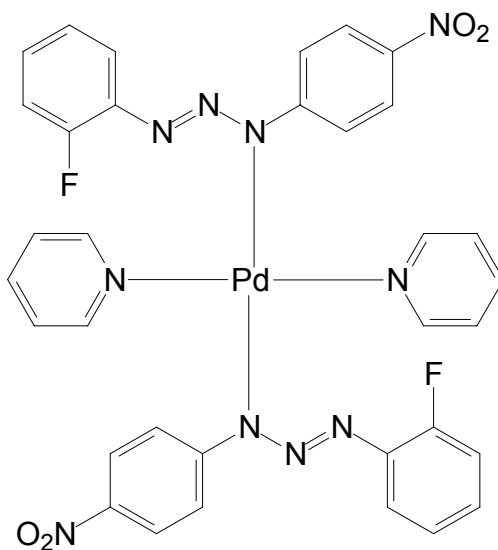


Figura 19 - Representação esquemática do complexo **(b)**.

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Espectroscopia de Infravermelho

Foi feita análise por de Espectroscopia de Infravermelho^{66,67,68} das moléculas **(1)** e **(2)** e dos complexos **(a)** e **(b)** registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} em pastilha de KBr com um espectrofotômetro Bruker IFS28.

Os compostos sintetizados apresentaram bandas de absorção características dos grupos funcionais que compõem as moléculas em questão. As principais freqüências de absorção responsáveis pelas bandas de absorção que estas moléculas apresentam são consequência de estiramentos, simétricos e assimétricos, e deformações que grupos (N=N), (N-N), (NO_2), (C=C), ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-F}$), (N-H) apresentam. Especial atenção dedica-se para as freqüências de absorção das ligações N=N, N-N e N-H características do grupo triazeno.

Estas freqüências de absorção forneceram informações importantes sobre a formação das moléculas ligantes e dos complexos, já que inúmeros trabalhos descritos na literatura mostram que quando ocorre a abstração do próton temos uma mudança das bandas de absorção destas moléculas. Ocorre neste sentido o desaparecimento das bandas referentes às ligações N=N, N-N e N-H e o surgimento de uma banda intermediária referente a deslocalização eletrônica na cadeia triazenida (**Figura 20**):



Figura 20- Representação da deslocalização eletrônica na cadeia triazenida.

Como as medidas são feitas na da região de 4000-400 cm^{-1} as frequências de absorção referentes às ligações que envolvem o ambiente de coordenação do complexo não são verificadas, pois estas absorvem abaixo de 400 cm^{-1} . Assim, a banda referente a deslocalização eletrônica na cadeia é o indicativo de que houve a complexação nestes casos.

A literatura descreve que o composto covalente, diazoaminobenzeno, contendo ligações duplas e simples entre nitrogênio-nitrogênio e simples nitrogênio-hidrogênio apresentam estiramento de valência simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), bem como, deformação (δ) do grupo (N=N-NH). Na região de 3200 cm^{-1} ocorre o estiramento de valência da ligação N-H, na região de 1400 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} os estiramentos de valência das ligações N=N e N-N e a deformação da ligação N-H na região de 1520 cm^{-1} estes dados são referência em função do primeiro triazeno sintetizado¹.

4.1.1- Discussões dos espectros da molécula (1) e do complexo (a):

A molécula (1) apresentou bandas de absorção já esperadas e de acordo com os dados da literatura. Os principais estiramentos que a molécula (1) apresentou referente à cadeia do triazeno são, ν N=N em 1400 cm^{-1} , ν N-N em 1195 cm^{-1} e ν N-H em 3300 cm^{-1} , como mostra o **espectro 1** na **Figura 21** (pág. 30).

Com a formação do complexo **(a)** foi observado o desaparecimento da banda de absorção referente ao ν N-H em 3300 cm^{-1} , e o surgimento de uma banda em 1284 cm^{-1} referente a deslocalização eletrônica na cadeia triazenida, como mostra o **espectro 2** na **Figura 22** (pág.30). As demais bandas referentes aos outros grupos que absorvem na molécula estão na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Freqüências de absorção da molécula (1) e complexo (a).

Molécula (1)			Complexo (a)	
Atribuição / Freqüência(cm^{-1}) / Atribuição			Freqüência (cm^{-1}) / Atribuição	
		Relativa*		Relativa*
ν (N-H)	3300	m	-	
ν (C=C)	1602	MF	1591	F
ν (N=N)	1400	m	-	
ν (N-N)	1196	F	-	
ν (C-N)	851	F	849	m
ν_{as} (N-N-N)	-		1284	MF
δ (N-H)	1515	MF	-	

* = MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca.

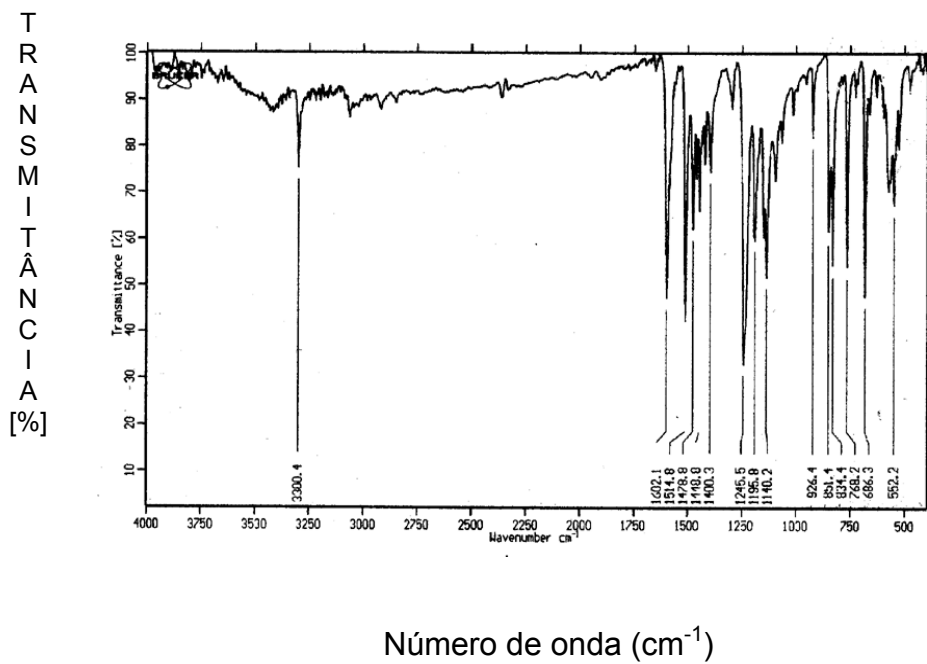


Figura 21- Espectro 1 de IV da molécula (1).

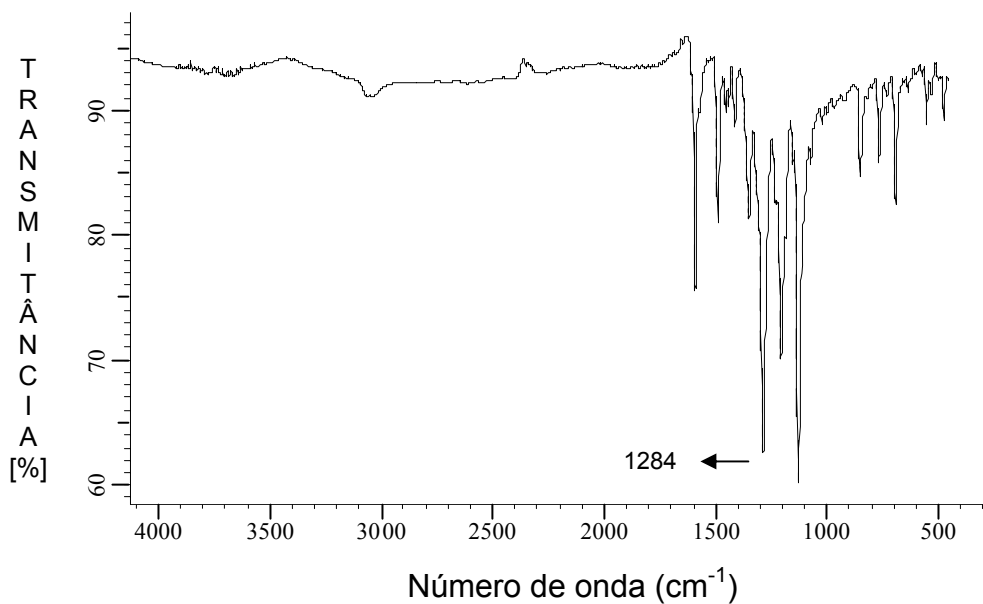


Figura 22- Espectro 2 de IV do complexo (a).

4.1.2- Discussões dos espectros da molécula (2) e do complexo (b):

A molécula (2) apresentou bandas de absorção já esperadas e de acordo com os dados da literatura. Os principais estiramentos que a molécula apresentou referente à cadeia do triazeno são, ν N=N em 1416 cm^{-1} , ν N-N em 1162 cm^{-1} e ν N-H em 3296 cm^{-1} , como mostra o **espectro 3** na **Figura 23** (pág.32).

Com a formação do complexo (b) foi observado o desaparecimento da banda de absorção referente ao ν N-H em 3296 cm^{-1} , e o surgimento de uma banda em 1288 cm^{-1} referente a deslocalização eletrônica na cadeia triazenida, como mostra o **espectro 4** na **Figura 24** (pág.32). As demais bandas referentes aos outros grupos que absorvem na molécula estão na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Frequências de absorção da molécula (2) e complexo (b).				
Molécula (2)			Complexo(b)	
Atribuição /	Frequência(cm^{-1}) /	Atribuição	Frequência (cm^{-1}) /	Atribuição
		Relativa*		Relativa*
ν (N-H)	3296	MF	-	
ν (C=C)	1596	MF	1587	F
ν_{as} (NO ₂)	1508	F	1490	F
ν (N=N)	1416	f	-	
ν (N-N)	1162	F	-	
ν (C-N)	848	F	856	f
ν (C-F)	1324	MF	1331	f
ν_{as} (N-N-N)	-		1288	MF
δ (N-H)	1508	F	-	

* = MF = muito forte; F = forte; f = fraca.

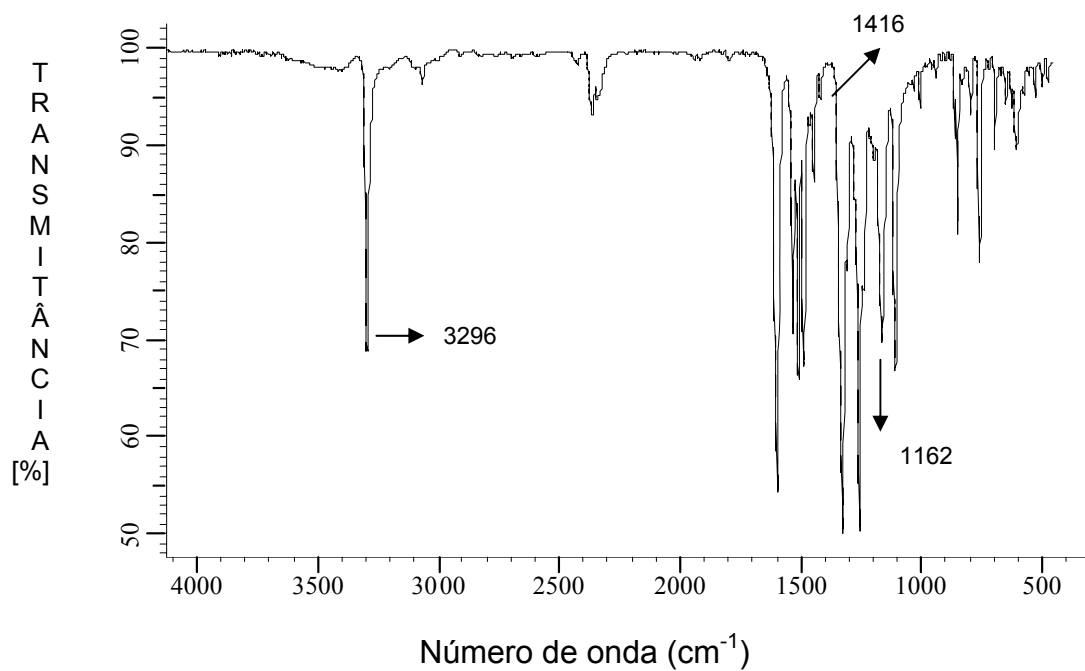


Figura 23- Espectro 3 de IV da molécula **(2)**

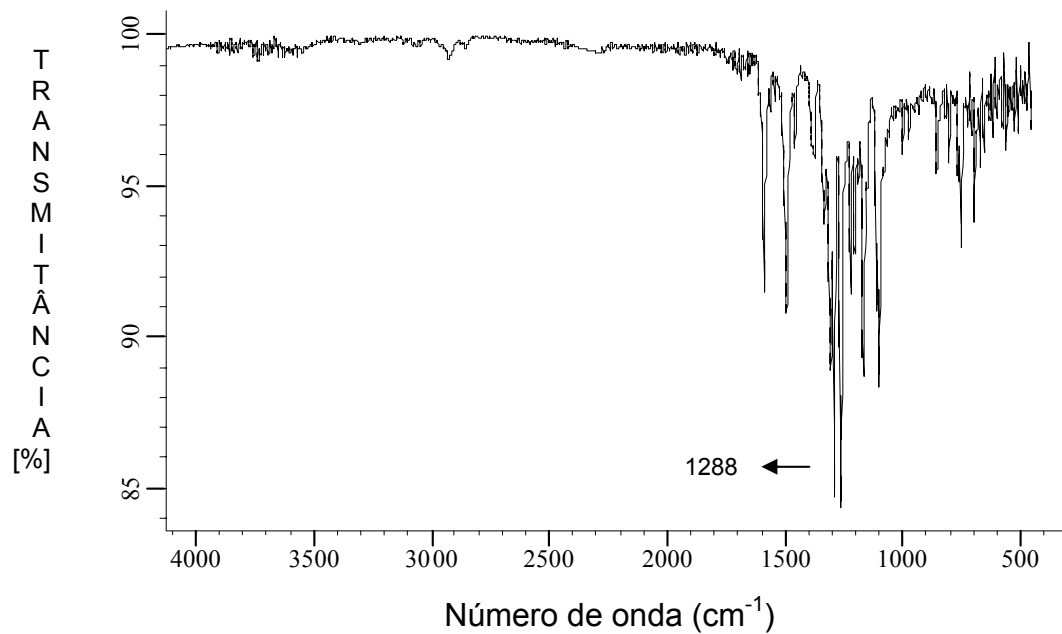


Figura 24 - Espectro 4 de IV do complexo **(b)**

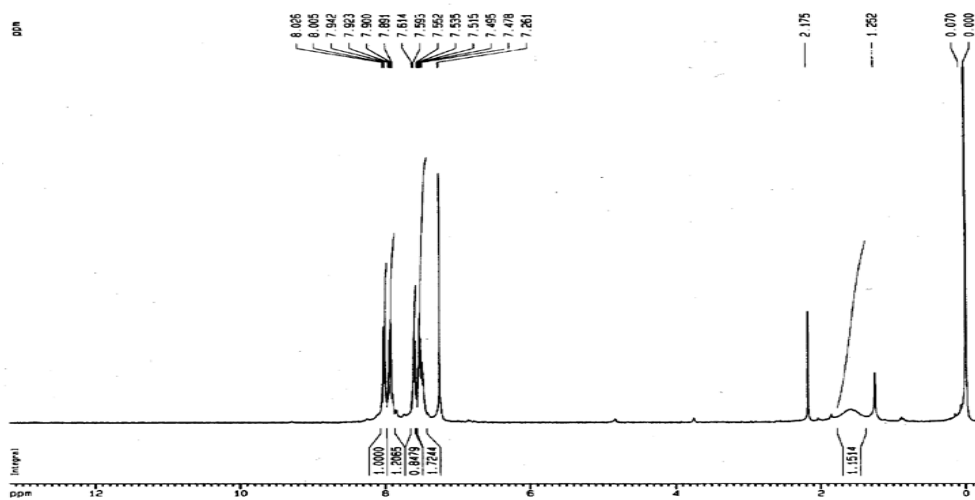
4.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio das moléculas (1) e (2)

As amostras para a ressonância Magnética Nuclear⁶⁶ de Hidrogênio foram solubilizadas em uma solução aproximadamente 0,5 mol/L⁻¹ de clorofórmio deuterado (clorofórmio-d₃), foram utilizados tubos de 5 mm.

Como característica comum a todos os triazenos , verifica-se a presença de multipletes na região próxima a δ 8,00 , indicando a presença dos hidrogênios ligados ao anel aromático . Deslocamentos na região próxima a δ 10,00 ,referem-se ao próton ligado a cadeia catenada de nitrogênios do triazeno¹².

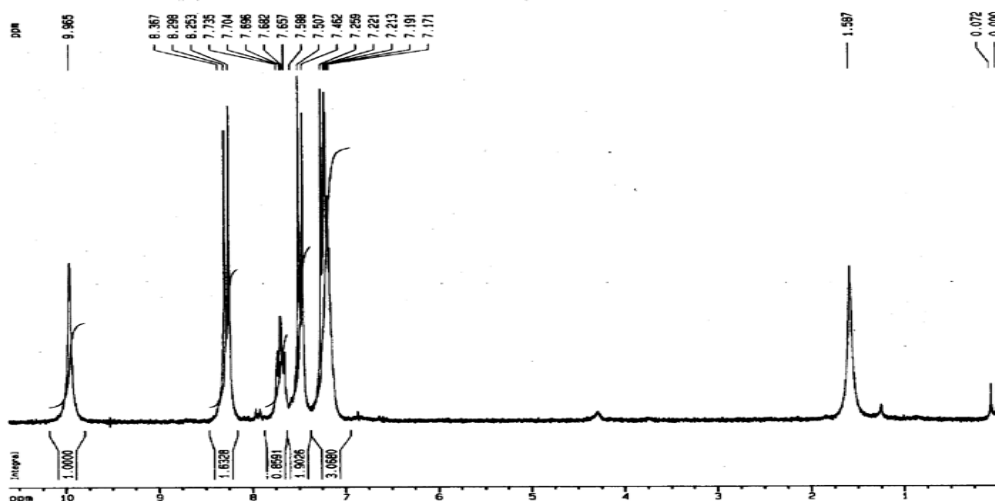
A análise do espectro de RMN-¹H para a molécula (1) não apresenta um singlete típico de próton ligado ao nitrogênio da cadeia triazenida em torno de 10 ppm como mostra o **espectro 5** na **Figura 25** página 34. A medida a temperatura ambiente não foi possível localizar o próton da cadeia triazenida ,existe uma troca cíclica muito rápida deste próton entre os nitrogênios terminais.

A análise do espectro de RMN-¹H para a molécula (2) apresenta um singlete típico de próton ligado ao nitrogênio da cadeia triazenida em 10 ppm como mostra o **espectro 6** na **Figura 25** página 34.



Deslocamento químico em ppm.

Espectro 5 - molécula (1)



Deslocamento químico em ppm.

Espectro 6 - molécula (2)

Figura 25- Espectros de RMN-¹H das moléculas (1) e (2).

4.3 - Difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II), complexo (a):

A difração de raios-X e a análise estrutural^{69,70,71,72,73} comprovaram que no estado sólido o complexo (a) é mononuclear e centrossimétrico (Figura 26).

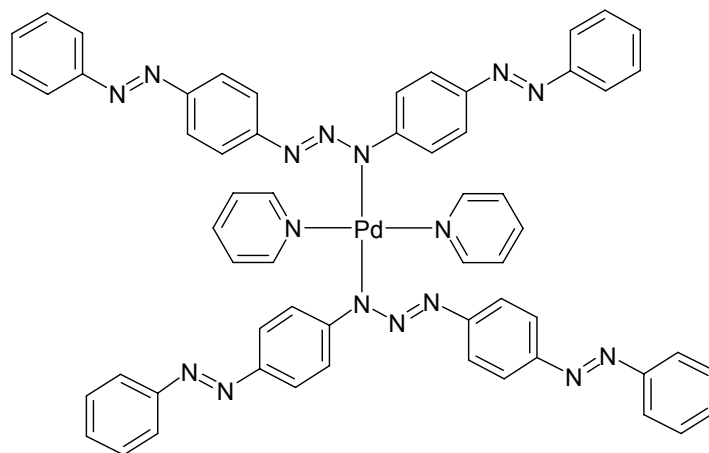


Figura 26- Representação esquemática do complexo (a) mononuclear, centrossimétrico.

O mesmo cristaliza no sistema cristalino *triclínico* e grupo espacial $P\bar{1}$. O complexo apresenta simetria cristalográfica local $\bar{1}$ (simetria molecular C_i), onde o íon Pd(II) se encontra em um centro de inversão com geometria de coordenação quadrado-planar e número de coordenação 4. A cela elementar envolve duas moléculas idênticas em sua estrutura molecular, mas independentes cristalograficamente e geometricamente. Cada um dos íons Pd(II) apresentam coordenadas e parâmetros geométricos distintos, a **Figura 27** representa cela unitária do complexo (a) com as duas formulas

elementares que compõem o complexo **(a)** em suas coordenadas pontuais de origem de origem. As informações referentes à coleta dos dados cristalográficos e refinamento da estrutura para o complexo **(a)** estão dispostas nas **Tabelas 11, 12 e 13** nas páginas 52-56.

Chamaremos de molécula **(3)** a fórmula elementar que envolve o **Pd1** e de molécula **(4)** a fórmula elementar que envolve o **Pd2**.

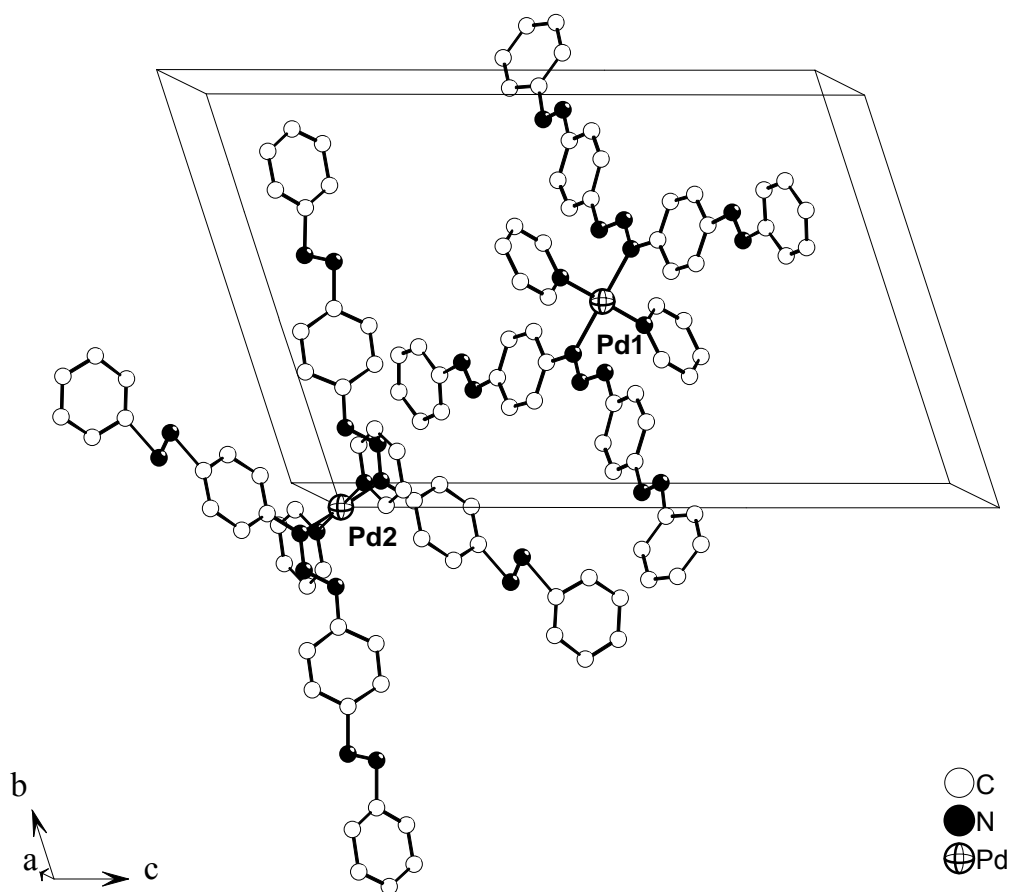
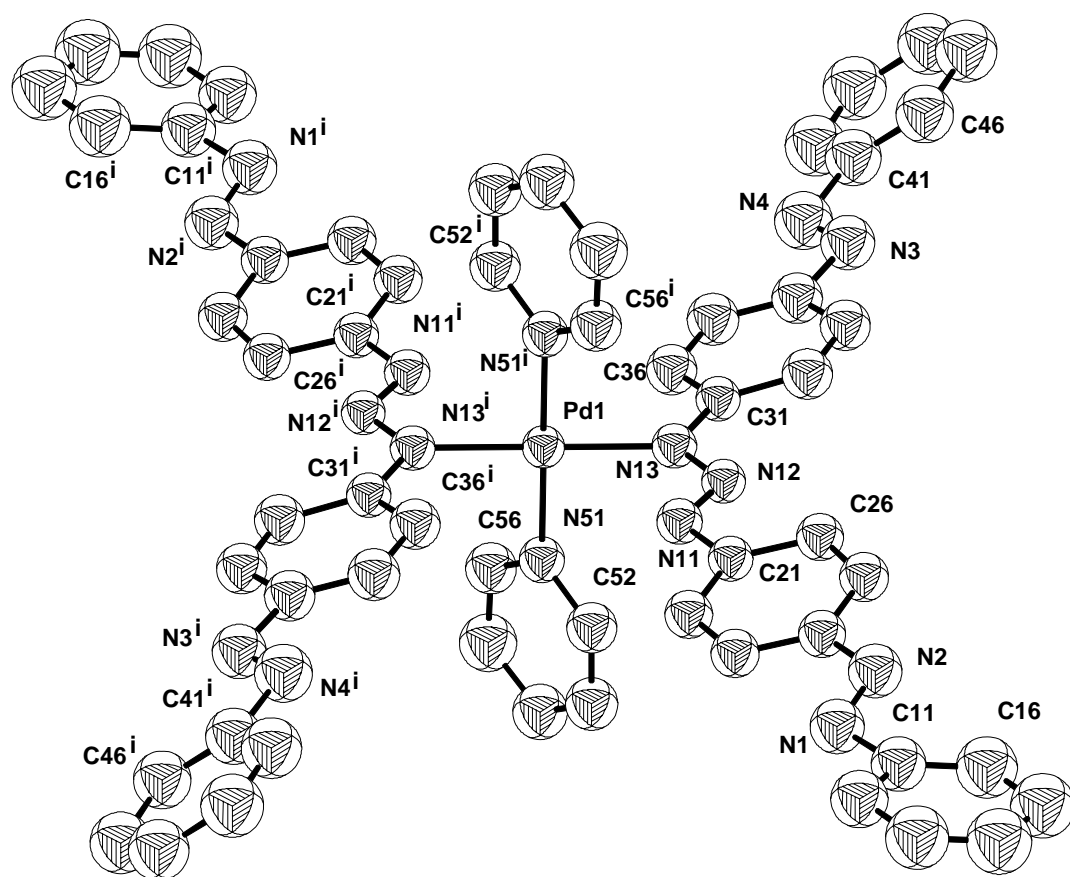


Figura 27- Projeção das duas fórmulas elementares que compõem o complexo **(a)** em suas coordenadas pontuais de origem na cela elementar. **Pd1**[[0, 1/2, 1/2]] e **Pd2** [[0,0,0]].

A esfera de coordenação de cada centro metálico é composta por dois íons 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]^-$, coordenados e completando a esfera de coordenação duas moléculas de piridina coordenadas em configuração *trans* ao metal.

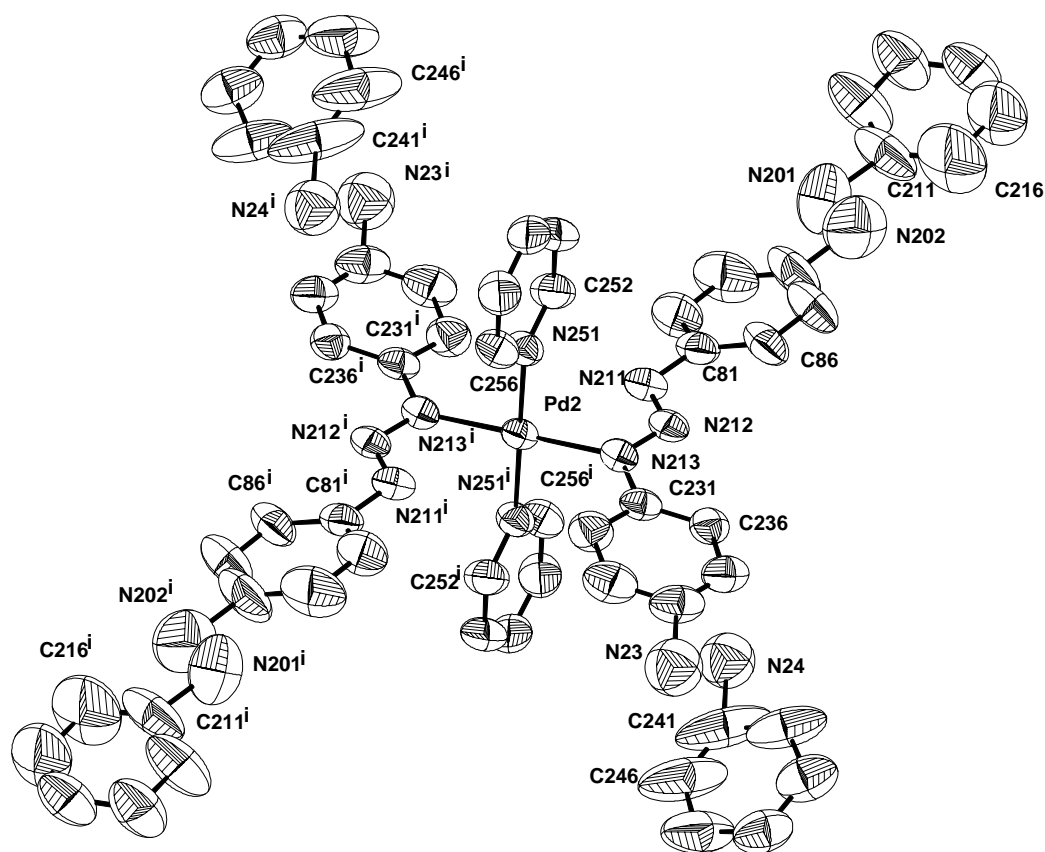
O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação η^1 com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para o íon triazenido. A carga formal negativa da cadeia triazenida $[-\text{N}=\text{N}=\text{N}]^-$ contrabalança a carga positiva oriunda do íon paládio(II), a neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico. O íon Pd(II) tem configuração eletrônica $4d^8$ e hibridização dsp^2 .

A estrutura tridimensional das moléculas **(3)** e **(4)** formadoras do complexo **(a)** estão demonstradas na **Figura 28**, os átomos hidrogenóides foram omitidos para maior clareza da estrutura. Obs.: A **Figura 28** é dividida em duas páginas a fim de uma melhor visualização das duas formulas elementares. A molécula **(3)** esta na página 38 e a molécula **(4)** esta na página 39.



trans-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II)

Molécula (3)



trans-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II)
Molécula (4)

Figura 28- Projeção das moléculas simetricamente independentes (3) e (4) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria pelo operador de simetria (i) dos átomos equivalentes em relação às coordenadas x,y,z. Para a molécula (3) o operador de simetria (i) -x,-y+1,-z+1; para molécula (4) o operador de simetria (i) -x,-y,-z.

Foi observado em **(3)** que o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido, $[C_6H_5N=NC_6H_4N=N-NC_6H_4N=NC_6H_5]$, sofreu um desvio da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos. O desvio da planaridade observado para o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido é consequência dos substituintes azofenil ($-N=N-C_6H_5$) que estão ligados aos anéis C21-C26 e C31-C36. Os substituintes azofenil não geram efeito -I (efeito de indução) e -M (efeito de ressonância) forte a fim de favorecer a coplanaridade do ligante triazenido.

O ângulo interplanar entre os anéis fenílicos terminais C11-C16 e C41-C46 é de $41,6(4)^\circ$ (Tabela 3) (Figura 29).

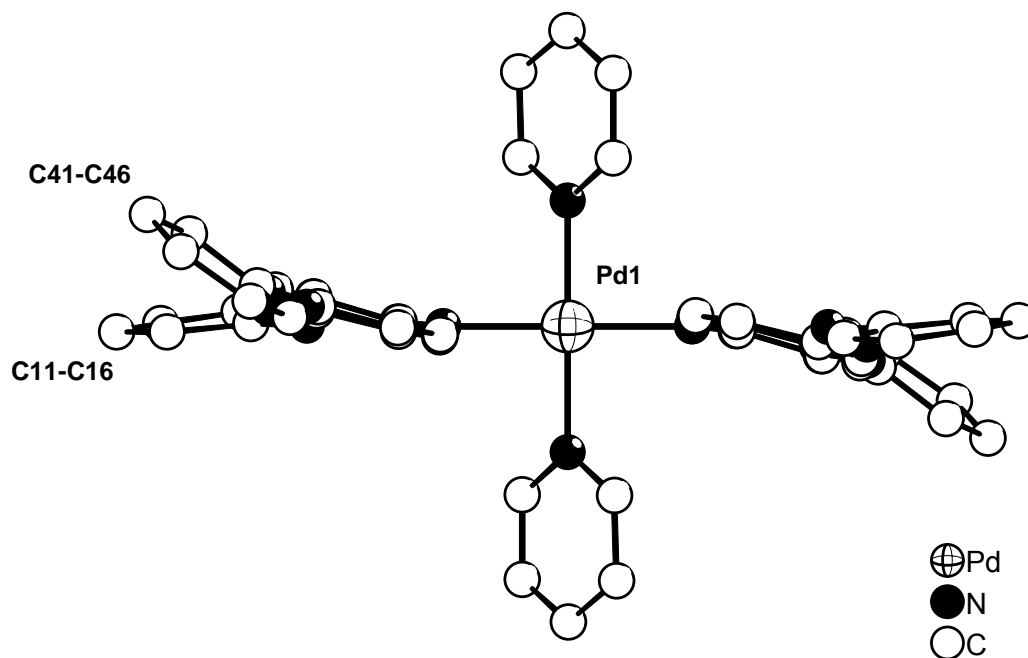


Figura 29- Projeção da molécula **(3)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade $0,065$ (r.m.s.).

Casagrande¹⁴ trabalhando com a molécula 1,3-bis(*p*-nitrofenil)triazeno obteve um complexo com Pd(II) sendo que o ligante triazenido não sofreu um desvio do plano para um valor significativo. Quando substituímos o grupo nitro por azofenil, conseqüentemente tivemos um desvio da planaridade muito maior, observado no comportamento do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido quando complexado ao Pd(II).

A coplanaridade do ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido pode ser analisada na **Tabela 3**, esta mostra os ângulos interplanares para a molécula **(3)**.

Tabela 3: Principais ângulos interplanares observados para a molécula **(3)** no complexo **(a)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar (°)
C41-C46/C11-C16	41,6 (4)
C11-C16/N11=N12-N13	10,3 (8)
N11=N12-N13/C41-C46	33,0 (1)
C41-C46/C31-C36	21,5 (4)
C31-C36/C21-C26	6,9 (4)
C21-C26/C11-C16	22,1 (4)
N13-Pd1-N51/N51-C56	49,4 (3)
Pd1-N13-N12=N11/N51-C56	88,8 (2)

A **Tabela 4** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas que podem ser considerados planos dentro do erro experimental. A **Tabela 5** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula **(3)**.

Tabela 4: Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos anéis fenílicos na molécula **(3)** do complexo **(a)**.

Plano	r.m.s
C41-C46	0,0085
C11-C16	0,0058
C31-C36	0,0013
C21-C26	0,0099

Tabela 5: Principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula **(3)** em °.

Fragmento	Ângulo (°)
C41-N4-N3-C34	176,5(6)
C11-N1-N2-C24	178,2(6)
C26-C21N11-N12	12,8(9)
N12-N13-C31-C32	11,8(9)
C31-N13-N12-N11	178,6(5)

Foi observado em **(4)** que o ligante 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]^-$, sofreu um desvio da planaridade nos anéis fenílicos terminais C211-C216 e C241-C246 com um ângulo interplanar de 20,3(6)° (**Tabela 6**) (**Figura 30**).

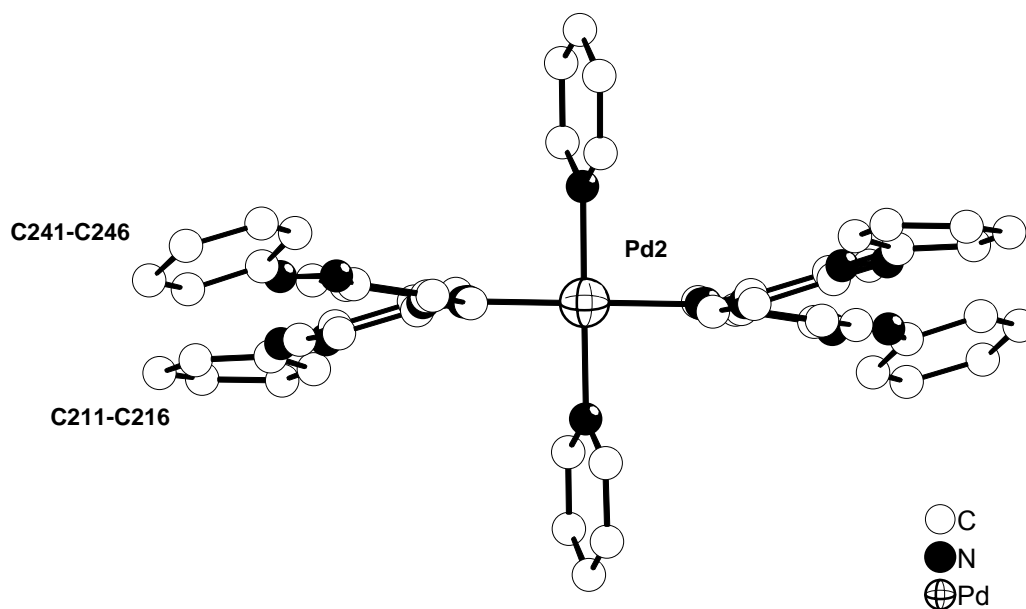


Figura 30- Projeção da molécula **(4)** em uma vista lateral destacando o desvio da planaridade do ligante triazenido.

Os anéis piridina não sofreram desvio do plano, apresentando um desvio médio quadrático da planaridade de 0,041 Å (r.m.s.).

Os desvios da planaridade observado para o ligante triazenido 1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido em **(4)** é consequência dos substituintes azofenil que estão ligados aos anéis C81-C86 e C231-C236. Os mesmos efeitos que estes grupos causam em **(3)** são observados em **(4)**. Os desvios da planaridade no ligante triazenido podem ser analisados na **Tabela 6** que mostra os ângulos interplanares para a molécula **(4)**.

Tabela 6: Principais ângulos interplanares observados para **(4)** no complexo **(a)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar (°)
C241-C246/C211-C216	20,3 (6)
C211-C216/N211=N212-N213	8,9 (9)
N211=N212-N213/C241-C246	24,9 (5)
C241-C246/C231-C236	32,2 (4)
C231-C236/C81-C86	25,5 (4)
C81-C86/C211-C216	20,9 (6)
N213-Pd2-N251/N251-C256	77,1(3)
Pd2-N213-N212=N211/N251-C256	90,0 (3)

A **Tabela 7** mostra o desvio médio quadrático dos anéis fenilas que podem ser considerados planos. A **Tabela 8** mostra os principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula **(4)**.

Tabela 7: Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) dos fragmentos aromáticos na molécula **(4)** no complexo **(a)**.

Plano	r.m.s
C241-C246	0,0141
C211-C216	0,0242
C231-C236	0,0126
C81-C86	0,0092

Tabela 8: Principais ângulos diedros para a configuração estrutural na molécula **(4)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Fragmento	Ângulo (°)
C241-N24-N23-C234	178,8(7)
C211-N201-N202-C84	-179,3(9)
C86-C81N211-N212	13,5(10)
N212-N213-C231-C236	6,3(8)
C231-N213-N212-N211	175,6(5)

A deficiente deslocalização eletrônica dos elétrons π no sistema aromático global para as moléculas **(3)** e **(4)** incorrem no significativo desvio da planaridade global dos ligantes triazenidos coordenados como mostram as **Tabelas 3 e 6**.

As distâncias das ligações N11=N12 e N12-N13 na molécula **(3)** do complexo **(a)** são 1,277(7) e 1,297(7) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes e de acordo com os descritos na literatura^{1,53}. A International Tables for X-ray for Crystallography⁴ apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,44 e 1,24Å respectivamente. O Composto *trans*-[Pd(RN1- N2=N3R)Cl(PPh₃)₂] (R= p-toluil) apresenta para ligações N-N e N=N as seguintes distâncias 1,336(8) e 1,286(7) Å este composto foi caracterizado por Bombieri⁵³ e citado por Moore e Robinson¹.

Para o ambiente de coordenação do complexo foi observado um comprimento de ligação para Pd1-N13 de 2,032 (5) Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação. Allen e colaboradores⁷⁴ e Teatun e colaboradores⁷⁵, descrevem a distância Pd-N com 2,033 Å, em uma ligação terminal σ -RNNNR. Para o composto caracterizado por Bombieri⁵³

trans -[Pd(RN1-N2=N3R)Cl(PPh₃)₂] (R= *p*-toluil), o comprimento da ligação N1-Pd é de 2,033 Å.

A ligação entre Pd1-N51 na molécula **(3)** do complexo **(a)** para o anel piridina tem comprimento de 2,045 (5) Å, esta apresentou um valor menor que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é de 2,08 Å, (Sheldrick,1997⁷³). Comparando com o composto sintetizado por Tebbe e colaboradores⁷⁶, onde o complexo catiônico [Pd(py)₄](I₃)₂ tem comprimento de ligação para Pd-N_{py} é de 2,014 Å, os valores das distâncias no complexo **(a)** para a molécula **(3)** são coerentes e dentro do esperado para estas ligações.

As ligações químicas entre N211=N212 e N212-N213 no complexo **(a)** para a molécula **(4)**, apresentam um comprimento de 1,295(8) e 1,320(7) Å respectivamente, estes valores observados são coerentes com os descritos na literatura^{1,53}.

O ambiente de coordenação da molécula **(4)** no complexo **(a)** apresentou uma distância de ligação entre Pd2-N213 de 2,018(5)Å o que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação, mas coerentes com a literatura^{53,74,75}. A ligação entre Pd2-N251 do anel piridina tem comprimento de 2,039(5)Å, esta apresentou um valor mais curto que soma dos raios covalentes para esta ligação, que é de 2,08 Å (Sheldrick,1997⁷³). Comparando com o composto sintetizado por Tebbe⁷⁶ os valores das distâncias no complexo **(a)** para a molécula **(4)** são coerentes e dentro do esperado para estas ligações.

Os nitrogênios formadores do grupo azo na molécula **(4)** apresentam um efeito de ordem e desordem, causando variações para as distâncias de ligações que envolvem estes átomos, Como é observado para as ligações entre N201=N202 e N23=N24, que têm comprimentos de 1,090 (13) e 1,063 (13) Å, respectivamente [**Figura 28**, molécula **(4)**, pág.39]. Neste sentido também é importante observar as distâncias entre os nitrogênios do grupo

azo e os carbonos aromáticos, já que estas foram afetadas por este efeito de ordem e desordem. Observamos para N24-C_{ar}241 e N23-C_{ar}234 que as distâncias são 1,804(17) e 1,858 (16)Å respectivamente.

As **Tabelas 9** e **10** apresentam os principais parâmetros geométricos da caracterização estrutural do complexo **(a)**.

Tabela 9: Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula **(3)** no complexo **(a)**.

Pd1-N13	2,032(5)
Pd1-N51	2,045(5)
N11-N12	1,277(7)
N12-N13	1,297(7)
N1-N2	1,311(9)
N3-N4	1,214(9)
N11-C21	1,412(8)
N13-C31	1,418(8)
N1-C11	1,448(10)
N2-C24	1,373(9)
N3-C34	1,450(9)
N4-C41	1,487(11)
C11-C12	1,348(12)
N13-Pd1-N13 ⁱ	180,0(1)
N51-Pd1-N51 ⁱ	180,0(2)
N13-Pd1-N51	90,2(2)
N13-Pd1-N51 ⁱ	89,8(2)
N13 ⁱ -Pd1-N51	89,8(2)
N13 ⁱ -Pd1-N51 ⁱ	90,2(2)

N13-N12-N11	112,5(5)
Continuação da tabela 9.	
N11-C21-C22	116,6(6)
N13-C31-C32	122,4(6)
N1-N2-C24	115,0(2)
N2-N1-C11	111,1(7)
N4-N3-C34	111,1(7)
N3-N4-C41	111,4(7)
C21-N11-N12	112,8(5)
C31-N13-N12	116,2(5)
C56-N51-C52	116,9(6)
C11-C12-C13	121,3(11)

Operador de simetria (i) -x,-y+1, -z+1.

Tabela 10: Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para a molécula **(4)** no complexo **(a)**.

Pd2-N213	2,018(5)
Pd2-N251	2,039(5)
N211-N212	1,295(8)
N212-N213	1,320(7)
N201-N202	1,090(13)
N23-N24	1,063(13)
N211-C81	1,401(9)
N213-C231	1,406(8)
N201-C211	1,623(16)
N202-C84	1,612(17)
N23-C234	1,433(13)
N24-C241	1,804(17)

Continuação da tabela 10.

C211-C212	1,350(2)
N213-Pd2-N213 ⁱ	180,0(3)
N251-Pd2-N251 ⁱ	180,0(5)
N213-Pd2-N251	91,8(2)
N213-Pd2-N251 ⁱ	88,2(2)
N213 ⁱ -Pd2-N251	88,2(2)
N213 ⁱ -Pd2-N251 ⁱ	91,8(2)
N213-N212-N211	112,4(5)
N211-C81-C82	114,2(8)
N213-C231-C232	116,9(6)
N201-N202-C84	97,4(14)
N202-N201-C211	96,8(14)
N24-N23-C234	76,1(10)
N23-N24-C241	70,3(12)
C81-N211-N212	112,8(6)
C231-N213-N212	115,0(5)
C256-N251-C252	118,4(6)
C211-C212-C213	122,5(16)

Operador de simetria (i) -x, -y, -z.

A **Figura 31** representa a cela elementar incluindo duas fórmulas elementares independentes **(3)** e **(4)**. Para melhorar o esclarecimento do operador de simetria demonstramos somente os ambientes de coordenação de **(3)** e **(4)**.

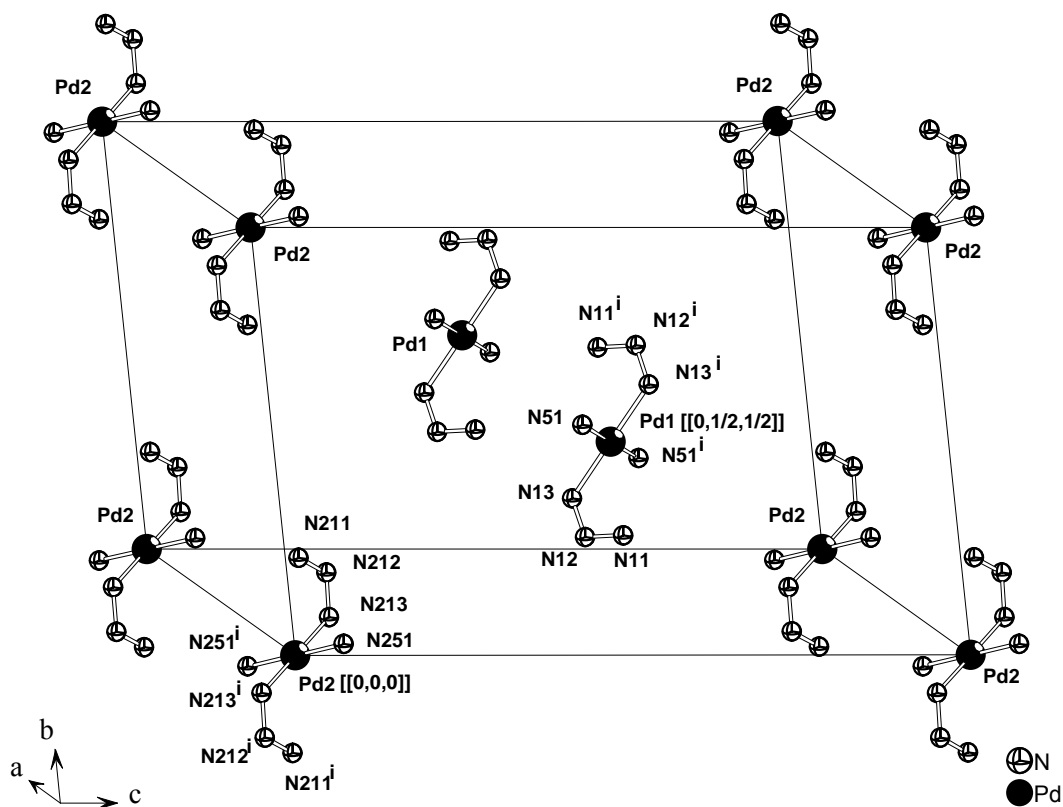
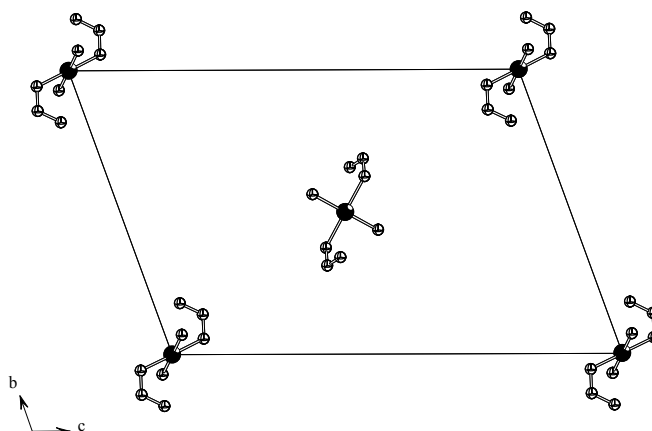


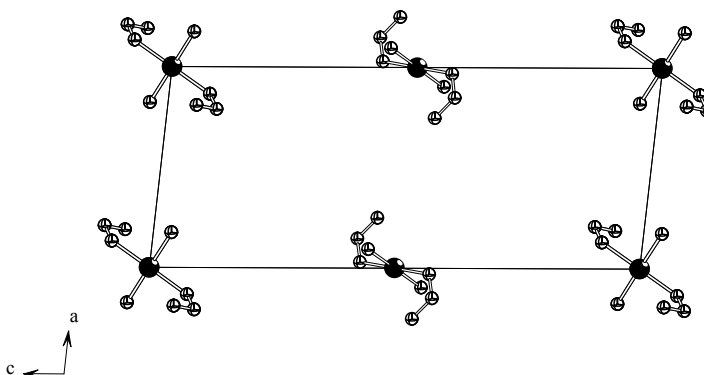
Figura 31- Representação das duas fórmulas elementares **(3)** e **(4)** na cela elementar de **(a)** gerados por simetria (i). Representam o conteúdo total de cela. Cada uma das espécies contribui em média com uma fração de seus átomos para formação do conteúdo total de cela, **(3)** contribui em média com 1/2 e **(4)** com 1/8.

O conteúdo de cela pode ser visto segundo os eixos cristalográficos a, b, c . Na cela unitária é onde estão todas as informações provenientes da estrutura do complexo. Estão demonstradas três vistas segundo as direções cristalográficas a, b, c da projeção do complexo **(a)**, **Figura 32**, enfatizando o operador de simetria $\bar{1}$ do grupo espacial $P \bar{1}$.

Projeção segundo o eixo cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo cristalográfico *c*.

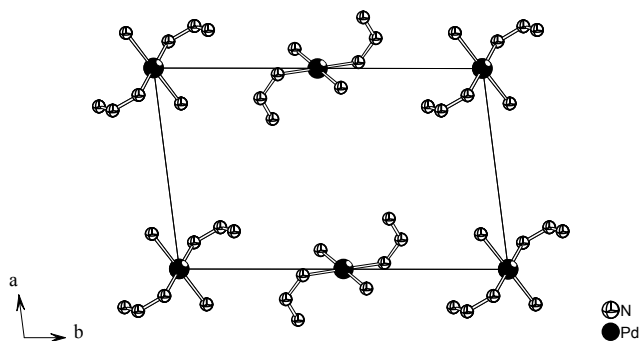


Figura 32- Projeção da cela elementar de **(a)** nas direções cristalográficas *a*, *b*, *c* operadas por simetria. Operador de simetria $\bar{1}$.

DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO (a)

A análise cristalina e molecular por difração de raios-X em um monocristal adequado do complexo possibilitou a coleta dos dados apresentados nas **Tabelas 11, 12 e 13** que seguem:

Tabela 11: Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (a). Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	[Pd (C ₂₉ H ₂₃ N ₇) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂]
Massa Molecular	1073,5
Sistema Cristalino	<i>triclinico</i>
Radiação Utilizada	<i>Cu Kα (1,54184) Å</i>
Grupo Espacial	<i>P$\bar{1}$</i>
Temperatura da Coleta dos Dados	293(2)K
<i>Parâmetros de Cella</i>	<i>a=8,8634(7) Å</i> <i>b=15,1791(2) Å</i> <i>c=22,5932(2) Å</i> <i>α=109,328(6)°</i> <i>β=94,053(5)°</i> <i>γ=95,511(8)°</i>
Volume da Cella	2838,0 (5) Å ³
Diâmetro do Cristal	0,25x0,20x0,05 mm
Cor	Vermelho
Fórmulas Elementares na Cella elementar	Z=2
Densidade Calculada	1,26 g.cm ⁻¹
Região de Varredura	5,0 – 64,9°
Índice de Varredura	-4≤h≤9; -17≤k≤17; -26≤l≤26
Reflexões Coletadas	11517
Reflexões Independentes	9232
Coeficiente de Absorção	3,045 mm ⁻¹
<i>F(000)</i>	1104,0
Método de Refinamento	<i>F²</i>
Reflexões /Restrições/Parâmetros Refinados	9232/0/669
Goodness-of-fit on F ²	0,986
Critério de Observação	[<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]
Índice de Discordância	<i>R₁=0,0780; wR₂=0,2503</i>
Densidade Eletrônica Residual	-1,685 a 2,155 e. Å ⁻³

Tabela 12- Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo (**a**), U(eq) (Å². 10⁻⁴). Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Atomos	x	y	z	U (eq)
Pd(1)	0	5000	5000	47 (1)
C(11)	-10166 (9)	394 (6)	4256 (5)	77 (2)
C(12)	-11297 (10)	518 (7)	4633 (5)	85 (3)
C(16)	-10325 (12)	-394 (7)	3720 (5)	96 (3)
C(13)	-12572 (11)	-145 (9)	4502 (7)	103 (3)
C(14)	-12697 (14)	-911 (9)	3978 (8)	114 (4)
C(15)	-11614 (14)	-1049 (8)	3591 (7)	121 (4)
N(13)	-299 (7)	3745 (3)	4282 (2)	54 (1)
N(51)	-958 (6)	5625 (4)	4417 (2)	54 (1)
N(12)	-1496 (6)	3125 (4)	4171 (2)	50 (1)
C(31)	910 (8)	3467 (4)	3911 (3)	52 (2)
N(11)	-2518 (6)	3420 (4)	4532 (2)	52 (1)
C(21)	-3801 (7)	2743 (4)	4427 (3)	50 (1)
C(22)	-5058 (8)	3048 (5)	4721 (3)	58 (2)
N(3)	4613 (8)	2575 (5)	2884 (3)	72 (2)
N(2)	-7690 (8)	828 (5)	4166 (3)	72 (2)
C(25)	-5165 (8)	1185 (5)	3995 (3)	61 (2)
C(34)	3380 (9)	2957 (6)	3234 (3)	66 (2)
N(4)	5624 (9)	3191 (5)	2918 (3)	81 (2)
C(26)	-3844 (9)	1783 (5)	4066 (3)	58 (2)
C(23)	-6374 (8)	2446 (5)	4668 (3)	60 (2)
C(24)	-6435 (8)	1497 (5)	4296 (3)	58 (2)
C(36)	2125 (8)	4143 (5)	3943 (4)	64 (2)
C(32)	955 (9)	2530 (5)	3534 (3)	62 (2)
N(1)	-8893 (7)	1133 (5)	4433 (3)	72 (2)
C(56)	-293 (9)	6423 (5)	4373 (4)	66 (2)
C(35)	3339 (9)	3886 (6)	3606 (4)	69 (2)
C(33)	2172 (9)	2289 (5)	3206 (3)	68 (2)
C(41)	6939 (11)	2799 (7)	2593 (4)	84 (3)
C(46)	7175 (10)	1885 (8)	2450 (4)	89 (3)
C(52)	-2298 (9)	5247 (5)	4059 (4)	64 (2)
C(55)	-866 (10)	6856 (6)	3985 (4)	80 (2)
C(44)	9506 (12)	2227 (9)	2056 (4)	100 (3)
C(54)	-2237 (10)	6467 (6)	3632 (4)	76 (2)
C(53)	-2936 (9)	5646 (5)	3670 (4)	73 (2)
C(45)	8493 (11)	1578 (8)	2167 (4)	96 (3)
C(42)	7992 (11)	3428 (8)	2488 (5)	96 (3)
C(43)	9217 (12)	3153 (9)	2217 (5)	106 (3)

Continuação da tabela 12.

Pd(2)	0	0	0	48 (1)
N(212)	2094 (6)	1410 (4)	1006 (3)	54 (1)
N(213)	1335 (6)	555 (3)	829 (2)	50 (1)
N(211)	1903 (7)	1807 (4)	585 (3)	59 (1)
N(251)	-1761 (7)	693 (4)	371 (3)	57 (1)
C(236)	2668 (9)	394 (5)	1782 (3)	62 (2)
C(231)	1586 (8)	62 (5)	1248 (3)	55 (2)
C(252)	-1778 (9)	1617 (5)	465 (4)	72 (2)
C(256)	-2926 (9)	234 (5)	518 (3)	66 (2)
C(81)	2592 (8)	2746 (5)	791 (4)	65 (2)
C(235)	2822 (10)	-142 (6)	2161 (4)	73 (2)
C(232)	683 (10)	-800 (6)	1116 (4)	74 (2)
C(254)	-4144 (10)	1605 (7)	869 (4)	85 (3)
C(234)	2003 (12)	-1007 (7)	2031 (4)	84 (3)
C(255)	-4132 (9)	676 (6)	774 (4)	77 (2)
C(233)	930 (13)	-1329 (6)	1511 (5)	92 (3)
C(85)	3781 (14)	4189 (6)	1569 (6)	109 (4)
C(82)	2706 (13)	3128 (6)	309 (6)	103 (3)
C(253)	-2952 (11)	2076 (6)	713 (5)	87 (3)
C(84)	3868 (15)	4590 (7)	1124 (8)	129 (5)
C(86)	3135 (10)	3281 (5)	1419 (5)	84 (2)
C(83)	3362 (16)	4070 (8)	478 (7)	133 (5)
C(211)	4965 (18)	6961 (7)	1263 (9)	134 (5)
N(201)	4270 (14)	5857 (9)	977 (6)	140 (4)
C(212)	4550 (2)	7415 (8)	864 (8)	149 (6)
N(202)	4542 (17)	5698 (10)	1404 (6)	160 (5)
C(214)	6013 (17)	8812 (8)	1518 (7)	119 (4)
C(213)	5020 (18)	8321 (8)	973 (7)	134 (5)
C(216)	5810 (3)	7453 (12)	1789 (11)	208 (9)
C(215)	6340 (2)	8427 (11)	1927 (9)	182 (8)
C(241)	2600 (2)	-2302 (17)	3001 (9)	180 (9)
C(244)	3197 (13)	-3361 (9)	3770 (5)	103 (3)
C(243)	3354 (12)	-2385 (9)	4009 (6)	110 (4)
C(242)	3054 (12)	-1869 (10)	3621 (8)	134 (6)
C(245)	2690 (2)	-3824 (12)	3140 (6)	171 (8)
C(246)	2470 (2)	-3234 (16)	2777 (7)	209 (11)
N(23)	1926 (14)	-1885 (8)	2341 (6)	133 (3)
N(24)	2667 (13)	-1360 (8)	2693 (5)	125 (3)

Tabela 13- Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o complexo **(a)**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2[h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk (a^*) (b^*) U_{12}]$. Entre parênteses está o desvio padrão.

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd (1)	54 (1)	40 (1)	48 (1)	12 (1)	15 (1)	13 (1)
C (11)	68 (5)	67 (5)	108 (7)	51 (5)	0 (5)	1 (4)
C (12)	67 (5)	90 (6)	118 (7)	58 (6)	20 (5)	18 (5)
C (16)	97 (7)	79 (6)	123 (8)	54 (6)	4 (6)	7 (5)
C (13)	71 (6)	107 (8)	155 (11)	79 (8)	13 (6)	9 (6)
C (14)	78 (7)	106 (9)	181 (13)	85 (9)	1 (8)	-4 (6)
C (15)	95 (8)	87 (7)	171 (12)	52 (8)	-26 (8)	-31 (6)
N (13)	70 (4)	42 (3)	50 (3)	11 (2)	17 (3)	15 (3)
N (51)	67 (4)	46 (3)	51 (3)	17 (2)	16 (3)	13 (3)
N (12)	57 (3)	42 (3)	51 (3)	14 (2)	12 (2)	11 (2)
C (31)	59 (4)	52 (4)	48 (3)	18 (3)	11 (3)	14 (3)
N (11)	57 (3)	49 (3)	50 (3)	13 (2)	14 (2)	14 (2)
C (21)	59 (4)	46 (3)	47 (3)	17 (3)	10 (3)	12 (3)
C (22)	65 (4)	52 (4)	58 (4)	17 (3)	10 (3)	11 (3)
N (3)	86 (5)	72 (4)	54 (3)	16 (3)	14 (3)	4 (4)
N (2)	77 (4)	66 (4)	81 (4)	35 (3)	8 (3)	8 (3)
C (25)	69 (5)	47 (4)	66 (4)	17 (3)	10 (3)	11 (3)
C (34)	67 (5)	79 (5)	52 (4)	14 (3)	17 (3)	31 (4)
N (4)	93 (5)	78 (5)	69 (4)	19 (4)	12 (4)	17 (4)
C (26)	67 (5)	51 (4)	58 (4)	17 (3)	16 (3)	18 (3)
C (23)	57 (4)	65 (4)	57 (4)	17 (3)	11 (3)	12 (3)
C (24)	60 (4)	53 (4)	62 (4)	25 (3)	4 (3)	5 (3)
C (36)	66 (5)	54 (4)	73 (5)	15 (3)	27 (4)	16 (3)
C (32)	75 (5)	56 (4)	53 (4)	9 (3)	14 (3)	18 (3)
N (1)	65 (4)	70 (4)	86 (4)	33 (3)	9 (3)	15 (3)
C (56)	69 (5)	57 (4)	70 (5)	25 (4)	0 (4)	-1 (3)
C (35)	66 (5)	80 (5)	70 (5)	32 (4)	24 (4)	14 (4)
C (33)	75 (5)	64 (4)	60 (4)	8 (3)	16 (4)	25 (4)
C (41)	84 (6)	108 (7)	53 (4)	7 (4)	20 (4)	40 (5)
C (46)	70 (6)	123 (8)	61 (5)	12 (5)	9 (4)	15 (5)
C (52)	67 (5)	50 (4)	73 (4)	23 (3)	1 (4)	2 (3)
C (55)	86 (6)	76 (5)	85 (6)	42 (5)	0 (5)	-8 (4)
C (44)	78 (7)	146 (10)	60 (5)	9 (6)	20 (4)	31 (7)
C (54)	88 (6)	74 (5)	75 (5)	36 (4)	3 (4)	15 (4)
C (53)	71 (5)	61 (4)	89 (5)	31 (4)	-8 (4)	6 (4)

Continuação da tabela 13.

C (45)	82 (7)	121 (8)	67 (5)	0 (5)	22 (5)	31 (6)
C (42)	85 (6)	113 (8)	91 (6)	25 (6)	48 (5)	29 (6)
C (43)	91 (7)	129 (9)	91 (7)	18 (6)	43 (6)	30 (6)
Pd (2)	55 (1)	43 (1)	49 (1)	15 (1)	12 (1)	14 (1)
C (241)	189 (14)	300 (2)	192 (16)	210 (18)	123 (13)	171 (16)
C (244)	114 (8)	126 (9)	100 (7)	68 (7)	26 (6)	48 (7)
C (243)	93 (7)	130 (10)	147 (10)	95 (9)	25 (7)	21 (7)
C (242)	88 (7)	168 (12)	232 (16)	163 (13)	67 (9)	54 (7)
C (245)	280 (2)	187 (15)	89 (8)	60 (9)	45 (11)	162 (16)
C (246)	310 (2)	300 (2)	101 (10)	116 (14)	81 (12)	230 (2)
N (212)	55 (3)	48 (3)	59 (3)	11 (2)	20 (3)	19 (2)
N (213)	54 (3)	45 (3)	53 (3)	15 (2)	14 (2)	11 (2)
N (211)	68 (4)	50 (3)	65 (3)	23 (3)	20 (3)	21 (3)
N (251)	64 (4)	51 (3)	54 (3)	12 (2)	11 (3)	16 (3)
C (236)	77 (5)	63 (4)	46 (3)	15 (3)	11 (3)	24 (4)
C (231)	66 (4)	51 (4)	54 (4)	19 (3)	22 (3)	23 (3)
C (252)	65 (5)	58 (4)	95 (6)	26 (4)	10 (4)	16 (4)
C (256)	72 (5)	62 (4)	63 (4)	16 (3)	24 (4)	17 (4)
C (81)	54 (4)	49 (4)	93 (5)	21 (4)	14 (4)	15 (3)
C (235)	95 (6)	80 (5)	56 (4)	30 (4)	20 (4)	39 (5)
C (232)	93 (6)	66 (5)	72 (5)	33 (4)	8 (4)	13 (4)
C (254)	60 (5)	92 (6)	86 (6)	4 (5)	5 (4)	36 (5)
C (234)	113 (7)	93 (6)	74 (5)	51 (5)	34 (5)	47 (6)
C (255)	60 (5)	85 (6)	77 (5)	12 (4)	14 (4)	13 (4)
C (233)	120 (8)	67 (5)	107 (7)	53 (5)	25 (6)	17 (5)
C (85)	134 (9)	47 (5)	130 (9)	8 (5)	30 (7)	-6 (5)
C (82)	128 (8)	59 (5)	126 (8)	46 (6)	-3 (7)	-1 (5)
C (253)	80 (6)	64 (5)	108 (7)	11 (5)	4 (5)	35 (5)
C (84)	128 (9)	43 (5)	181 (14)	-2 (7)	22 (9)	-14 (5)
C (86)	84 (6)	53 (4)	97 (6)	-3 (4)	25 (5)	11 (4)
C (83)	168 (12)	79 (7)	178 (13)	76 (9)	27 (10)	9 (7)
C (211)	144 (11)	46 (6)	195 (15)	13 (7)	61 (10)	-4 (6)
N (201)	137 (9)	177 (11)	106 (8)	57 (8)	11 (7)	-17 (8)
C (212)	212 (16)	60 (6)	168 (13)	27 (8)	60 (12)	-10 (8)
N (202)	198 (13)	196 (13)	103 (8)	61 (9)	26 (8)	56 (10)
C (214)	169 (12)	65 (6)	125 (10)	33 (7)	48 (9)	5 (7)
C (213)	190 (14)	74 (7)	134 (11)	32 (7)	29 (10)	-4 (8)
C (216)	300 (3)	96 (11)	230 (2)	95 (13)	-25 (19)	-29 (14)
C (215)	260 (2)	102 (10)	185 (17)	74 (11)	-40 (15)	-16 (12)

4.4 - Difração de raios-X e análise estrutural do complexo *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio (II), complexo (b)

No estado sólido o complexo (b) mononuclear, centrossimétrico, cristaliza no sistema cristalino *triclínico* e o grupo espacial $P\bar{1}$. A cela elementar do complexo (b) envolve oito frações assimétricas do complexo formando uma fórmula elementar na cela, $Z=1$. As informações referentes à coleta dos dados cristalográficos para o complexo (b) estão dispostas nas **Tabelas 17, 18 e 19** páginas 70-72.

Os ligantes são íons triazenidos assimétricos e moléculas de piridina. A molécula apresenta simetria cristalográfica local $\bar{1}$ (simetria molecular C_i), com o íon Pd(II) encontrado-se em um centro de inversão.

Sua geometria de coordenação é quadrado-plana, com a esfera de coordenação composta por dois íons 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido, $[FC_6H_4N=N-NC_6H_4NO_2]^-$, coordenados e completando a esfera de coordenação duas moléculas de piridina coordenadas em configuração *trans* ao metal, na **Figura 33** representamos a projeção esquemática do complexo (b).

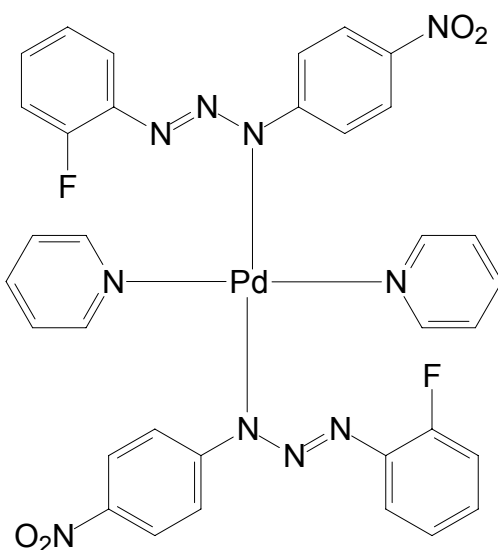


Figura 33 – Representação esquemática do complexo **(b)**.

O ligante triazenido coordena-se de modo monodentado terminal, formando uma ligação η^1 com o centro metálico. A cadeia nitrogenada do ligante se encontra desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula ligante. A carga formal negativa da cadeia triazenida $[-N=N=N]^-$ contrabalança a carga positiva oriunda do paládio (II). A neutralidade do complexo é atingida com duas espécies ligantes desprotonadas ligadas diretamente ao centro metálico.

Na **Figura 34** representamos a estrutura tridimensional do complexo **(b)**.

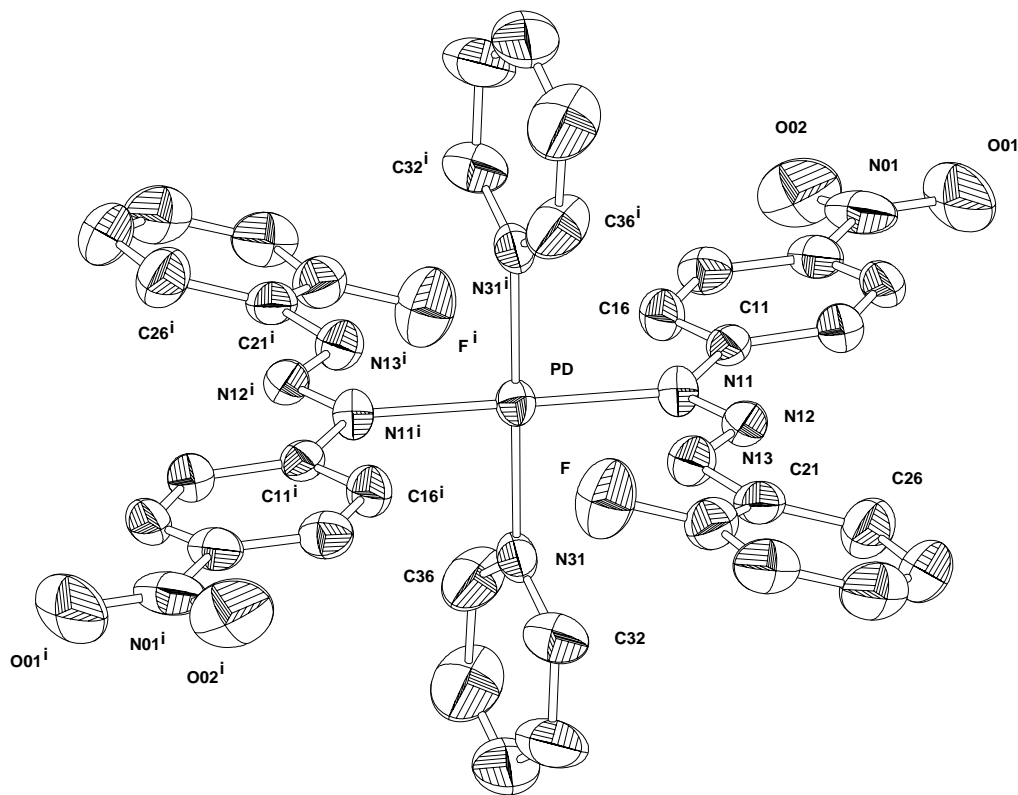


Figura 34- Projeção do complexo **(b)** incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos, elipsóides térmicas em um nível de 50% de probabilidade. Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por simetria pelo operador de simetria (i) dos átomos equivalentes em relação às coordenadas x,y,z. Operador de simetria (i) -x,-y,-z.

Na estrutura do complexo **(b)** observa-se que íon ligante 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido, $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$, sofreu um desvio da planaridade, embora seja constituído de fragmentos aromáticos.

Não observa-se nenhum desvio da planaridade para o anel da molécula de piridina, dentro do erro experimental .

O desvio observado é consequência dos substituintes ligados aos anéis fenílicos terminais.

Existe também um efeito estérico que o C32 do anel piridina exerce sobre o fragmento F/C21-C26/N11-N12-N13. O C32 do anel piridina está a uma distância de 3,272Å do átomo N13 do fragmento N11-N12-N13 provocando este efeito estérico. O plano que envolve o anel C21-C26 apresenta um ângulo interplanar com o plano definido por N11-N12-N13 de 16.8(5)°.

A deslocalização dos elétrons π via grupamento nitro O1-N1-O2 passando pelos C11-C16 do anel fenílico e pela cadeia triazenida N11-N12=N13 é favorecida. Neste fragmento da molécula o desvio é muito pequeno da planaridade. O ângulo entre os planos que estão envolvidos os átomos O1, N1, O2 e os átomos do anel C11-C16 apresentou um ângulo interplanar de 3,0(6)° e para o plano do anel C11-C16 e o plano envolvendo os átomos N11-N12-N13 o ângulo interplanar é de 4,2(4)°.

O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos dos átomos envolvidos no complexo **(b)** estão representados nas **Tabelas 14 e 15** respectivamente.

Tabela 14: Desvio médio quadrático da planaridade para os átomos do plano (r.m.s) nos anéis fenila e piridina do complexo **(b)**.

Plano	r.m.s
C11-C16	0,0064
C21-C26	0,0042
N31-C36	0,0062

Tabela 15: Principais ângulos interplanares observados no complexo **(b)** em °. Desvio padrão entre parênteses.

Plano1 / Plano2	Ângulo Interplanar (°)
N31-C36/O01-N01-O02	80,1(3)
O01-N01-O02/C11-C16	3,0(6)
C11-C16/N11-N12-N13	4,2(4)
N11-N12-N13/C21-C26	16,8(5)
N31-C36/N11-Pd-N31 ⁱ	69,5(2)

Provavelmente devido a um efeito de empacotamento das moléculas envolvidas na cela elementar do complexo **(2)** fez com que o anel piridina N31-C36 apresenta-se um ângulo diedro de 69,5°(2) com o plano N11-Pd-N31ⁱ que envolve o anel piridina que é gerado por simetria (**Figura 34**, página 59) . A **Figura 35** demonstra este ângulo diedro.

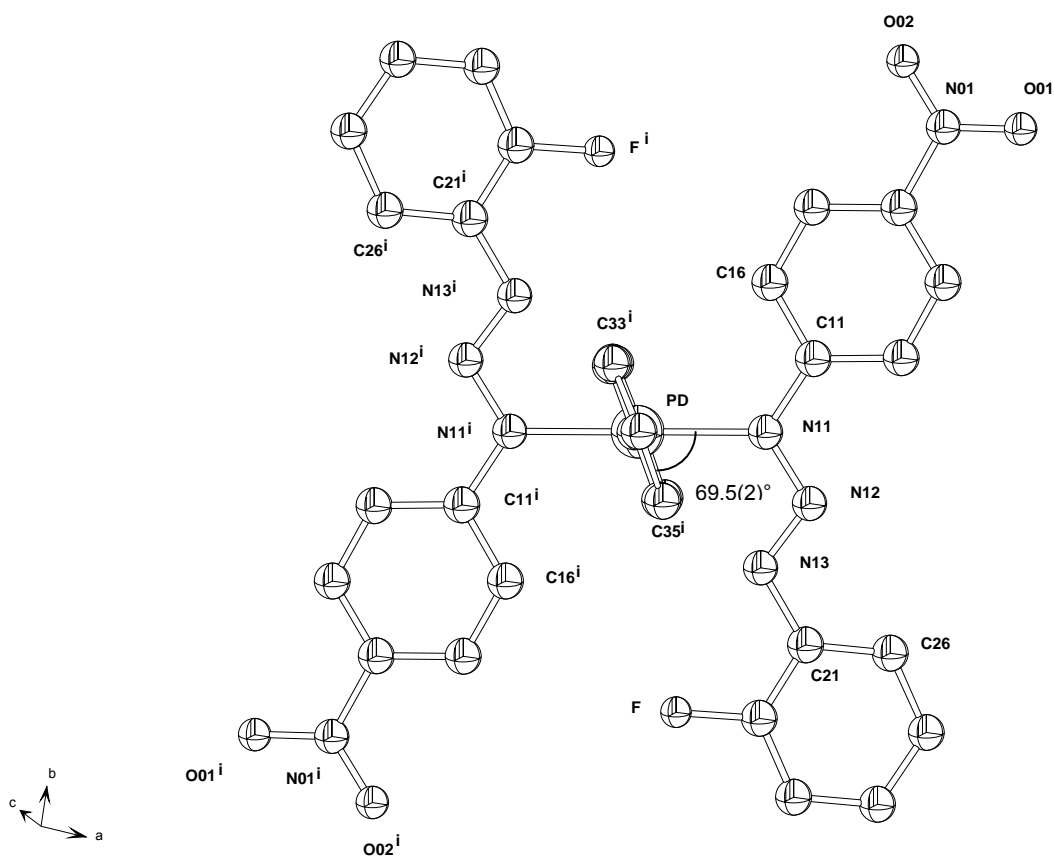


Figura 35 Projeção do complexo **(b)** demonstrando o ângulo diedro de $69,5(2)^\circ$ entre o plano do anel piridina N31-C36 e o plano N11-Pd-N31ⁱ.

Analisando as distâncias de ligações no ambiente de coordenação centro metálico do complexo **(b)** observa-se que as mesmas apresentaram valores coerentes com os já descritos na literatura^{1,51,53}. Os comprimentos de ligação na cadeia triazenida para ligação dupla N12=N13 são de 1,283(5) Å e para ligação simples N11-N12 o comprimento verificado foi de 1,325(5) Å.

Estes valores intermediários entre os valores típicos⁴ para ligações duplas e simples N-N são mais um fator que demonstra deslocalização dos elétrons, evidencia esta da desprotonação do ligante.

As ligações entre os nitrogênios terminais da cadeia triazenida e os carbonos dos anéis fenilas são mais curtas do que era esperado para ligações simples C_{ar}-N, onde os comprimentos de ligações no complexo **(b)** para N11-C11 é de 1,403(5)Å e para N13-C21 é de 1,413(5)Å.

Para o ambiente de coordenação do íon Pd(II) foi observado um comprimento de ligação para Pd-N11 de 2,021(3)Å, que é menor que a soma dos raios covalentes para esta ligação, mas coerentes com a literatura^{51,53}. Allen⁷⁴ e Teatun⁷⁵ descrevem esta distância com 2,033Å, em uma ligação terminal σ -RNNNR.

A ligação Pd-N31 do anel piridina apresenta um comprimento de 2,039(3) Å, um valor menor que soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos, que é de 2,08 Å (Sheldrick, 1997⁷³).

Comparando com o composto sintetizado por Tebbe⁷⁶, onde o comprimento de ligação para Pd-N_{py} é de 2,014 Å, os valores encontrados para o complexo **(b)** estão de acordo com o valor encontrado Tebbe⁷⁶ e são coerentes.

Na **Figura 36** apresenta a cela elementar de **(b)**, com uma fração assimétrica que representa em média 1/8 da molécula do complexo, no conteúdo de cela.

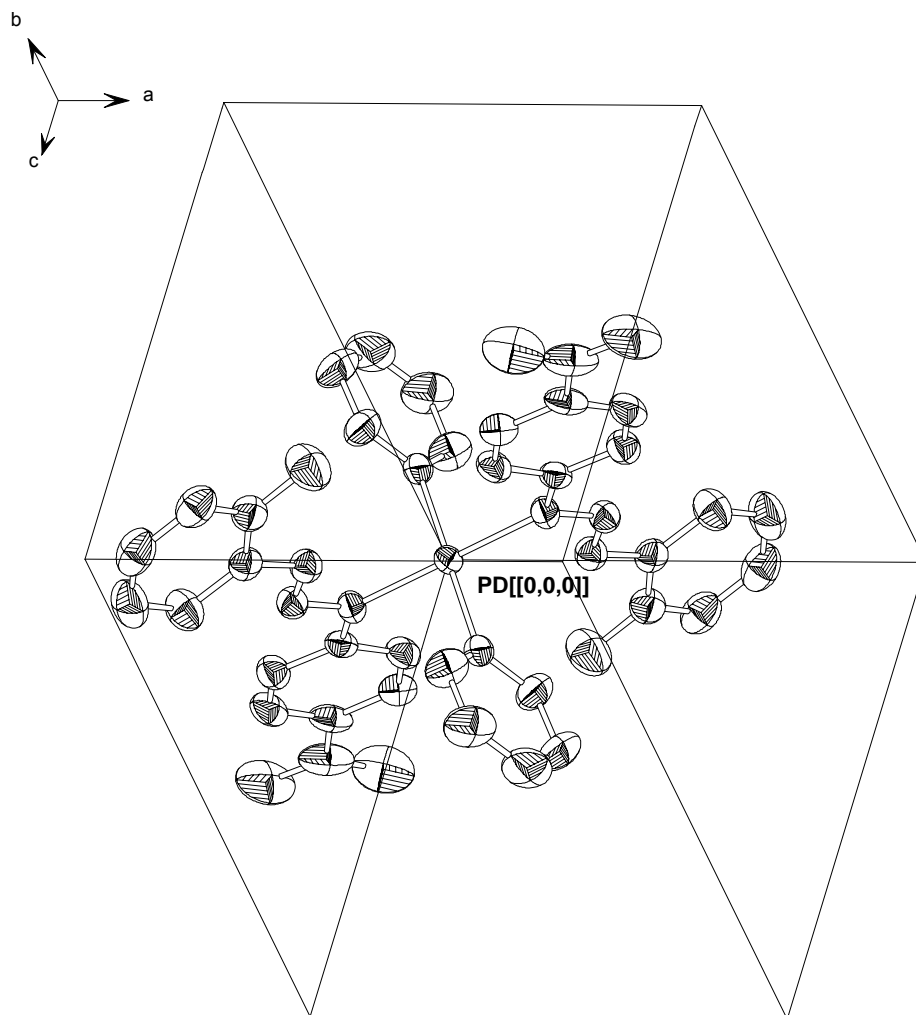


Figura 36- Projeção da cela elementar, com uma fração assimétrica do complexo **(b)** que representa em média 1/8 da molécula, no conteúdo de cela.

Pelo operador de simetria $\bar{1}$ gera-se o conteúdo total da cela, representado na **Figura 37**. Somente o ambiente de coordenação é

representado a fim de uma melhor visualização das 8 posições que compõem a cela primitiva de **(b)**.

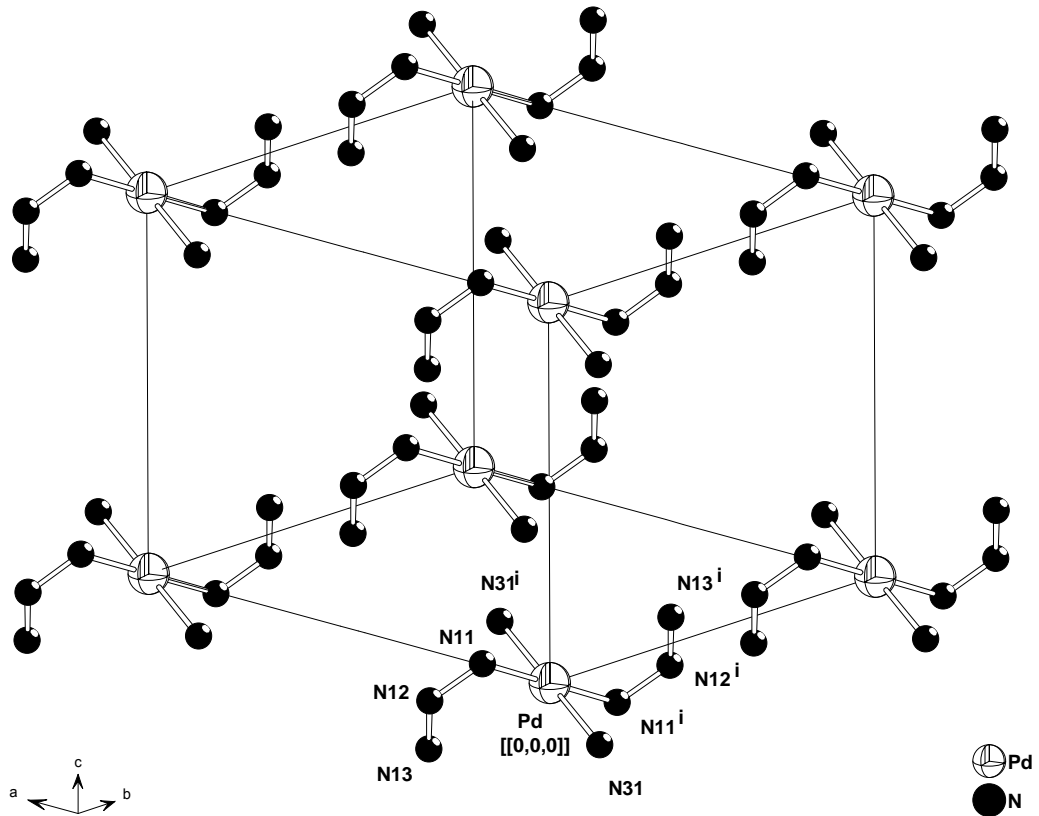
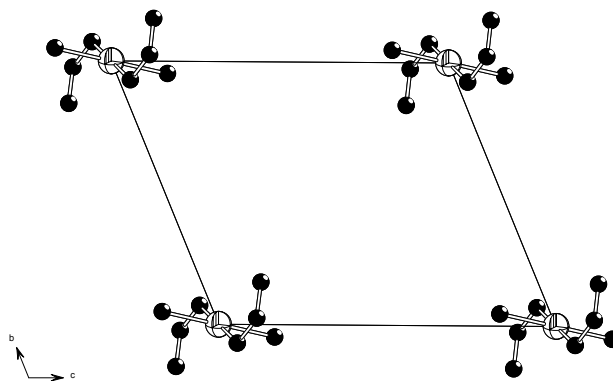


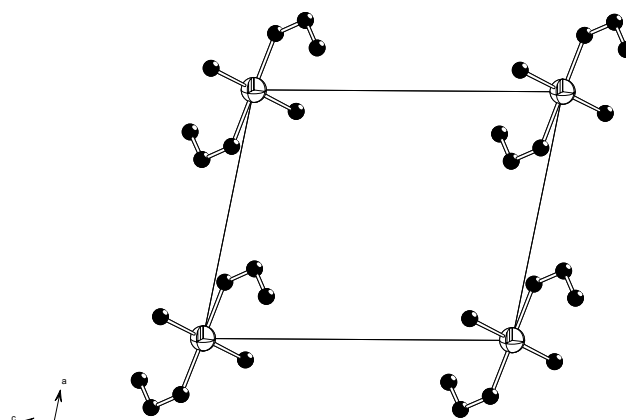
Figura 37- Projeção da cela elementar de **(b)** com as 8 frações geradas pelo operador de simetria $\bar{1}$ que contribuem em média com 1/8 de seus átomos para a composição do conteúdo total de cela.

O efeito da operação do operador de simetria $\bar{1}$ do grupo espacial $P\bar{1}$ sobre o conteúdo total da cela pode ser visto na **Figura 38**, segundo as direções cristalográficas a,b,c . Somente o ambiente de coordenação do centro metálico esta representado a fim de facilitar a identificação do operador de simetria. O operador de simetria atua nos vértices, centro de face, centro de aresta e centro de cela.

Projeção segundo o eixo
cristalográfico *a*.



Projeção segundo o eixo
cristalográfico *b*.



Projeção segundo o eixo
cristalográfico *c*.

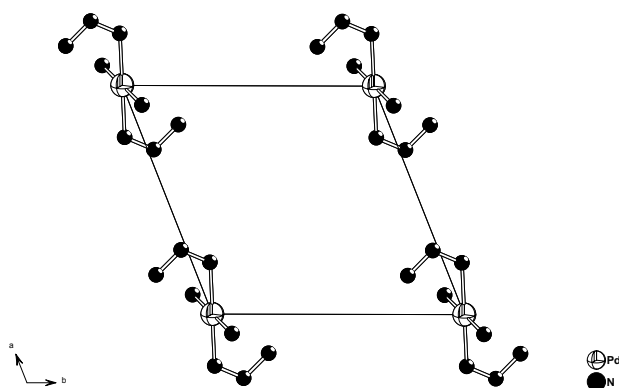


Figura 38- Efeito da operação do operador de simetria $\bar{1}$ sobre o conteúdo total da cela, segundo as direções cristalográficas *a, b, c*.

Não foram observadas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares no complexo **(b)**.

O efeito estérico causado pelas moléculas de Py sobre a cadeia triazenida não causa distorções no ambiente de coordenação do íon Pd(II). A **Figura 39** representa o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo **(b)**.

Os ângulos e as distâncias de ligações para o complexo **(b)** estão na **Tabela 16**.

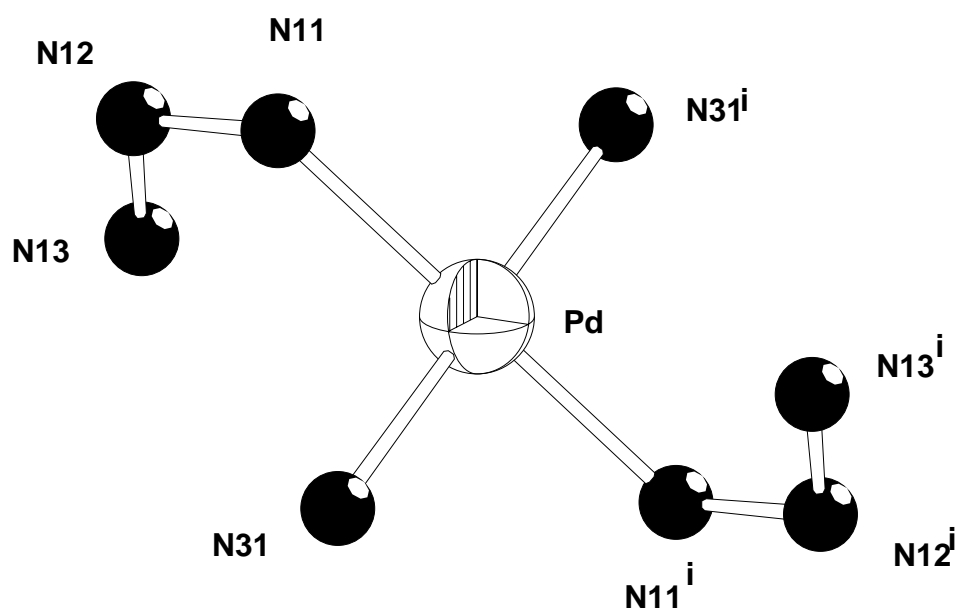


Figura 39- Ambiente de coordenação do íon Pd(II) no complexo **(b)**.
Operador de simetria (i) $-x,-y,-z$.

Tabela 16- Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) para o complexo **(b)** com desvio padrão entre parênteses.

Pd-N11	2,021(3)
Pd-N31	2,039(3)
Pd-N13	2,903(4)
F-C22	1,353(5)
O01-N01	1,231(6)
O02-N01	1,229(6)
N11-N12	1,325(5)
N12-N13	1,283(5)
N11-C11	1,403(5)
N13-C21	1,413(5)
N31-C36	1,317(6)
N31-C32	1,326(6)
N01-C14	1,460(6)
N11-Pd-N11 ⁱ	180,0(2)
N11-Pd-N31	91,59(14)
N11-Pd-N31 ⁱ	88,41(14)
N31-Pd-N31 ⁱ	180,00(16)
N13-N12-N11	111,0(3)

DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO (b)

A análise por difração de raios-X em um monocristal adequado permitiu a coleta dos seguintes dados, descritos nas **Tabelas 17,18 e 19** que seguem:

Tabela 17- Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo **(b)**. Desvio padrão entre parênteses.

Fórmula Molecular	[Pd (C ₁₂ H ₈ FN ₄ O ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂]
Massa Molecular	783,07
Sistema Cristalino	Triclínico
Radiação Utilizada	Mo K α (0,71073)Å
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
Temperatura da Coleta dos Dados	293(2)K
Parâmetros de Cella	$a = 8,941(2)$ Å $b = 9,732(2)$ Å $c = 10,9449(10)$ Å $\alpha = 110,058(14)^\circ$ $\beta = 93,437(13)^\circ$ $\gamma = 109,012(19)^\circ$
Volume da Cella	829,9(3) Å ³
Diâmetro do Cristal	0,20 x 0,13 x 0,07 mm
Cor	Vermelho
Fórmulas Elementares na Cella Elementar	Z=1
Densidade Calculada	1,567 g.cm ⁻¹
Região de Varredura	$\theta = 2,6-25,1^\circ$
Índice de Varredura	$0 \leq h \leq 10; -11 \leq k \leq 10; -13 \leq l \leq 13$
Reflexões Coletadas	3149
Reflexões Independentes	2947
Coeficiente de Absorção	$\mu = 0,63$ mm ⁻¹
F(000)	396
Método de Refinamento	F ²
Reflexões/Restrições/Parâmetros Refinados	2947/0/232
Goodness-of-fit on F ²	1,07
Critério de Observação	[I > 2 σ (I)]
Índice de Discordância	R ₁ =0,045; wR ₂ =0,105
Densidade Eletrônica Residual	-0,98 a 0,48 e.Å ⁻³

Tabela 18- Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do complexo **(b)**, U_{eq} (Å²). Desvio padrão entre parênteses.

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_i a_j$$

Átomos	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Pd	0	0	0	0,03118 (18)
F	-0,0045 (4)	-0,4695 (3)	-0,2670 (3)	0,0730 (9)
O01	0,7974 (5)	0,7313 (5)	0,2395 (4)	0,0874 (14)
O02	0,6004 (6)	0,7853 (5)	0,3236 (4)	0,0850 (14)
N11	0,2269 (4)	0,0717 (4)	-0,0337 (3)	0,0349 (8)
N12	0,2805 (4)	-0,0246 (4)	-0,1213 (3)	0,0366 (8)
N13	0,1707 (4)	-0,1625 (4)	-0,1775 (4)	0,0389 (9)
N31	-0,0860 (4)	0,0475 (4)	-0,1515 (4)	0,0376 (9)
N01	0,6557 (6)	0,6932 (5)	0,2526 (5)	0,0602 (13)
C11	0,3410 (5)	0,2240 (5)	0,0368 (4)	0,0324 (9)
C12	0,5022 (5)	0,2731 (5)	0,0232 (4)	0,0417 (11)
C13	0,6041 (5)	0,4257 (6)	0,0946 (5)	0,0468 (12)
C14	0,5481 (5)	0,5299 (5)	0,1792 (4)	0,0424 (12)
C15	0,3905 (5)	0,4829 (5)	0,1954 (4)	0,0411 (11)
C16	0,2877 (5)	0,3310 (5)	0,1252 (4)	0,0394 (11)
C21	0,2191 (5)	-0,2668 (5)	-0,2775 (4)	0,0392 (10)
C22	0,1233 (6)	-0,4242 (5)	-0,3235 (5)	0,0460 (11)
C23	0,1531 (7)	-0,5372 (6)	-0,4220 (5)	0,0558 (13)
C24	0,2826 (7)	-0,4936 (7)	-0,4795 (5)	0,0639 (15)
C25	0,3818 (7)	-0,3368 (7)	-0,4366 (5)	0,0659 (16)
C26	0,3495 (6)	-0,2239 (6)	-0,3369 (5)	0,0552 (13)
C32	-0,0961 (6)	-0,0402 (6)	-0,2772 (5)	0,0537 (13)
C33	-0,1621 (7)	-0,0153 (7)	-0,3802 (6)	0,0714 (17)
C34	-0,2202 (8)	0,1002 (10)	-0,3545 (8)	0,092 (2)
C35	-0,2076 (9)	0,1931 (10)	-0,2253 (8)	0,097 (2)
C36	-0,1400 (7)	0,1632 (7)	-0,1252 (6)	0,0684 (17)

Tabela19- Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico (\AA^2) dos átomos não hidrogenóides para o complexo **(b)**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2[h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk (a^*) (b^*) U_{12}]$. Entre parênteses está o desvio padrão.

Átomos	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd	0,0271 (3)	0,0297 (3)	0,0361 (3)	0,0078 (2)	0,0078 (2)	0,0142 (2)
F	0,073 (2)	0,0492 (17)	0,083 (2)	0,0122 (15)	0,0313 (18)	0,0169 (16)
O01	0,053 (3)	0,075 (3)	0,102 (3)	-0,023 (2)	-0,015 (2)	0,045 (3)
O02	0,102 (4)	0,048 (2)	0,063 (3)	-0,005 (2)	-0,003 (2)	0,006 (2)
N11	0,0295 (19)	0,0360 (19)	0,041 (2)	0,0126 (16)	0,0117 (16)	0,0159 (17)
N12	0,036 (2)	0,043 (2)	0,035 (2)	0,0169 (18)	0,0096 (17)	0,0177 (17)
N13	0,040 (2)	0,039 (2)	0,038 (2)	0,0164 (18)	0,0103 (17)	0,0133 (17)
N31	0,0263 (19)	0,045 (2)	0,049 (2)	0,0129 (17)	0,0095 (17)	0,0266 (19)
N01	0,062 (3)	0,050 (3)	0,049 (3)	-0,009 (2)	-0,019 (2)	0,028 (2)
C11	0,032 (2)	0,036 (2)	0,032 (2)	0,0091 (19)	0,0055 (18)	0,0193 (19)
C12	0,035 (3)	0,050 (3)	0,042 (3)	0,014 (2)	0,008 (2)	0,022 (2)
C13	0,027 (2)	0,064 (3)	0,050 (3)	0,005 (2)	0,002 (2)	0,034 (3)
C14	0,039 (3)	0,038 (2)	0,040 (3)	-0,005 (2)	-0,005 (2)	0,023 (2)
C15	0,046 (3)	0,036 (2)	0,039 (3)	0,012 (2)	0,004 (2)	0,016 (2)
C16	0,032 (2)	0,037 (2)	0,046 (3)	0,005 (2)	0,007 (2)	0,019 (2)
C21	0,042 (3)	0,048 (3)	0,032 (2)	0,021 (2)	0,006 (2)	0,016 (2)
C22	0,049 (3)	0,049 (3)	0,044 (3)	0,022 (2)	0,011 (2)	0,020 (2)
C23	0,069 (4)	0,052 (3)	0,047 (3)	0,033 (3)	0,006 (3)	0,012 (2)
C24	0,081 (4)	0,070 (4)	0,047 (3)	0,049 (3)	0,013 (3)	0,010 (3)
C25	0,065 (4)	0,088 (4)	0,050 (3)	0,037 (3)	0,027 (3)	0,022 (3)
C26	0,056 (3)	0,058 (3)	0,049 (3)	0,020 (3)	0,019 (3)	0,017 (3)
C32	0,056 (3)	0,048 (3)	0,049 (3)	0,014 (2)	-0,006 (3)	0,016 (2)
C33	0,063 (4)	0,079 (4)	0,062 (4)	0,009 (3)	-0,015 (3)	0,036 (3)
C34	0,071 (4)	0,154 (7)	0,096 (6)	0,046 (5)	0,016 (4)	0,098 (6)
C35	0,116 (6)	0,143 (7)	0,123 (6)	0,098 (6)	0,058 (5)	0,103 (6)
C36	0,090 (4)	0,095 (4)	0,074 (4)	0,070 (4)	0,043 (3)	0,059 (4)

5 - Conclusões

De acordo com os objetivos inicialmente apresentados na página 6 para este trabalho e levando-se em conta o conjunto de experimentos e estudos realizados com a química dos triazenos e seus complexos derivados, levaram as seguintes considerações finais:

1- Foram caracterizadas por IV e RMN as moléculas 1,3-bis(*p*-azofenil)triazeno simétrica e 3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno assimétrica em função dos substituintes terminais da cadeia triazenida. Bons rendimentos foram obtidos nas sínteses destes compostos que podem ser utilizados como ligantes para síntese de novos complexos de interesse.

2- Devido à dificuldade de cristalização dos complexos **(a)** e **(b)** foi observado o problema de se obter monocristais adequados para análise cristalina e molecular. Conseqüentemente foram obtidos baixos rendimentos. Foi feita caracterização estrutural por raios-X dos complexos *trans*-bis[1,3-bis(*p*-azofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II) e *trans*-bis[3-(2-flúorofenil)-1-(4-nitrofenil)triazenido]-bis(piridina)paládio(II). Os índices de discordância verificados nas medidas de raio-X estão dentro de uma faixa aceitável e condizentes com as estruturas propostas.

3- Os ligantes triazenidos estão coordenados de forma monodentada terminal formando uma ligação η^1 com o centro metálico e duas moléculas de piridina completam a esfera de coordenação em uma geometria *trans*. Os dois ligantes triazenidos são responsáveis pela eletroneutralidade observada nos complexos **(a)** e **(b)**.

Conclui-se, finalmente, após análise e estudo detalhado dos compostos de coordenação obtidos neste trabalho, a relevância que a cristalografia demonstra ter dentro da química. Sendo uma das ferramentas mais importante na elucidação estrutural de compostos de coordenação.

6 - Referências Bibliográficas

- 01 - MOORE, D. S. & ROBINSON, S. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30, 1-68, 1986.
- 02 - GUINIER, A.; *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Ed. Dover Publications, Inc., USA, 1994.
- 03 - KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1970.
- 04 - *INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY*, Vol. III, p. 270, 1985.
- 05 - COTTON, F. A.; FENG, X.; MATUSZ, M.; POLI, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7077-7083, 1988.
- 06 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 43b, 818-824, 1988.
- 07 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 583, 31-40, 1990.
- 08 - CIUNIK, Z.; WOLNY, J. A.; RUDOLF, M. F.; WOLOWIEC, S.; *J. Soc. Dalton Trans.*, 885-895, 2002.
- 09 - HARTMANN, E.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 43b, 525-528, 1988.
- 10 - BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 41b, 4-9, 1986.
- 11 - HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 44b, 778-785, 1989.
- 12 - BRANCHER, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 1999.
- 13 - BHATTACHARYYA, B. C. & RAY, B. C.; *Indian Journal of Chemistry*, 13, 1066-1068, 1975.
- 14 - GUZEI, I. A.; LIABLE-SANDS, L. M.; RHEINGOLD, A. L.; WINTER, C. H.; *Polyhedron*, 16, 23, 4017-4022, 1997.
- 15 - POPA, GR.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, 1978.
- 16 - WATANABE, H.; OHMORI, H.; *Talanta*, 26, 959-961, 1979.

- 17 - CHUNG-GIN, H.; CHAO-SHENG, H.; JI-HONG, J.; *Talanta*, 27, 676-678, 1980.
- 18 - FU-SHENG, W.; EN-JIANG, T.; KUI-SHENG, R.; *Talanta*, 31, 1024-1026, 1984.
- 19 - FU-SHENG, W.; BAI, H.; NAI-KUI, S.; *Analyst*, 109, 167-169, 1984.
- 20 - SHEN, N.; CHU, W.; *Analyst*, 112, 301-304, 1987.
- 21 - SHITI, C.; XU, L.; *Talanta*, 39, 1395-1398, 1992.
- 22 - DANET, A.; DAVID, V.; *Talanta*, 39, 1299-1306, 1992.
- 23 - YY, Z.; Y, L.; *Analytical Letters*, 26(2), 309-323, 1993.
- 24 - WANQUAN, J.; YURUI, J.; GU, J.; GUOHUA, W.; *Analytical Letters*, 29(12), 2221-2226, 1996.
- 25 - ZHANG, P.; GAO, H.; LI, Y.; *Talanta*, 47, 355-359, 1998.
- 26 - RESSALAN, S.; CHAUHAN, R. S.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 10(4), 922-927, 1998.
- 27 - ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Chimica Acta*, 388, 45-50, 1999.
- 28 - CAO, Q.; ZHAO, Y.; et.al.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1319-1327, 2000.
- 29 - WANG, H.; YANG, W.; et.al.; *Analytical Chimica Acta*, 419, 169-173, 2000.
- 30 - YADAV, V.K.; PALIWAL, K.K.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 12(3), 890-892, 2000.
- 31 - BELYAEV, E.Y.; CHURKINA, L.N.; et.al.; *Russian Journal of General Chemistry*, 70(7), 1135-1138, 2000.
- 32 - FENG, Y.L.; *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(3), 311-313, 2000.
- 33 - CAO, Q.; ZHAO, Y.; et.al.; *Analytical Letters*, 34(5), 773-784, 2001.
- 34 - PALIWAL, K.K.; KUMAR, S.; et.al.; *Asian Journal of Chemistry*, 13(1), 299-304, 2001.
- 35 - FISHER, E.; ESTES, B. T.; ROSE, J. E.; *Analyst*, 78(933), 729-730, 1953.
- 36 - NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2001.
- 37 - MCCONNAUGHIE, A. W.; JENKINS, T. C.; *J. Med. Chem.*, 38, 3488-3501, 1995.

- 38 - HÖRNER, R.; HÖRNER, M.; ALVES, S. H.; BRESOLIN, L.; PEDEZERT, L. P.; OLIVEIRA, A. B.; *Anais do XX Congresso Brasileiro de Microbiologia*, MB-160, Salvador-BA, 1999.
- 39 - GESCHER, A.; THREADGILL, M. D.; *Pharmac. Ther.*, 32, 191-205, 1987.
- 40 - COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, USA, 1980.
- 41 - PAL, C. K.; CHAKRABORTY, P. & CHAKRAVORTY, A.; *Indian Journal of Chemistry*, 40A, 675-677, 2001.
- 42 - SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A. K.; MUKHERJEE, M.; *Acta Cryst.*, C54, 15-44-1546, 1998.
- 43 - GÓMEZ, M.; MULLER, G.; SALES, J.; *Polyhedron*, 12, 10, 1171-1177, 1993.
- 44 - SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.
- 45 - RODRÍGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*, 18, 3051-3055, 1999.
- 46 - HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C. M.; *Acta Crystallographica*, C58, o193-o194, 2002.
- 47 - CASAGRANDE, I. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2000.
- 48 - ANULEWICZ, R.; *Acta Cryst.*, C53, 345-346, 1997.
- 49 - ZHANG, D. C.; FEI, Z. H.; ZHANG, T. Z.; ZHANG, Y. Q.; YU, K. B.; *Acta Cryst.*, C55, 102-104, 1999.
- 50 - OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2000.
- 51 - BROWN, L. D. & IBERS, J. A., *Inorg. Chem.*, 15, 2788-2793, 1976.
- 52 - ROBINSON, S. D.; UTLEY, M. F.; *J. C. S. Chem. Comn.*, 184, 1972.

- 53 - BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Acta Cryst.*, A31, S141-142, 1975.
- 54 - BOMBIERI, G.; IMMIRZI, A. & TONIOLO, L.; *Inorg. Chem.*, 15, 2428-2432, 1976.
- 55 - PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *J. Organometallic Chemistry*, 597, 164-174, 2000.
- 56 - PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I. & GODOVIKOV, I. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 280, 238-242, 1998.
- 57 - CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY, B. P.; *Aust. J. Chem.*, 28, 2377-2392, 1975.
- 58 - CANDELORO DE SANCTIS, S.; PAVEL, N. V.; *J. Organometallic Chemistry*, 108, 409-421, 1976.
- 59 - SINGHAL, A.; JAIN, V. K.; *Polyhedron*, 14, 2, 285-291, 1995.
- 60 - SINGHAL, A.; JAIN, V. K.; NETHAJI, M.; SAMUELSON, A. G.; JAYAPRAKASH, D.; BUTCHER, R.; *Polyhedron*, 17, 20, 3531-3540, 1998.
- 61 - CUEVAS, J. V.; GARCÍA-HERBOSA, G.; MUÑOZ, M. A.; HICKMAN, W.; ORPEN, A. G.; CONNELLY, N. G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4127, 1995.
- 62 - HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMAN, H.; SPEK, A. L.; *J. Chem. Crystallography*, 28, 5, 343-351, 1998.
- 63 - ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DEJONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L.; *Química Orgânica*, 2ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro.
- 64 - VOGEL, A.I.; *Química Orgânica Análise Orgânica Qualitativa*, 2ª ed., Rio Janeiro, 1987.
- 65 - DAHMER, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2002, em conclusão.

- 66 - SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1991.
- 67 - SCHOLZ, A.; WOKAUN, A.; *Applied Spectroscopy*, 49 (12), 1834-1840, 1995.
- 68 - KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 5, 650-658, 1960.
- 69 - ENRAF-NONIUS; *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- 70 - FARRUGIA, L. J.; *J. Appl. Cryst.*, 30, 565, 1997.
- 71 - FARRUGIA, L. J.; *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838, 1999.
- 72 - HARMS, K. & WOCADLO, S.; *XCAD4*, University of Marburg, Germany, 1995.
- 73 - SHELDRIK, G. M.; *SHELXL97 and SHELXS97*. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 74 - ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G & TAYLOR, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1-83, 1989.
- 75 - TEATUM, E.; GSCHNEIDNER, K. & WABER, J.; *Report La-2345*, Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, USA, 1960.
- 76 - TEBBE, K.-F.; GRAFE-KAVOOSIAN, A. & FRECKMANN, B.; *Z. Naturforsch. Teil B*, 51, 999-1006, 1996.

7 - Anexo 1

7.1- Publicações derivadas desta dissertação.

-Hörner,M.; Visentin,L.C.; Bordinhão,J.; Dahmer,M.; ***trans*-Bis[3-(2-fluorophenyl)triazenido-*kN*³]bis-(pyridine-*kN*)palladium(II)**; *Acta Crystallographica*; C58;286-287;2002.

-Hörner,M.; Visentin,L.C.; Bordinhão,J.; Dahmer,M.; **Síntese e Estrutura Cristalina de Complexos Metálicos com o Ligante Assimétrico $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$** ;25^a Reunião Anual da SBQ; QI-032; 2002.

7.2 - Foto de um monocristal adequado para análise estrutural cristalina e molecular.

