



**CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA AUTO-ASSOCIAÇÃO MOLECULAR
DE COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTES
TRIAZENIDOS DERIVADOS DO
1,3-*BIS*(FENIL)TRIAZENO**

TESE DE DOUTORADO

Paulo Cesar Mendes Villis

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**AVALIAÇÃO DA AUTO-ASSOCIAÇÃO MOLECULAR DE
COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTES TRIAZENIDOS
DERIVADOS DO 1,3-BIS(FENIL)TRIAZENO**

por

Paulo Cesar Mendes Villis

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil

2007

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**AVALIAÇÃO DA AUTO-ASSOCIAÇÃO MOLECULAR DE
COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTES TRIAZENIDOS
DERIVADOS DO 1,3-BIS(FENIL)TRIAZENO**

elaborada por
Paulo Cesar Mendes Villis

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (UNICAMP)

Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki (UFPR)

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. (UFRGS)

Prof. Dr. Herton Fenner (UFSM)

Santa Maria, 13 de setembro de 2007.

Dedico esse trabalho ao meu pai
Percival, minha maior fonte de
amor e alegria.

Agradeço especialmente a

Minha mãe Tide e ao meu pai Percival, luz da vida.

Meus filhos, Samantha e João Pedro, razão de viver.

Esposa Márcia, estímulo para continuar sempre e o porto seguro nas horas de dificuldade.

Prof. Dr. Manfredo Hörner, amizade, compreensão, dedicação, ensinamentos, profissionalismo e incentivo em todos os momentos.

Prof. Dr. Herton Fenner, grande amizade cultivada ao longo desse tempo.

Agradeço ainda,

aos colegas do grupo NITriCo, companheiros e amigos: Ana Paula H. Vaniel, Aline W. dos Santos, Aline M. da Silva, Estela dos R. Crespan, Mariana B. Behm, Angela Silva, Eduardo G. Köehler, Bernardo A. Iglesias, Paulo R. Martins e Renato S. Cezar.

ao Leandro Renato S. de Camargo que contribuiu ativamente dos experimentos e discussões.

a Fernanda Broch e Vinícius F. Giglio pela orientação e valiosas discussões em todos os momentos.

as funcionárias técnicas, Maria de Fátima e Rosangela, por propiciarem um ambiente alegre e amigável, tão necessários nos momentos de descanso.

ao Prof. Dr. Robert A. Burrow pela magnânima contribuição na elucidação das estruturas cristalinas e moleculares dos compostos.

ao Adriano Bof de Oliveira (Universidade de Bonn/Alemanha), Flávia C. Machado (UFJF-MG), Sueli M. Drechsel (UFPR-PR), Alzira M. Serpa Lucho (UNIFAL-MG), Vanessa S. Carratu (FURG-RS), Leandro Bresolin (UFAC-AC), Félix A. A. Soares (UFSM-RS), Jairo Bordinhão e Lorenzo do C. Visentin (UFRJ-RJ) pelas constantes colaborações na redação da tese.

aos professores do Setor de Inorgânica, Prof. Dr. Roni F. F. Mori, Prof. Dr. Edegar O. da Silva, Prof. Dr. Ernesto S. Lang e Prof^a. Dr^a. Fátima Squizani pelo apoio e incentivo nas horas mais difíceis.

aos Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, Prof. Dr. Osvaldo de L. Casagrande Jr. e Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki por fazerem parte da banca examinadora.

a CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro ao grupo.

**“Algo só é impossível
até que alguém duvide e
acabe provando o contrário.”**

Albert Einstein

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

AVALIAÇÃO DA AUTO-ASSOCIAÇÃO MOLECULAR DE COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTES TRIAZENIDOS DERIVADOS DO 1,3-BIS(FENIL)TRIAZENO

AUTOR: PAULO CESAR MENDES VILLIS

ORIENTADOR: MANFREDO HÖRNER

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de setembro de 2007.

Este trabalho apresenta a síntese e a investigação da estrutura cristalina e molecular do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno etanol e de dezessete novos complexos mononucleares e binucleares de Cu(I), Cu(II), Tl(I), Hg(II), Ag(I), Ni(II), Zn(II) com ligantes triazenídicos monocatenados derivados do 1,3-*bis*(fenil)triazeno. Estudou-se compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos em estado sólido, avaliando-se as interações que possibilitam a formação de ligações não-clássicas intra e intermoleculares, resultando os arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais e até tridimensionais. Outros oito pré-ligantes foram sintetizados e investigados as suas propriedades físicas e moleculares: 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno, 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazeno, 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)-triazeno, 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno, 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno e 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno; utilizando técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, Ponto de Fusão e Análise Elementar CHN. A variedade de modo de coordenação que o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno pode exemplificar, destaca-se pela sua versatilidade de formar complexos com diversos íons metálicos, além de apresentar uma gama de propriedades químicas e espectroscópicas. Os complexos $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3N NNC_6H_3(NO_2)OCH_3]\}_4(CH_3CN)_4$ (**1**), $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3N-NNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(N_3)]\}$ (**3**) e $\{Cu[CH_3O(O_2N)C_6H_3N N N N C_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(CH_3COO)]\}$ (**4**) envolvendo o íon de cobre (I e II) foram caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espectroscopia Eletrônica e Eletroquímica. Todos estes complexos de Cu(II) apresentaram interessantes propriedades magnéticas e eletroquímicas.

Palavras-chaves: Triazeno, Complexos triazenidos, Difração de Raios-X.

ABSTRACT

PhD Thesis on Inorganic Chemistry
Post-Graduate Chemistry Program
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

EVALUATION OF THE MOLECULAR AUTOASSOCIATION OF METALLIC COMPLEXES WITH TRIAZENIDE DERIVED FROM 1,3-BIS (PHENYL)TRIAZENE

AUTHOR: PAULO CESAR MENDES VILLIS
ACADEMIC SUPERVISOR: MANFREDO HÖRNER
Santa Maria, September 13th, 2007.

This work presents the synthesis and the investigation of the crystalline and molecular structure of 1,3-bis(2-methoxy-4-nitrophenyl)triazene ethanol and seventeen new mononuclear or binuclear complexes of Cu(I), Cu(II), Tl(I), Hg(II), Ag(I), Ni(II), Zn (II) with monocatenated triazenide ligands derived from the 1,3-bis(phenyl)triazene. The coordination of metallic ions by triazenido compounds had been studied in the solid state. We studied the relations that make possible the formation of intramoleculares and intermoleculares interactions, that could show supramolecular arrangements unidimensionais, bidimensional and until three-dimensional. Other eight ligands had been synthesized and we investigated its physical and molecular properties: 1,3-bis (3-nitrophenyl)triazene, 1,3-bis(4-methoxycarbonylphenyl)triazene, 1,3-bis(4-ethoxycarbonylphenyl)triazene, 1,3-bis(4-chlorophenyl)triazene, 1-(phenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene, 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene, 1-(2-methoxy-4-nitrophenyl)-3-(2,4-dibromophenyl)triazene and 1-(4-nitrophenyl)-3-(2-pyrimidinyl)triazene. We used techniques of Infrared Absorption Spectroscopy, Spectrometry of Nuclear Magnetic Resonance, Melting Point and Elementary Analysis CHN in this study. The variety in the geometry of coordination of the 1,3-bis(2-methoxy-4-nitrophenyl)triazene can be used to depicted its versatility to form complexes with many metallic ions, beyond presenting a variety of chemical and spectroscopic properties. The complexes $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_4(\text{CH}_3\text{CN})_4$ (**1**), $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{N}_3)]\}$ (**3**) and $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3-(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CH}_3\text{COO})]\}$ (**4**), using the copper ion (I and II) had been characterized by Spectroscopy of Electronic Paramagnetic Resonance, Electronic and Electrochemical Spectroscopy. All these complexes of Cu (II) had presented interesting magnetic and electrochemical properties.

Keywords: Triazene, Triazenide Complexes, X-Ray Diffraction.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 – Triazenos.....	29
1.1 - A Química de Coordenação.....	29
1.1.1 – A Importância dos Triazenos.....	31
1.2 – Objetivos.....	34

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	36
2.1 - Pré-ligantes Triazenos Monocatenados.....	36
2.2 – Complexos Triazenidos de Níquel.....	41
2.3 – Complexos Triazenidos de Cobre.....	45
2.4 - Complexos Triazenidos de Prata.....	53
2.5 – Complexos Triazenidos de Zinco.....	57
2.6 – Complexos Triazenidos de Mercúrio.....	58
2.7 – Complexos Triazenidos de Tálho.....	62

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 – Difração de Raios-X	
3.1.1.1 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular dos complexos (1) a (17) e do pré-ligante (18).....	65
3.1.2 – Análise Elementar (AE CHN).....	85
3.1.3 – Espectroscopia Vibracional de Infravermelho.....	85
3.1.4 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear.....	85
3.1.5 – Ponto de Fusão (P.F.).....	86
3.1.6 – Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (RPE).....	86
3.1.7 - Espectroscopia Eletrônica UV-Visível.....	86

3.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 – Resumos das sínteses dos pré-ligantes e dos complexos.....	86
3.2.2 - SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES	
3.2.2.1 – Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (18).....	90
3.2.2.2 – Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno.....	91
3.2.2.3 - Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-metoxicarbonilfenil)triazeno.....	92
3.2.2.4 - Síntese do pré-ligante 1,3- <i>bis</i> (4-etoxicarbonilfenil)triazeno.....	94

3.2.2.5 - Síntese do pré-ligante 1,3-bis(4-clorofenil)triazeno.....	95
3.2.2.6 - Síntese do pré-ligante 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno.....	96
3.2.2.7 - Síntese do pré-ligante 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno.....	97
3.2.2.8 - Síntese do pré-ligante 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromo)triazeno.....	98
3.2.2.9 - Síntese do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno.....	99

3.2.3 - SÍNTESE DO TRIAZENIDO COMPLEXO

3.2.3.1 - Síntese do $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3].CH_3CN\}_4$ (1).....	100
3.2.3.2 - Síntese do $[Cu(C_6H_5NNNC_6H_4NO_2)_2(NH_3)_2].CH_3CN$ (2).....	102
3.2.3.3 - Síntese do $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(N_3)]\}$ (3).....	103
3.2.3.4 - Síntese do $\{Cu[CH_3O(O_2N)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(CH_3COO)]\}$ (4).....	105
3.2.3.5 - Síntese do $\{Cu[O_2NC_6H_5NNNC_6H_4Cl]_2(C_5H_5N)_2\}$ (5).....	107
3.2.3.6 - Síntese do $\{Cu[OCH_3(O_2N)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_{18}H_{15}P)_2]\}$ (6).....	109
3.2.3.7 - Síntese do $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]_2(C_5H_5N)_2.C_5H_5N\}$ (7).....	111
3.2.3.8 - Síntese do $[Ti(O_2NC_6H_5NNNC_6H_4NO_2)]_2$ (8).....	113
3.2.3.9 - Síntese do $[Hg(H_3CH_2COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4(O)COCH_2CH_3)_2(C_5H_5N)]$ (9).....	115
3.2.3.10 - Síntese do $[Hg(H_3COC(O)C_6H_4NNNC_6H_4(O)COCH_3)_2(C_5H_5N)]$ (10).....	117
3.2.3.11 - Síntese do $[Hg(CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3)(CH_3COO)]_2$ (11).....	119
3.2.3.12 - Síntese do $[Hg(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4Cl)]_2(C_5H_5N)_2$ (12).....	121
3.2.3.13 - Síntese do $[Ni(CIC_6H_4NNNC_6H_4Cl)]_2(C_5H_5N)_2$ (13).....	123
3.2.3.14 - Síntese do $[Ni(C_4H_3N_2NNNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2].C_5H_5N$ (14).....	125
3.2.3.15 - Síntese do $\{Ag[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]\}_2.C_6H_6$ (15).....	127
3.2.3.16 - Síntese do $\{Ag[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3Br_2]C_5H_5N\}$ (16).....	129
3.2.3.17 - Síntese do $\{Zn[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]_2(C_5H_5N)_2\}$ (17).....	131
3.3 - REAGENTES, SOLVENTES E INFORMAÇÕES GERAIS.....	133

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.1.1 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]\}_4(CH_3CN)_4$ (1).....	135
4.1.2 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[Cu(C_6H_5NNNC_6H_4NO_2)_2(NH_3)_2].CH_3CN$ (2).....	150
4.1.3 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{Cu[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(N_3)]\}$ (3).....	163
4.1.4 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{Cu[CH_3O(O_2N)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3(C_5H_5N)_2(CH_3COO)]\}$ (4).....	179

4.1.5 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Cu[(O ₂ NC ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ Cl)(C ₅ H ₅ N)] ₂ } (5).....	195
4.1.6 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Cu[O ₂ N(OCH ₃)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (OCH ₃)NO ₂ (C ₁₈ H ₁₅ P) ₂]} (6).....	205
4.1.7 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Cu[CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ }.C ₅ H ₅ N (7).....	218
4.1.8 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Ti(O ₂ NC ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂] (8).....	229
4.1.9 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Hg ^{II} (H ₃ CH ₂ COC(O)C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (O)COCH ₂ CH ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N)] (9).....	242
4.1.10 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Hg ^{II} (H ₃ COC(O)C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (O)COCH ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N)] (10).....	256
4.1.11 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Hg ^{II} (CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂] (11).....	271
4.1.12 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Hg(O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Cl) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (12).....	281
4.1.13 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Ni(C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Cl) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (13).....	290
4.1.14 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [Ni(C ₄ H ₃ N ₂ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ }.C ₅ H ₅ N (14).....	300
4.1.15 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Ag[CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] ₂ }.C ₆ H ₆ (15).....	311
4.1.16 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Ag[CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ Br ₂]}C ₅ H ₅ N (16).....	321
4.1.17 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo {Zn[CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ } (17).....	329
4.1.18 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do triazeno 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (18).....	339
4.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO	
4.2.1 - Discussão do espectro de infravermelho dos pré-ligantes LH, LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7, LH8 e dos complexos (1) a (17).....	349
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO	352
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	354
CAPÍTULO 7. ANEXO I	361
7.1 – Publicações derivadas desta Tese.....	361
7.2 – Fotos de monocristais adequados para análise da estrutura cristalina e molecular.....	361

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Representação estrutural genérica de triazeno simétrico(a) e assimétrico(b).....	29
Figura 1.2 -	Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	29
Figura 1.3 -	Principais modos de coordenação: coordenação monodentada terminal neutra em (a); monodentada terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c) e coordenação em ponte em (d) e (e).....	30
Figura 1.4 -	Representação estrutural dos reagentes analíticos CADION A (a) e CADION 2B (b).....	31
Figura 1.5 -	Representação estrutural da Vancomicina.....	32
Figura 2.1 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (4-bromofenil)triazeno.....	36
Figura 2.2 -	Projeção estrutural do composto 1-(2,4-dibromofenil)-3-feniltriazeno.....	37
Figura 2.3 -	Projeção estrutural do composto 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno.....	37
Figura 2.4 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> [4-(2-(dimetilamino)etoxicarbonil)-fenil]triazeno monohidratado.....	38
Figura 2.5 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (3-nitrofenil)triazeno.....	38
Figura 2.6 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (2-metoxicarbonilfenil)triazeno.....	39
Figura 2.7 -	Projeção estrutural do composto 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno.....	39
Figura 2.8 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (4-nitrofenil)triazeno.....	40
Figura 2.9 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (2,4-dibromofenil)triazeno.....	40
Figura 2.10 -	Projeção estrutural do composto 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(4-metoxifenil)triazeno.....	41
Figura 2.11 -	Projeção estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (2-metoxifenil)triazeno.....	41
Figura 2.12 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNH}_5\text{C}_6)_2]$	42
Figura 2.13 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PhN}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{PhN}_3\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot 2\text{THF}$. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.....	42
Figura 2.14 -	Projeção estrutural do complexo <i>trans</i> -[1,3- <i>bis</i> (4-fluorofenil)-3-(triazenido- k^2N^1, N^3)(2-metilfenil)- <i>bis</i> (trietilfosfina- kN^1)níquel(II)]. Desordem posicional dos átomos de carbonos no co-ligante 2-metilfenil foi omitida para maior clareza....	43
Figura 2.15 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.....	43
Figura 2.16 -	Projeção estrutural do complexo <i>cis-bis</i> [(piridina)-1,3-(4-bromofenil)triazenido- kN^1, N^3]níquel(II).....	44
Figura 2.17 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	45
Figura 2.18 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$	45
Figura 2.19 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]_2$	46
Figura 2.20 -	Projeção estrutural do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4(\text{O}_2)\}$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	46
Figura 2.21 -	Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4)]_2$	47

Figura 2.22 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^{II} (H ₃ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CO(O)CH ₃)(C ₂ H ₃ O ₂) ₃].	47
Figura 2.23 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CF ₃) ₄].	48
Figura 2.24 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅) ₄].	48
Figura 2.25 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₄].	49
Figura 2.26 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^{II} (FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F)(C ₄ H ₁₂ O ₄) ₄ . THF].	49
Figura 2.27 -	Projeção estrutural do complexo [Cu(C ₆ H ₅ NNN(O)C ₆ H ₄ (S)CH ₃) ₂] no complexo (4).	50
Figura 2.28 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^{II} (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂].	50
Figura 2.29 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (H ₃ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CO(O)CH ₃) ₂] ₂ .	51
Figura 2.30 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^{II} (H ₃ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ H ₃ C(O)OC) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂].	51
Figura 2.31 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NO ₂)(C ₃₆ H ₃₀ P ₂)].	52
Figura 2.32 -	Projeção estrutural do complexo [Cu ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅) ₄ (C ₆ H ₁₂ N ₆ Cu)]. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.	52
Figura 2.33 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₅) ₂].	53
Figura 2.34 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ^I (H ₃ CH ₂ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CO(O)CH ₂ CH ₃) ₂]. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.	54
Figura 2.35 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ^I (FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₄].	55
Figura 2.36 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅) ₄]. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.	55
Figura 2.37 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ₂ ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅)(C ₂ H ₄ N ₂) ₂].	56
Figura 2.38 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ^I (H ₃ C(O)OCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ CO(O)CH ₃) ₂].	56
Figura 2.39 -	Projeção estrutural do complexo [Ag ₂ Cl ₂ (ClC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Cl)] ₂ .C ₂₄ H ₂₀ P.	57
Figura 2.40 -	Projeção estrutural do complexo [Zn ^{II} (C ₆ H ₅ NNN(O)C ₆ H ₄ (S)H ₅ C ₂ (S)C ₆ H ₄ NNN(O)C ₆ H ₅).H ₂ CCl ₂].	58
Figura 2.41 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅)(O ₃ N)].	58
Figura 2.42 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ NNC ₆ H ₅) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂].	59
Figura 2.43 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (H ₃ COCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂].	60
Figura 2.44 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂].	60
Figura 2.45 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F) ₂ (C ₅ H ₅ N)].	61
Figura 2.46 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (H ₃ COCC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ COCH ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N)].	61
Figura 2.47 -	Projeção estrutural do complexo [Hg ^{II} (BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ Br) ₂].	62
Figura 2.48 -	Projeção estrutural do complexo [Tl ^I (C ₆ H ₅ NNNH ₅ C ₆) ₂].	62
Figura 2.49 -	Projeção estrutural do complexo [Tl ^I (C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₅) ₂]. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.	63

Figura 2.50 -	Projeção estrutural do complexo $[Ti^I(C_6H_5NNNC_6H_4CH_2C_6H_4NNNC_6H_5)]_2$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	63
Figura 2.51 -	Projeção estrutural do complexo $[Ti^I(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]_2$	64
Figura 3.1 -	Um mecanismo proposto para a diazotação.....	88
Figura 3.2 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (1). Para maior clareza, foram excluídos os solvatos de cristalização.....	101
Figura 3.3 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (2).....	103
Figura 3.4 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (3).....	105
Figura 3.5 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (4).....	107
Figura 3.6 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (5).....	109
Figura 3.7 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (6).....	111
Figura 3.8 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (7). Para maior clareza, foi excluído o solvato de cristalização.....	113
Figura 3.9 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (8).....	115
Figura 3.10 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (9).....	117
Figura 3.11 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (10).....	119
Figura 3.12 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (11).....	121
Figura 3.13 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (12).....	123
Figura 3.14 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (13).....	125
Figura 3.15 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (14). Para maior clareza, foi excluído o solvato de cristalização.....	127
Figura 3.16 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (15).....	129
Figura 3.17 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (16).....	131
Figura 3.18 -	Representação da fórmula estrutural do complexo (17).....	133
Figura 4.1 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio e solvatos de cristalização de acetonitrila foram omitidos para maior clareza....	139
Figura 4.2 -	Fórmula Estrutural das ligações e das interações secundárias no complexo (1).....	141
Figura 4.3 -	Projeção da esfera de coordenação do íon de Cu(I) no complexo (1).....	142
Figura 4.4 -	Projeção dos anéis com cinco membros N_3Cu_2 constituídos no complexo (1)....	143
Figura 4.5 -	Projeção isolada do íon ligante $[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]$ no complexo (1), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global....	144
Figura 4.6 -	Projeção do anel de quatro membros, constituído pelos íons Cu(I) no complexo (1), ressaltando-se seu grau de planaridade global.....	144
Figura 4.7 -	Projeção da cela unitária na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$, incluindo as ligações de hidrogênio não-clássica C3-H3A.....O71 e C25-H25.....O31 no complexo (1).....	146
Figura 4.8 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (2) Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z.].....	154

Figura 4.9 -	Projeção da geometria de coordenação quadrática-planar do íon metálico Cu(II) do complexo (2).....	155
Figura 4.10 -	Projeção das interações Cu(1)-N(13) e Cu(1)-N(13') no complexo (2).....	156
Figura 4.11 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ no complexo (2).....	157
Figura 4.12 -	Projeção da cela unitária na direção cristalográfica [0 1 0], incluindo as ligações de hidrogênio não-clássica intermoleculares N(2)-H(2C).....O(1) e N(2)-H(2C).....O(2) no complexo (2).....	158
Figura 4.13 -	Projeção do conteúdo da cela unitária do complexo (2). Para melhor visualização dos doze fragmentos que compõem a cela elementar, os grupos fenilas foram omitidos.....	159
Figura 4.14 -	O conteúdo da cela unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [1 0 0], mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).....	160
Figura 4.15 -	O conteúdo da cela unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [0 1 0], mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).....	160
Figura 4.16 -	O conteúdo da cela unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [0 0 1], mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).....	161
Figura 4.17 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.....	167
Figura 4.18 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (3). Arestas em destaque para melhorar a visualização da geometria piramidal de base quadrática no complexo (3).....	168
Figura 4.19 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [H ₃ CO(NO ₂)C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)OCH ₃] ⁻ no complexo (3).....	169
Figura 4.20 -	Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C15-H15.....O12 e C36-H36.....N13 no complexo (3).....	170
Figura 4.21 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (3) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das ligações intermoleculares C42'-H42'.....O21 e C43''-H43''.....O11, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	171
Figura 4.22 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (3) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intermoleculares C1'-H1B'.....O11'', C1'-H1A'.....N3, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	172
Figura 4.23 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 30%.....	183
Figura 4.24 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distância da interação secundária entre Cu1.....O5 fragmentada na cor amarela, mostrando a geometria piramidal de base quadrática no complexo (4).....	184

Figura 4.25 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distância da interação entre Cu1····N13 fragmentada na cor amarela, mostrando a geometria de coordenação octaédrica distorcida.....	185
Figura 4.26 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distâncias das interações entre Cu1····O5 e Cu1····N13 fragmentadas na cor amarela, mostrando a distensão axial (Efeito de Jahn-Teller) no complexo (4).....	185
Figura 4.27 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [H ₃ CO(NO ₂)C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)OCH ₃] ⁻ no complexo (4).....	187
Figura 4.28 -	Projeção das interações intramoleculares C36-H36····O5 no complexo (4).....	188
Figura 4.29 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (4) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intermoleculares C34'-H34'····O7, C45''-H45''····O8, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	189
Figura 4.30 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (5) Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): -x, -y, -z].....	199
Figura 4.31 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Arestas em destaque para melhorar visualizar a geometria quadrática - planar no complexo (5).....	200
Figura 4.32 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Distâncias entre Cu1····N13 fragmentadas na cor amarela, mostrando a distensão axial no complexo (5).....	200
Figura 4.33 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Distâncias entre Cu1····N13 fragmentadas na cor amarela, para melhorar a visualização da geometria octaédrica alongada axialmente no complexo (5).....	201
Figura 4.34 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [(NO ₂)C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ (Cl)] ⁻ no complexo (5), mostrando a distorção da planaridade global.....	202
Figura 4.35 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (5) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intramoleculares C31-H31····O1', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	203
Figura 4.36 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (6). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.....	209
Figura 4.37 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (I) do complexo (6). Em destaque para melhorar a visualização da geometria tetraédrica distorcida.....	211
Figura 4.38 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [H ₃ CO(NO ₂)C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)OCH ₃] ⁻ no complexo (6).....	213
Figura 4.39 -	Projeção do arranjo supramolecular bidimensional do complexo (6) ao longo da direção cristalográfica [100] e [001] em função das interações intermoleculares [C2-H2C····O4], [C65-H65····O1], representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	215

Figura 4.40 -	Projeção com detalhe do arranjo supramolecular de quatro moléculas do complexo (6), na direção cristalográfica [011]. As interações intermoleculares C-H...O estão representadas por linhas amarelas fragmentadas.....	216
Figura 4.41 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (7) com a nomenclatura dos átomos envolvendo as duas moléculas independentes na cela unitária. Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênios e o solvato de cristalização. <i>Código de simetria</i> ('): $\frac{1}{2}-x, -y, 1-z$; ("): $1-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$	222
Figura 4.42 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu1 do complexo (7).....	223
Figura 4.43 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) [Cu1] do complexo (7).....	224
Figura 4.44 -	Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (7). Distâncias entre Cu1...N13 fragmentadas na cor amarela, para melhorar a visualização da geometria octaédrica alongada axialmente no complexo (7)..	225
Figura 4.45 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu2 do complexo (7).....	226
Figura 4.46 -	Projeção isolada do íon ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ do complexo (7), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global....	226
Figura 4.47 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (8). Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza. <i>Código de simetria</i> ('): $-x, 1-y, 1-z$	233
Figura 4.48 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon tálio (I) do complexo (8).....	234
Figura 4.49 -	Projeção da parte assimétrica da estrutura molecular de (8), ressaltando-se o íon triazenido ligante, $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ e sua pequena distorção da planaridade global.....	236
Figura 4.50 -	Projeção isolada da esfera de coordenação dos íons Tl (I) no complexo (8). Arestas em destaque para melhor visualizar o anel na forma de um quadrado plano.....	237
Figura 4.51 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (8) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares $\text{Tl1}'\cdots\text{O1}'$ e $\text{Tl1}''\cdots\text{O1}''$, $\text{Tl1}'''\cdots\text{O1}'''$ e $\text{Tl1}'''\cdots\text{O4}'''$, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>c</i> . <i>Código de simetria</i> ('): $x, -1+y, z$; ("): $-x, -y, 1-z$; (""): $x, 1+y, z$...	238
Figura 4.52 -	Projeção do arranjo supramolecular 2D do complexo (8) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares $\text{Tl} - \eta^2 - \text{areno}$ [$\text{Tl1}\cdots\text{C25}'$, $\text{Tl1}\cdots\text{C26}'$, $\text{Tl1}''\cdots\text{C25}''$ e $\text{Tl1}''\cdots\text{C25}''$] representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i> . <i>Código de simetria</i> ('): $1-x, 1-y, 1-z$; ("): $-x, 1-y, 1-z$; (""): $-1+x, y, z$	240
Figura 4.53 -	Projeção com detalhe das interações intermoleculares do complexo (8), do tipo $\text{Tl} - \eta^2 - \text{areno}$, ao longo da direção cristalográfica [100].....	240
Figura 4.54 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (9). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 50%.....	246
Figura 4.55 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (9).....	247

Figura 4.56 -	Projeção dos dois ânions ligantes no complexo (9), ressaltando-se o íon triazenido ligante, [EtOC(O)C ₆ NNNC ₆ (O)COEt] e seus desvios da planaridade global.....	249
Figura 4.57 -	Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C13-H13····O1 no complexo (9).....	251
Figura 4.58 -	Projeção do arranjo supramolecular unidimensional (1D) do complexo (9) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C22'-H22'····O6, C52-H52····O8", representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	252
Figura 4.59 -	Projeção do arranjo supramolecular bidimensionais (2D) do complexo (9), orientadas ao longo da direção cristalográfica [101]. Interações intermoleculares secundárias centrossimétricas do tipo Hg - η^2 - areno π (ao longo do eixo <i>b</i>) e ligações de hidrogênio não-clássicas C-H··O. [código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z; ("): -1+x, y, z; (""): -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; ("""): -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z].....	254
Figura 4.60 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (10). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 50%.....	260
Figura 4.61 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (10).....	261
Figura 4.62 -	Projeção dos dois ânions ligantes no complexo (10), ressaltando-se o íon triazenido ligante, [MeOC(O)C ₆ NNNC ₆ (O)COMe] e seus desvios da planaridade global.....	263
Figura 4.63 -	Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C25-H25····O3 e C33-H33····O6 no complexo (10).....	265
Figura 4.64 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (10) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C6-H6A····O2, C52-H52····O5 e C55-H55····O1, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>c</i>	266
Figura 4.65 -	Projeção do arranjo supramolecular bidimensionais (2D) do complexo (10), orientadas ao longo da direção cristalográfica [101]. Interações intermoleculares secundárias centrossimétricas do tipo Hg - η^2 - areno π (ao longo do eixo <i>a</i>) e ligações de hidrogênio não-clássicas C-H··O. [código de simetria ('): 1-x, 2-y, 2-z; ("): 1-x, 1-y, 1-z.....	268
Figura 4.66 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (11). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 30%. [código de simetria ('): -x; 1-y; -z].....	275
Figura 4.67 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) [Hg] do complexo (11). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria piramidal de base quadrada no complexo (11).....	277
Figura 4.68 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) [Hg'] do complexo (11). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria quadrática – planar distorcida no complexo (11).....	278
Figura 4.69 -	Projeção do ânion ligante no complexo (11), ressaltando-se o íon triazenido ligante, [CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] e sua planaridade global.....	279
Figura 4.70 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (12). [código de simetria ('): -x, y, 1/2-z].....	285

Figura 4.71 -	Projeção da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo (12). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	286
Figura 4.72 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (12).....	287
Figura 4.73 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (12) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C35-H35····O2, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>c</i>	288
Figura 4.74 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (13). Elipsóide térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	294
Figura 4.75 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) do complexo (13).....	295
Figura 4.76 -	Projeção do arranjo supramolecular 1D do complexo (13) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C66-H66····Cl1 e C63-H63····Cl2, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	297
Figura 4.77 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (14). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Para maior clareza da projeção, foi omitido o solvato de cristalização. (código de simetria ('): - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>).....	304
Figura 4.78 -	Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) do complexo (14).....	305
Figura 4.79 -	Projeção isolada do íon ligante triazenido [N ₂ C ₄ H ₃ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ no complexo (14).....	306
Figura 4.80 -	Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C22-H22····N3 no complexo (14).....	308
Figura 4.81 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (14) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C15-H15····O1 e C23-H23····O1, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	309
Figura 4.82 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (15). Por motivo de clareza, foi omitida a molécula de benzeno. [código de simetria ('): - <i>x</i> , 2- <i>y</i> , - <i>z</i>].....	315
Figura 4.83 -	Fórmula estrutural das ligações e das interações no complexo (15). [código de simetria ('): - <i>x</i> , 2- <i>y</i> , - <i>z</i>].....	317
Figura 4.84 -	Projeção da esfera de coordenação do íon de Ag(I) no complexo (15), considerando a possibilidade da interação [Ag1···Ag1'] de carácter ligante do tipo <i>d</i> ¹⁰ - <i>d</i> ¹⁰	318
Figura 4.85 -	Projeção dos anéis com oito membros N ₆ Ag ₂ constituídos no complexo (15).....	319
Figura 4.86 -	Projeção isolada do íon ligante [CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] do complexo (15), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global.....	319
Figura 4.87 -	Projeção do anel de oito membros, constituído pelos íons Ag(I) no complexo (15), ressaltando-se seu grau de planaridade global.....	320

Figura 4.88 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (16). Elipsóides térmicos representado com um nível de probabilidade de 50%.....	325
Figura 4.89 -	Representação estrutural do efeito <i>orto</i> no complexo (16).....	326
Figura 4.90 -	Projeção da esfera de coordenação do íon de Ag(I) no complexo (16).....	327
Figura 4.91 -	Projeção isolada do íon ligante [CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ Br ₂] ⁻ no complexo (16), ressaltando-se o seu grau de planaridade global.....	328
Figura 4.92 -	Projeção da estrutura molecular do complexo (17). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.....	333
Figura 4.93 -	Projeção da esfera de coordenação do íon de Zn(II) no complexo (17).	334
Figura 4.94 -	Projeção isolada do íon ligante [CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₃ N-NNC ₆ H ₃ (NO ₂)OCH ₃] ⁻ no complexo (17), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global...	335
Figura 4.95 -	Projeção das interações intramoleculares C56-H26····O5, C62-H62····O12 e C62-H62····N23 no complexo (17).....	336
Figura 4.96 -	Projeção do arranjo supramolecular do complexo (17) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C15-H15····O7, C53-H53····O1, C65-H65····O9 e C66-H66····O10, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	337
Figura 4.97 -	Projeção da estrutura molecular do composto (18). Elipsóides térmicos representado com um nível de probabilidade de 50%.....	343
Figura 4.98 -	Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares N13-H1····O2 no composto (18).....	345
Figura 4.99 -	Projeção do arranjo supramolecular 1D do composto (18) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C26-H26····O21, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico <i>c</i>	346
Figura 4.100 -	Espectro eletrônico no complexo (1).....	148
Figura 4.101 -	Espectros de RPE em banda X do complexo (1): (a) sólido, temperatura ambiente; (b) sólido, 77K; (c) solução em H ₃ CCN, temperatura ambiente; (d) solução em H ₃ CCN, 77K.....	148
Figura 4.102 -	Espectros eletrônicos no complexo (3): SM2 - 500µL da SM1 (2,4396x10 ⁻⁴ mol/L) mais 2mL de DMF e D21 até D28 – adição de 500µL de DMF em cada diluição.....	175
Figura 4.103 -	Curva de calibração do complexo (3) para a banda λ = 430nm para a determinação da absorvidade molar.....	176
Figura 4.104 -	Espectros eletrônicos no complexo (3): SM1 – adição de 3mL (2,4396x10 ⁻⁴ mol/L); D2 até D6 – adição de 500µL de DMF em cada diluição.....	176
Figura 4.105 -	Curva de calibração do complexo (3) para a banda λ = 622nm para a determinação da absorvidade molar. Os valores de absorbância D5 e D6 não foram plotados, pois estes valores são muito baixos (A < 0,5).....	177
Figura 4.106 -	Espectros de RPE em banda X do complexo (3).....	178

Figura 4.107 -	Espectros eletrônicos no complexo (4): SM8 – 3mL ($2,4396 \times 10^{-4}$ mol/L); D81 – 2mL da SM8 mais 1mL de DMF; D82 até D88 – adição de 500 μ L de DMF em cada diluição.....	191
Figura 4.108 -	Curva de calibração do complexo (4) para a banda $\lambda = 466\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar. [$1\mu = 10^{-4}$ mol/L].....	192
Figura 4.109 -	Curva de calibração do complexo (4) para a banda $\lambda = 626\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar. Os valores de absorbância no espectro da SM2 e D81 não foram plotados, pois estes apresentaram extrapolações ($A > 1,5$).....	192
Figura 4.110 -	Espectros de RPE em banda X do complexo (4): (a) sólido, temperatura ambiente; (b) sólido, 77K e (c) sólido, 77K, zoom.....	193
Figura 4.111 -	Espectros eletrônicos de absorção na região UV-Vis do complexo (13) em THF: (1) – 355nm, (2) – 295nm e (3) – 238nm.....	299
Figura 4.112 -	Espectro eletrônico do composto (18) em THF (5×10^{-4} mol.L $^{-1}$): (1) - 425nm, (2) – 277nm e (3) – 239nm.....	348

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Alguns fármacos análogos ao triazenos utilizados em atividades biológicas.....	32
Tabela 3.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.....	67
Tabela 3.2 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.....	68
Tabela 3.3 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.....	69
Tabela 3.4 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.....	70
Tabela 3.5 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.....	71
Tabela 3.6 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.....	72
Tabela 3.7 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (7). Desvio padrão entre parênteses.....	73
Tabela 3.8 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8). Desvio padrão entre parênteses.....	74
Tabela 3.9 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (9). Desvio padrão entre parênteses.....	75
Tabela 3.10 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (10). Desvio padrão entre parênteses.....	76
Tabela 3.11 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (11). Desvio padrão entre parênteses.....	77
Tabela 3.12 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (12). Desvio padrão entre parênteses.....	78
Tabela 3.13 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (13). Desvio padrão entre parênteses.....	79
Tabela 3.14 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (14). Desvio padrão entre parênteses.....	80
Tabela 3.15 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (15). Desvio padrão entre parênteses.....	81
Tabela 3.16 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (16). Desvio padrão entre parênteses.....	82

Tabela 3.17 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (17). Desvio padrão entre parênteses.....	83
Tabela 3.18 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (18). Desvio padrão entre parênteses.....	84
Tabela 4.1 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).....	138
Tabela 4.2 – Comparação entre as distâncias Cu-N _{triazeno} do [Cu(C ₆ H ₅ NNN-C ₆ H ₅) ₂], [Cu(F-C ₆ H ₄ N ₃ C ₆ H ₄ F)] ₄ e do complexo (1).....	140
Tabela 4.3 – Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (1). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	145
Tabela 4.4 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.....	146
Tabela 4.5 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2).....	153
Tabela 4.6 – Comparação dos comprimentos de ligação Cu-N para os complexos encontrados na literatura e o complexo (2).....	155
Tabela 4.7 – Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (2). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	157
Tabela 4.8 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2). Desvios padrão entre parênteses.....	161
Tabela 4.9 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3).....	166
Tabela 4.10 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (3). Desvios padrão entre parênteses.....	172
Tabela 4.11 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4).....	182
Tabela 4.12 – Principais distâncias interatômicas (Å) Cu-N _{triazeno} para os complexos {Cu[O ₂ NC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ F] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ } e {Cu[F ₃ CC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ N-O ₂] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ }. Desvios-padrão entre parênteses.....	186
Tabela 4.13 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (4). Desvio Padrão entre parênteses.....	189
Tabela 4.14 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5).....	198
Tabela 4.15 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (5). Desvios padrão entre parênteses.....	203
Tabela 4.16 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (6).....	208
Tabela 4.17 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (6). Desvios padrão entre parênteses.....	216

Tabela 4.18 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (7).....	221
Tabela 4.19 – Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (7). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	227
Tabela 4.20 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (7). Desvios padrão entre parênteses.....	227
Tabela 4.21 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8).....	232
Tabela 4.22 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (8). Desvios padrão entre parênteses.....	241
Tabela 4.23 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (9).....	245
Tabela 4.24 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (9). Desvios padrão entre parênteses.....	255
Tabela 4.25 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (10).....	259
Tabela 4.26 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (10). Desvios padrão entre parênteses.....	269
Tabela 4.27 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (11).....	274
Tabela 4.28 – Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (11). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	280
Tabela 4.29 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (11). Desvios padrão entre parênteses.....	280
Tabela 4.30 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (12).....	284
Tabela 4.31 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (12). Desvios padrão entre parênteses.....	289
Tabela 4.32 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (13).....	293
Tabela 4.33 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (13). Desvios padrão entre parênteses.....	298
Tabela 4.34 – Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (14).....	303
Tabela 4.35 – Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (14). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	307
Tabela 4.36 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (14). Desvios padrão entre parênteses.....	310
Tabela 4.37 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (15).....	314

Tabela 4.38 - Comparação entre as distâncias Cu-N _{triazeno} do [Ag(R-NNN-R)] ₂ (R = 2-C ₆ H ₄ -C(O)OCH ₃), [Ag(R-NNN-R)] ₄ (R = 2-C ₆ H ₄ -COCH ₃) e do complexo (15).....	316
Tabela 4.39 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (15). Desvio padrão entre parênteses.....	320
Tabela 4.40 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (16).....	324
Tabela 4.41 - Comparação entre as distâncias Cu-N _{triazeno} do [Ag(R-NNN-R)] ₂ (R = 2-C ₆ H ₄ -C(O)OCH ₃) e do complexo (16).....	327
Tabela 4.42 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (16). Desvio padrão entre parênteses.....	328
Tabela 4.43 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (17).....	332
Tabela 4.44 - Comparação entre as distâncias Zn-N _{triazeno} do [Zn(C ₈ H ₁₀ N ₃ O ₂) ₂] e do complexo (17).....	334
Tabela 4.45 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (17). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	336
Tabela 4.46 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (17). Desvio padrão entre parênteses.....	338
Tabela 4.47 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (18).....	342
Tabela 4.48 – Ângulos interplanares selecionados entre os principais fragmentos do composto (18).....	344
Tabela 4.49 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (18). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.....	345
Tabela 4.50 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no composto (18). Desvio padrão entre parênteses.....	346
Tabela 4.51 – Dados de espectroscopia eletrônica do composto (18).....	348
Tabela 4.52 – Dados de espectroscopia eletrônica do complexo (3) em DMF.....	174
Tabela 4.53 – Dados de espectroscopia eletrônica do complexo (4) em DMF.....	191
Tabela 4.54 – Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas (cm ⁻¹) para os pré-ligantes LH ou (18), LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7 e LH8.....	350
Tabela 4.55 – Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas (cm ⁻¹) para os complexos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) e (17).....	351

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 -	Esquema da síntese dos pré-ligantes LH, LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7 e LH8 e dos complexos (1) a (17).....	89
ESQUEMA 2 -	Síntese do composto 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	89
ESQUEMA 3 -	Modelo Genérico das reações com nitrito isoamílico.....	87
ESQUEMA 4 -	Simbologia empregada para a estrutura $[\text{Cu}(\text{RNNNR})_4]_4$ (R = C ₆ H ₅).....	141
ESQUEMA 5 -	Simbologia empregada para a estrutura $[\text{Ag}(\text{MeORNNNROME})_4]_2$ (R = C ₆ H ₄).....	318

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ph	Grupo Fenila
py	Piridina
Ar	Aromático
THF	Tetrahidrofurano
PPh ₃	Trifenilfosfina
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
MeOH	metanol
EtOH	etanol
°	Graus
v	Estiramento
v _s	Estiramento simétrico
v _{as}	Estiramento assimétrico
d	Deformação angular
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>hkl</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
UV-Vis	Ultra Violeta e Visível
IV	Infravermelho
1D	Unidimensional
2D	Dimensional
ppm	Partes por milhão
r.m.s.	Desvio médio quadrático da planaridade
µg/mL	Micrograma por mililitro
s.o.f.	" <i>site occupation factor</i> " ou fator ocupacional local
(I)	Efeito de indução
(M)	Efeito de ressonância ou mesomérico
pág.	Página
ε	Absortividade molar
TCLM	Transferência de Carga Ligante-Metal
TCML	Transferência de Carga Metal-Ligante
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 – Triazenos

Os triazenos são compostos orgânicos, pertencentes da família dos compostos nitrogenados de cadeia aberta (alifáticas), caracterizados pelo grupo diazoamínico, constituído de três átomos de nitrogênio ligados em seqüência¹, conforme representa a Figura 1.1.

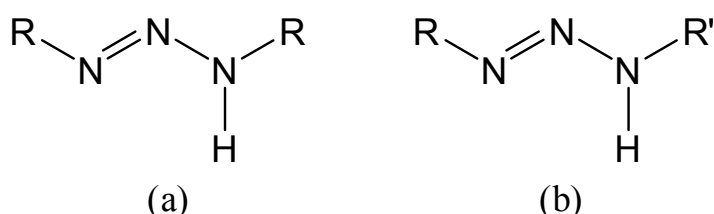


Figura 1.1 - Representação estrutural genérica de triazeno simétrico (a) e assimétrico (b).

Estas cadeias nitrogenadas, que apresentam 3, 4, 5 ou mais átomos de nitrogênio em seqüência, podem ser facilmente estabilizadas por substituintes estrategicamente selecionados (R, R'), permitindo assim várias possibilidades de coordenação, por proporcionarem uma grande disponibilidade eletrônica em função da geometria molecular e da presença dos sítios doadores de elétrons.²

1.1 - A Química de Coordenação

A química de coordenação com ligantes catenados de nitrogênio data de 1859, quando Peter Griess³ sintetizou o primeiro triazeno simétrico, o 1,3-*bis*(fenil)triazeno, como mostra a Figura 1.2. Apenas em 1972, com o desenvolvimento da Difração de Raios-X, Gladkova e Kondrashev⁴, determinaram a estrutura cristalina e molecular do 1,3-*bis*(fenil)triazeno. A descrição desta molécula foi relatada por Benson, no livro *The High Nitrogen Compounds em 1984*.⁵

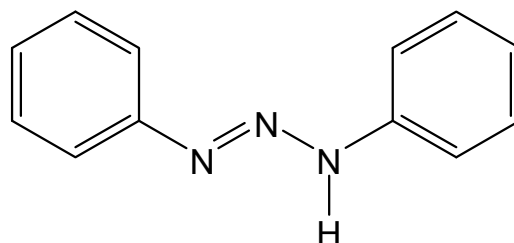


Figura 1.2 - Representação estrutural do 1,3-*bis*(fenil)triazeno.³

A primeira investigação da química de coordenação de um derivado do 1,3-*bis*(fenil)triazeno foi realizado em 1887 por Meldola.⁶ Compostos trizenos ligados a grupos arilas (diariltriazenos) ou a grupos alquilas (alquilaril e/ou dialquiltriazenos), como 1,3-substituintes (Ar-N=N-NH-Ar), estão sendo intensamente estudados durante as últimas duas décadas.⁷ A presença destes substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais da cadeia triazenídica, influencia na maior ou menor estabilização da cadeia, através de efeitos indutivos e mesoméricos; assim como, possibilitam uma química estrutural bastante rica pelas reações de complexação com diversos íons metálicos.⁸ Os alquilaril e dialquiltriazenos, menos estáveis que os diariltriazenos, foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez por Dimroth^{9,10} em 1903 e 1906, respectivamente.

Numerosos exemplos de compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos, elucidados por estudos de Difração de Raios-X, demonstram diferentes modos de coordenação destes complexos no estado sólido¹, como mostrado na Figura 1.3. Em **(a)** e **(b)** estão representados os modos monodentados terminais com ligante na forma neutra ou aniônica, respectivamente. Em **(c)** tem-se a representação da forma bidentada do tipo quelato (formando anéis de quatro membros). A coordenação em ponte entre dois centros metálicos (formando anéis de cinco membros) são mostrados em **(d)** e **(e)**, sendo esta última do tipo *syn syn* – $\eta^1: \eta^1: \mu_2$.

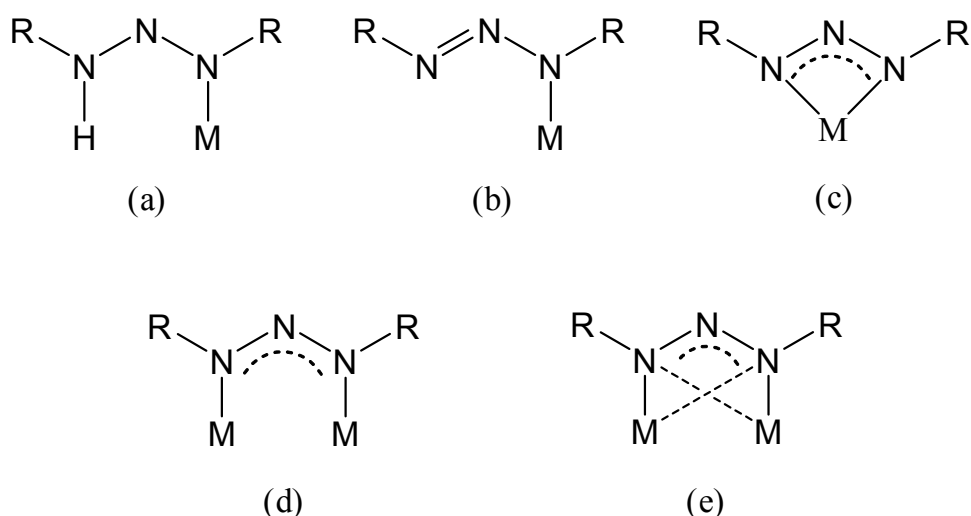


Figura 1.3 - Principais modos de coordenação: coordenação monodentada terminal neutra em (a); monodentada terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c) e coordenação em ponte em (d) e (e).¹

1.1.1 - A Importância dos Triazenos

A importância da química dos triazenos é diferenciada dos demais ramos da ciência pela sua diversidade de aplicações nas mais diversas áreas da química. Nos últimos anos, compostos triazenídicos foram pesquisados, impulsionados pela diversidade de aplicações em áreas da química orgânica, analítica, atividade biológica¹¹, bioinorgânica e da química de coordenação.

Vários compostos triazenídicos têm sido objetos de patentes nos últimos anos. O que proporcionou este aumento do número de reivindicação foi a diversidade de aplicações dos triazenos. Em uma pesquisa no programa *Scopus - Find out* (via CAPES)¹², usando a palavra chave *triazene* e *triazenide*, entre o ano de 2000 e 2007, foi encontrado mais de 300 patentes das mais variadas aplicações dos triazenos, tais como: adesivos e resinas fotossensíveis, anti-corrosivos, compostos antineoplásicos, antivirais e antibióticos, além de fluidos hidráulicos e materiais termossensíveis.¹³

Estes estudos geralmente se concentram em uma grande variedade de aplicações que vão desde a Química Medicinal, Agroquímicos, como unidades cromóforas fotoquimicamente ativas até a Química Fina, como reagentes para determinação de metais em química analítica: 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)-triazeno (CADION A) e 1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno (CADION 2B), representados na Figura 1.4. Em síntese orgânica, destacam-se como agentes protetores (agentes oxidantes e redutores) e alquilantes, ligantes em catálise organometálica, iniciadores de reações de polimerização e esterificação, proteção e precursores de síntese (síntese total da Vancomicina), representado na Figura 1.5, entre outras aplicações.^{14,15,16}

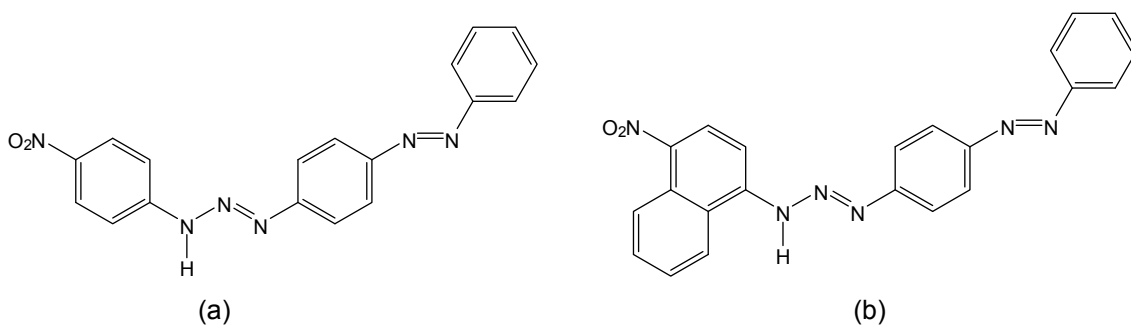


Figura 1.4 - Representação estrutural dos reagentes analíticos CADION A (a) e CADION 2B (b).¹⁴

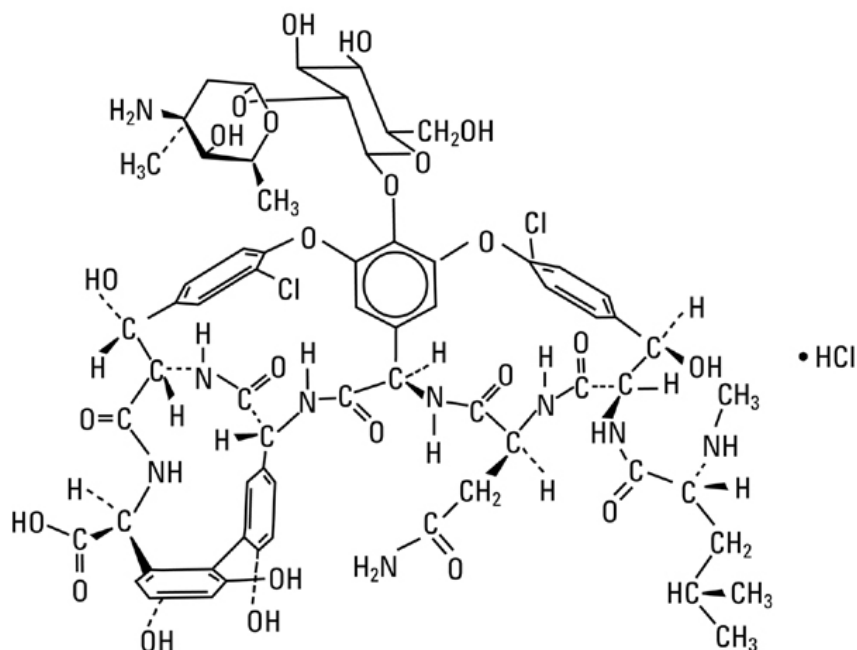


Figura 1.5 - Representação estrutural da Vancomicina.¹⁵

Uma das aplicações dos triazenos é na Medicina, onde fármacos são utilizados em atividades biológicas, atuando como agente mutagênico, antineoplásicos, teratogênico, antitumorais (antilinfomas) e antitripanossômicos. Destacam-se na Tabela 1.1, alguns compostos triazenídicos conhecidos comercialmente, tais como: Dacarbazina®¹⁷ e derivados^{18,19}, Berenil®²⁰ e Termozolomida®²¹. Recentemente foi atribuído ao composto triazenídico 3,3-dialquil-1-ariltriazenio, um potencial nas atividades antimalárico.²²

Tabela 1.1 - Alguns fármacos análogos ao triazenos utilizados em atividades biológicas.¹⁷⁻²¹

Nome	Nome Comercial	Propriedades
5-(3,3-dimetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida	Dacarbazina® (DTIC)	antineoplásicos
5-[3,3-bis(2-cloroetil-1-triazenil)imidazol-4-carboxamida	Dacarbazina® (BTIC)	antineoplásicos
3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazol[5,1-d][1,2,3,5]Tetrazina-8-carboxiamida	Termozolomida® (TEM)	antineoplásicos
[bis(4-amidinofenil)-1,3-triazeno]	Berenil®	antitripanossômicos

Nos últimos anos, numerosos compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos foram estudados por apresentarem, no estado sólido, interações que

possibilitam a formação de ligações intramoleculares e intermoleculares, formando arranjos supramoleculares unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais. Estes arranjos supramoleculares contribuem para a elucidação de questões relacionadas, por exemplo, com as propriedades químicas de materiais, bem como, a formação de dímeros, trímeros e até mesmo polímeros.²³

Atualmente tem-se observado em alguns complexos de Hg(II) com pré-ligantes triazenídicos, interações do tipo metal-areno π . Estas interações do tipo metal-areno π podem levar estes complexos a arranjos supramoleculares conhecidos como *Téctons*.

Téctons podem ser definidos como unidades estruturais moleculares ativas, que contém em sua estrutura informações energéticas e geométricas relativas às cadeias projetadas. Estas cadeias moleculares são geradas por processos de auto-arranjo que acontecem entre *téctons* complementares.²⁴

Geralmente estes estudos se concentram na versatilidade da química estrutural dos trizenos no estado sólido. A coordenação de metais deficientes de elétrons a pré-ligantes triazenídicos com substituinte nitro, carboximetil ou carboxietil, metóxi, acetil e halogênios nas posições *meta*, *para* ou *orto* dos anéis arilas, tem sido muito utilizada nos últimos tempos em reações envolvendo a química dos trizenos.

Os complexos triazenídicos podem exibir interações ou ligações intermetálicas, do tipo $d^{10}-d^{10}$ (M–M), envolvendo os orbitais *s* ou *sp*, com íons metálicos de Cu(I), Tl(I) e Ag(I), podendo estabilizar estados de oxidação incomuns ou apresentar propriedades catalíticas e/ou eletroquímicas, através da formação de complexos dímeros ou até trímeros.²⁵

1.2 – OBJETIVOS

A síntese de compostos trizenos representa um papel importante em todas as áreas da química, principalmente na Química de Coordenação, por proporcionarem uma grande versatilidade eletrônica e geométrica aos centros metálicos.

Esse trabalho tem como objetivo principal, sintetizar e discutir estruturas cristalinas e moleculares de complexos inéditos por difração de Raios-X em monocristal, envolvendo a participação de derivados do 1,3-*bis*(fenil)triazeno. Dessa forma, avaliar os seguintes aspectos, com relação ao trabalho realizado:

- I. Síntese de uma série de pré-ligantes estruturalmente diferenciados, estrategicamente substituídos nas posições areno terminais para avaliar possíveis efeitos estéricos e eletrônicos dos mesmos;
- II. Explorar novos arranjos supramoleculares com estes pré-ligantes triazenídicos, visando estudar interações intra e intermoleculares não-covalentes;
- III. Síntese de um complexo mononuclear de Zn(II), metal este essencial nos organismos vivos e raro com pré-ligantes triazenídicos;
- IV. Síntese de complexos multinucleares de Tl(I), Cu(I) e Ag(I) com pré-ligantes triazenídicos, avaliando as ligações intermetálicas e arranjos supramoleculares;
- V. Promover uma nova geometria de coordenação para complexos triazenídicos de Ni(II) frente a ligantes piridínicos, composto, esse, raro na literatura;
- VI. Investigar a existência de interações não-covalentes na formação de arranjos supramoleculares dos compostos elucidados por difração de Raios-X de monocristal;

VII. Estudar o efeito dos grupamentos substituintes da cadeia triazenídica na posição *orto*, exercendo impedimento estérico, proteção e mudança no modo de coordenação dos centros metálicos;

VIII. Caracterização e elucidação estrutural do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, através da análise estrutural cristalina e molecular, por difração de Raios-X em monocristais;

IX. Caracterização dos demais compostos sintetizados, derivados do 1,3-*bis*(fenil)triazeno, utilizando a Análise Elementar (AE CHN), a Espectroscopia de Infravermelho (IV), Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H) e a Espectroscopia do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Difração de Raios-X em monocristal;

X. Investigar os complexos de Cu(II) sintetizados, utilizando a Espectroscopia Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Espectroscopia do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Difração de Raios-X em monocristal;

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2 - REVISÃO DA LITERATURA

A Revisão da Literatura concentra-se em selecionar e apresentar, cronologicamente, exemplos de compostos que mais se assemelham aos objetivos e da parte experimental pertinentes a este trabalho. Foi realizada pesquisa no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*¹², utilizando como tema de busca *triazene e triazenide complex Hg(II), Ni(II), Ag(I), Tl(I), Cu(I), Cu(II) e Zn(II)*.

Primeiramente, serão apresentados exemplos de pré-ligantes triazenos (triazenos livres) encontrados, recentemente na literatura e posteriormente, exemplos de complexos relacionados a estes triazenos livres, elucidados estruturalmente por Difração de Raios-X em monocristal. Alguns compostos selecionados estão omitidos os átomos de hidrogênio, devido à ausência de parâmetros térmicos e geométricos no *CCDC*.

2.1 - Pré-ligantes Triazenos Monocatenados

Em 1961, Kondrashev²⁶ publicou a estrutura molecular e cristalina do composto simétrico, 1,3-*bis*(4-bromofenil)triazeno, representada na Figura 2.1, envolvendo os grupamentos bromo nas posições *para* dos anéis fenílicos.

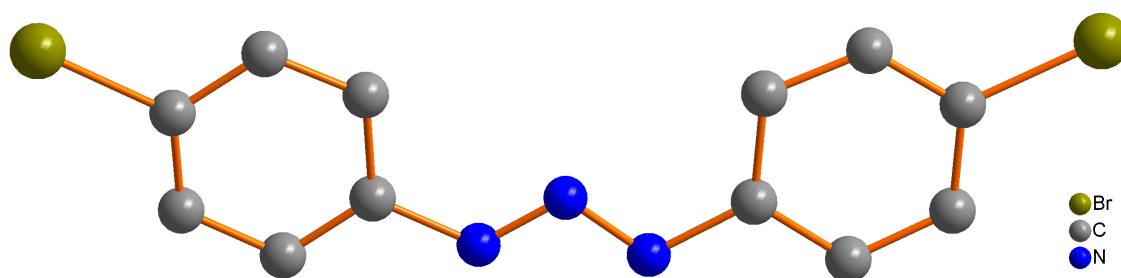


Figura 2.1 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(4-bromofenil)triazeno.²⁶

Em 1965, Omel'Chenko et al.²⁷, determinaram a estrutura molecular e cristalina do composto assimétrico, 1-(2,4-dibromofenil)-3-feniltriazeno, representado na Figura 2.2, contendo os grupamentos bromo nas posições *orto* e *para* de um dos anéis fenílicos.

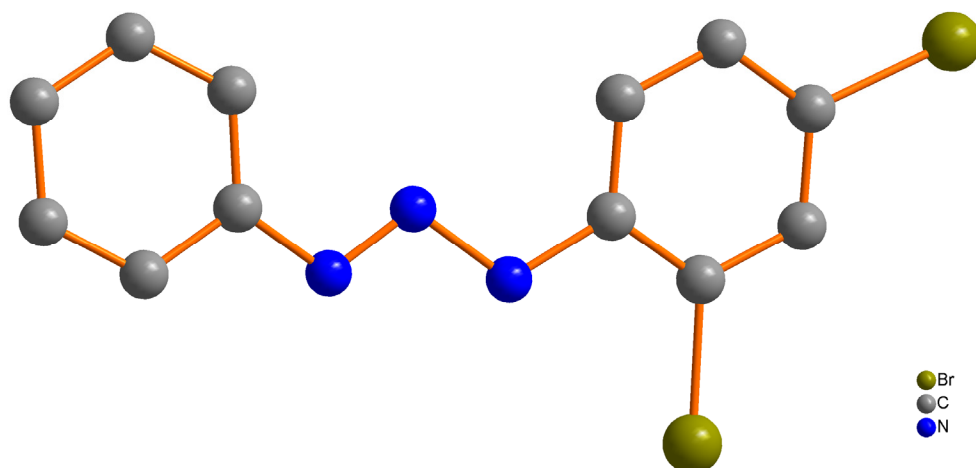


Figura 2.2 - Projeção estrutural do composto 1-(2,4-dibromofenil)-3-feniltriazeno.²⁷

Em 1974, Kondrashev²⁸ elucidou a estrutura cristalina e molecular do composto assimétrico 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno, representado na Figura 2.3, contendo o grupamento nitro (-NO₂) na posição *para* de um dos anéis fenílicos.

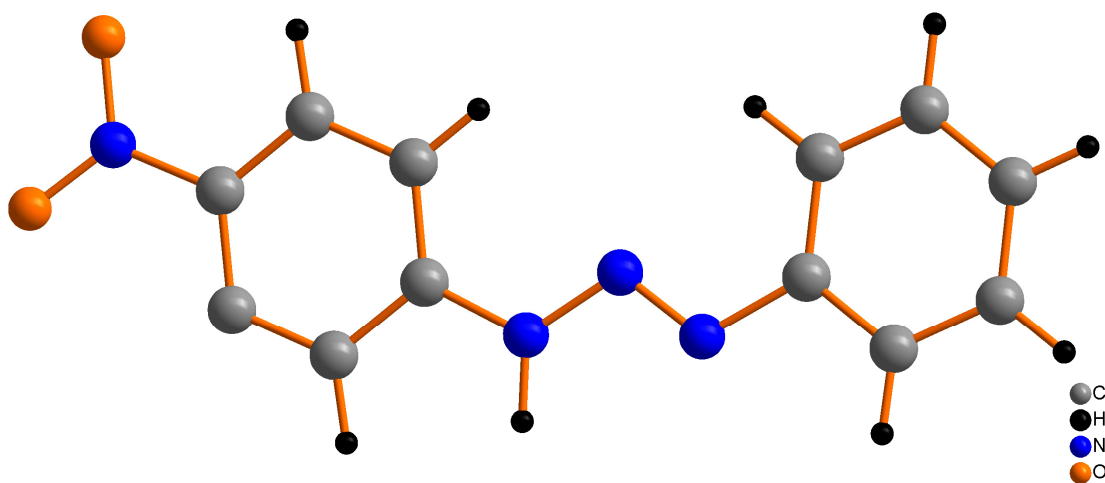


Figura 2.3 - Projeção estrutural do composto 1-(4-nitrofenil)-3-feniltriazeno.²⁸

Em 1991, Walton et al.²⁹, publicaram a elucidação da estrutura cristalina e molecular do composto simétrico 1,3-*bis*[4-(2-(dimetilamino)etoxicarbonil)fenil]triazeno monohidratado, representada na Figura 2.4.

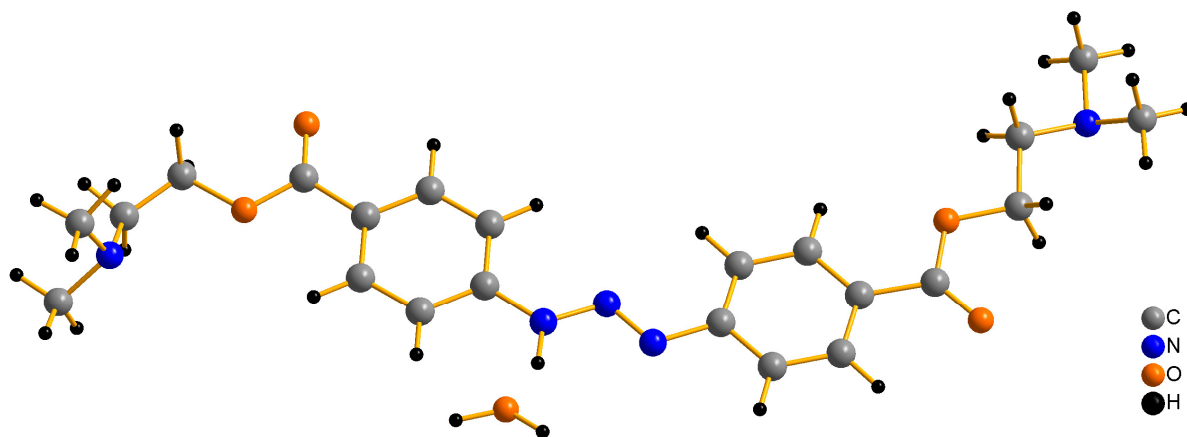


Figura 2.4 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*[4-(2-(dimetilamino)etoxicarbonil)fenil]triazeno monohidratado.²⁹

No ano de 1999, Zhang et al.³⁰, relataram a síntese e a elucidação da estrutura cristalina e molecular do 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno, representada na Figura 2.5. No mesmo ano, Rodrigues et al.³¹, publicaram a estrutura cristalina e molecular do composto simétrico 1,3-*bis*(2-metoxicarbonilfenil)triazeno, representada na Figura 2.6.

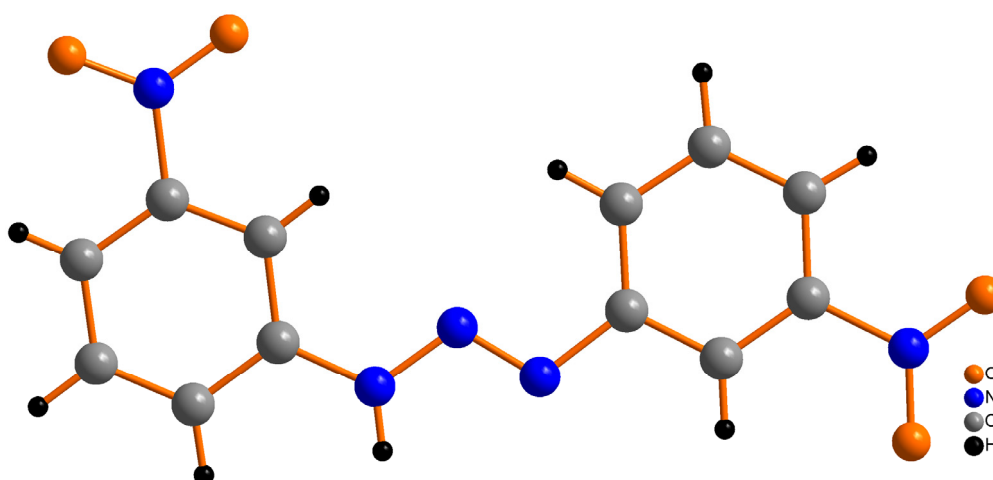


Figura 2.5 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno.³⁰

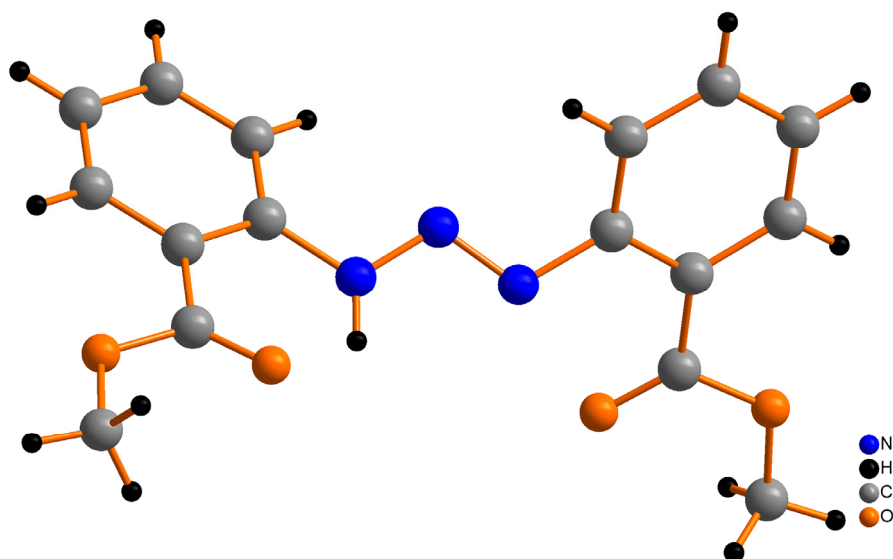


Figura 2.6 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(2-metoxicarbonilfenil)triazeno.³¹

No ano de 2000, Zhang et al.³², publicaram a estrutura cristalina e molecular do composto assimétrico 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno, representada na Figura 2.7, envolvendo os substituintes cloro (*p*-Cl) e o grupo nitro (*p*-NO₂) dos anéis fenílicos.

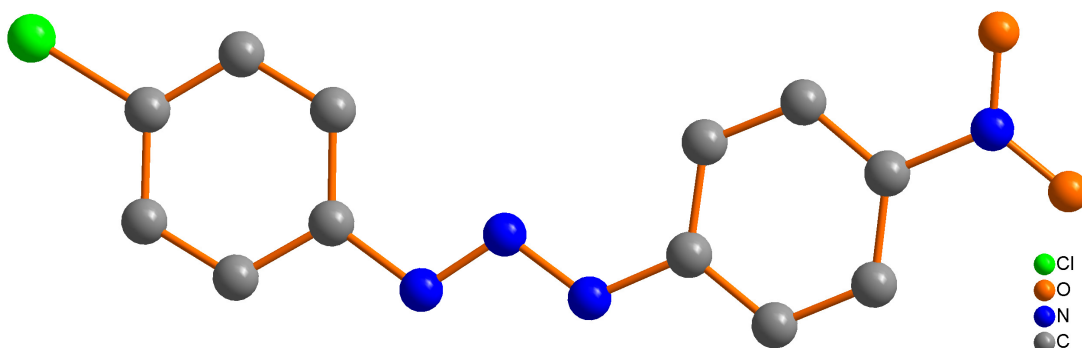


Figura 2.7 - Projeção estrutural do composto 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno.³²

Em 2002 e 2003, Hörner et al.^{33,34}, relataram as sínteses e as elucidações das estruturas cristalinas e moleculares dos compostos simétricos 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno e 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno, representadas nas Figuras 2.8 e 2.9, respectivamente.

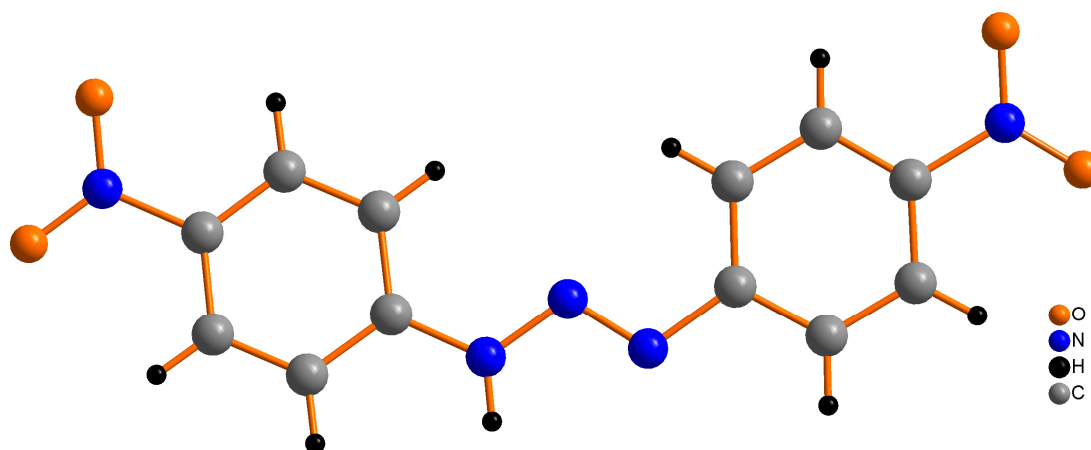


Figura 2.8 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(4-nitrofenil)triazeno.³³

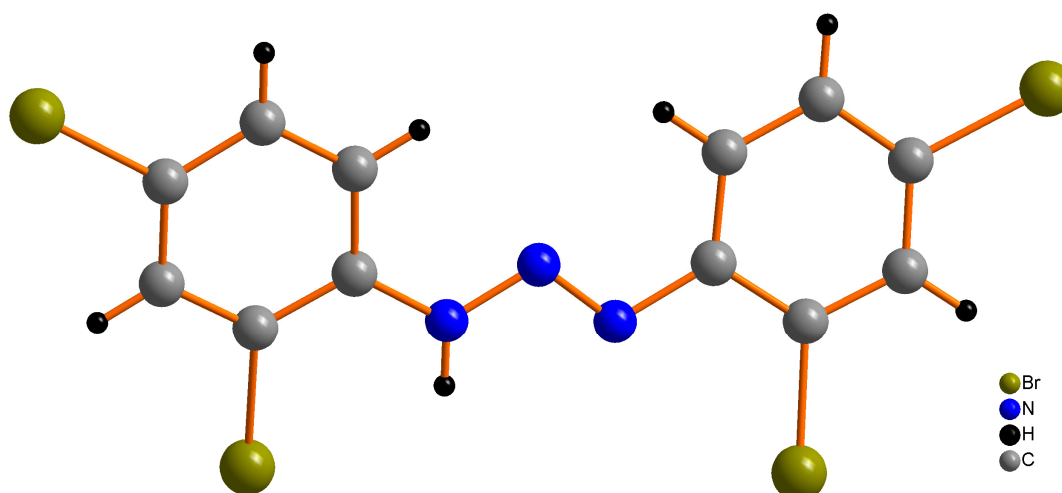


Figura 2.9 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno.³⁴

No ano de 2005, Saeki et al.³⁵, elucidaram a estrutura cristalina e molecular do composto assimétrico 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(4-metoxifenil)triazeno, representada na Figura 2.10, envolvendo os grupos metóxi (-OCH₃) nas posições *orto* e *para* e o grupo nitro (-NO₂) na posição *para* dos anéis fenílicos.

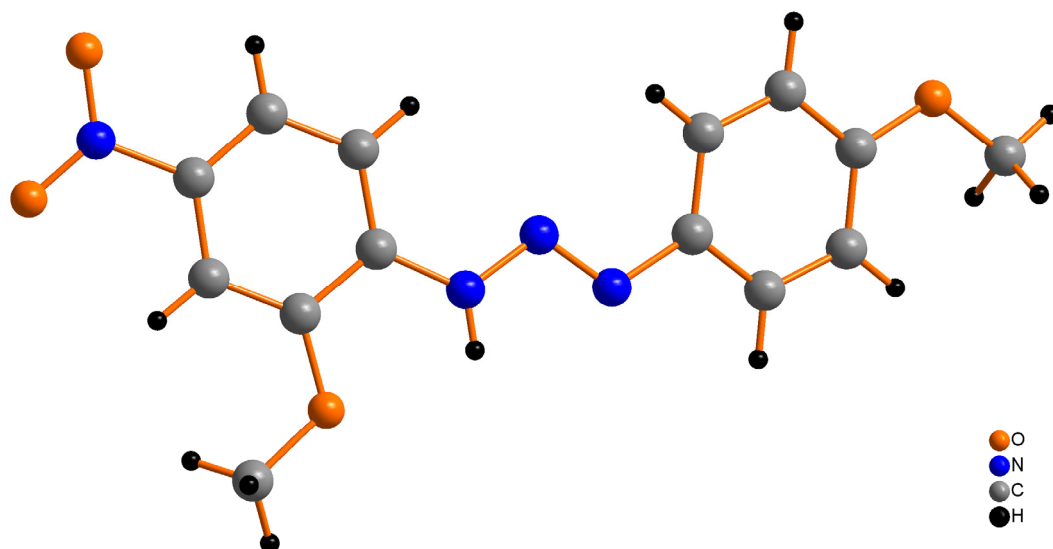


Figura 2.10 - Projeção estrutural do composto 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(4-metoxifenil)triazeno.³⁵

Em 2006, Rofouei et al.³⁶, publicaram a estrutura cristalina e molecular do composto simétrico 1,3-*bis*(2-metoxifenil)triazeno, representada na Figura 2.11.

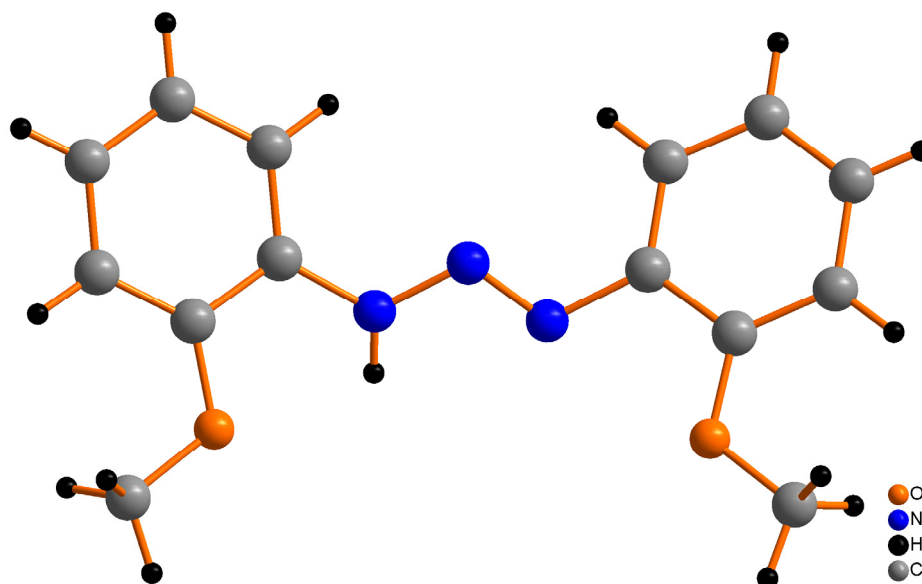


Figura 2.11 - Projeção estrutural do composto 1,3-*bis*(2-metoxifenil)triazeno.³⁶

2.2 – Complexos Triazenidos de Níquel

Corbett et al.³⁷, no ano de 1975, determinaram estrutura cristalina e molecular do complexo binuclear $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNH}_5\text{C}_6)_2]_2$, representada na Figura 2.12.

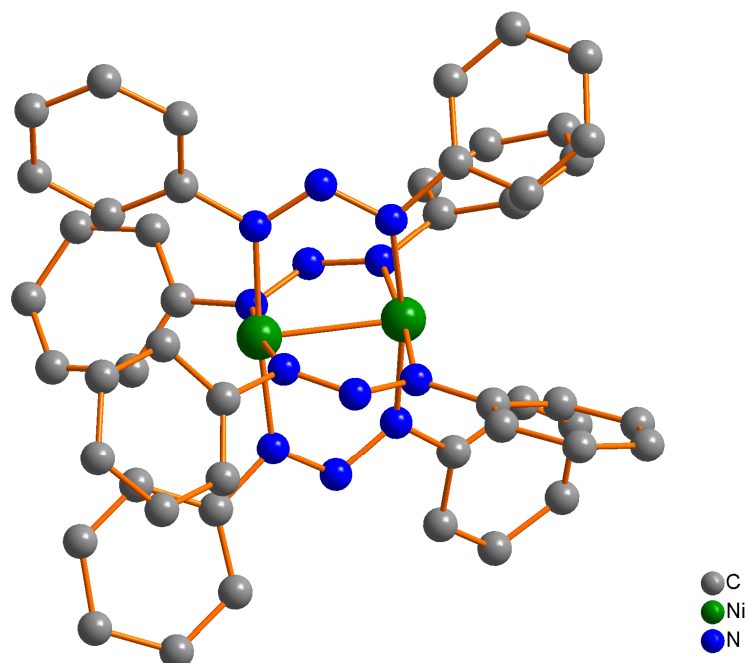


Figura 2.12 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNH}_5\text{C}_6)_2]$.³⁷

No ano de 1988, Hörner et al.³⁸, publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo binuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PhN}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{PhN}_3\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot 2\text{THF}$, sendo o primeiro complexo envolvendo pré-ligantes triazenídicos biscatenados descrito na literatura, conforme representa a Figura 2.13.

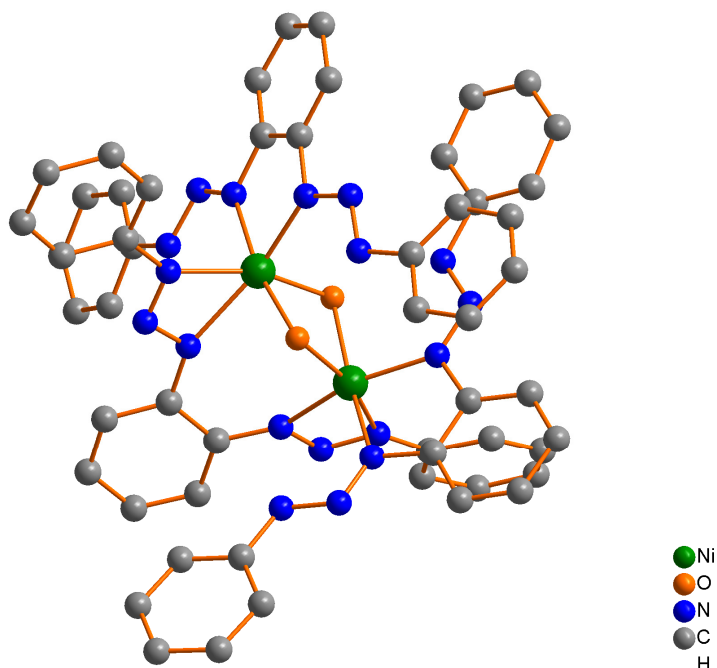


Figura 2.13 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PhN}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{PhN}_3\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot 2\text{THF}$. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.³⁸

No ano de 2000, Peregudov et al.³⁹, descreveram a síntese e a caracterização cristalográfica do complexo *trans*-[1,3-*bis*(4-fluorofenil)-3-(triazenido-*k*²*N*¹,*N*³)(2-metilfenil)-*bis*(trietilfosfina-*kN*¹)níquel(II)], conforme representa a Figura 2.14.

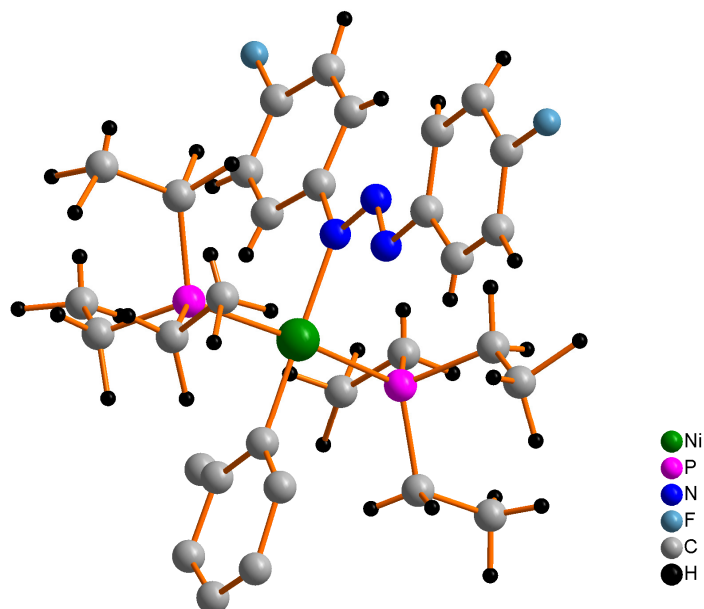


Figura 2.14 - Projeção estrutural do complexo *trans*-[1,3-*bis*(4-fluorofenil)-3-(triazenido-*k*²*N*¹,*N*³)(2-metilfenil)-*bis*(trietilfosfina-*kN*¹)níquel(II)]. Desordem posicional dos átomos de carbonos no co-ligante 2-metilfenil foi omitida para maior clareza.³⁹

Em 2003, Villis⁴⁰ descreveu a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, representada na Figura 2.15.

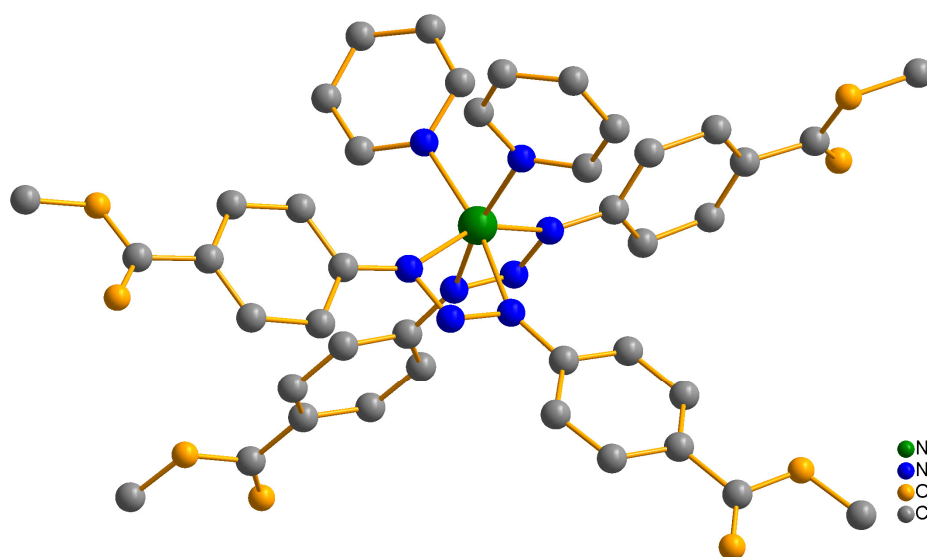


Figura 2.15 - Projeção estrutural do complexo $\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.⁴⁰

Behm⁴¹ no ano de 2006, descreveu a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo *cis-bis*[(piridina)-1,3-(4-bromofenil)triazenido-*kN*¹,*N*³]níquel(II)], representado na Figura 2.16.

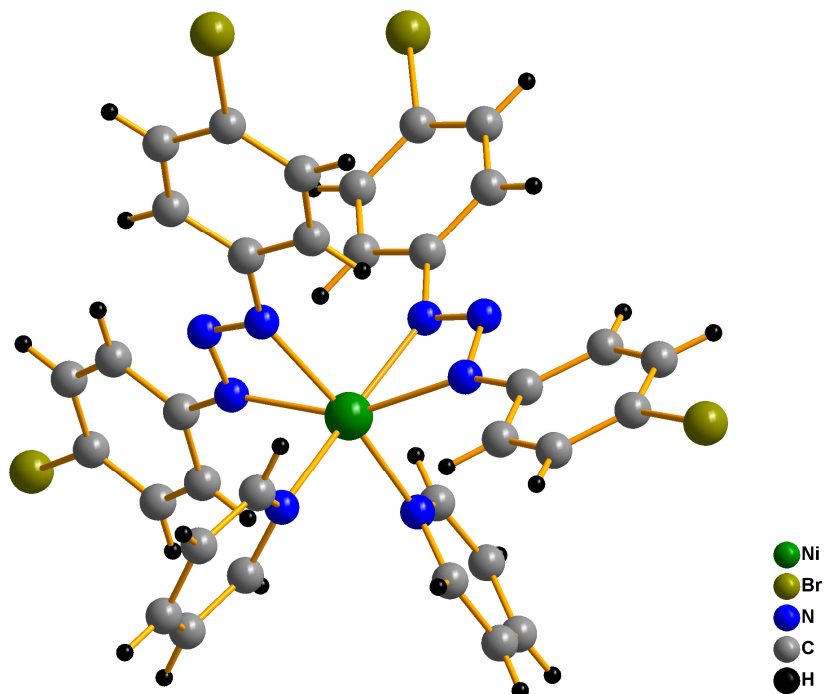


Figura 2.16 - Projeção estrutural do complexo *cis-bis*[(piridina)-1,3-(4-bromofenil)triazenido-*kN*¹,*N*³]níquel(II)].⁴¹

Posteriormente, Giglio²⁴ descreveu a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo monuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, representada na Figura 2.17.

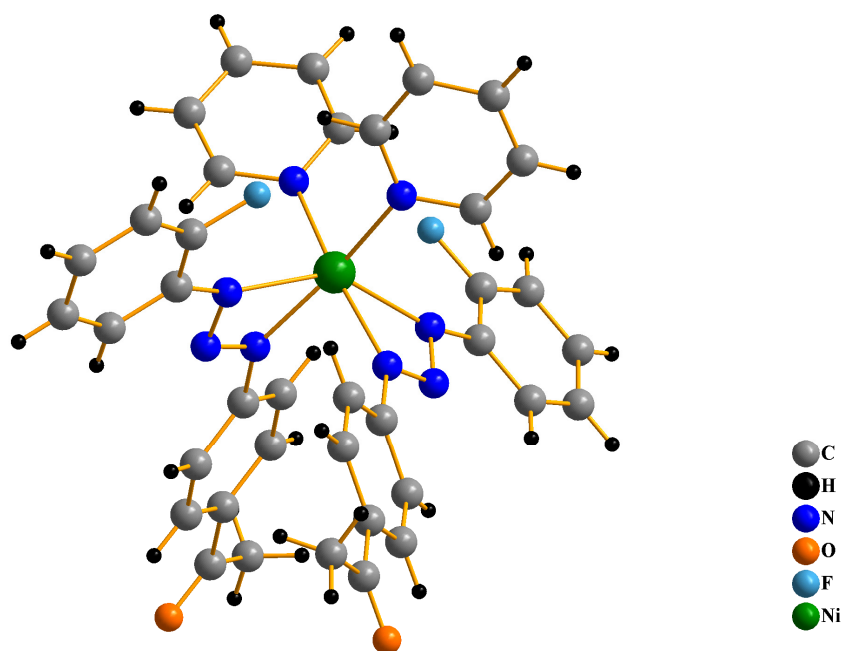


Figura 2.17 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.²⁴

2.3 – Complexos Triazenidos de Cobre

Em 1961, Brown e Dunitz⁴² publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$, representada na Figura 2.18.

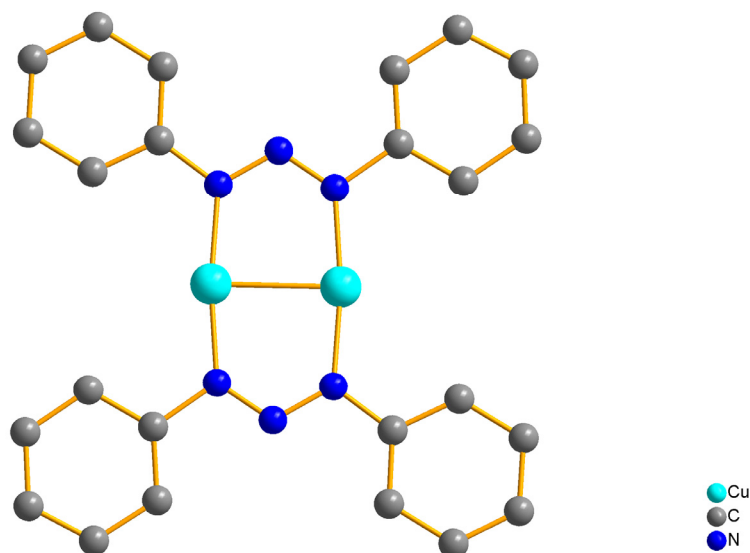


Figura 2.18 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$.⁴²

Em 1975, Corbett et al.⁴³, descreveram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]$, representada na Figura 2.19.

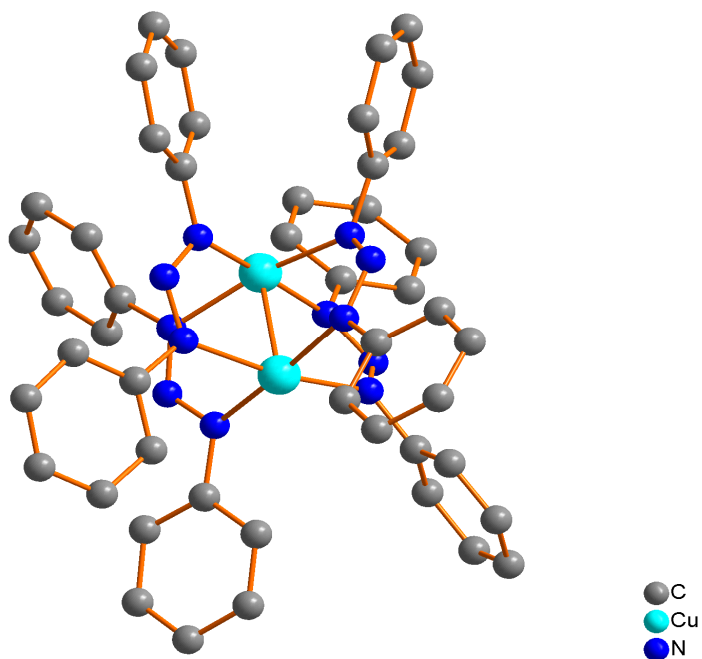


Figura 2.19 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2]_2$.⁴³

Em 1994, Hörner et al.⁴⁴, descreveram a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4(\text{O}_2)\}$, representada na Figura 2.20.

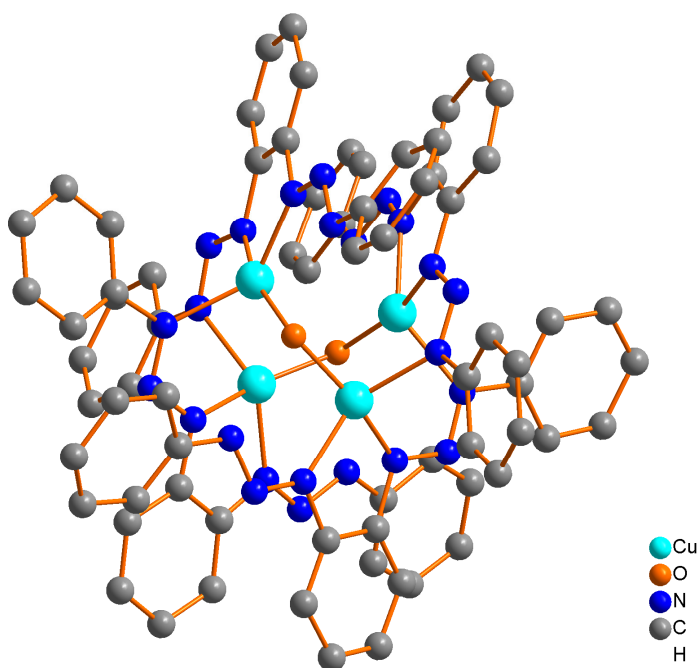


Figura 2.20 - Projeção estrutural do complexo $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4(\text{O}_2)\}$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.⁴⁴

Em 1999, Falvello et al.⁴⁵, descreveram estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4)]_2$, representada na Figura 2.21.

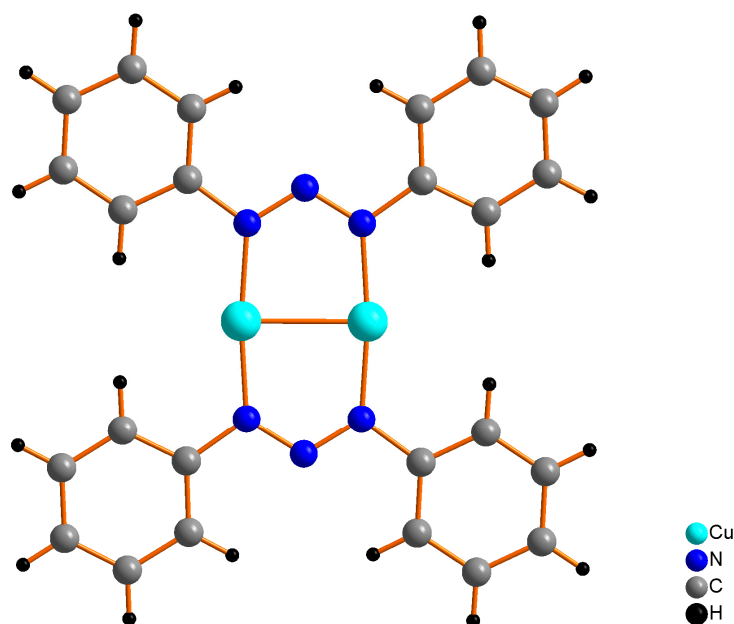


Figura 2.21 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4)]_2$.⁴⁵

Ainda em 1999, Rodrigues et al.³¹, publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$, representada na Figura 2.22.

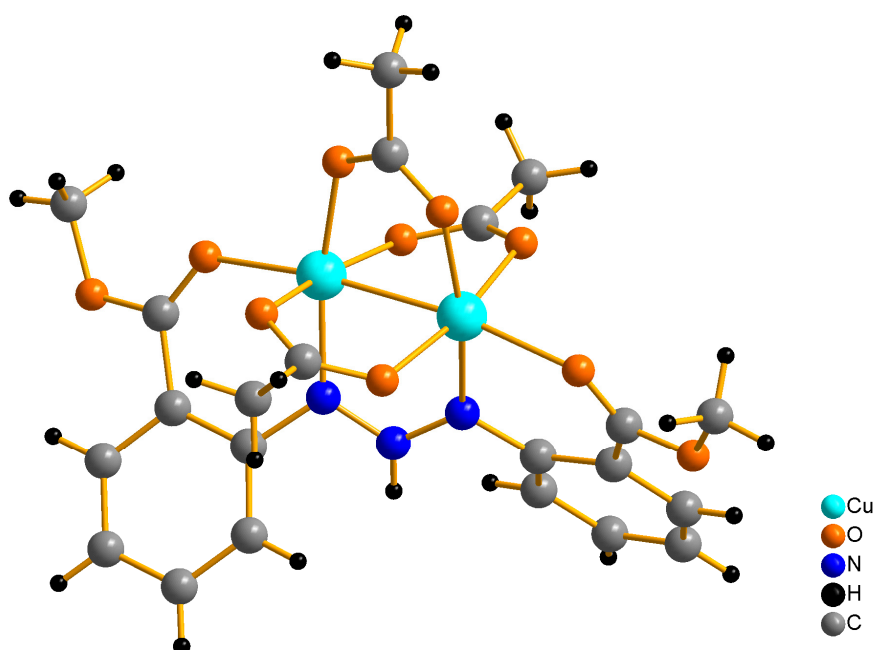


Figura 2.22 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$.³¹

Em 1988, Hartmann e Strähle⁴⁶ publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]_4$, representada na Figura 2.23.

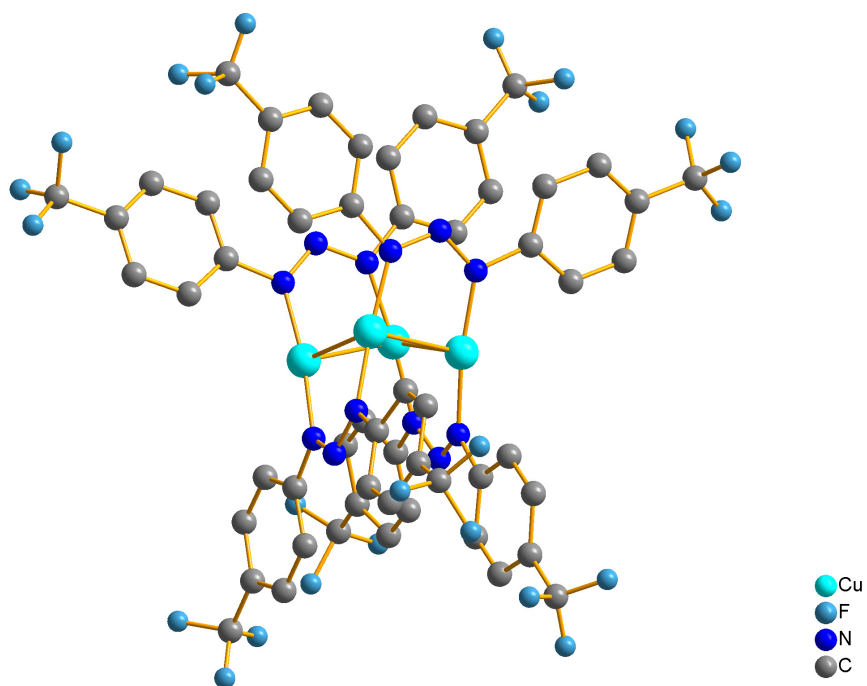


Figura 2.23 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]_4$.⁴⁶

Em 1989, Hörner et al.⁴⁷, descreveram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4$, representada na Figura 2.24.

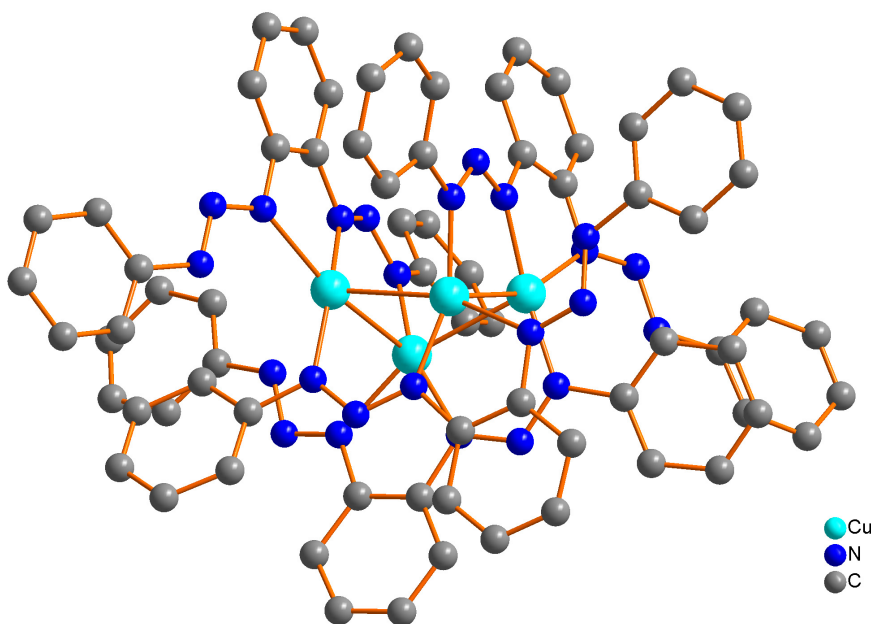


Figura 2.24 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4$.⁴⁷

Em 1990, Hartmann e Strähle⁴⁸ publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})]_4$, representada na Figura 2.25.

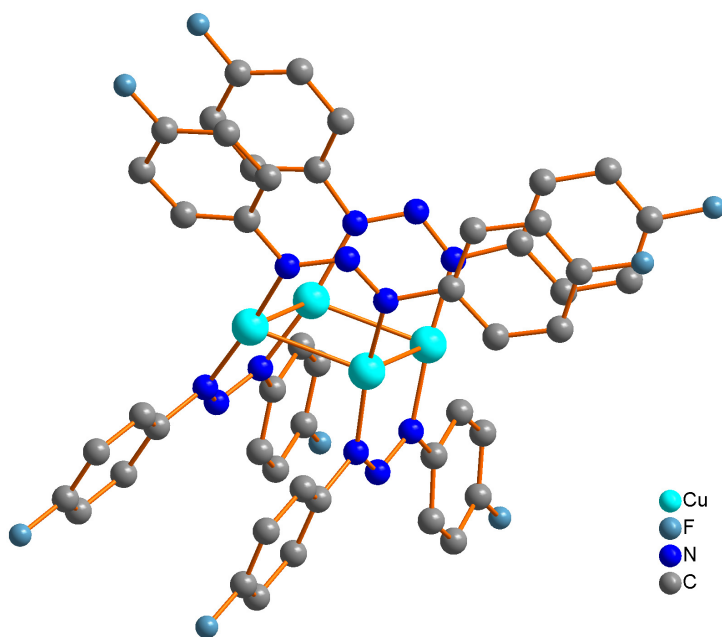


Figura 2.25 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})]_4$.⁴⁸

Ainda em 1990, Hartmann e Strähle⁴⁹ publicaram a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4)]_4 \cdot \text{THF}$, representada na Figura 2.26.

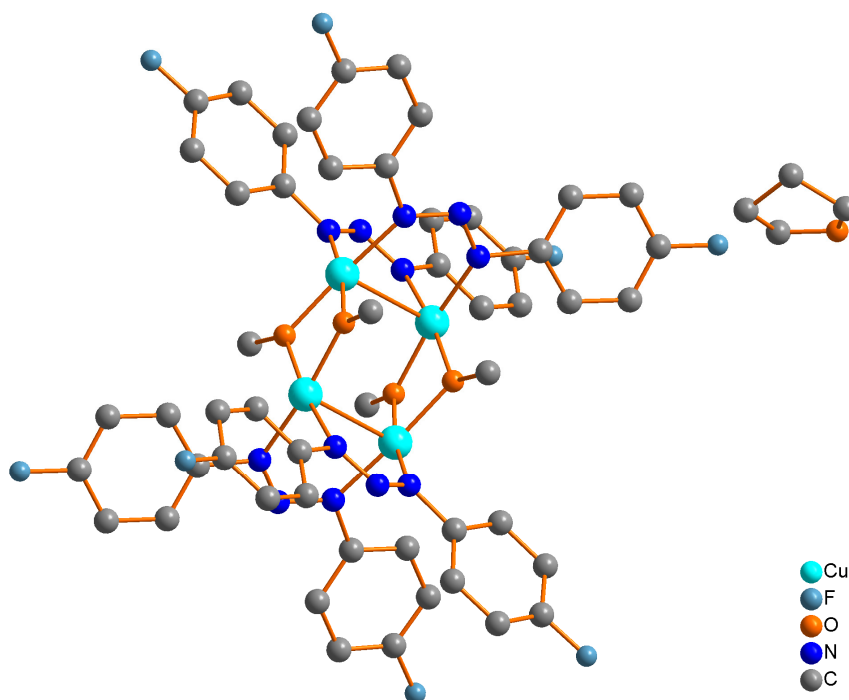


Figura 2.26 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4)]_4 \cdot \text{THF}$.⁴⁹

Em 1996, Pattanayak et al.⁵⁰, publicaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})\text{CH}_3)_2]$, representa na Figura 2.27.

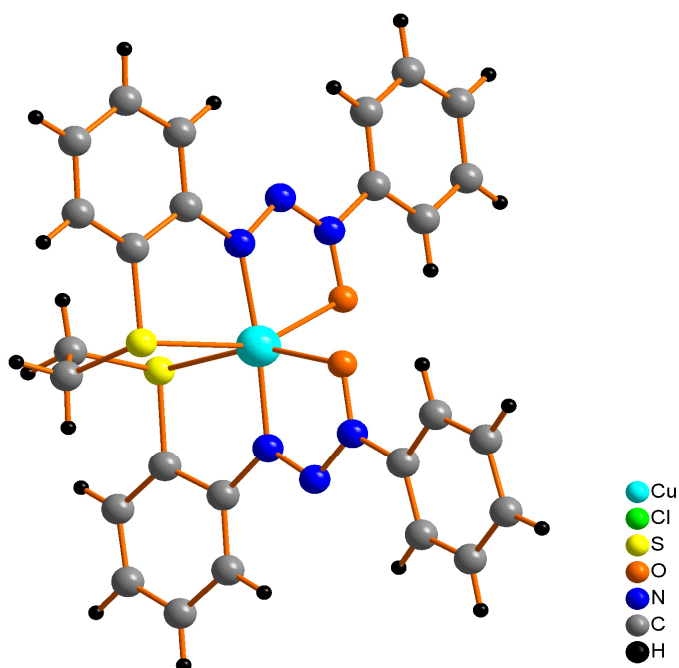


Figura 2.27 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})\text{CH}_3)_2]$.⁵⁰

Ledesma⁵¹, no ano de 2000, descreveu a síntese e a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, representado na Figura 2.28.

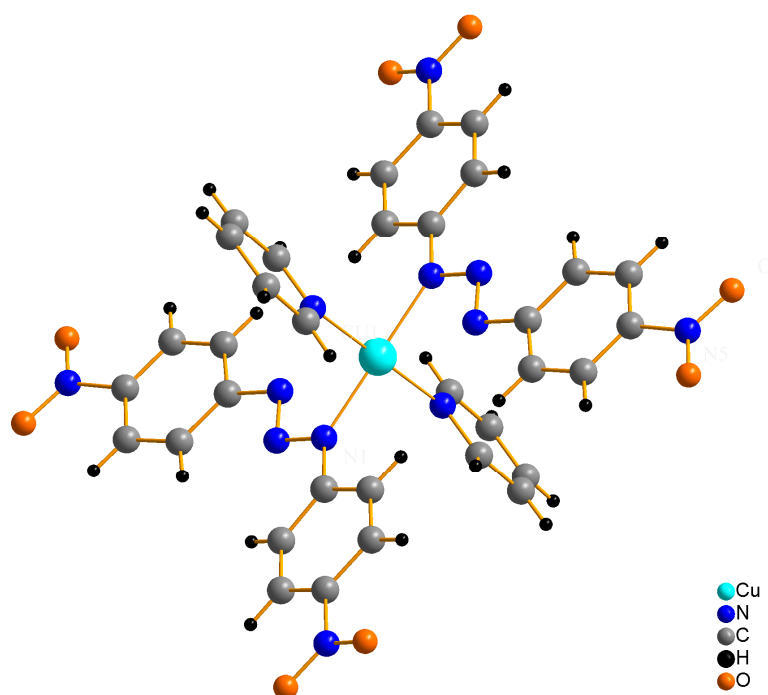


Figura 2.28 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.⁵¹

Em 2003, Rios-Moreno et al.⁵², descreveram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)_2]_2$, representada na Figura 2.29.

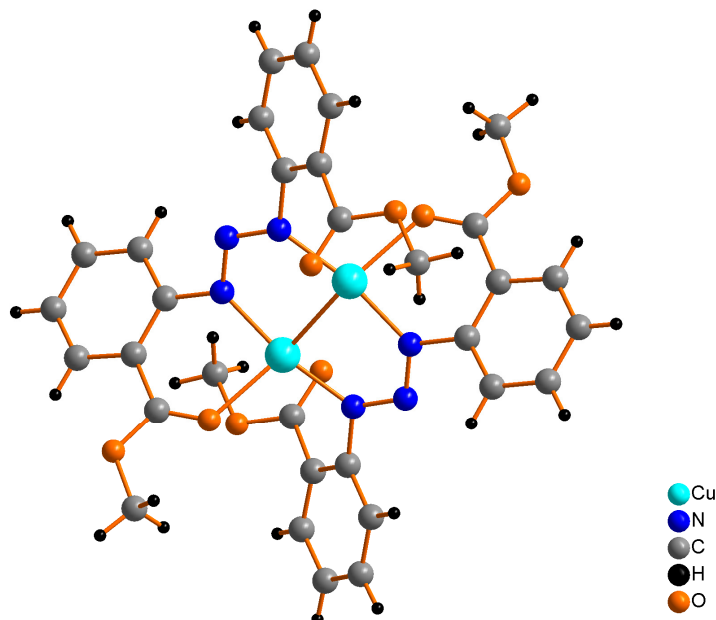


Figura 2.29 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)_2]_2$.⁵²

Ainda em 2003, Bresolin⁵³ descreveu a síntese e a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, representada na Figura 2.30.

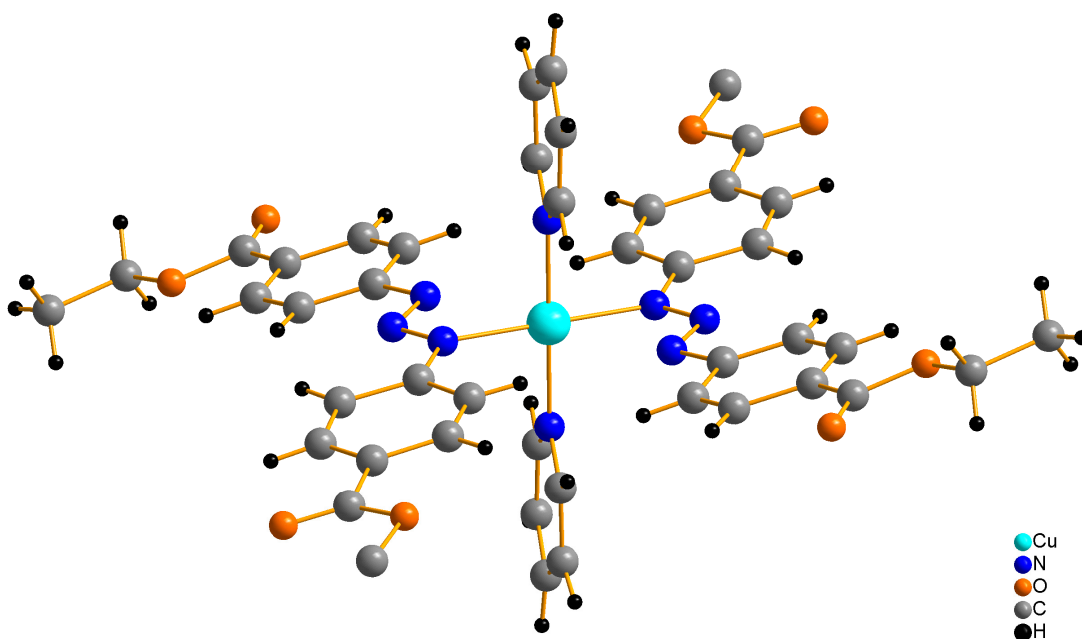


Figura 2.30 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.⁵³

Em 2006, Hörner et al.^{54,55}, publicaram a síntese e a estrutura cristalina e molecular de dois complexos de cobre, o $\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ e o $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)_4\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3]$ (en = etilenodiamina), representadas nas Figuras 2.31 e 2.32.

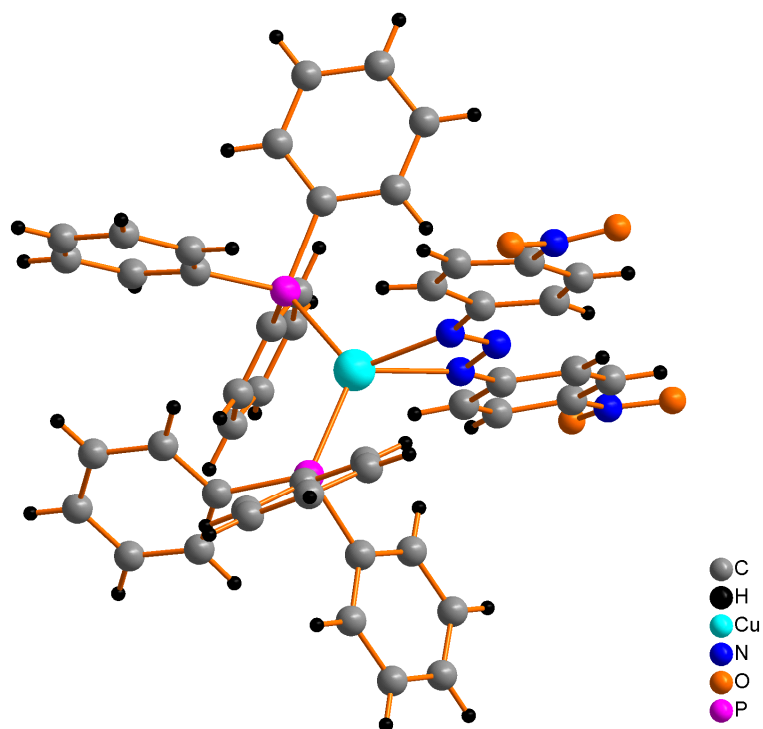


Figura 2.31 - Projeção estrutural do complexo $\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}$.⁵⁴

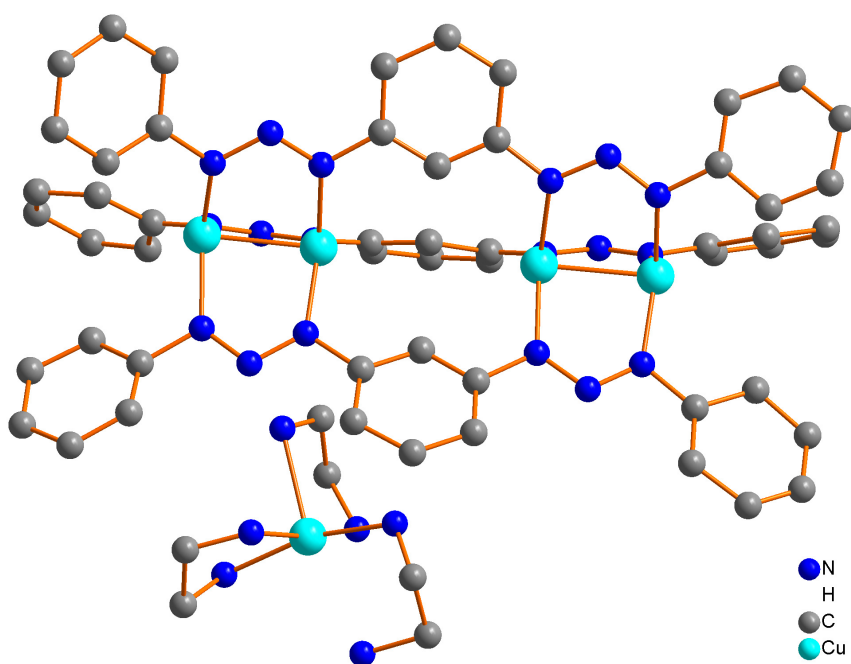


Figura 2.32 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)_4\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3]$ (en = etilenodiamina). Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.⁵⁵

2.4 - Complexos Triazenidos de Prata

Em 1986, Beck e Strähle⁵⁶ descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Ag}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$, representada na Figura 2.33.

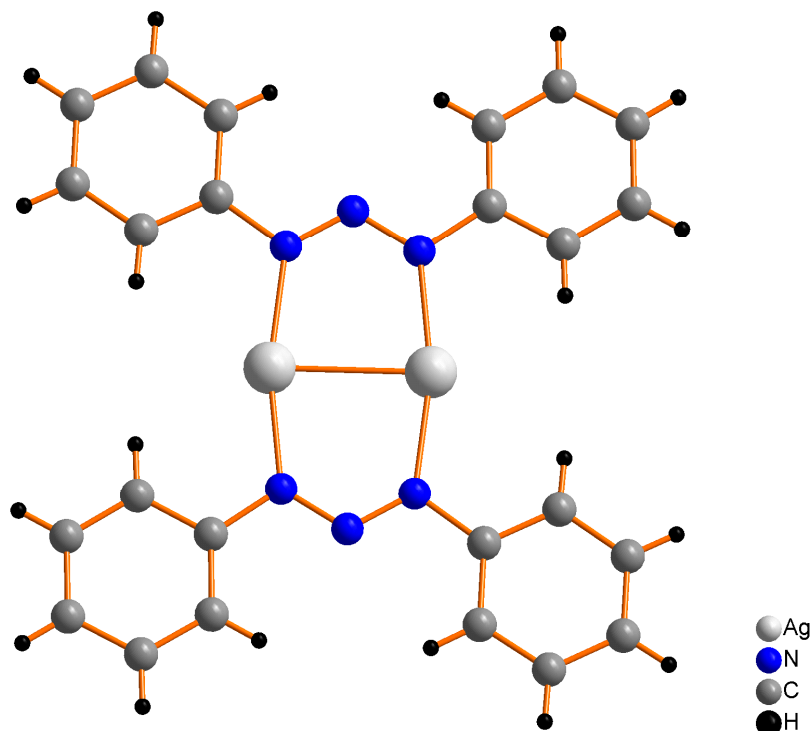


Figura 2.33 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ag}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$.⁵⁶

Em 1988, Hartmann e Strähle⁵⁷ descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Ag}^+(\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)]_2$, representada na Figura 2.34.

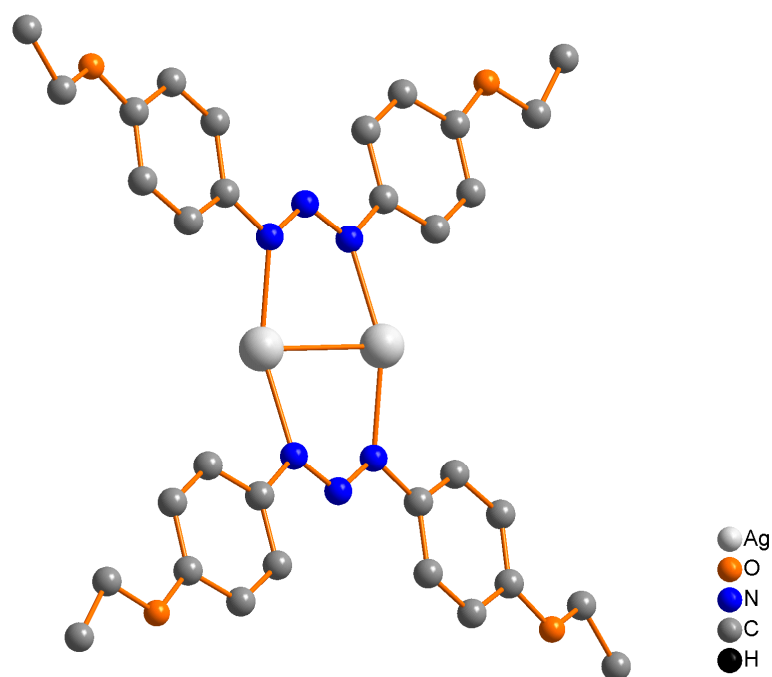


Figura 2.34 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ag}^+(\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)]_2$. Átomos de hidrogênios e solvato de cristalização foram omitidos para maior clareza.⁵⁷

Em 1990, Hartmann e Strähle⁵⁸ descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Ag}^+(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_4]$, representada na Figura 2.35. Também em 1990, Hörner et al.⁵⁹, publicaram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Ag}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_4$, representada na Figura 2.36.

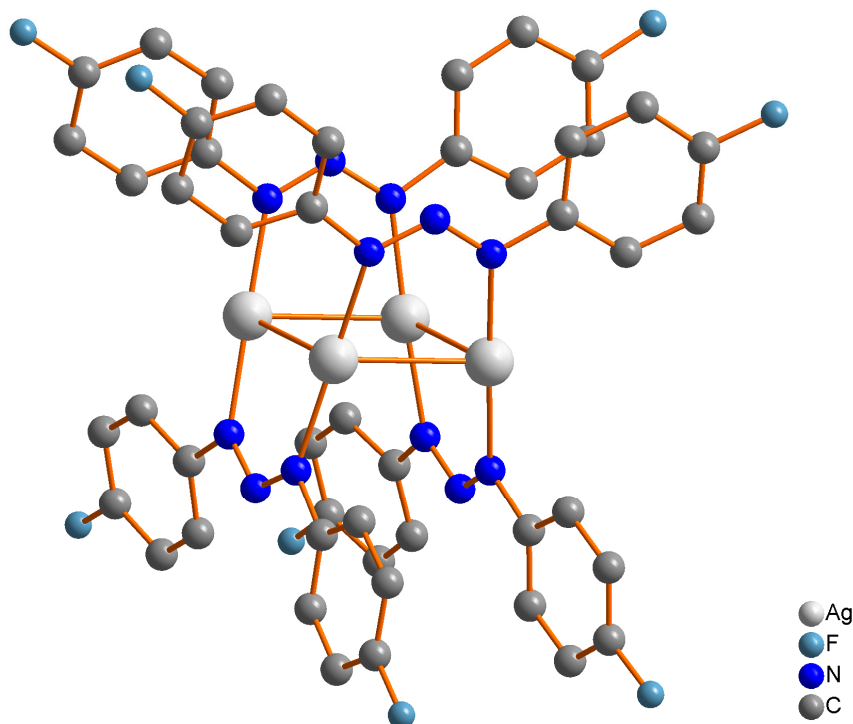


Figura 2.35 - Projeção estrutural do complexo $[Ag^+(FC_6H_4NNNC_6H_4F)_4]_4$.⁵⁸

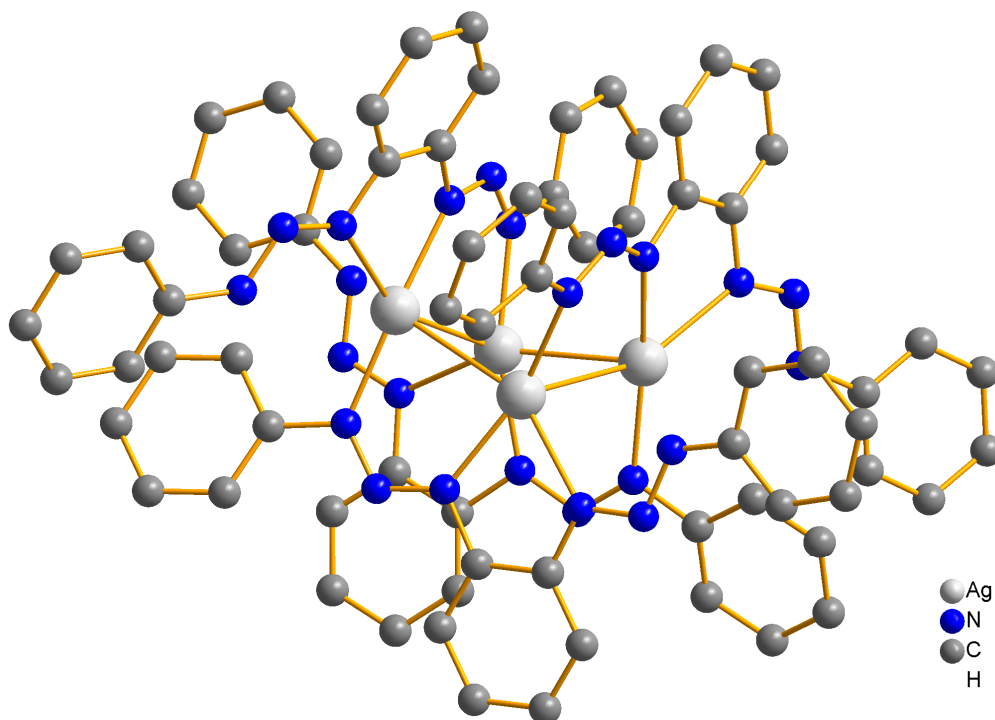


Figura 2.36 - Projeção estrutural do complexo $[Ag^+(C_6H_5NNNC_6H_4NNNC_6H_5)_4]$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.⁵⁹

Em 1996, Hörner et al.⁶⁰, descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[Ag_2^+(C_6H_5NNNC_6H_4NNNC_6H_5)(C_2H_4N_2)]_2$, representada na Figura 2.37.

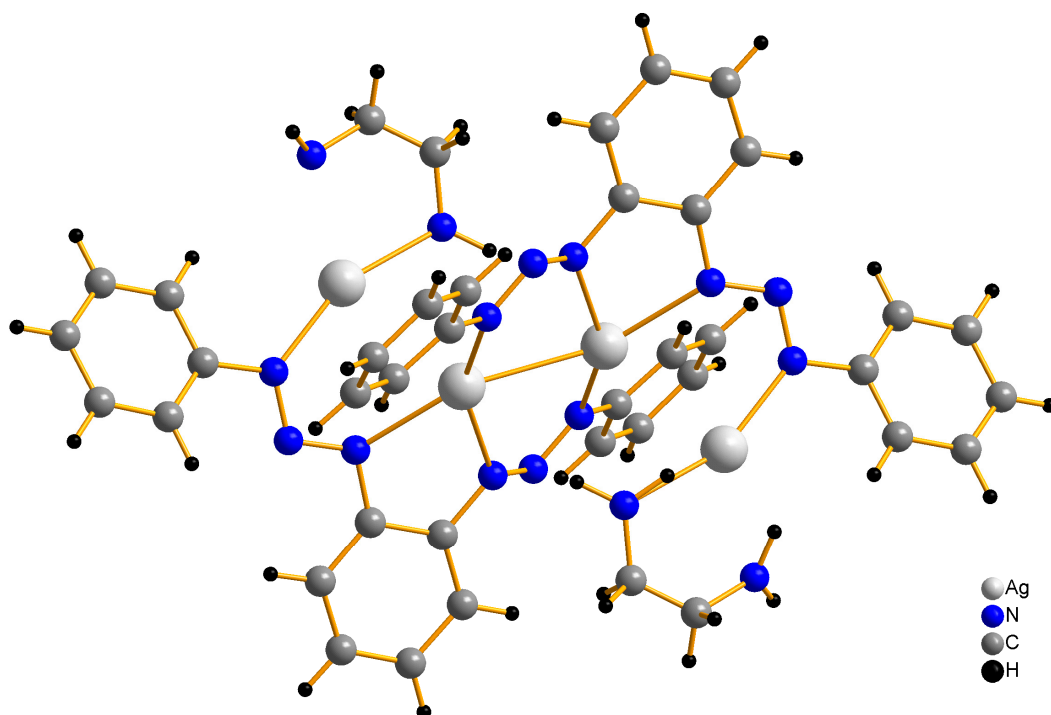


Figura 2.37 - Projeção estrutural do complexo $[Ag_2^I(C_6H_5NNNC_6H_4NNNC_6H_5)(C_2H_4N_2)]_2$.⁶⁰

Em 2003, Rios-Moreno et al.⁵², descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[Ag^I(H_3C(O)OCC_6H_4NNNC_6H_4CO(O)CH_3)]_2$, representada na Figura 2.38.

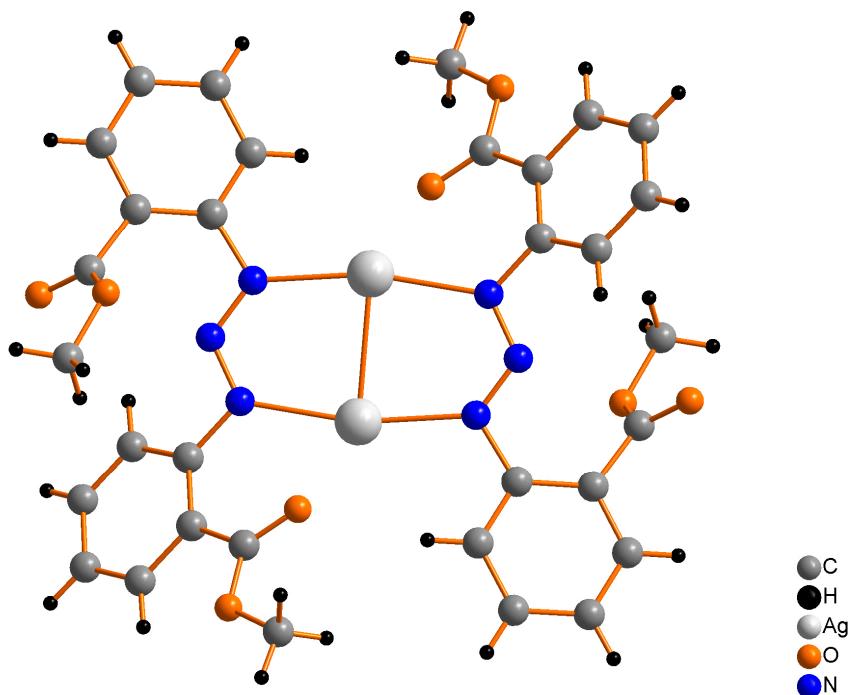


Figura 2.38 - Projeção estrutural do complexo $[Ag^I(H_3C(O)OCC_6H_4NNNC_6H_4CO(O)CH_3)]_2$.⁵²

Em 2004, Da Silva et al.⁶¹, descreveram a síntese e a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$, representada na Figura 2.39.

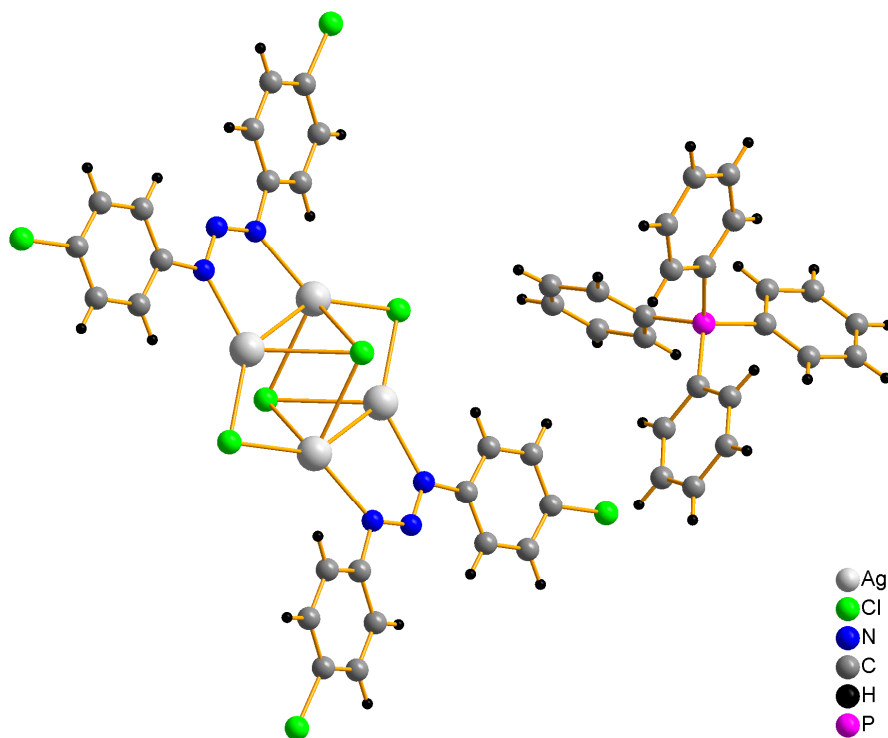


Figura 2.39 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$.⁶¹

2.5 – Complexos Triazenidos de Zinco

Em 1995, Chakraborty et al.⁶², publicaram a síntese e a estrutura molecular e cristalina do primeiro e único complexo de Zn(II) contendo pré-ligantes triazenídicos, o $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})\text{H}_5\text{C}_2(\text{S})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{H}_2\text{CCl}_2$, representada na Figura 2.40.

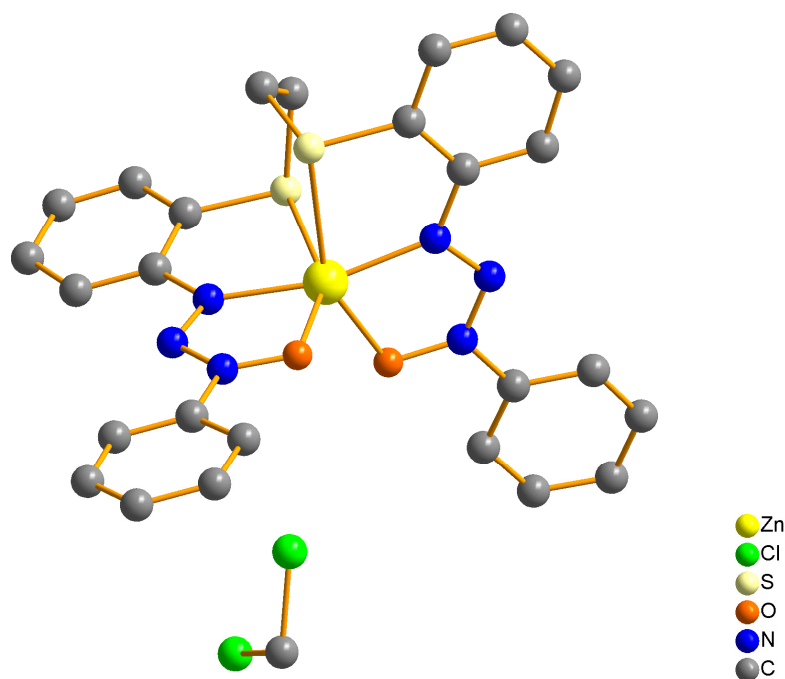


Figura 2.40 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})\text{H}_5\text{C}_2(\text{S})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{H}_2\text{CCl}_2$.⁶²

2.6 – Complexos Triazenidos de Mercúrio

Em 2002, Hörner et al.⁶³, descreveram a síntese e a estrutura molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)(\text{O}_3\text{N})]$, representada na Figura 2.41.

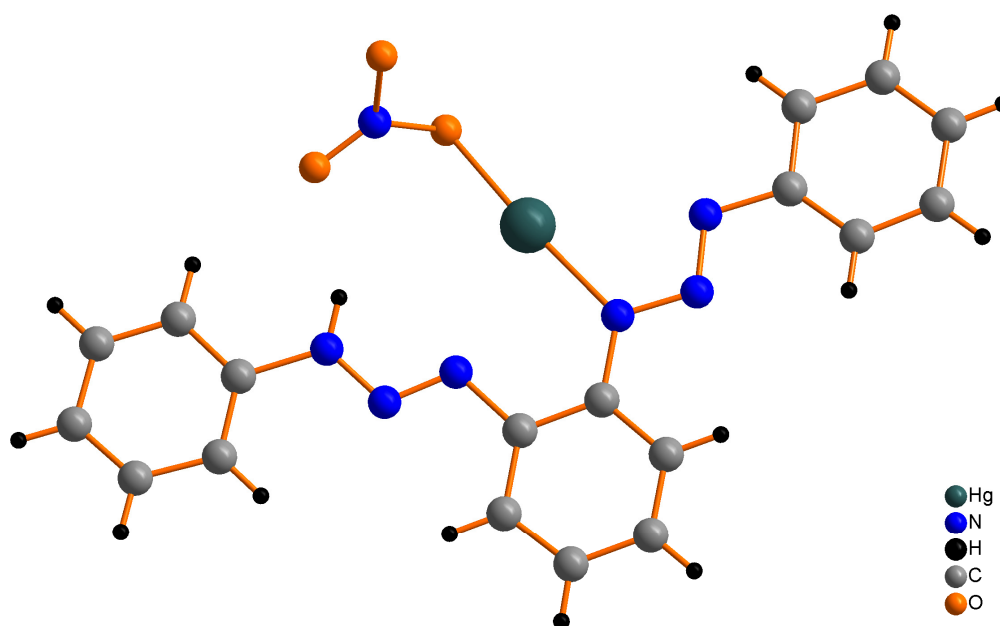


Figura 2.41 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_5)(\text{O}_3\text{N})]$.⁶³

Em 2006, Hörner et al.^{64,65,66,67,68}, descreveram a síntese e a estrutura molecular e cristalina de seis complexos de Hg(II), o $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$, $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$, $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ e o $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{H}_3\text{CO-C})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$, representadas nas Figuras 2.42, 2.43, 2.44, 2.45 e 2.46, respectivamente.

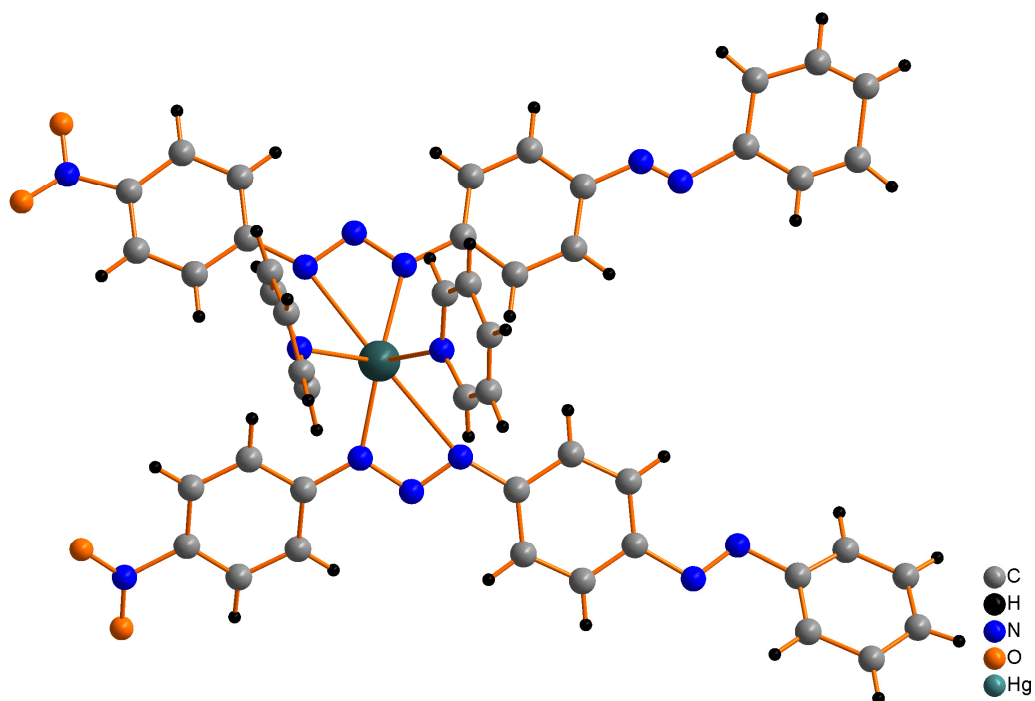


Figura 2.42 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.⁶⁴

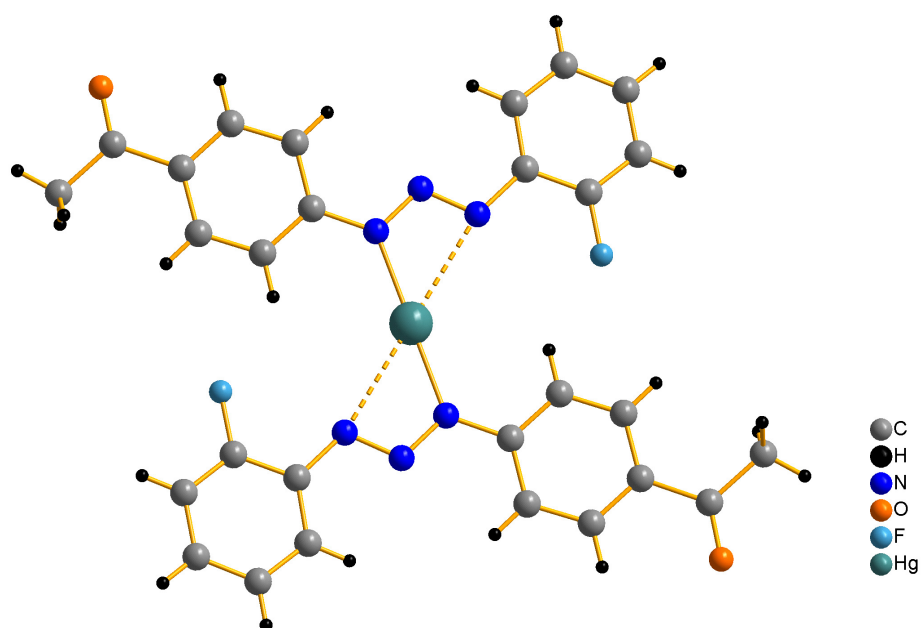


Figura 2.43 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$.⁶⁵

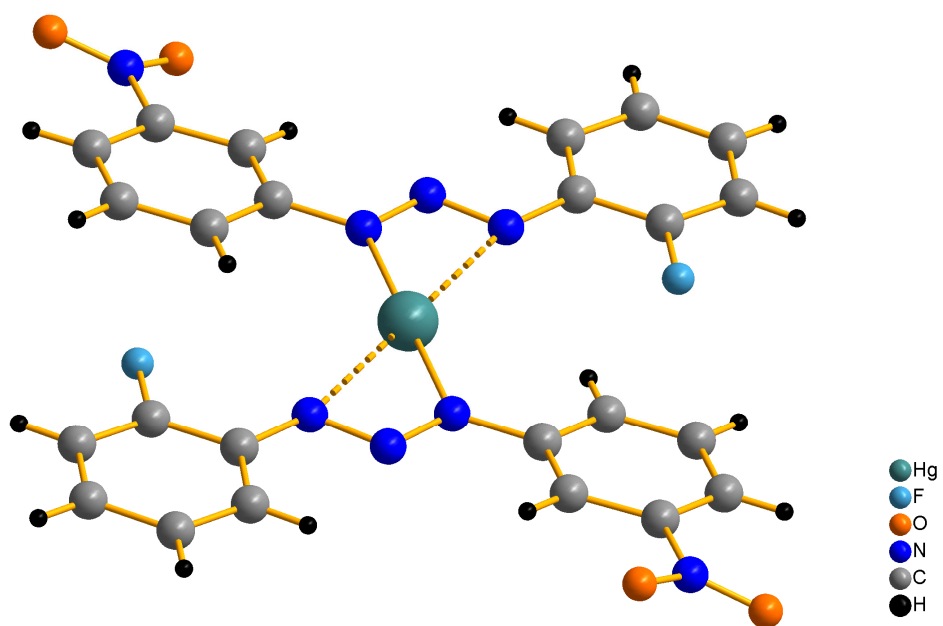


Figura 2.44 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$.⁶⁶

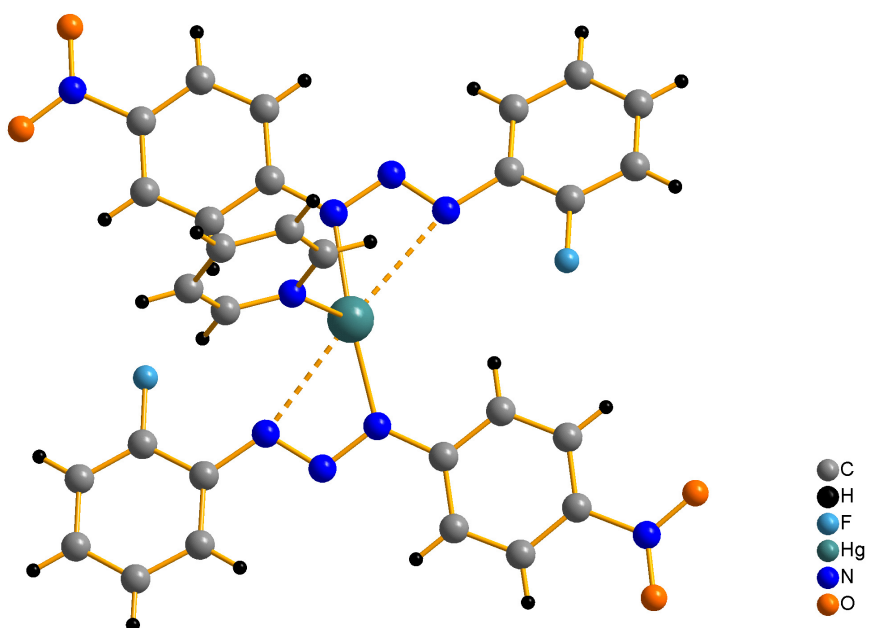


Figura 2.45 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.⁶⁷

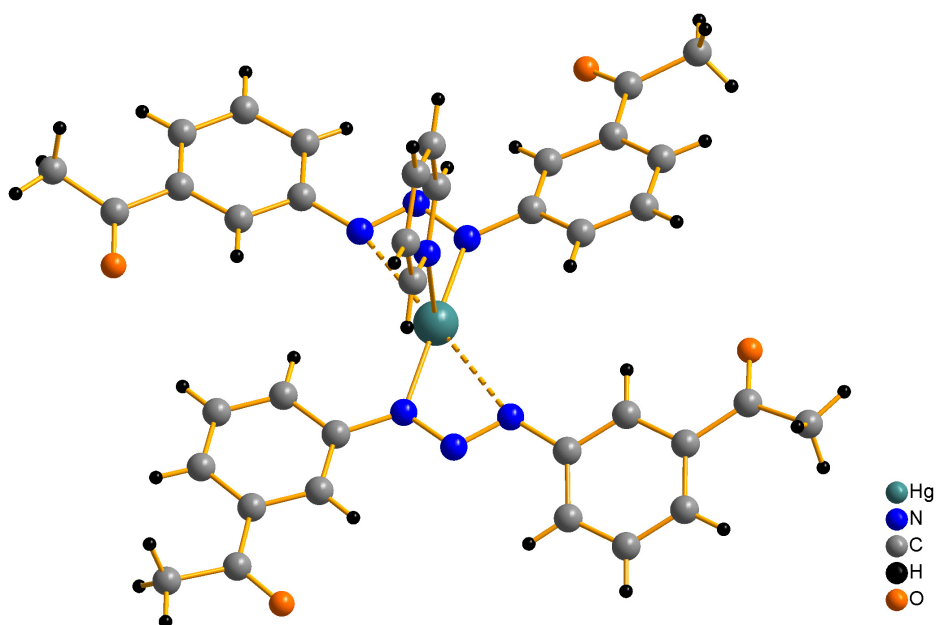


Figura 2.46 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.⁶⁸

Behm⁶⁹, também em 2006, descreveu a síntese e a estrutura molecular e cristalina do complexo de Hg(II), o $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$, representada na Figura 2.47.

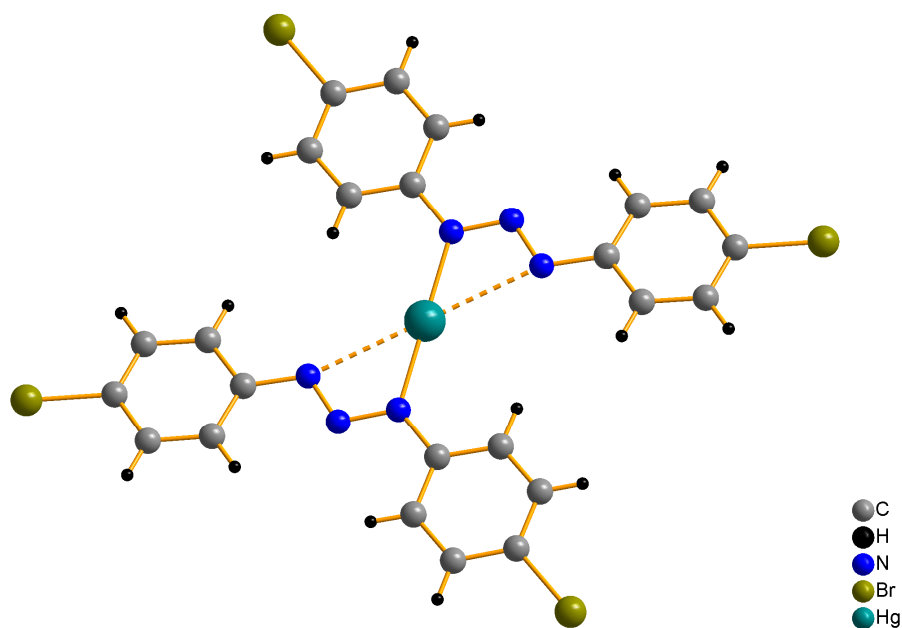


Figura 2.47 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$.⁶⁹

2.7 – Complexos Triazenidos de Tálcio

Em 1986, Beck e Strähle⁷⁰ descreveram a estrutura molecular e cristalina do complexo $[\text{Tl}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNH}_5\text{C}_6)_2]$, representada na Figura 2.48.

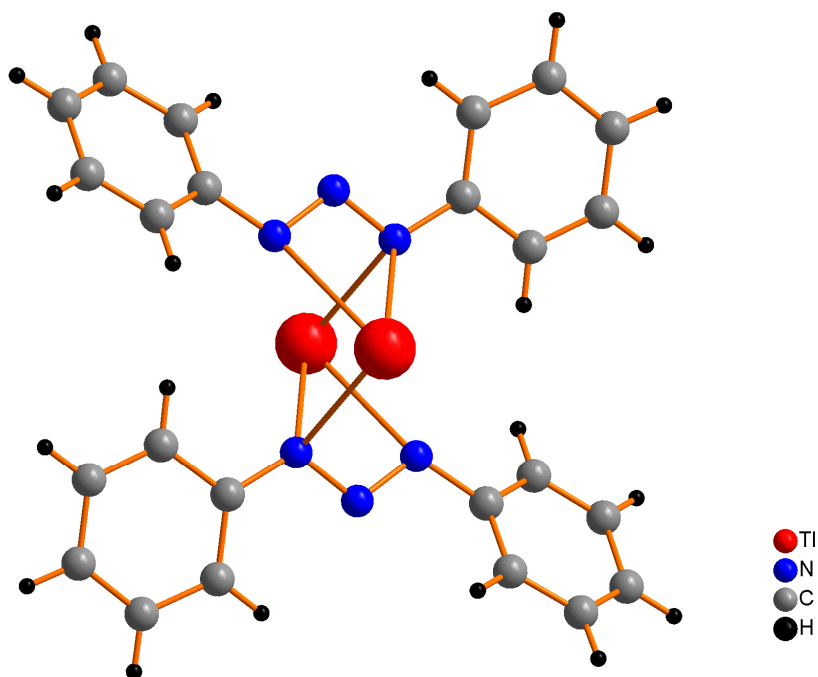


Figura 2.48 - Projeção estrutural do complexo $[\text{Tl}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNH}_5\text{C}_6)_2]$.⁷⁰

No ano de 1989, Hörner et al.⁷¹ publicou a síntese e a estrutura molecular e cristalina do $[Ti^I(C_6H_5NNNC_6H_4NNNC_6H_5)]_2$, representada na Figura 2.49.

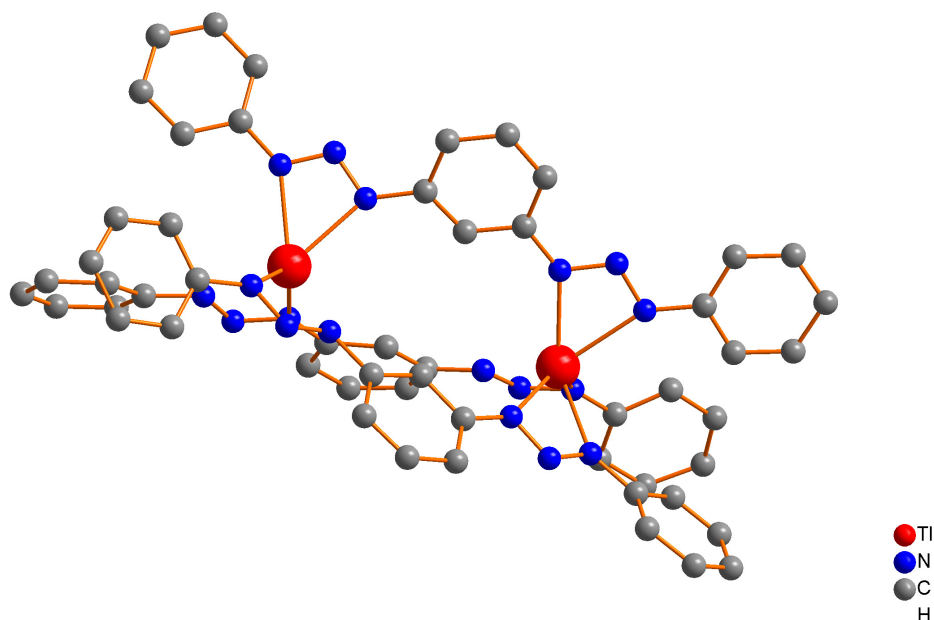


Figura 2.49 - Projeção estrutural do complexo $[Ti^I(C_6H_5NNNC_6H_4NNNC_6H_5)]_2$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.⁷¹

No ano de 1997, Hörner et al.⁷² publicou a síntese e a estrutura molecular e cristalina do complexo $[Ti^I(C_6H_5NNNC_6H_4CH_2C_6H_4NNNC_6H_5)]_2$, representada na Figura 2.50.

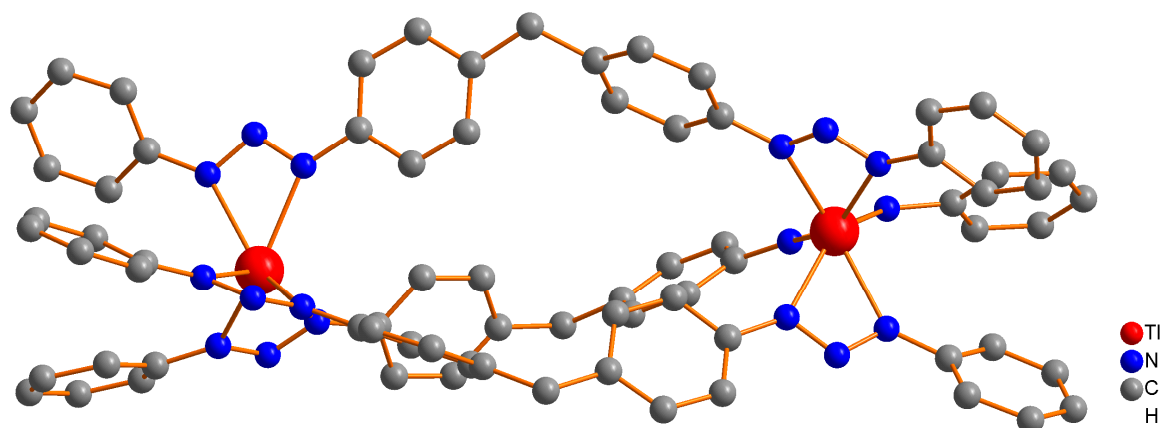


Figura 2.50 - Projeção estrutural do complexo $[Ti^I(C_6H_5NNNC_6H_4CH_2C_6H_4NNNC_6H_5)]_2$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.⁷²

Finalmente em 2006, Hörner et al.⁷³ publicou a síntese e a estrutura molecular e cristalina do complexo $[Ti^I(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]_2$, representada na Figura 2.51.

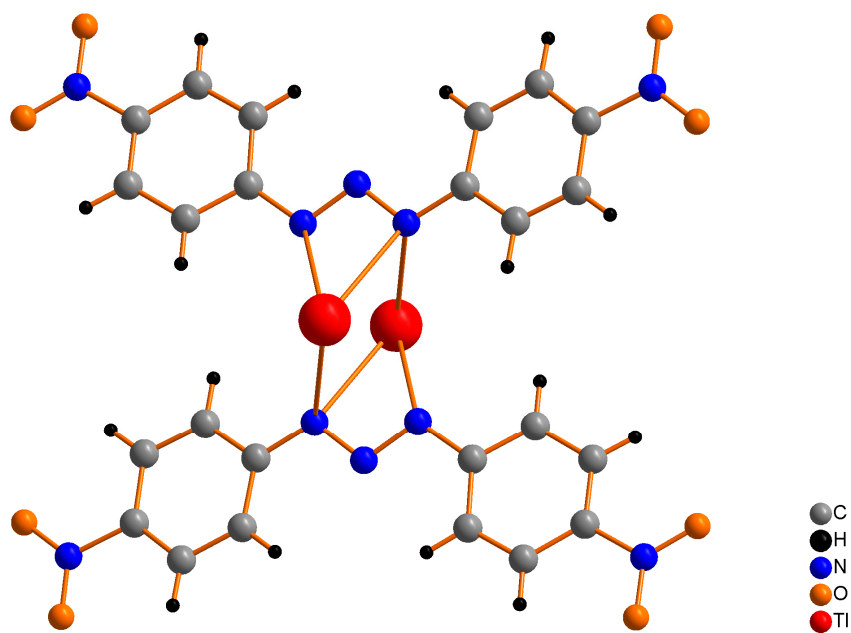


Figura 2.51 - Projeção estrutural do complexo $[TiI(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]_2$.⁷³

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 - Difração de Raios-X

3.1.1.1 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular dos complexos (1) a (17) e do pré-ligante (18)

A técnica de difração de raios-X em um monocristal adequado permitiu a coleta dos dados e refinamento da estrutura cristalina para posterior análise molecular dos complexos e do pré-ligante, em estudo.

As amostras, na forma de um monocristal adequado, foram acoplados a um fio de vidro e submetidas à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20°C) com um difratômetro *Bruker CCD X8 Kappa APEX II*, com detector de área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$)⁷⁴, localizado no Departamento de Química – UFSM.

Os dados de difração de Raios-X do complexo (14) foram coletados a temperatura ambiente (20°C), em um difratômetro automático de quatro círculos, *KAPPA-CCD CAD-4 Enraf-Nonius*, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$), localizado na Universidade de Bonn/Alemanha.⁷⁵

A coleta de intensidades decorreu com a técnica de varredura θ e ω . A redução de dados e a correção de absorção envolveram os programas *SAINT*⁷⁶ e *SADABS*⁷⁷, respectivamente.

Primeiramente, as soluções das estruturas implicaram Métodos Diretos, através do Programa *SHELXS97*⁷⁸ e o refinamento dos dados, incluiu fatores estruturais ao quadrado (F^2) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides.

As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidas geometricamente a partir do refinamento final das coordenadas fracionárias

dos átomos não-hidrogenóides com parâmetros térmicos anisotrópicos. O refinamento das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio [$C(sp^2)-H = 0,93\text{Å}$; e $C(sp^3)-H = 0,96\text{Å}$], átomos de nitrogênio [$N(sp^2)-H = 0,86\text{Å}$ e $N(sp^3)-H = 0,89\text{Å}$] e átomos de oxigênio [$O(sp^3)-H = 0,82$] foi executado na forma anexada aos respectivos átomos de carbono e nitrogênio, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{iso}(H)$ relacionados a 1,2 vezes o valor para $U_{eq}Csp^2$, $U_{eq}Nsp^2$, $U_{eq}Nsp^3$ e 1,5 vezes o valor para $U_{eq}Csp^3$ e $U_{eq}Osp^3$.

Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram conseguidas com o programa *WinGX 1.70.01*.⁷⁹

As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos foram obtidas com o programa *DIAMOND 3.1b*⁸⁰ e com programa *ORTEP-3* versão 1.08⁸¹ para *Windows*.

Os dados cristalográficos das estruturas do complexo (**9**) e do composto (**18**), foram encaminhados para o depósito junto ao *Cambridge Crystallographic Data Centre - CCDC*, sob os números 291877 e 661902, respectivamente. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

As Tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas moleculares e cristalinas dos compostos obtidos.

Tabela 3.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>tetrakis</i> [[1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)-triazenido] cobre(I)] acetonitrila
Fórmula empírica	C ₆₂ H ₄₈ N ₁₂ O ₂₄ Cu ₄
Massa molecular	1599,28g
Cor / Forma	Vermelho-escuro / pseudo-octaédricos
Dimensões	0,147 x 0,148 x 0,281 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$
Parâmetros da cela unitária	$a = 13,2894(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 95,891(7)^\circ$ $b = 13,8740(15) \text{ \AA}$ $\beta = 94,472(6)^\circ$ $c = 21,885(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 109,730(6)^\circ$
Volume	3750,8(7) \AA^3
Z	2
Densidade (calculada)	1,416 mg/m ³
F(000)	1624
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 \AA / Mo-K α
Coeficiente de absorção	1,199 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	0,94 a 25,50 °
Região de índices	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-26 \leq l \leq 26$
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	63922
Reflexões independentes	13923 [$R_{\text{int}} = 0,1854$]
Reflexões observadas	5805
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Transmissão (máx. e min.)	0,97757 e 0,89200
Dados / restrições / parâmetros	13923 / 0 / 1206
Goodness-of-fit on F^2	0,8910
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0657$, $wR_2 = 0,1445$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,1999$, $wR_2 = 0,2002$
Índice de confiança incluindo F^2	1,045
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,542 e -0,760 e. \AA^3

Tabela 3.2 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> {[1-fenil-3-(4-nitrofenil)-triazenido] <i>bis</i> (amin) cobre(II)} acetonitrila
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₇ N ₁₁ O ₄ Cu ₁
Massa molecular	621,12g
Cor / Forma	Vermelho-escuro / bloco
Dimensões	0,026 x 0,137x 0,159 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Ortorrômico / <i>Pbcn</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 14,5163(12) Å <i>b</i> = 10,8054(7) Å <i>c</i> = 18,4550(15) Å
Volume	2894,7(4)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,425 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1284
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,807 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,56 a 25,50°
Região de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	SIR-92
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	12633
Reflexões independentes	2481 [<i>R</i> _(int) = 0,0663]
Reflexões observadas	1218
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Transmissão (máx. e min.)	0,97757 e 0,89200
Dados / restrições / parâmetros	2481 / 0 / 195
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,8080
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0362, <i>wR</i> ₂ = 0,0860
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0931, <i>wR</i> ₂ = 0,0987
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,169 e -0,266 e.Å ³

Tabela 3.3 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> [1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)-triazenido] <i>bis</i> (piridina)azida cobre(II)}
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₂ N ₁₀ O ₆ Cu ₁
Massa molecular	610,05g
Cor / Forma	Vermelho-escuro / bloco
Dimensões	0,13 x 0,10x 0,06 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/n</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 10,5230(4) Å <i>b</i> = 24,0190(8) Å <i>β</i> = 112,084(2)° <i>c</i> = 12,2326(4) Å
Volume	2864,98(17)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,414 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1252
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,818 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,12 a 25,50 °
Região de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	SIR-92
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	25683
Reflexões independentes	5314 [<i>R</i> _(int) = 0,0612]
Reflexões observadas	3388
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Transmissão (máx. e min.)	0,9525 e 0,9039
Dados / restrições / parâmetros	5314 / 0 / 373
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,906
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0389, <i>wR</i> ₂ = 0,0913
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0642, <i>wR</i> ₂ = 0,0972
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,199 e -0,309 e.Å ³

Tabela 3.4 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> [1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)-triazenido] <i>bis</i> (piridina)acetato cobre(II)}
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₅ N ₇ O ₈ Cu ₁
Massa molecular	627,07g
Cor / Forma	Vermelho-escuro / prisma
Dimensões	0,421 x 0,076x 0,467 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / C2/c
Parâmetros da cela unitária	$a = 27,333(2) \text{ \AA}$ $b = 15,2909(10) \text{ \AA}$ $\beta = 92,074(2)^\circ$ $c = 14,2064(11) \text{ \AA}$
Volume	5933,6(8)Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,404 mg/m ³
F(000)	2583
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,794 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,49 a 25,50°
Região de índices	$-33 \leq h \leq 33$ $-16 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 17$
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Síntese de Patterson (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	25263
Reflexões independentes	5508 [$R_{(int)} = 0,0398$]
Reflexões observadas	3957
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Transmissão (máx. e min.)	0,9525 e 0,9039
Dados / restrições / parâmetros	5508 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F^2	0,950
Final $R_{índices}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0512$, $wR_2 = 0,1496$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0695$, $wR_2 = 0,1614$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,476 e -0,558 e.Å ³

Tabela 3.5 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> [1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazenido]bis(piridina) cobre(II)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₁₀ O ₄ Cu ₁
Massa molecular	773,10g
Cor / Forma	Vermelho-escuro / bloco
Dimensões	0,133 x 0,357 x 0,383 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 9,2270(5) Å <i>b</i> = 10,3904(6) Å <i>β</i> = 97,606(3)° <i>c</i> = 18,4090(9) Å
Volume	1749,38(16) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,468 mg/m ³
<i>F</i> (000)	790
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,831 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,23 a 25,50°
Região de índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SIR-92)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	14163
Reflexões independentes	3234 [<i>R</i> _(int) = 0,0495]
Reflexões observadas	2133
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	3234 / 0 / 232
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,112
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0544, <i>wR</i> ₂ = 0,1505
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0884, <i>wR</i> ₂ = 0,1659
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,718 e -0,476 e.Å ³

Tabela 3.6 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)- <i>triazenido</i>] <i>bis</i> (trifenilfosfina) cobre(I)}
Fórmula empírica	C ₅₀ H ₄₂ N ₅ O ₆ P ₂ Cu ₁
Massa molecular	934,41g
Cor / Forma	Laranja-avermelhado / prisma
Dimensões	0,13 x 0,10 x 0,06 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/n</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 11,1004(4) Å <i>b</i> = 10,3446(8) Å <i>β</i> = 92,279(2)° <i>c</i> = 39,2544(15) Å
Volume	4504,2(3)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,378 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1936
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,612 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,12 a 25,50 °
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Região de índices	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	22487
Reflexões independentes	5109 [<i>R</i> _(int) = 0,0593]
Reflexões observadas	3714
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	5109 / 0 / 577
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,979
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0378, <i>wR</i> ₂ = 0,0998
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0622, <i>wR</i> ₂ = 0,1000
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,234 e -0,230 e.Å ³

Tabela 3.7 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (7). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>tetrakis</i> {[1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)- <i>triazenido</i>]-di-cobre(II)} piridina
Fórmula empírica	C ₈₆ H ₇₈ N ₂₆ O ₂₄ Cu ₂
Massa molecular	1986,82g
Cor / Forma	Vermelho / bloco
Dimensões	0,110 x 0,120 x 0,366 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / C2/c
Parâmetros da cela unitária	$a = 27,0523(6)\text{Å}$ $b = 13,4303(3)\text{Å}$ $\beta = 91,1580(10)^\circ$ $c = 25,2345(5)\text{Å}$
Volume	9166,3(3)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,440 mg/m ³
F(000)	4104
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,554 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,85 a 25,50°
Região de índices	- 32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 - 16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 - 30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SIR-92)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	65536
Reflexões independentes	8499 [$R_{\text{int}} = 0,0732$]
Reflexões observadas	5861
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Dados / restrições / parâmetros	8499 / 0 / 628
Goodness-of-fit on F^2	1,0660
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0450$, $wR_2 = 0,1101$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0746$, $wR_2 = 0,1226$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,679 e -0,407 e.Å ³

Tabela 3.8 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal			
Nome	<i>bis</i> [1,3-(3-nitrofenil)triazenido]tálio(I)		
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₆ N ₁₀ O ₈ Tl ₂		
Massa molecular	981,21g		
Cor / Forma	Vermelho-vinho / bloco		
Dimensões	0,22 x 0,12x 0,05 mm		
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$		
Parâmetros da cela unitária	$a = 7,2904(2)\text{Å}$	$\alpha = 106,035(2)^\circ$	
	$b = 8,0332(2)\text{Å}$	$\beta = 95,910(2)^\circ$	
	$c = 12,2709(4)\text{Å}$	$\gamma = 96,7330(10)^\circ$	
Volume	678,99(3) Å ³		
Z	1		
Densidade (calculada)	2,400 mg/m ³		
F(000)	456		
B. Intensidades Medidas			
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II		
Temperatura	295(2) K		
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α		
Coeficiente de absorção	11,921 mm ⁻¹		
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,74 a 25,50°		
	$-7 \leq h \leq 8$		
Região de índices	$-9 \leq k \leq 9$		
	$-14 \leq l \leq 14$		
C. Solução da Estrutura e Refinamento			
Solução da estrutura	Síntese de Patterson (SHELXS-86)		
Refinamento da estrutura	SHELXL-97		
Tabelas	SHELXL-97		
Método de refinamento	Mínimos-quadrados,	matriz	completa
	incluindo F^2		
Reflexões coletadas	6782		
Reflexões independentes	2520 [$R_{(int)} = 0,0213$]		
Reflexões observadas	2366		
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]		
Dados / restrições / parâmetros	2520 / 0 / 199		
Goodness-of-fit on F^2	0,9999		
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0179$, $wR_2 = 0,0556$		
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0215$, $wR_2 = 0,0688$		
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,690 e -1,030 e.Å ³		

Tabela 3.9 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (9). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>bis</i> [1,3-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-(piridina)] mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₄₁ H ₄₁ N ₇ O ₈ Hg ₁
Massa molecular	960,40g
Cor / Forma	Amarelo-claro / prisma
Dimensões	0,32 x 0,23 x 0,21 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/n</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 13,4624(2)Å <i>b</i> = 11,4138(2)Å <i>β</i> = 97,6850(10)° <i>c</i> = 26,9974(5)Å
Volume	4111,08(12) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,552 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1920
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	11,921 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,52 a 25,50°
	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Região de índices	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	45404
Reflexões independentes	7656 [<i>R</i> _(int) = 0,0255]
Reflexões observadas	6787
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	7656 / 0 / 514
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,216
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0260, <i>wR</i> ₂ = 0,0896
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0382, <i>wR</i> ₂ = 0,1260
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,04 e -1,67 e.Å ³

Tabela 3.10 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (10). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal			
Nome	<i>bis</i> [1,3-(4-metoxicarbonilfenil)triazenido]-(piridina)] mercúrio(II)		
Fórmula empírica	C ₃₇ H ₃₃ N ₇ O ₈ Hg ₁		
Massa molecular	452,15g		
Cor / Forma	Amarelo-claro / prisma		
Dimensões	0,71 x 0,48 x 0,46 mm		
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$		
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,6345(4)\text{Å}$	$\alpha = 112,118(2)^\circ$	
	$b = 11,7687(4)\text{Å}$	$\beta = 96,454(2)^\circ$	
	$c = 15,0550(5)\text{Å}$	$\gamma = 101,515(2)^\circ$	
Volume	1830,86(11)Å ³		
Z	2		
Densidade (calculada)	1,640 mg/m ³		
F(000)	896		
B. Intensidades Medidas			
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II		
Temperatura	295(2) K		
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α		
Coeficiente de absorção	4,265 mm ⁻¹		
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,90 a 25,50°		
	$-13 \leq h \leq 14$		
Região de índices	$-14 \leq k \leq 13$		
	$-18 \leq l \leq 18$		
C. Solução da Estrutura e Refinamento			
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)		
Refinamento da estrutura	SHELXL-97		
Tabelas	SHELXL-97		
Método de refinamento	Mínimos-quadrados,	matriz	completa
	incluindo F^2		
Reflexões coletadas	26391		
Reflexões independentes	6794 [$R_{(int)} = 0,0250$]		
Reflexões observadas	5976		
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]		
Dados / restrições / parâmetros	6797 / 0 / 478		
Goodness-of-fit on F^2	1,0690		
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0364, wR_2 = 0,0967$		
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0456, wR_2 = 0,1044$		
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	2,574 e -2,124 e.Å ³		

Tabela 3.11 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (11). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>bis</i> {[1-(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido]-bis(acetato) mercúrio(II)}
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₀ N ₁₀ O ₁₆ Hg ₂
Massa molecular	1211,84g
Cor / Forma	Vermelho / prisma
Dimensões	0,182 x 0,196 x 0,223 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 11,4605(8)Å <i>b</i> = 12,7308(8)Å <i>β</i> = 96,704(2)° <i>c</i> = 15,5023(11)Å
Volume	2246,3(3)Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,792 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1160
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	6,900 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,09 a 25,50°
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Região de índices	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SIR-92)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	33842
Reflexões independentes	4175 [<i>R</i> _(int) = 0,0366]
Reflexões observadas	3376
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	4175 / 0 / 284
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,086
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0373, <i>wR</i> ₂ = 0,1178
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0501, <i>wR</i> ₂ = 0,1256
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	2,100 e -1,353 e.Å ³

Tabela 3.12 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (12). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> {[1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)-triazenido] <i>bis</i> (piridina)} mercúrio(II)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Hg ₁
Massa molecular	910,14g
Cor / Forma	Laranja / prisma
Dimensões	0,141 x 0,182 x 0,200 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / C2/c
Parâmetros da cela unitária	$a = 19,8571(11)\text{Å}$ $b = 15,6753(8)\text{Å}$ $\beta = 107,054(2)^\circ$ $c = 11,8681(5)\text{Å}$
Volume	3531,7(31)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,712 mg/m ³
F(000)	1783
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	4,563 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,60 a 25,50°
Região de índices	$-24 \leq h \leq 24$ $-18 \leq k \leq 18$ $-12 \leq l \leq 14$
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	15743
Reflexões independentes	3290 [$R_{(int)} = 0,0451$]
Reflexões observadas	2572
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Dados / restrições / parâmetros	3290 / 0 / 231
Goodness-of-fit on F^2	1,026
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0392$, $wR_2 = 0,0965$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0566$, $wR_2 = 0,1033$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,137 e -0,927 e.Å ³

Tabela 3.13 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (13). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>bis</i> -{[1,3-(4-clorofenil)triazenido] <i>bis</i> (piridina)} níquel(II)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₆ N ₈ Cl ₄ Ni ₁
Massa molecular	747,14g
Cor / Forma	Vermelho / prisma
Dimensões	0,076 x 0,079 x 0,194 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P2₁/c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 10,4906(18)Å <i>b</i> = 19,054(3)Å <i>β</i> = 91,759(7)° <i>c</i> = 17,440(3)Å
Volume	3484,4(10)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,424 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1528
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,901 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,94 a 25,50°
Região de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	33282
Reflexões independentes	6480 [<i>R</i> _(int) = 0,0462]
Reflexões observadas	4137
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	6480 / 0 / 394
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,029
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0412, <i>wR</i> ₂ = 0,1163
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0698, <i>wR</i> ₂ = 0,1285
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,714 e -0,313 e.Å ³

Tabela 3.14 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (14). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans-bis</i> {[1-(2-pirimidinil)-3-(4-nitrofenil)-triazenido]} <i>bis</i> (piridina) níquel(II)} piridina
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₇ N ₈ O ₂ Ni ₁
Massa molecular	430,77g
Cor / Forma	Azuis / prisma
Dimensões	0,110 x 0,120 x 0,366 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 8,7933(3)Å <i>b</i> = 14,6129(16)Å <i>β</i> = 92,937(5)° <i>c</i> = 16,1463(9)Å
Volume	2072,0(3)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,381 mg/m ³
<i>F</i> (000)	892
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	CAD-4 Enraf-Nonius
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	1,193 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	2,04 a 27,25°
	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Região de índices	0 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	5464
Reflexões independentes	2545 [<i>R</i> _(int) = 0,0235]
Reflexões observadas	2139
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	2545 / 0 / 279
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,0340
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0341, <i>wR</i> ₂ = 0,0945
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0438, <i>wR</i> ₂ = 0,0987
Coeficiente de extinção	0,00138(16)
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,207 e -0,203 e.Å ³

Tabela 3.15 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (15). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	di{[1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido]prata(I)} benzeno
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₆ Ag ₁
Massa molecular	493,21g
Cor / Forma	Vermelho / prisma
Dimensões	0,05 x 0,166 x 0,366 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$
Parâmetros da cela unitária	$a = 6,85920(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 69,0710(10)^\circ$ $b = 10,3265(2) \text{ \AA}$ $\beta = 83,2370(10)^\circ$ $c = 14,1591(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 73,8960(10)^\circ$
Volume	899,79(3) \AA^3
Z	2
Densidade (calculada)	1,820 mg/m ³
F(000)	494
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 \AA / Mo-K α
Coeficiente de absorção	1,169 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,11 a 25,50 °
Região de índices	$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 17$
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F^2
Reflexões coletadas	16168
Reflexões independentes	3323 [$R_{\text{int}} = 0,0190$]
Reflexões observadas	3109
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]
Dados / restrições / parâmetros	3323 / 0 / 257
Goodness-of-fit on F^2	1,122
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0213$, $wR_2 = 0,0694$
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0231$, $wR_2 = 0,0702$
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,844 e -0,405 e. \AA^3

Tabela 3.16 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (16). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	<i>trans</i> -{[1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazenido](piridina)} prata(I)
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₄ N ₅ O ₃ Br ₂ Ag ₁
Massa molecular	616,02g
Cor / Forma	Vermelho / prisma
Dimensões	0,084 x 0,142 x 0,368 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 10,2987(3) Å <i>b</i> = 25,7430(8) Å <i>β</i> = 102,416(2)° <i>c</i> = 7,8241(3) Å
Volume	2025,81(12) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	2,020 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1192
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	4,970 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,08 a 25,50 °
Região de índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Síntese de Patterson (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	17738
Reflexões independentes	3774 [<i>R</i> _(int) = 0,0367]
Reflexões observadas	2776
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	3774 / 0 / 272
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,007
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0357, <i>wR</i> ₂ = 0,0892
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0562, <i>wR</i> ₂ = 0,0971
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,831 e -0,564 e.Å ³

Tabela 3.17 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (17). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal			
Nome	<i>trans-bis</i> {[1,3- <i>bis</i> (2-metoxi-4-nitrofenil)-triazenido] <i>bis</i> (piridina) zinco(II)}		
Fórmula empírica	C ₃₈ H ₃₄ N ₁₂ O ₁₂ Zn ₁		
Massa molecular	916,14g		
Cor / Forma	Vermelho / pseudo-octaédricos		
Dimensões	0,029 x 0,123 x 0,345 mm		
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$		
Parâmetros da cela unitária	$a = 8,5986(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 106,518(2)^\circ$	
	$b = 13,9031(4) \text{ \AA}$	$\beta = 92,338(2)^\circ$	
	$c = 18,7377(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 105,632(2)^\circ$	
Volume	2051,37(13) \AA^3		
Z	2		
Densidade (calculada)	1,483 mg/m ³		
F(000)	944		
B. Intensidades Medidas			
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II		
Temperatura	295(2) K		
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 \AA / Mo-K α		
Coeficiente de absorção	0,677 mm ⁻¹		
Região angular de varredura para a coleta de dados	1,14 a 25,50°		
Região de índices	$-10 \leq h \leq 10$		
	$-16 \leq k \leq 16$		
	$-19 \leq l \leq 22$		
C. Solução da Estrutura e Refinamento			
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)		
Refinamento da estrutura	SHELXL-97		
Tabelas	SHELXL-97		
Método de refinamento	Mínimos-quadrados,	matriz	completa
	incluindo F^2		
Reflexões coletadas	32377		
Reflexões independentes	7621 [$R_{(int)} = 0,0537$]		
Reflexões observadas	4677		
Critério de observação	[$I > 2\sigma(I)$]		
Dados / restrições / parâmetros	7621 / 0 / 568		
Goodness-of-fit on F^2	0,920		
Final $R_{\text{índices}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0467$, $wR_2 = 0,1359$		
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	$R_1 = 0,0883$, $wR_2 = 0,1795$		
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,519 e -0,812 e. \AA^3		

Tabela 3.18 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (18). Desvio padrão entre parênteses.

A. Dados do Cristal	
Nome	1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno etanol
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₇
Massa molecular	393,36g
Cor / Forma	Vermelho / prisma
Dimensões	0,33 x 0,14 x 0,09 mm
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 6,2985(6)Å <i>b</i> = 13,1101(13)Å <i>β</i> = 94,612(5)° <i>c</i> = 21,4570(18)Å
Volume	1766,1(3) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,479 mg/m ³
F(000)	824
B. Intensidades Medidas	
Difratômetro	Bruker X8 Kappa Apex II
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α
Coeficiente de absorção	0,118 mm ⁻¹
Região angular de varredura para a coleta de dados	3,11 a 25,50°
	$-7 \leq h \leq 7$
Região de índices	$-15 \leq k \leq 15$
	$-24 \leq l \leq 25$
C. Solução da Estrutura e Refinamento	
Solução da estrutura	Métodos Diretos (SHELXS-86)
Refinamento da estrutura	SHELXL-97
Tabelas	SHELXL-97
Método de refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	17232
Reflexões independentes	3283 [<i>R</i> _(int) = 0,0754]
Reflexões observadas	1384
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Dados / restrições / parâmetros	3283 / 0 / 256
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,756
Coeficiente de Extinção	0,0013(10)
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0610, <i>wR</i> ₂ = 0,1536
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,1315, <i>wR</i> ₂ = 0,1884
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	0,306 e -0,538 e.Å ³

3.1.2 – Análise Elementar (AE CHN)

As medidas de análise elementar foram obtidas pelo aparelho Analisador CHN *Perkin-Elmer*, localizado no IQSC – USP.

Alguns complexos não foram realizados a AE CHN, devido à baixa estabilidade dos mesmos, a temperatura ambiente.

3.1.3 - Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na forma sólida em pastilhas de KBr (2,0 a 3,0mg do composto para cada 100mg de KBr). Utilizou-se o aparelho Espectrofotômetro *Shimadzu* FT-IR, localizado no Departamento de Química – UFSM, com uma janela espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

A atribuição das bandas mais características dos pré-ligantes e dos complexos está listada nas Tabelas 4.54, pág. 346 e 4.55, pág. 347.⁸²

3.1.4 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN ^1H do composto (**18**) foi obtido em um espectrômetro Bruker AVANCE DRX-400, localizado no Departamento de Química – SERMNMG - UFMG, que opera a 400,13 MHz para ^1H . Para os complexos (**9**) e (**10**), os espectros de RMN- ^1H foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* DPX-400, localizado no Departamento de Química – UFSM. Os deslocamentos químicos (δ) são registrados em ppm, em relação ao tetrametilsilano (TMS – referência interna padrão para ^1H). Para os dados de ^1H utilizaram-se tubos de 5,0 mm, temperatura de 300 K e concentração de 0,5mol/L para as amostras dissolvidas em acetona deuterada (Acetona- d_6) e clorofórmio deuterado (CDCl_3), respectivamente. As abreviaturas usadas para indicar as multiplicidades: s – singlete, d - dubleto, t - tripleto, q - quarteto e m - multiplete.⁸²

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio não foi realizada uma discussão mais detalhada devido à baixa solubilidade dos compostos

e a ausência de detalhes mais conclusivos nos espectros de RMN-¹H em comparação entre os espectros dos pré-ligantes e dos complexos dos mesmos.

3.1.5 - Ponto de Fusão (P.F.)

Os valores dos pontos de fusão e ou de decomposição dos compostos foram determinados através de um aparelho do tipo MEL-TEMP II, localizado no Departamento de Química – UFSM.

3.1.6 – Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE, em banda X, foram obtidos a partir de soluções congeladas, em solventes de grau espectroscópico e adequados às amostras, à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro *Brüker* ESP 300E, no LABEPR - Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram tratados com o programa de computador WinEPR[®] e simulados com o programa SimFonia[®].

3.1.7 - Espectroscopia Eletrônica UV-Visível

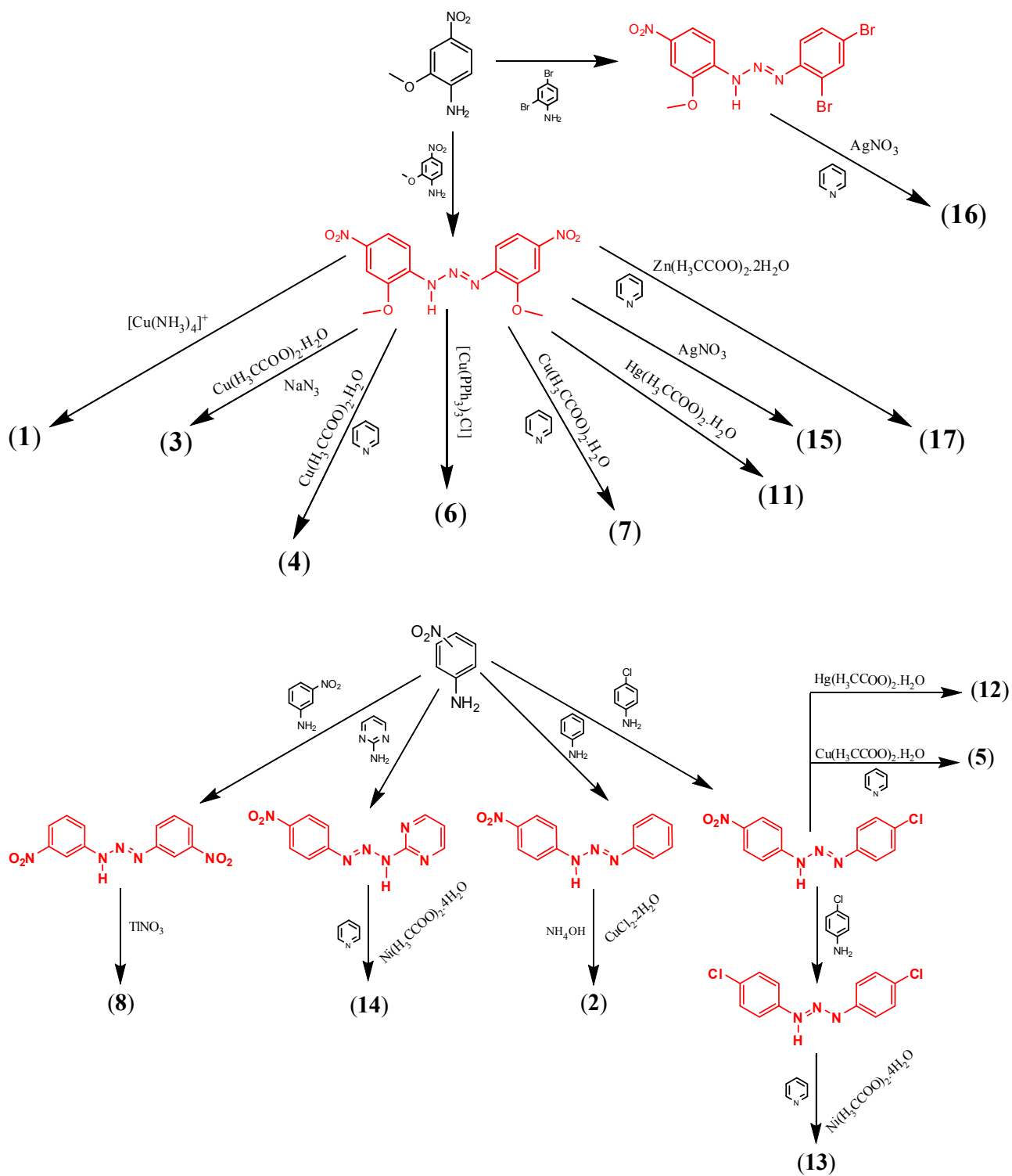
Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta para os complexos foram obtidos em um Espectrofotômetro HP UV-Vis 8452-A *Diode Array*, localizado no Departamento de Química – UFPR. As leituras em solução foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Utilizaram-se solventes de grau espectroscópico e apropriado para cada amostra, em soluções de concentrações adequadas para a obtenção de leituras com absorvância entre 0,2 e 1,0. Para o composto (18) foram obtidos os espectros eletrônicos no Espectrofotômetro UV-Vis 1650 PC *Shimadzu*, em solução de THF (5×10^{-4} mol.L⁻¹), localizado no Departamento de Química – UFSM.

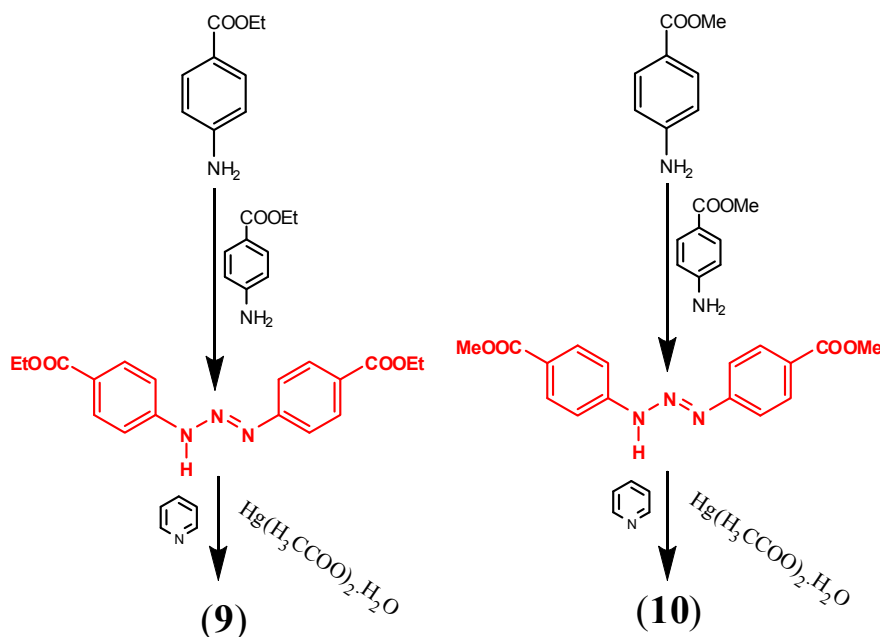
3.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 - Resumos das sínteses dos pré-ligantes e dos complexos

O Esquema 1 ilustra as reações de obtenção dos pré-ligantes monocatenados e dos complexos (1) a (17), derivados da 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 4-cloroanilina, metil 4-aminobenzoato, etil 4-aminobenzoato e 2-metoxi-4-nitroanilina.

Esquema 1 – Esquema da síntese dos pré-ligantes LH, LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7 e LH8 e dos complexos (1) a (17).





3.2.2 – SÍNTESES DOS PRÉ-LIGANTES

Os pré-ligantes foram sintetizados por duas rotas sintéticas encontradas na literatura:

a) **acoplamento de um sal de diazônio com uma amina aromática livre**, descrito por Hartman et al. (1943, pág. 163)⁸³. Na presença de ácido forte, o ácido nitroso se dissocia e produz íons NO⁺. Estes íons então reagem com o nitrogênio da amina para formar íons N-nitrosoamônio instáveis, como intermediários. Este intermediário perde um próton e forma uma N-nitrosoamina que, por sua vez, tautomeriza-se num diazoidróxido, numa reação semelhante à da tautomerização ceto-enólica. Então, na presença de ácido, o diazoidróxido perde água para formar sal de diazônio⁸⁴, conforme a Figura 3.1.

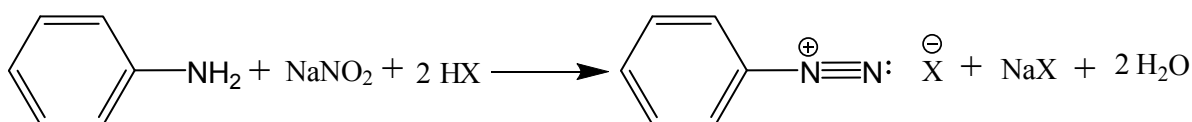
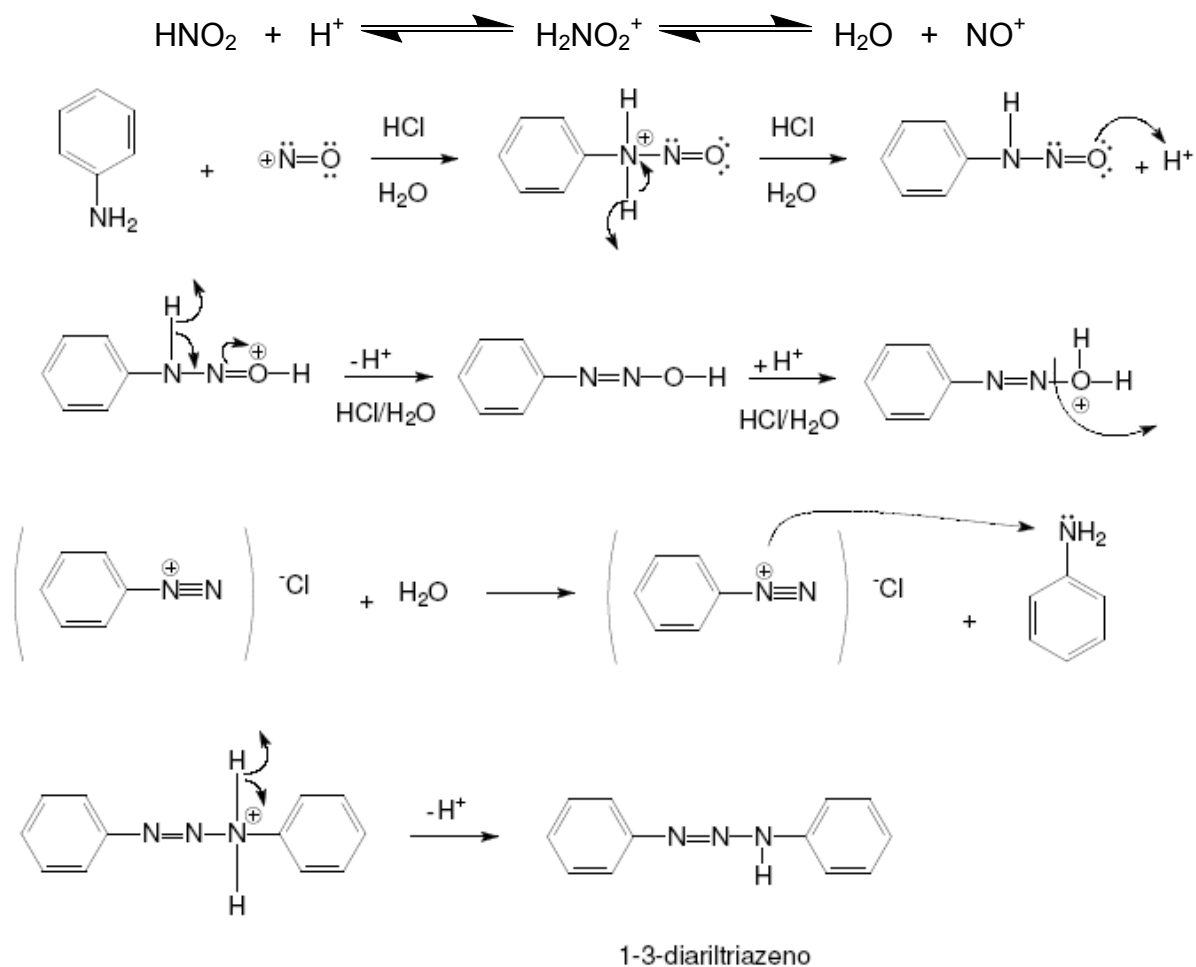


Figura 3.1 - Um mecanismo proposto para a diazotação.⁸⁴

Um exemplo de um mecanismo genérico para reações de acoplamento de sais de diazônio com aminas primárias, é a obtenção do composto 1,3-

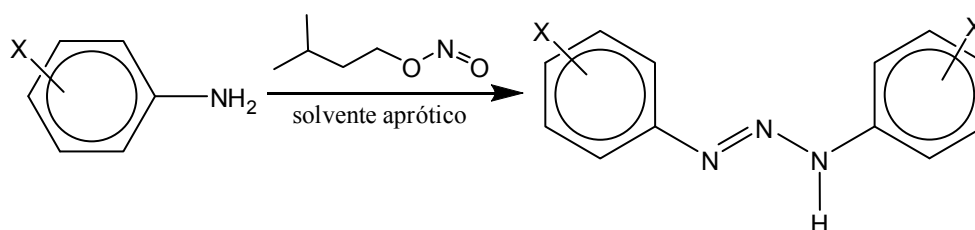
bis(fenil)triazeno, como demonstrado no Esquema 2. A diazotação das aminas primárias ocorre através de seqüência de etapas.

Esquema 2 - Síntese do composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno.⁸⁵



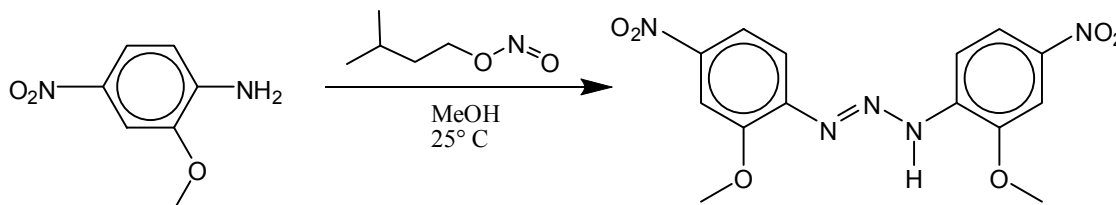
b) reação com nitrito isoamílico em meio aprótico, descrito por Vernin et al. (1977)⁸⁶, como demonstrado no Esquema 3.

Esquema 3. Modelo Genérico das Reações com nitrito isoamílico.⁸⁶



3.2.2.1 – Síntese do pré-ligante 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (18)

Reação



O composto 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno é obtido a partir da diazotação da 2-metoxi-4-nitroanilina (PF: 139 -142° C) com nitrito isoamílico, na proporção de 2:1.

Prepara-se uma solução contendo 0,50g (2,97 mmol) de 2-metoxi-4-nitroanilina, dissolvidos em 30,0 mL de metanol absoluto, a qual se adiciona sob agitação magnética e temperatura ambiente, uma solução de nitrito isoamílico (C₅H₁₁NO₂, D = 0,872g/mL) com 0,20 mL (1,48mmol).

Observa-se a formação de um precipitado laranja. Separa-se o produto por filtração à vácuo e lava-se o precipitado repetidas vezes com etanol. Por fim, seca-se o produto sólido laranja amorfo à temperatura ambiente.

Recristalização em uma mistura de etanol/THF (10mL/30mL).

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona e THF; parcialmente solúvel em acetonitrila e acetato de etila. Insolúvel em MeOH, EtOH e éter etílico.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 0,35g (60%)

Rendimento Teor.: 0,58g

Análise Elementar (%): C₁₆H₁₉N₅O₇: C, 48,85; H, 4,87; N, 17,80. Experimental: C, 48,82; H, 4,37; N, 18,30.

P.F.: 203-205 °C

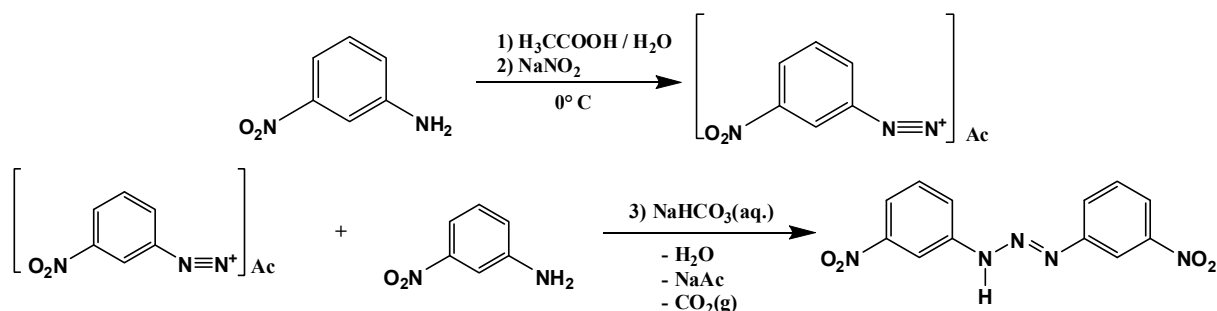
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{as}(\text{NH}) = 3324 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{O-H}_{\text{etanol}}) = 3448 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{C-O-C}) = 1086 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{C-O-C}) = 1254 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{NO}_2) = 1519 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1592 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N=N}) = 1467 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N-N}) = 1164 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-N}) = 863 \text{ cm}^{-1}$.

Ressonância Magnética Nuclear (^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ppm): δ 1,82–1,75 (s, CH_3), 2,85–2,82 (d, CH_2), 3,66–3,59 (m, $-\text{OCH}_3$), 4,10 (s, 1H, NH), 3,96–3,95 (s, 1H, OH), 7,93–7,88 (m, 6H, ArH).

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 335.

3.2.2.2 – Síntese do pré-ligante 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-bis(3-nitrofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita por Zhang et al. (1999, pág. 103)³⁰. O composto é obtido a partir da diazotização da 3-nitroanilina (PF: 114°C) com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, na proporção de 2:1.

Prepara-se uma solução contendo 1,38g (10mmol) de 3-nitroanilina, dissolvidos em 30,0 mL de HCl 50% (1:1), a qual adiciona-se lentamente e sob agitação magnética a temperatura de 0°C , uma solução de 0,35g (5,1 mmol) de nitrito de sódio em H_2O (0,4 mL/mmol). Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução saturada NaHCO_3 até o pH 6,0. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se o precipitado, repetidas vezes, com água gelada. Por fim, seca-se o produto sólido amarelo amorfo à temperatura ambiente.

Recristalização em mistura etanol/água (1:1, 30,0mL).

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona e THF; parcialmente solúvel em EtOH e água. Insolúvel em MeOH e éter etílico.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 1,29g (90%)

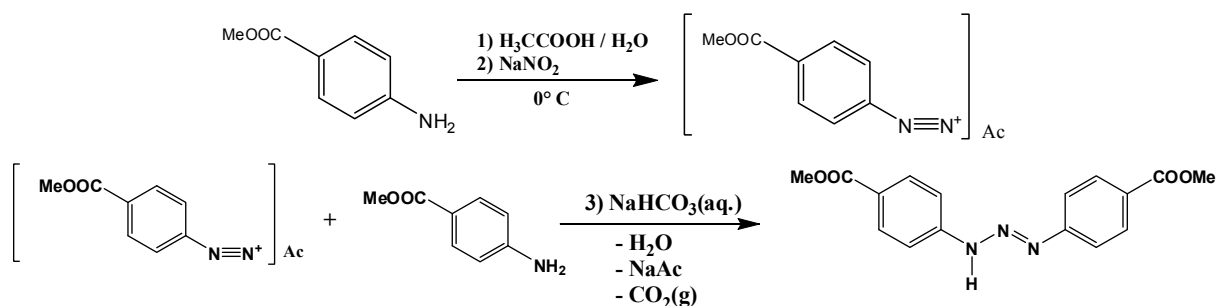
Rendimento Teor.: 1,44g

P.F.: 200 ° C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3282 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1416 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1172 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.3 - Síntese do pré-ligante 1,3-bis(4-metoxicarbonilfenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-bis(4-metoxicarbonilfenil)triazeno é obtido a partir da diazotação da metil 4-aminobenzoato (PF:110-113° C) com NaNO_2 , na proporção de 2:1.

Prepara-se uma solução contendo 2,00 g (13,23 mmol) de metil 4-aminobenzoato, dissolvidos em 40 mL de ácido acético glacial, a qual se adiciona, lentamente, sob agitação em banho de gelo ($\approx 3^\circ\text{C}$), uma solução de nitrito de sódio (NaNO_2) com 0,45 g (6,61 mmol) em 5 mL de água destilada.

Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução saturada NaHCO_3 até o pH 6,0. Separa-se o produto por filtração à vácuo e lava-se o precipitado, repetidas vezes, com água gelada. Por fim, seca-se o produto sólido amarelo amorfo sobre P_2O_5 .

O produto sólido obtido é pouco solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona, THF, metanol e etanol; solúvel em THF.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 1,76g (85%)

Rendimento Teor.: 2,07g

P.F.: 155 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu(\text{CH}) = 2951 \text{ cm}^{-1}$; ν

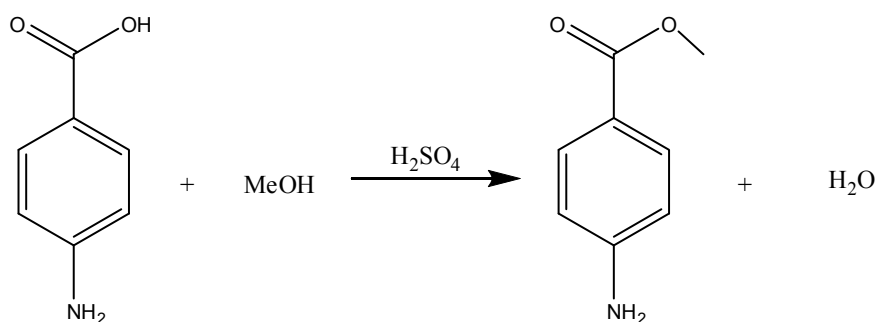
$\nu(\text{NH}) = 3224 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1609 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N=N}) = 1408 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-N}) = 854 \text{ cm}^{-1}$.

Ressonância Magnética Nuclear ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm):

CH_3 2,68 (s, 3H); NH 10,27 (s, 1H); Ar-H 7,86-9,23 (m, 8H);

3.2.2.3.1 – Síntese do 4-aminobenzoato de metila^{87, 88}

Reação



O composto metil 4-aminobenzoato é obtido a partir da esterificação do ácido 4-aminobenzóico com metanol e catálise ácida.

Coloque 5,00 g de ácido *p*-aminobenzóico em um balão de fundo redondo de 250,0mL, adicione 65,0mL de etanol 95% e agite suavemente até que a maioria do ácido se dissolva (nem todo sólido se dissolverá).

Esfrie a mistura em um banho de gelo e lentamente adicione 5,0 mL de H_2SO_4 concentrado. Uma grande quantidade de precipitado se formará. Conecte um condensador de refluxo ao balão e aqueça a mistura, permitindo que esta refluxe brandamente por um período de 2 horas. Durante esta operação agite o balão manualmente em intervalos de 15 minutos durante a primeira hora de refluxo.

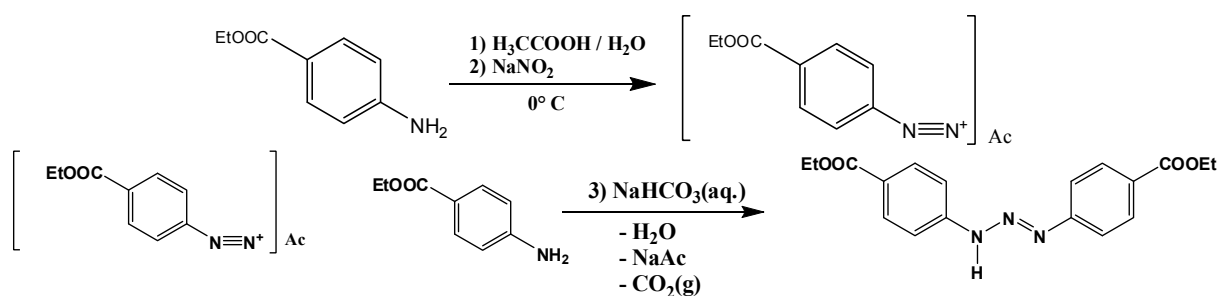
Transfira a solução para um béquer de 400,0mL e adicione porções de uma solução aquosa de Na_2CO_3 10% (total de 60,0mL) para neutralizar a mistura. Durante a adição, observa-se evolução de CO_2 . Observa-se a formação de um precipitado branco. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução saturada Na_2CO_3 até o pH 9 -10. Separa-se o produto por filtração à vácuo e lava-se

o precipitado repetidas vezes com água destilada ou éter etílico. Por fim, seca-se o produto sólido branco sobre P_2O_5 ou $MgSO_4$ anidro. Rendimento: 4,41g, 80%.

Caracterização: P.F.: 110-113 °C

3.2.2.4 - Síntese do pré-ligante 1,3-bis(4-etoxicarbonilfenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-bis(4-etoxicarbonilfenil)triazeno é obtido a partir da diazotação da etil 4-aminobenzoato (PF: 88-90° C) com $NaNO_2$, na proporção de 2:1.

Prepara-se uma solução contendo 2,00g (12,12 mmol) de etil 4-aminobenzoato, dissolvidos em 40,0 mL de ácido acético glacial, a qual se adiciona, lentamente, sob agitação em banho de gelo ($\approx 3^\circ C$), uma solução de nitrito de sódio ($NaNO_2$) com 0,41 g (6,06 mmol) em 5,0 mL de água destilada.

Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final da adição, neutraliza-se o meio de reação com solução saturada $NaHCO_3$ até o pH 6,0. Separa-se o produto por filtração à vácuo e lava-se o precipitado, repetidas vezes, com água gelada. Por fim, seca-se o produto sólido amarelo amorfo sobre P_2O_5 .

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona e THF; parcialmente solúvel em álcool.

Caracterização: Rendimento Exp.: 3,51g (85%)

Rendimento Teor.: 4,13g

P.F.: 162 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões ν (CH) = 2976 cm^{-1} ; ν

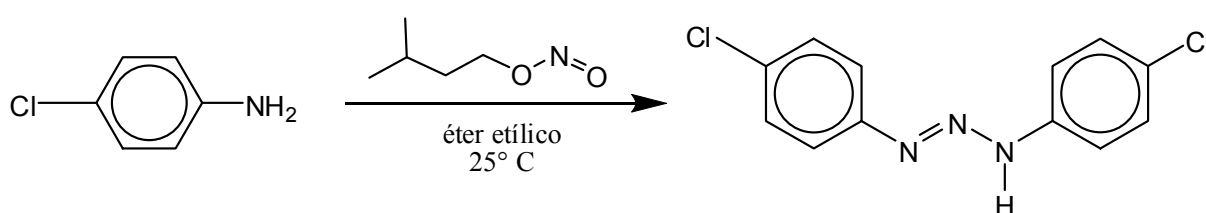
as(NH) = 3230 cm^{-1} ; ν (C=O) = 1713 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1608 cm^{-1} ; ν (N=N) = 1407 cm^{-1} ; ν (C-N) = 860 cm^{-1} .

Ressonância Magnética Nuclear ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm):

CH₃ 2,17 (s, 3H); NH 10,27 (s, 1H); CH₂ 4,42 (d, 2H); Ar-H 8,34-10,27(m,8H);

3.2.2.5 - Síntese do pré-ligante 1,3-bis(4-clorofenil)triazeno

Reação



O composto 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita por Coppinger (1951, pág. 4687)⁸⁹ adaptado por Leman et al. (1993, pág. 4334)⁷. O composto é obtido a partir da diazotação da 4-cloroanilina (127, 57g/mol, P.F.: 69-72,5°C) com nitrito isoamílico, na proporção de 2:1.

Prepara-se uma solução contendo 0,47g (3,739 mmol) de 4-cloroanilina, dissolvidos em 30 mL de éter etílico, a qual adiciona-se sob agitação magnética e temperatura ambiente, uma solução de nitrito isoamílico ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, D = 0,872g/ml) com 0,25 mL (1,87mmol).

Observa-se a formação uma solução vermelha, que foi purificada em carvão ativo. Separa-se o produto por filtração à vácuo e lava-se o precipitado, repetidas vezes, com metanol. Por fim, seca-se o produto sólido amarelo amorfo em P_2O_5 .

Recristalização em uma mistura de hexano/EtOH (1:1).

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona, THF e éter etílico e parcialmente solúvel em álcool. Insolúvel em MeOH.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 0,32g (66%)⁷

Rendimento Teor.: 0,49g

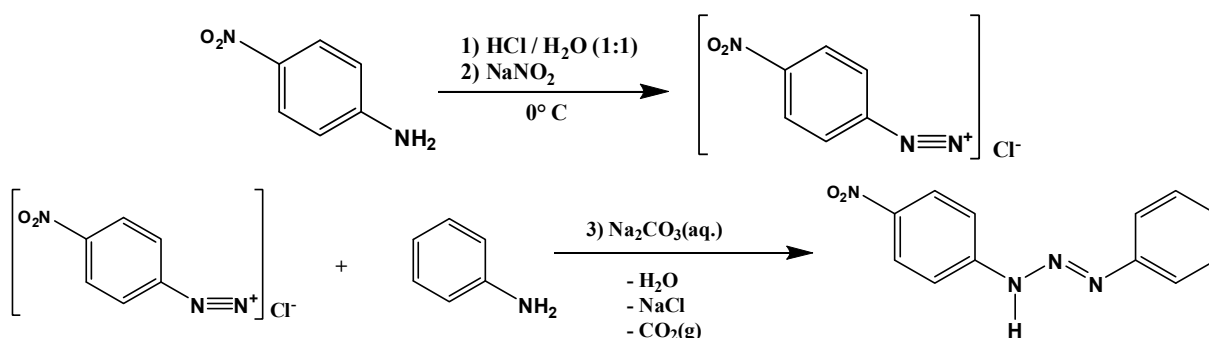
P.F.: 125 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3195 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1439 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1174 \text{ cm}^{-1}$.

Ressonância Magnética Nuclear ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm)⁷: 1H, 9,52 (1H, s, NH), 7,32 (8H, CH).

3.2.2.6 - Síntese do pré-ligante 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

Reação



O composto 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita por Kondrashev (1974, pág. 441)²⁶. O composto é obtido a partir da diazotação da 4-nitroanilina (PF: 148° C) com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, na proporção de 1:1, com posterior acoplamento com a anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), conforme descrito a seguir.

Prepara-se uma solução de 4-nitroanilina (1,038g, 7,24mmol) dissolvida em 40mL de HCl/H₂O 1:1 sob agitação constante e 0 °C. Adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,60g (7,24mmol + 10% em excesso) de nitrito de sódio previamente solubilizado em 5,0mL de H₂O. O sistema é mantido sob agitação a temperatura de 3°C por um período de 1 hora, quando então se adiciona, rapidamente, a esta uma solução contendo 0,67g (7,24mmol, 0,66mL) de anilina ($D=1,02\text{g}/\text{cm}^3$) em ácido acético 25%. Após 30 min., ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução de Na₂CO₃ 10% até o pH próximo a 7,0. Ocorre a precipitação do produto na forma de um sólido amorfo amarelo. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se repetidas vezes com água gelada.

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona, THF, Cl₂CH₂ e H₃CCN e parcialmente solúvel em álcool.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 1,55g (85%)

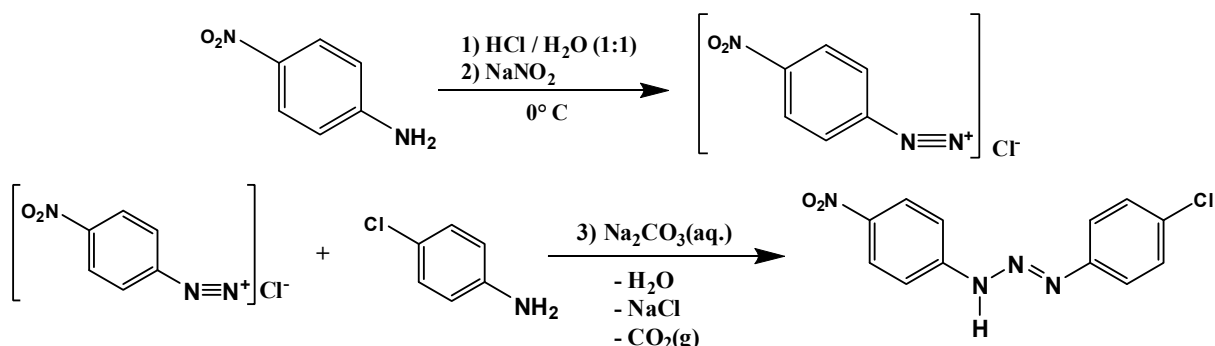
Rendimento Teor.: 1,82g

P.F.: 163 °C

Espectroscopia de Infravermelho IV (KBr, cm^{-1}): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3370 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1408 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1247 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.7 - Síntese do pré-ligante 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

Reação



O composto 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita por Zhang (2000, pág. 441)³². O composto é obtido a partir da diazotação da 4-nitroanilina (P.F.: 148 °C) com nitrito de sódio em ácido clorídrico diluído, na proporção de 1:1, com posterior acoplamento com a 4-cloroanilina (P.F.: 69-72,5°C), conforme descrito a seguir.

Prepara-se uma solução de 4-nitroanilina (1,03g, 7,24mmol) dissolvida em 40,0mL de HCl/H₂O 1:1 sob agitação constante e 0 °C. Adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,60g (7,24mmol + 10% em excesso) de nitrito de sódio previamente solubilizado em 5,0mL de H₂O. O sistema é mantido sob agitação a temperatura de 3°C por um período de 1 hora, quando então se adiciona a esta uma solução contendo 0,92g (7,24mmol) de 4-cloroanilina em 30,0mL de ácido acético glacial. Após 30 min., ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução de Na₂CO₃ 10% até o pH próximo a 6,0. Ocorre a precipitação do produto na forma de um sólido amorfo amarelo. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se repetidas vezes com água gelada.

Recristalização em mistura etanol/água (1:1, 30,0mL).

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona e parcialmente solúvel em álcool e THF.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 1,76g(85%)⁸⁵

Rendimento Teor.: 2,07g

Ponto de fusão = 174°C

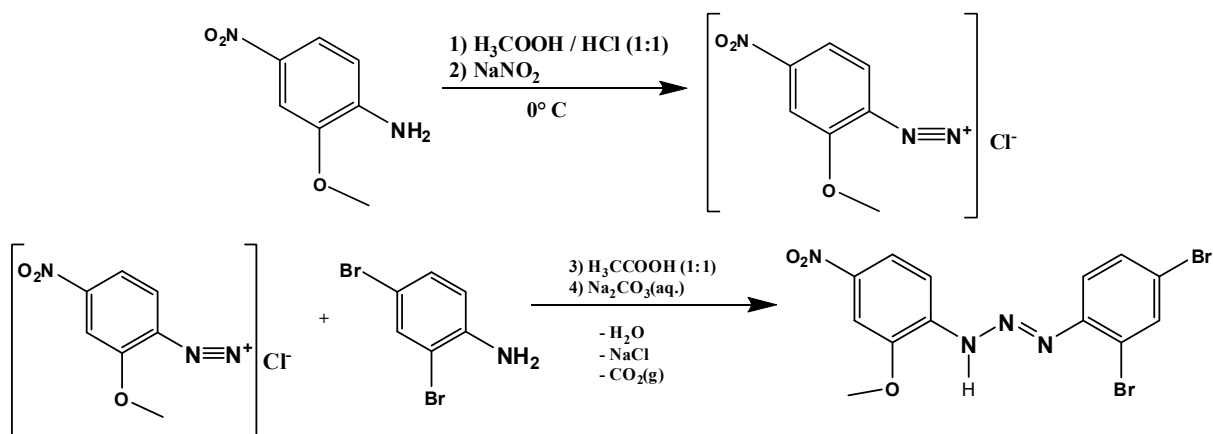
Análise Elementar (Calc.%) (Exp.): C 52,09 (52,04), H 3,28 (3,10), N 20,25 (19,48).⁸⁵

Espectroscopia de Infravermelho IV (KBr, cm⁻¹): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{as}(\text{NH}) = 3388 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1398 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1167 \text{ cm}^{-1}$.

Ressonância Magnética Nuclear ¹H (400 MHz, (CDCl₃)₂CO, ppm): 8,32 – 7,47 (m, 8H, H, H', 4-ClC₆H₄ e 4-O₂NC₆H₄), 12,04 (s, 1H, NH);⁸⁵

3.2.2.8 – Síntese do pré-ligante 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)-triazeno

Reação



O composto 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno é obtido a partir da diazotação da 2-metoxi-4-nitroanilina (P.F. = 139-142 °C) com NaNO₂ na proporção de 1:1, com posterior acoplamento com a 2,4-dibromoanilina (P.F. = 156 °C), conforme descrito a seguir.

Prepara-se uma solução de 1,03g de 2-metoxi-4-nitroanilina (6,15 mmol) dissolvida em 40,0mL de ácido acético glacial em 0,5 mL de HCl 50%, sob agitação constante e a temperatura de 0 °C. Adiciona-se lentamente uma solução aquosa de

0,23g (6,15 mmol + 10% em excesso) de nitrito de sódio previamente solubilizado em 5,0mL de H₂O. O sistema é mantido sob agitação a temperatura de 3°C por um período de 5 minutos, quando então se adiciona, rapidamente, a esta uma solução contendo 1,55g (6,15 mmol) de 2,4-dibromoanilina em 30,0mL de ácido acético glacial. Após uma hora, ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução de Na₂CO₃10% até o pH próximo a 6,0. Ocorre a precipitação do produto na forma de um sólido amorfo amarelo. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se, repetidas vezes, com água gelada.

O produto sólido obtido é solúvel em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona e MeOH.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 1,85 g (70%)

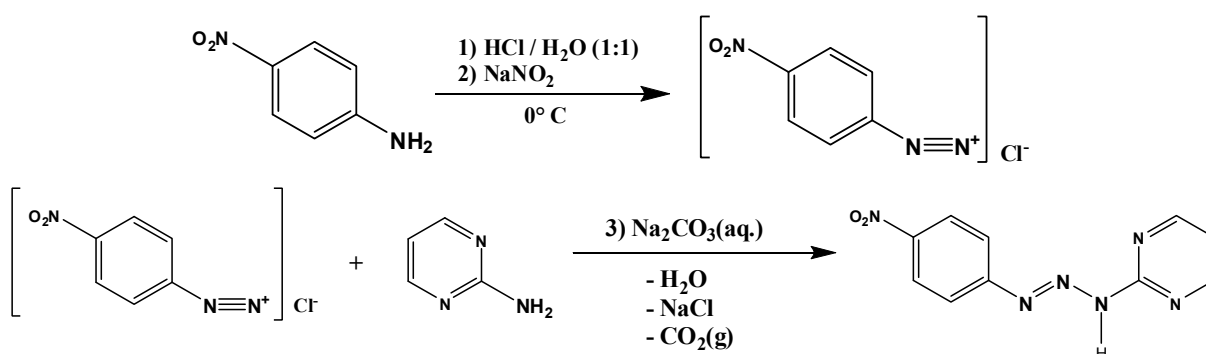
Rendimento Teor.: 2,64g

Ponto de fusão = 174°C

Espectroscopia de Infravermelho IV (KBr, cm⁻¹): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões $\nu_{as}(\text{NH}) = 3283 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1410 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1172 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.9 – Síntese do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno

Reação



O composto 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno é obtido a partir da diazotização da 4-nitroanilina (PF: 148 °C) com NaNO₂ na proporção de 1:1, com posterior acoplamento com a 2-aminopirimidina (P.F. = 234-239 °C), conforme descrito a seguir.

Prepara-se uma solução de 4-nitroanilina (1,38g, 10mmol) dissolvida em 20,0mL de HCl/H₂O 1:1 sob agitação constante e 0 °C. Adiciona-se lentamente uma solução aquosa de 0,69g (10mmol) de nitrito de sódio previamente solubilizado em 5,0mL de H₂O. O sistema é mantido sob agitação a temperatura de 3°C por um período de 1 hora, quando se adiciona, rapidamente, a esta uma solução contendo 0,95g (10mmol) de 2-aminopirimidina, previamente solubilizada em ácido acético 25%. Após 30 min., ainda sob agitação, o meio de reação é neutralizado com uma solução de Na₂CO₃10% até o pH próximo a 6,0. Ocorre a precipitação do produto na forma de um sólido amorfo castanho amarelado. Separa-se o produto por filtração a vácuo e lava-se repetidas vezes com água gelada.

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 0,60g (25%)

Rendimento Teor.: 2,44g

P.F.: 223 °C

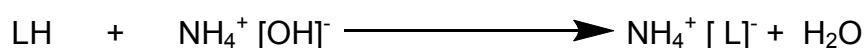
Espectroscopia de Infravermelho IV (KBr, cm⁻¹): pág. 346, Tabela 4.54 – Principais bandas observadas nas regiões N-N de 1169 cm⁻¹ (forte), N=N de 1408 cm⁻¹ (muito forte), N-H de 3274 cm⁻¹ (forte), ν_s (N-N) de 1169 (forte), ν (C=C) de 1595 cm⁻¹ (muito forte) e ν_{as} (NO₂) de 1523 cm⁻¹ (muito forte).

3.2.3 - SÍNTESE DO TRIAZENIDO COMPLEXO

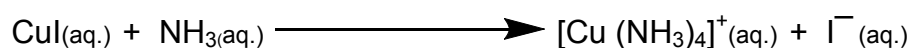
3.2.3.1 – Síntese do {Cu[CH₃O(NO₂)C₆H₃NNNC₆H₃(NO₂)OCH₃].CH₃CN}₄ (1)

Reação

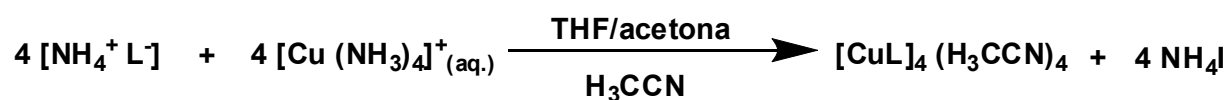
1ª Etapa:



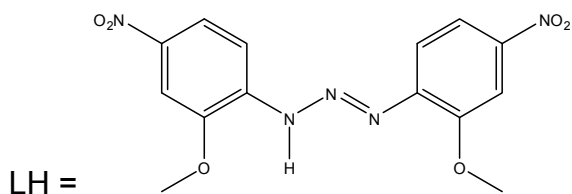
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**1**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno com iodeto de cobre(I) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/H₃C(CO)CH₃/H₃CCN, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em uma mistura de 20,0mL de THF e acetona (1:2). Posteriormente dissolve-se 0,03g (0,14 mmol) de CuI em 10,0mL de NH₄OH concentrada. Adiciona-se esta solução amoniacal a do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho-escuro, caracterizando a complexação. Deixa-se sob agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado marrom. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido marrom amorfo à temperatura ambiente. Dissolve-se todo o precipitado marrom em 15,0mL de H₃CCN. Cristais vermelho-escuros aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após sete dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.2 está representado o complexo (**1**).

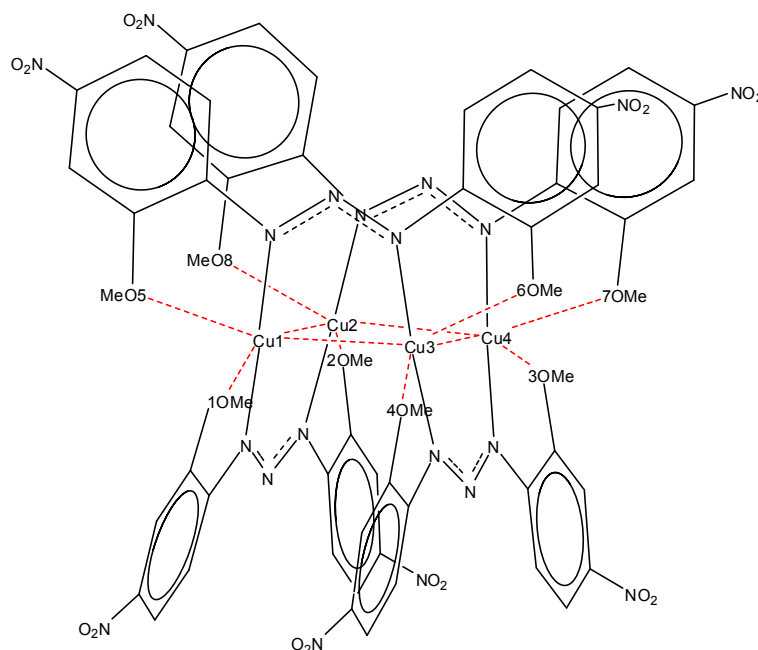


Figura 3.2 - Representação da fórmula estrutural do complexo (**1**). Para maior clareza, foram excluídos os solvatos de cristalização.

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,06g (90%)

P.F.: 295 °C (dec.)

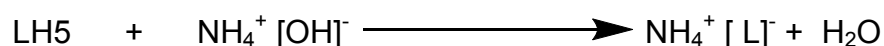
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1247 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1584 cm^{-1} e ν (C-N) = 865 cm^{-1} ;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 135.

3.2.3.2 – Síntese do $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)

Reação

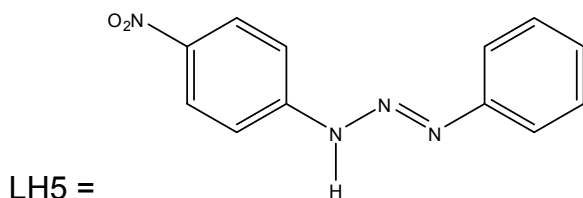
1ª Etapa:



2ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (2), reagiu o pré-ligante 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno com cloreto de cobre(II) dihidratado na proporção 1:1, em uma mistura de THF/ H_3COH / H_3CCN , conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,20 mmol) do pré-ligante 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno em 20,0mL de THF. Posteriormente dissolve-se 0,02g (0,10 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10mL de metanol. Desprotona-se o pré-ligante dissolvido em NH_4OH . Adiciona-se esta solução amoniacal a do pré-ligante, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho, caracterizando a complexação. Deixa-se sob agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado preto. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido preto amorfo à temperatura ambiente. Dissolve-se todo o precipitado preto em 20,0mL de H₃CCN. Cristais vermelho-escuros aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após quinze dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.3 está representado o complexo (2).

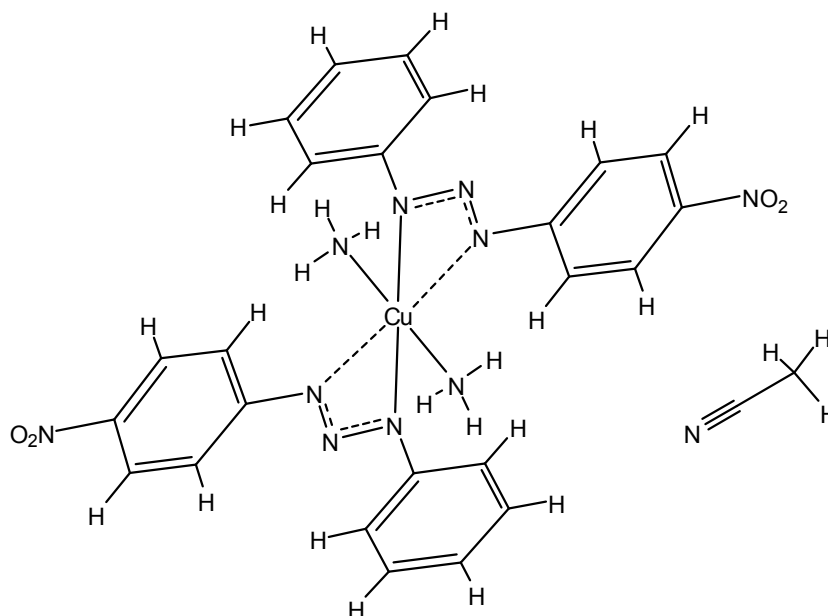


Figura 3.3 - Representação da fórmula estrutural do complexo (2).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,06g (50%)

P.F.: 120 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347,

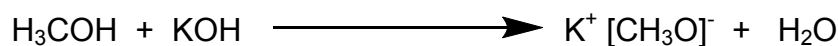
Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1256 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1566 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 888 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 150.

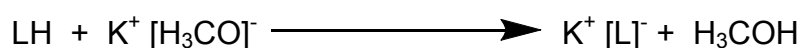
3.2.3.3 – Síntese do $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{N}=\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{N}_3)]\}$ (3)

Reação

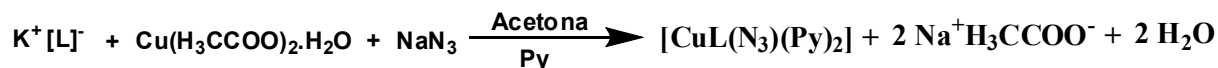
1ª Etapa:



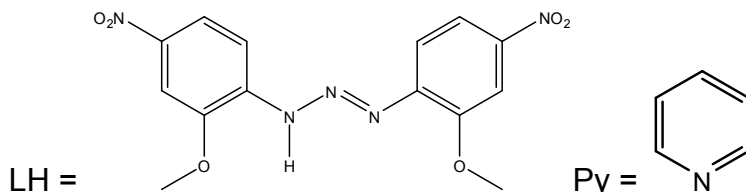
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**3**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com NaN_3 , acetato de cobre (II) monohidratado e piridina na proporção 2:1:2, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{H}_3\text{CCN}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em 20,0 mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,03g (0,14mmol) de $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 10mL de H_3CCN . Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Depois de 5 minutos de agitação, adiciona-se 0,01g (0,2 mmol) de NaN_3 (P.F.: 275 °C) em pó.

Observa-se a formação de um precipitado marrom. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido marrom amorfo à temperatura ambiente. Dissolve-se todo o precipitado marrom em 5,0mL de piridina. Cristais vermelho-escuros aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após quinze dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.4 está representado o complexo (**3**).

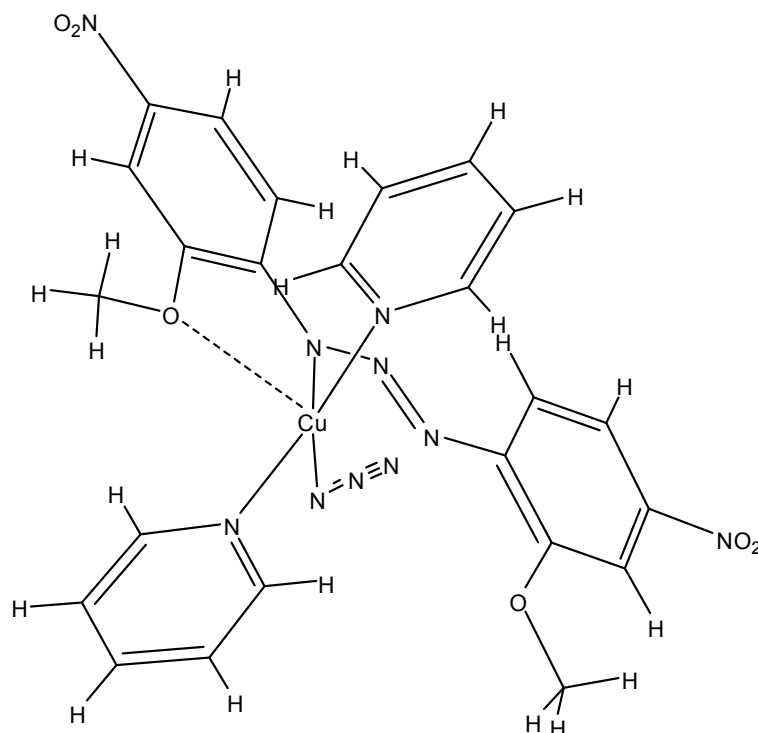


Figura 3.4 - Representação da fórmula estrutural do complexo (3).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,05g (60%)

P.F.: 288 °C

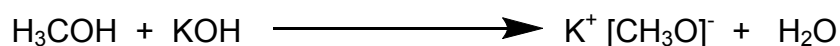
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N}) = 1268 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1578 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 861 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-) = 2046 \text{ cm}^{-1}$.

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 163.

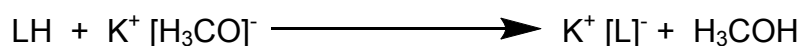
3.2.3.4 – Síntese do $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{N}=\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CH}_3\text{COO})]\}$ (4)

Reação

1ª Etapa:



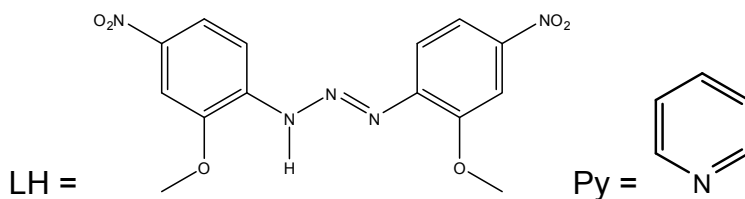
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**4**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de cobre (II) monohidratado e piridina na proporção 1:1, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente, adiciona-se a esta solução, 0,03g (0,14 mmol) de $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em pó, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Depois de 5 minutos de agitação, adiciona-se 5,0mL de piridina. Deixou-se sob refluxo por 2 horas, obtendo-se assim uma solução vermelha límpida. Cristais vermelho-escuros aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.5 está representado o complexo (**4**).

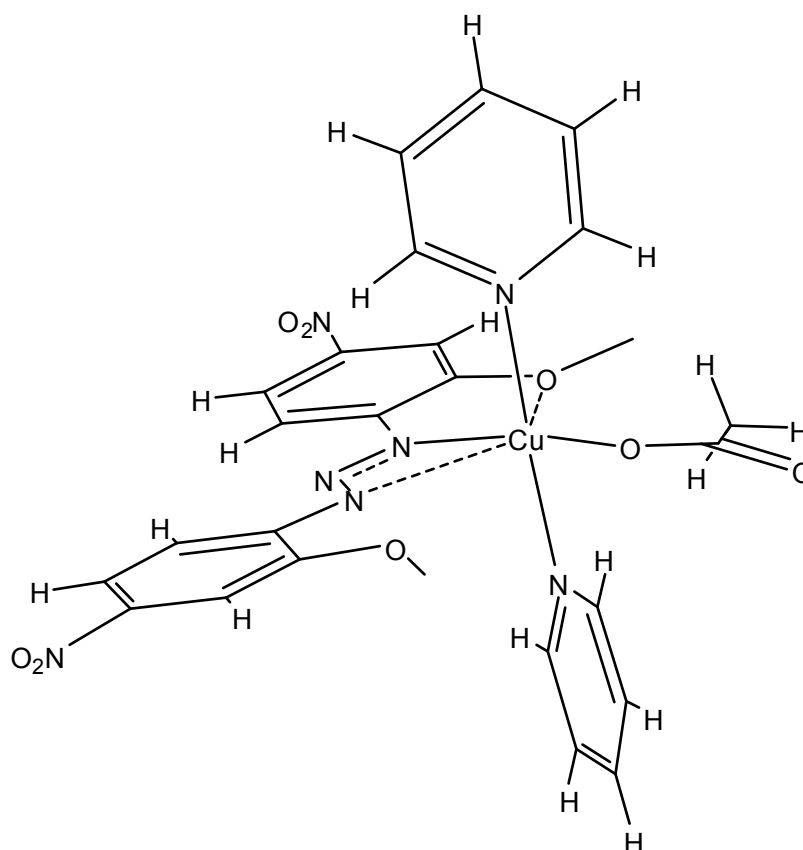


Figura 3.5 - Representação da fórmula estrutural do complexo (4).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,07g (75%)

P.F.: 261 °C

Análise Elementar: $C_{31}H_{30}N_8O_8Cu_1$ (%): C, 49,80; H, 4,02; N, 15,64; Experimental: C, 49,68; H, 4,30; N, 15,89.

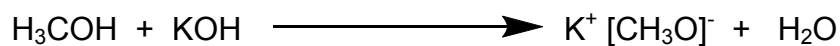
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = $1264\ cm^{-1}$; ν (C=C) = $1578\ cm^{-1}$ e ν (C-N) = $872\ cm^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 179.

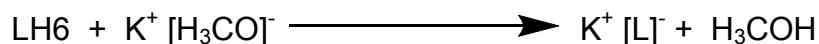
3.2.3.5 – Síntese do $\{Cu[O_2NC_6H_5NNNC_6H_4Cl]_2(C_5H_5N)_2\}$ (5)

Reação

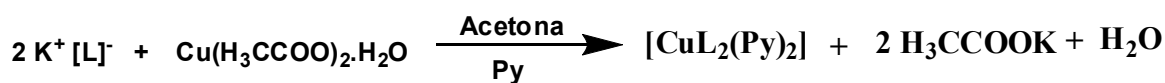
1ª Etapa:



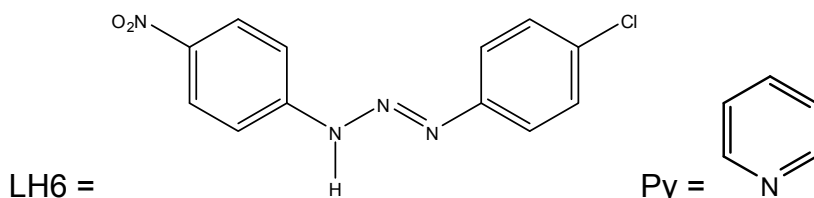
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (5), reagiu o pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de cobre (II) monohidratado e piridina na proporção 2:1, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,2 mmol) do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente, adiciona-se a esta solução, 0,02g (0,1 mmol) de $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em pó, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho. Depois de uma hora de agitação, adiciona-se 2,0mL de piridina. Deixou-se sob refluxo por 2 horas, obtendo-se assim uma solução vermelha límpida. Cristais vermelho-escuros aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.6 está representado o complexo (5).

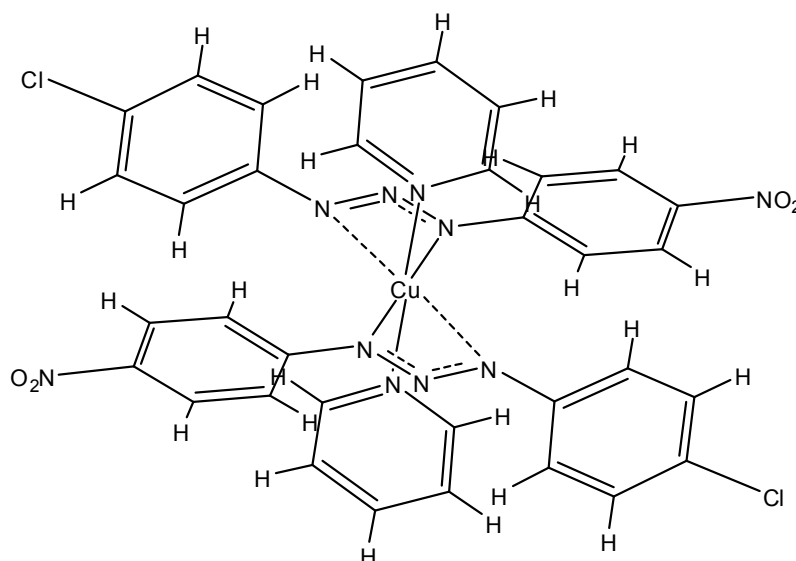


Figura 3.6 - Representação da fórmula estrutural do complexo (5).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,11g (75%)

P.F.: 264 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347,

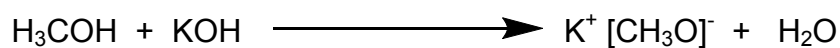
Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1292 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1588 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 840 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 195.

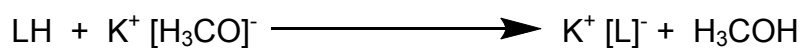
3.2.3.6 – Síntese do $\{\text{Cu}[\text{OCH}_3(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]\}$ (6)

Reação

1ª Etapa:



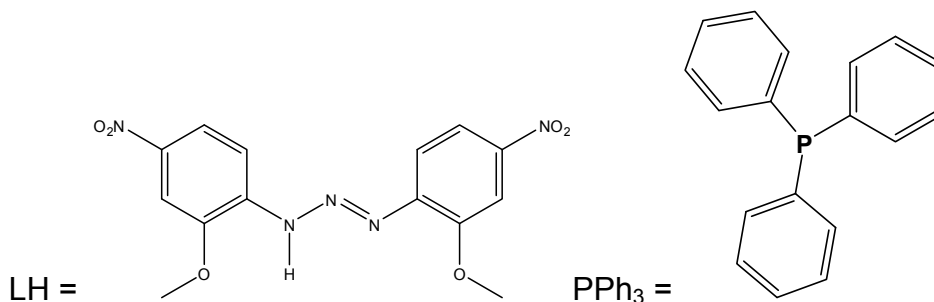
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**6**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com cloreto de trifenilfosfina de Cu(I) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/H₃C(CO)CH₃, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,13g (0,14 mmol) de [CuCl(PPh₃)₃] em 10,0mL de THF. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Deixa-se sob agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado vermelho. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido vermelho amorfo à temperatura ambiente. Dissolve-se todo o precipitado marrom em 20,0mL de THF. Cristais laranja-avermelhado aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após dois dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.7 está representado o complexo (**6**).

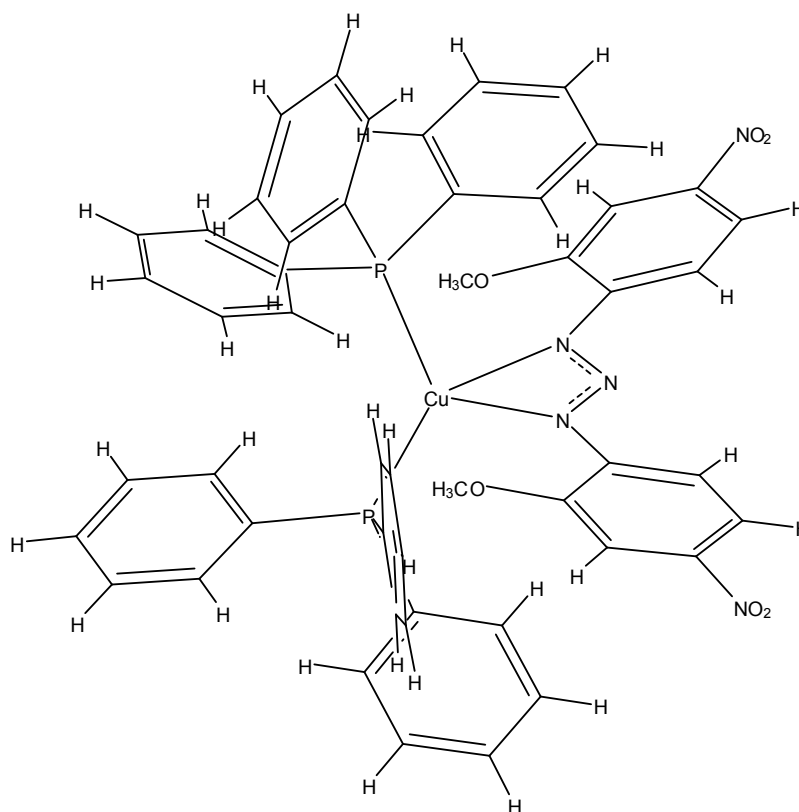


Figura 3.7 - Representação da fórmula estrutural do complexo (6).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,10g (90%)

P.F.: 236 °C

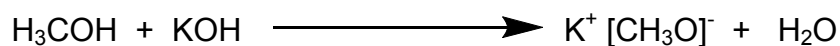
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N}) = 1247 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1574 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 864 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 208.

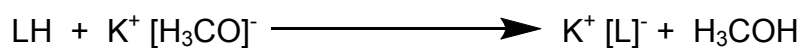
3.2.3.7 – Síntese do $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (7)

Reação

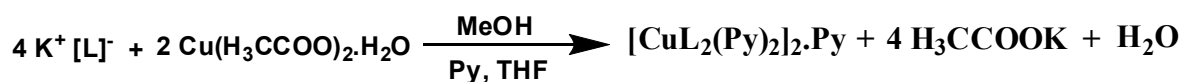
1ª Etapa:



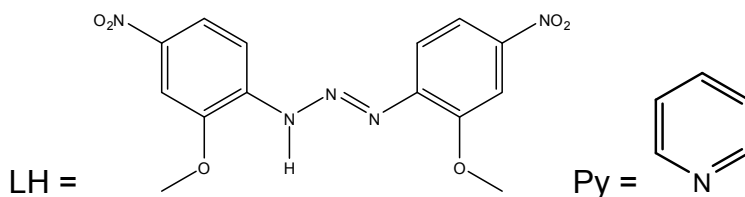
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (7), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de cobre (II) monohidratado na proporção 1:1, em uma mistura de H₃COH/THF, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em uma mistura de 30,0mL de THF e metanol (2:1). Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10,0mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,03g (0,14 mmol) de Cu(H₃CCOO)₂·H₂O em 5,0mL de piridina. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Deixa-se sob agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado vermelho. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido marrom avermelhado amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado marrom avermelhado em 5,0mL de piridina. Cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 24 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.8 está representado o complexo (7).

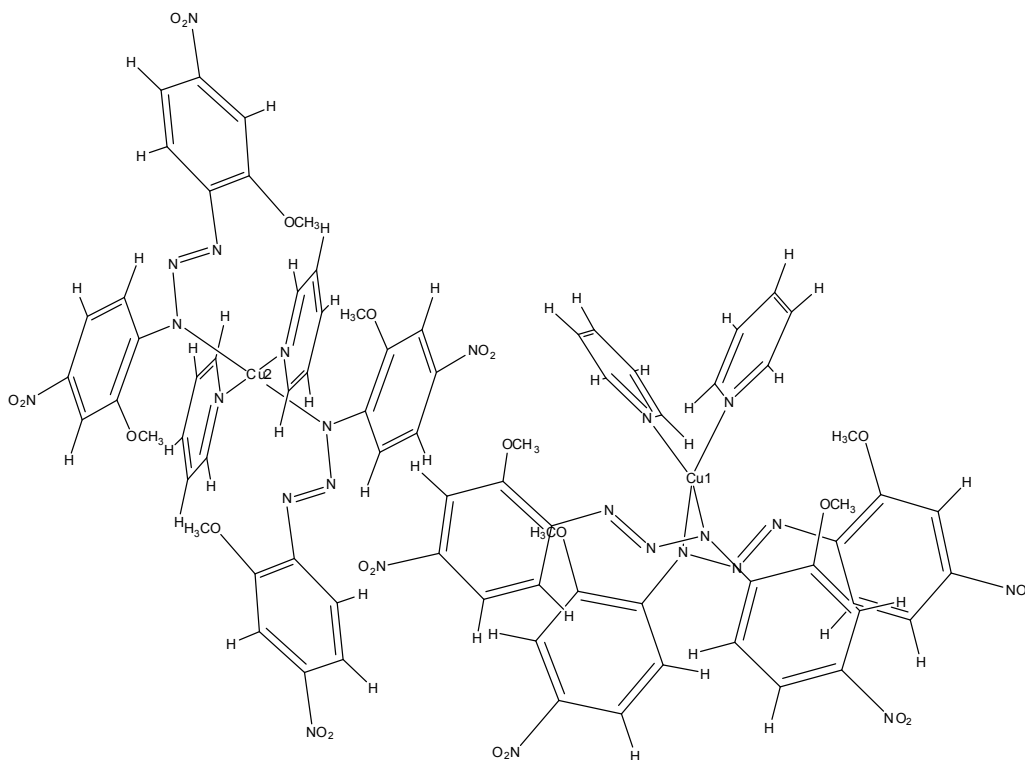


Figura 3.8 - Representação da fórmula estrutural do complexo (7). Para maior clareza, foi excluído o solvato de cristalização.

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,22g (80%)

P.F.: 298 °C

C₈₁H₇₃N₂₅O₂₄Cu₂ (%): C, 51,00; H, 3,86; N, 18,36; Experimental: C, 49,68; H, 3,30; N, 18,89.

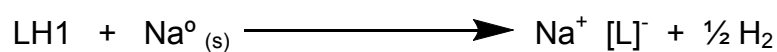
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1273 cm⁻¹; ν (C=C) = 1446 cm⁻¹ e ν (C-N) = 847 cm⁻¹;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 219.

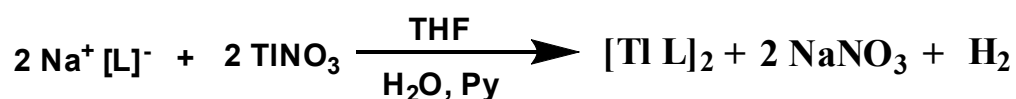
3.2.3.8 – Síntese do [Ti(O₂NC₆H₅NNC₆H₄NO₂)]₂ (8)

Reação

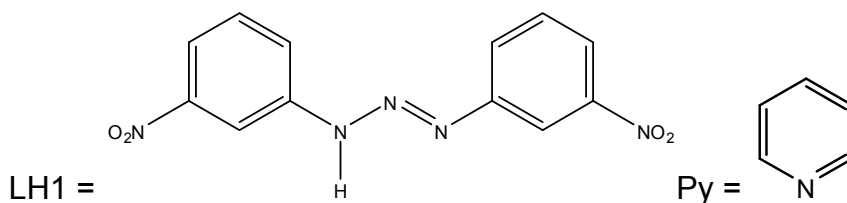
1ª Etapa:



2ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**8**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com nitrato de tálio (I) na proporção 1:1, em uma mistura de THF/H₂O/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,18 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno em 30,0mL de THF. Desprotona-se o pré-ligante com sódio metálico em pó. Posteriormente dissolve-se 0,05g (0,18 mmol) de TINO₃ em 1,0 mL de H₂O destilada. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho. Deixa-se sob agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado vermelho. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido vermelho amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado vermelho em 5,0mL de piridina. Deixa-se sob agitação por duas horas. Cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 24 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.9 está representado o complexo (**8**).

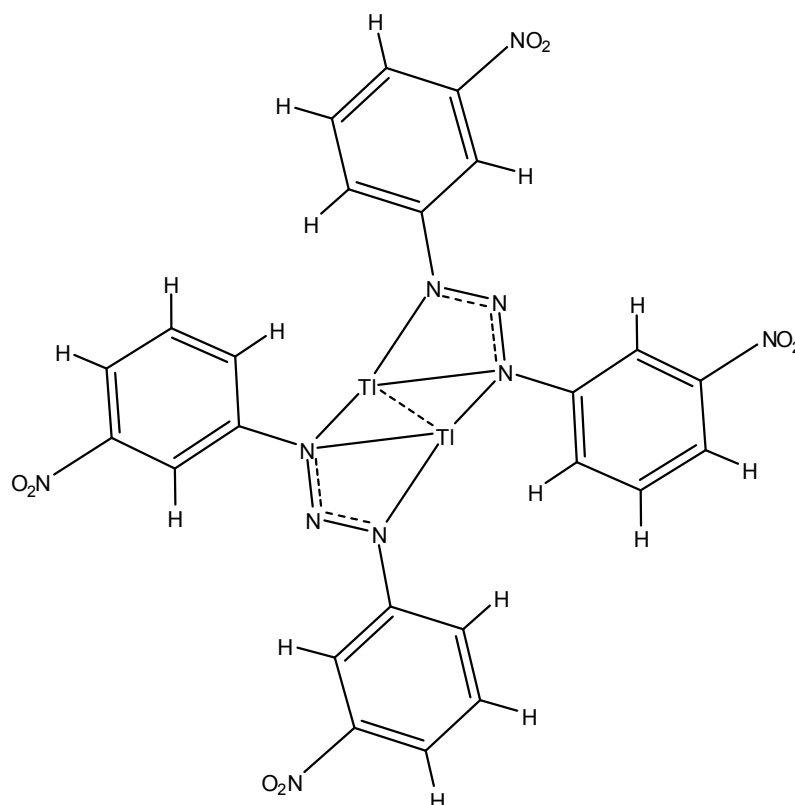


Figura 3.9 - Representação da fórmula estrutural do complexo (8).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,03g (20%)

P.F.: > 300 °C

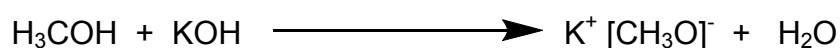
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1272 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1564 cm^{-1} e ν (C-N) = 858 cm^{-1} ;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 232.

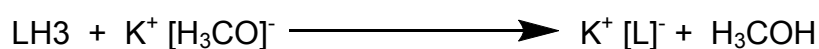
3.2.3.9 – Síntese do $[\text{Hg}(\text{H}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (9)

Reação

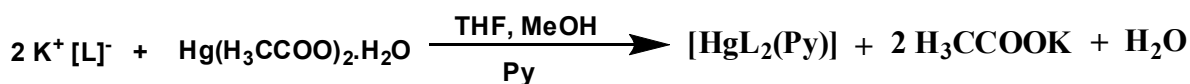
1ª Etapa:



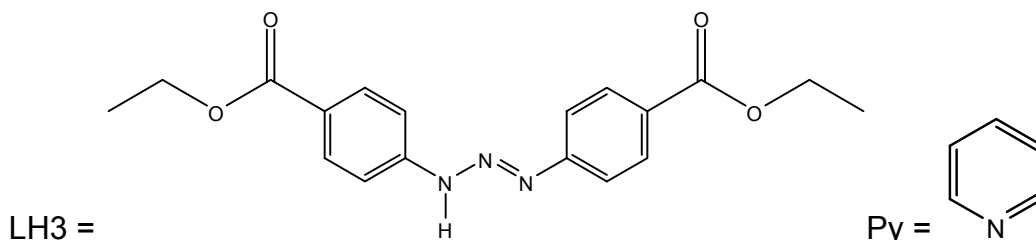
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**9**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de mercúrio (II) monohidratado na proporção 2:1, em uma mistura de THF/H₃COH/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Em um balão volumétrico de 50 mL dissolveram-se 0,06g (0,15 mmol) do 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (PF: 161-163°C) em 20,0mL de uma mistura de THF/MetOH (1:3). A esta solução são adicionadas 03 gotas de uma solução saturada de MetO⁻K⁺, observando-se a alteração da cor do meio de reação de amarelo para fortemente laranja, devido a desprotonação do pré-ligante.

Paralelamente, em um copo de béquer, dissolveu-se 0,02g (0,07 mmol) de Hg(CH₃CCOO)₂·H₂O (PF: 178-180°C) em cerca de 10,0mL de solução de metanol. Lentamente, adicionou-se esta solução sob constante agitação à solução fortemente anterior, formando um precipitado amarelo claro. Deixa-se o sistema agitando por 2 horas. O sólido amarelo obtido é filtrado e seco à temperatura ambiente. Após, dissolve-se o mesmo em 10,0mL de uma mistura de THF/py 3:1.

Monocristais prismáticos amarelos, adequados para análise por difração de raios-X, são obtidos após 07 dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Os cristais obtidos são insolúveis em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona, DMSO e THF; parcialmente solúvel em álcool e clorofórmio.

Na Figura 3.10 está representado o complexo (**9**).

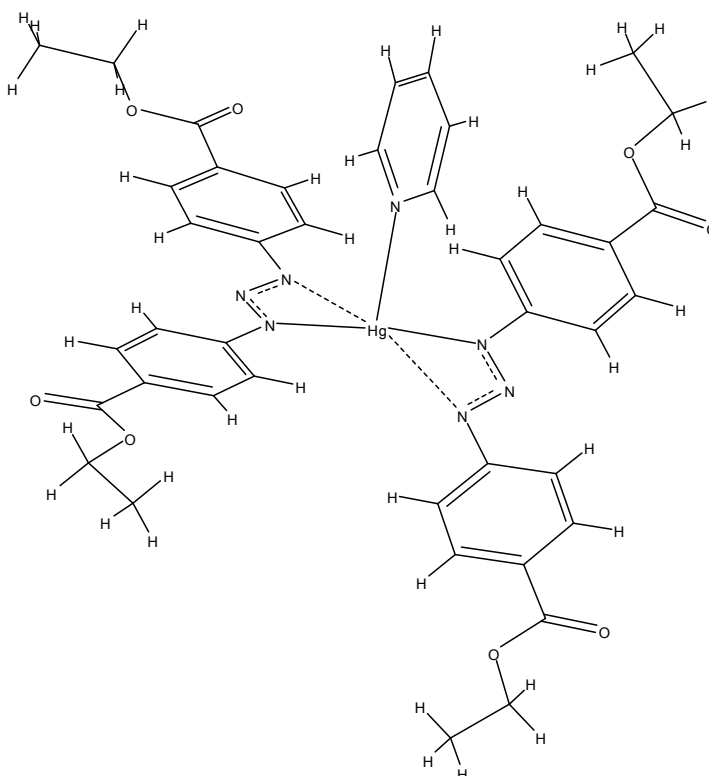


Figura 3.10 - Representação da fórmula estrutural do complexo (9).

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 0,11g (70%)

Rendimento Teor.: 0,16g

P.F.: 260 °C

Análise Elementar (%): $C_{41}H_{41}Hg_1N_7O_8$: C, 51,28; H, 4,30; N, 10,21. Experimental: C, 51,19; H, 4,33; N, 10,26;

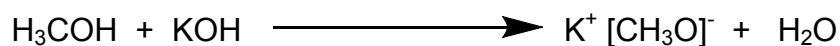
Espectroscopia de Infravermelho (Csl, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν (CH) = 2976 cm^{-1} ; ν (C=O) = 1716 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1598 cm^{-1} ; ν (C-N) = 860 cm^{-1} ; ν_{as} (N-N-N) = 1268 cm^{-1} e ν (Hg-N) = 515 cm^{-1} .

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 246.

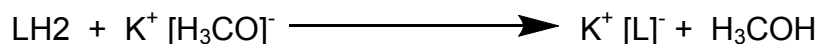
3.2.3.10 – Síntese do $[Hg(H_3COOC(O)C_6H_4NNNC_6H_4(O)COCH_3)_2(C_5H_5N)]$ (10)

Reação

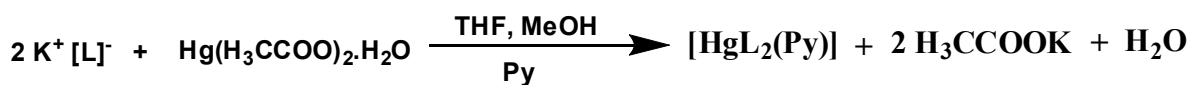
1ª Etapa:



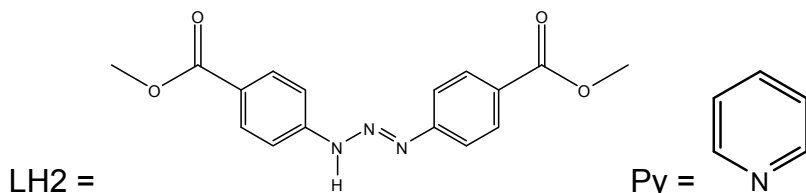
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**10**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de mercúrio (II) na proporção 2:1, em uma mistura de THF/H₃COH/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Em um balão volumétrico de 50 mL dissolveram-se 0,06g (0,17 mmol) do 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazeno (PF: 154-156°C) em 20,0mL de uma mistura de THF/MetOH (1:3). A esta solução são adicionadas 03 gotas de uma solução saturada de MetO⁻K⁺, observando-se a alteração da cor do meio de reação de amarelo para fortemente laranja, devido a desprotonação do pré-ligante.

Paralelamente, em um copo de béquer, dissolveu-se 0,02g (0,08 mmol) de Hg(CH₃CCOO)₂·H₂O (PF: 178-180°C) em cerca de 10,0mL de solução de metanol. Lentamente, adicionou-se esta solução sob constante agitação à solução anterior, formando um precipitado amarelo. Deixa-se o sistema agitando por 2 horas. O sólido amarelo obtido é filtrado e seco à temperatura ambiente. Após, dissolve-se o mesmo em 10,0mL de uma mistura de THF/py 3:1.

Monocristais prismáticos laranjas adequados para análise por difração de raios-X são obtidos após 10 dias pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Os cristais obtidos são insolúveis em solventes de uso comum em laboratório de síntese como acetona, DMSO e THF; parcialmente solúvel em clorofórmio e solúvel em piridina.

Na Figura 3.11 está representado o complexo (**10**).

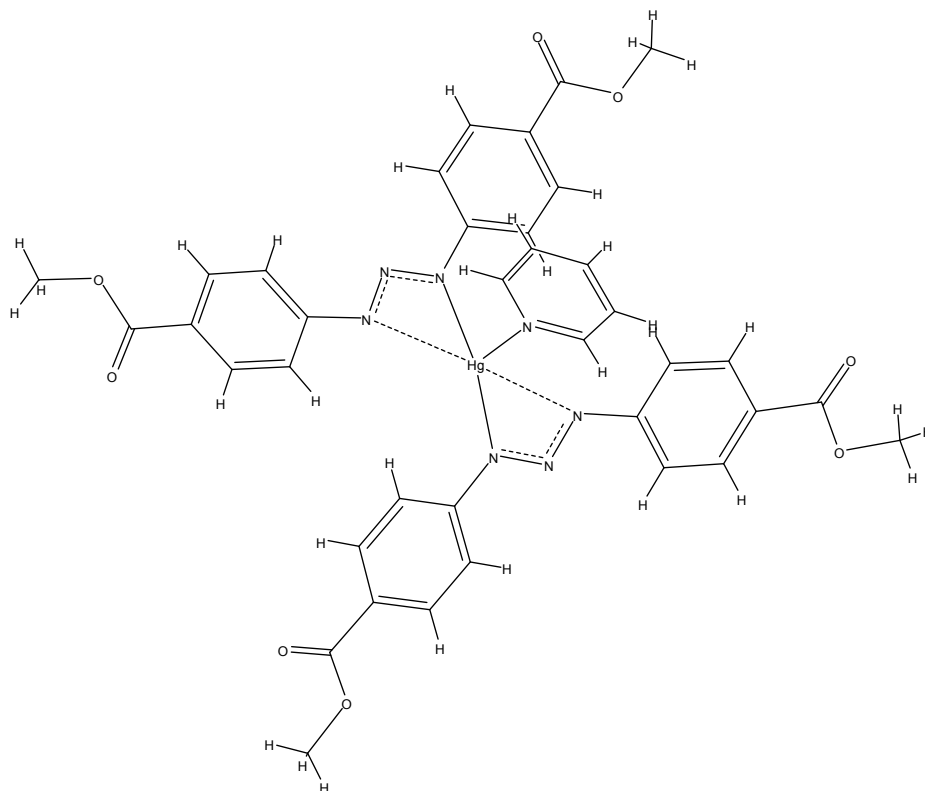


Figura 3.11 - Representação da fórmula estrutural do complexo (10).

Caracterização: **Rendimento Exp.:** 0,11g (70%)

Rendimento Teor.: 0,15g

P.F.: 264 °C

Análise Elementar (%): $C_{37}H_{33}Hg_1N_7O_8$: C, 49,14; H, 3,68; N, 10,84. Experimental: C, 49,41; H, 4,23; N, 10,95;

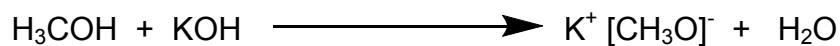
Espectroscopia de Infravermelho (Csi, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν (CH) = 2951 cm^{-1} ; ν (C=O) = 1719 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1598 cm^{-1} ; ν (C-N) = 859 cm^{-1} ; ν_{as} (N-N-N) = 1270 cm^{-1} .

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 267.

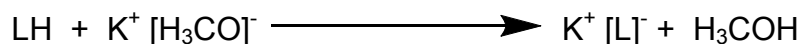
3.2.3.11 – Síntese do $[Hg(CH_3O(O_2N)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3)(CH_3COO)]_2$ (11)

Reação

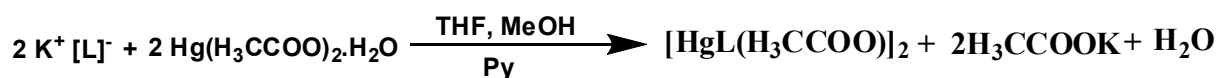
1ª Etapa:



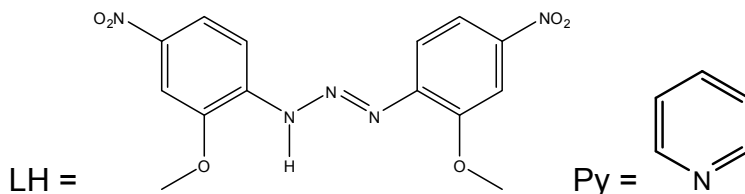
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (11), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de mercúrio (II) monohidratado na proporção 1:1, em uma mistura de THF/H₃COH/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em uma mistura de 20,0mL de THF e metanol (2:1). Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10ml de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) de Hg(H₃CCOO)₂·H₂O em 10,0mL de metanol absoluto. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 2 horas. O sólido amarelo obtido é filtrado e seco à temperatura ambiente. Observa-se a formação de um precipitado vermelho. Separa-se o produto por filtração simples e seca-se o produto sólido vermelho amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado vermelho em 5,0mL de piridina. Deixa-se sob agitação por duas horas. Cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após três meses pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.12 está representado o complexo (11).

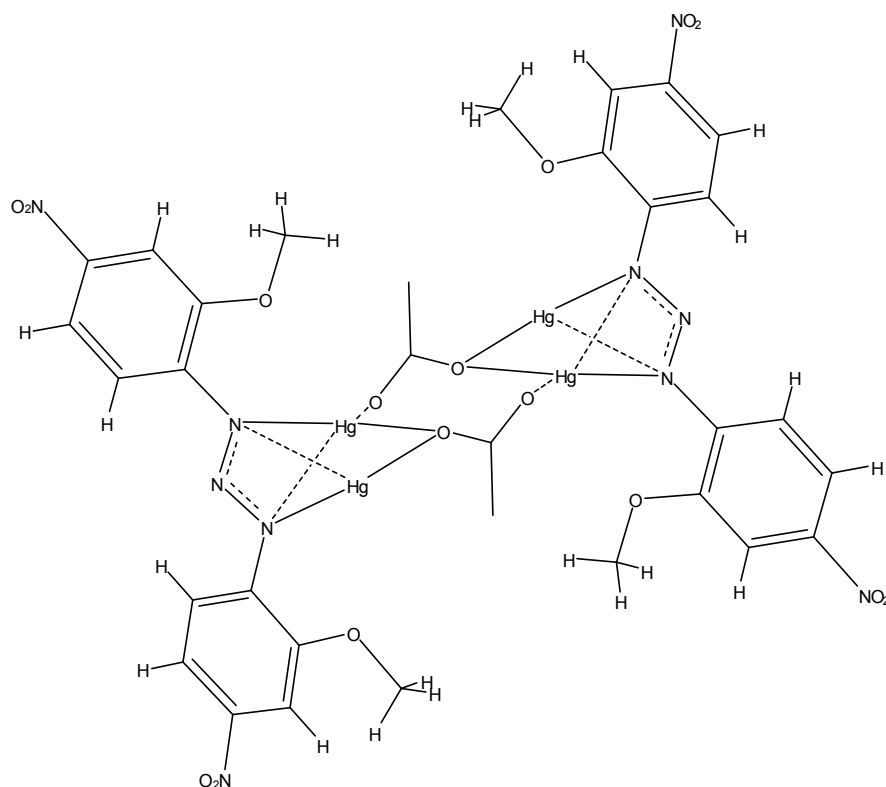


Figura 3.12 - Representação da fórmula estrutural do complexo (11).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,08g (50%)

P.F.: 257 °C

Análise Elementar (Calc.%) (Exp.): C₁₆H₁₅N₅O₈: C 47,41 (48,22), H 3,73 (4,23), N 17,28 (18,28).

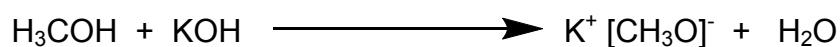
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1255 cm⁻¹; ν (C=C) = 1578 cm⁻¹ e ν (C-N) = 864 cm⁻¹;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 277.

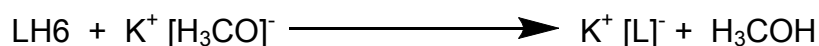
3.2.3.12 – Síntese do [Hg(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄Cl)₂(C₅H₅N)₂] (12)

Reação

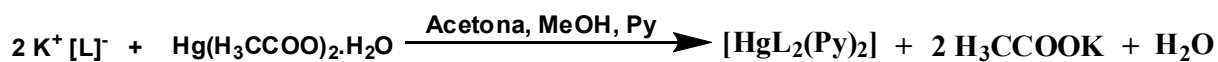
1ª Etapa:



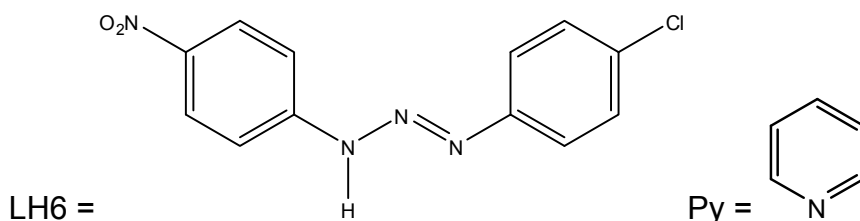
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**12**), reagiu o pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de mercúrio (II) monohidratado em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{H}_3\text{COH}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,2 mmol) do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,02g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 5,0 mL de metanol. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 2 horas.

Observa-se a formação de um precipitado amarelo. Separa-se o produto por filtração simples e seca-se o produto sólido amarelo amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado amarelo em 5,0mL de piridina. Cristais laranja aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 24 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.13 está representado o complexo (**12**).

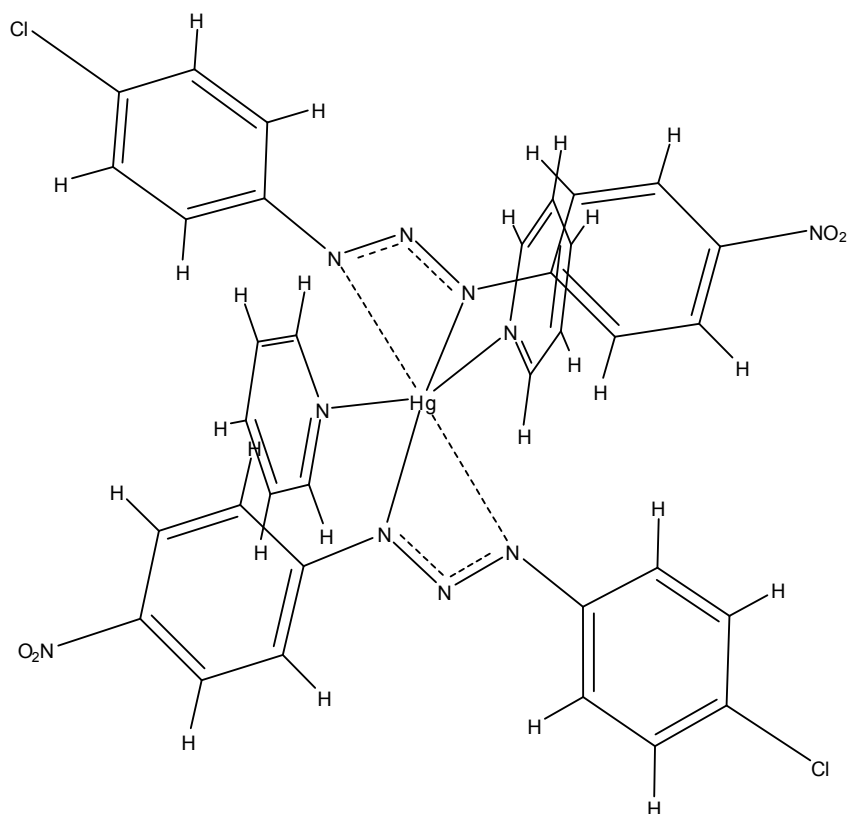


Figura 3.13 - Representação da fórmula estrutural do complexo (12).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,13g (80%)

P.F.: 260 °C

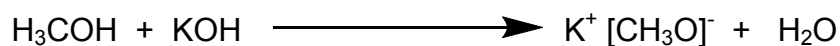
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N}) = 1298 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1586 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 841 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 286.

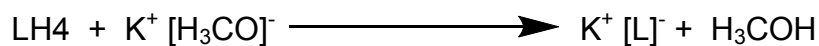
3.2.3.13 – Síntese do $[\text{Ni}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (13)

Reação

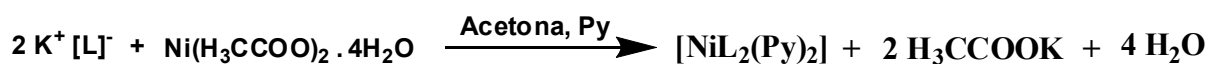
1ª Etapa:



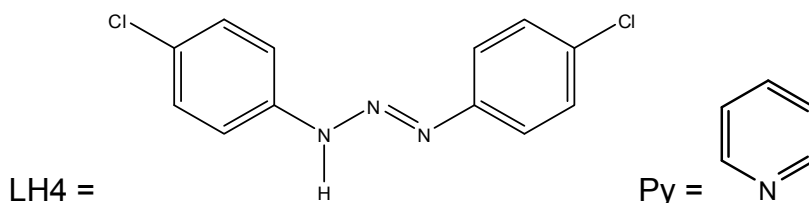
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**13**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de níquel (II) tetra hidratado, na proporção 2:1, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,18 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,023g (0,09mmol) de $\text{Ni}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 5,0mL de acetona. Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 1 hora e depois, adiciona-se 2,0mL de piridina.

Observa-se a formação de uma mistura vermelha límpida. A mistura foi filtrada e cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.14 está representado o complexo (**13**).

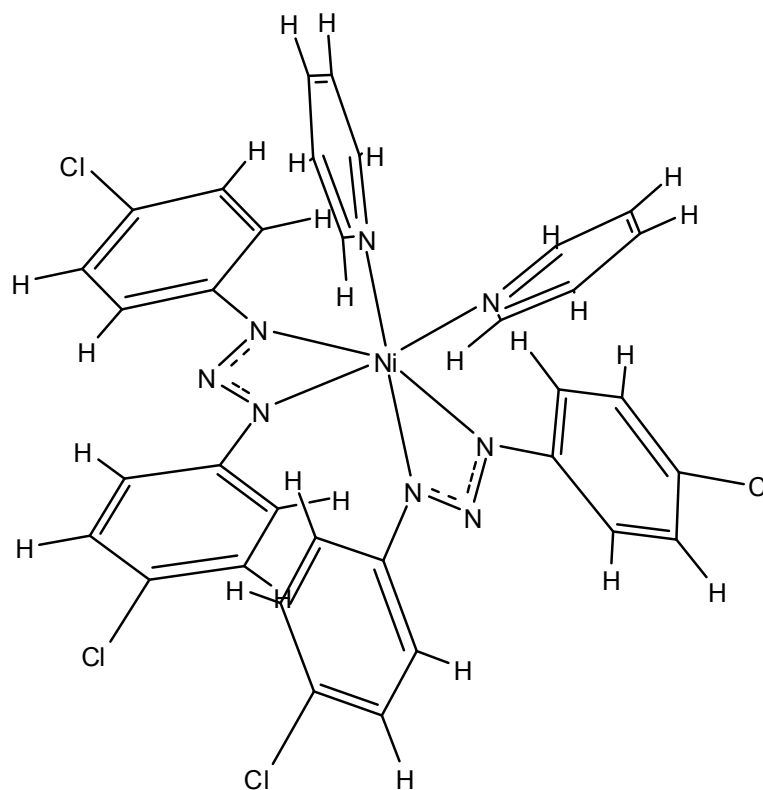


Figura 3.14 - Representação da fórmula estrutural do complexo (13).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,12g (90%)

P.F.: 236 °C

Análise Elementar (%): $C_{34}H_{26}Ni_1N_8$: C, 54,66; H, 3,51; N, 15,00. Experimental: C, 54,34; H, 3,71; N, 15,13.

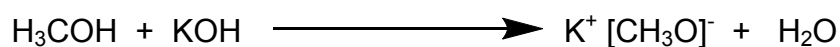
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = $1260\ cm^{-1}$; ν (C=C) = $1582\ cm^{-1}$ e ν (C-N) = $834\ cm^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 296.

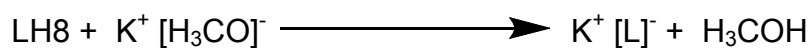
3.2.3.14 – Síntese do $[Ni(C_4H_3N_2NNC_6H_4NO_2)_2(C_5H_5N)_2] \cdot C_5H_5N$ (14)

Reação

1ª Etapa:



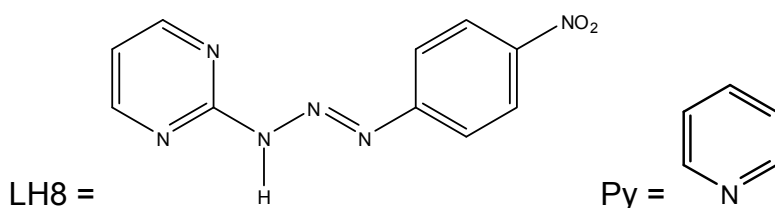
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**14**), reagiu o pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de níquel (II) tetra hidratado na proporção 2:1, em uma mistura de H₃COH/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,2 mmol) do pré-ligante 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno em 20,0mL de metanol. Desprotona-se o pré-ligante com três gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente, adiciona-se a esta solução, 0,02g (0,1 mmol) de Ni(H₃CCOO)₂·4H₂O em pó, observando a alteração da cor do meio de reação de castanho-escuro para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 1 hora e depois, adiciona-se 2,0mL de piridina.

Observa-se a formação de uma mistura vermelha-escura límpida. A mistura foi filtrada e cristais azuis aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Obs.: Devido à instabilidade dos monocristais azuis do complexo (**14**), estes foram conservados com os solventes da solução-mãe.

Na Figura 3.15 está representado o complexo (**14**).

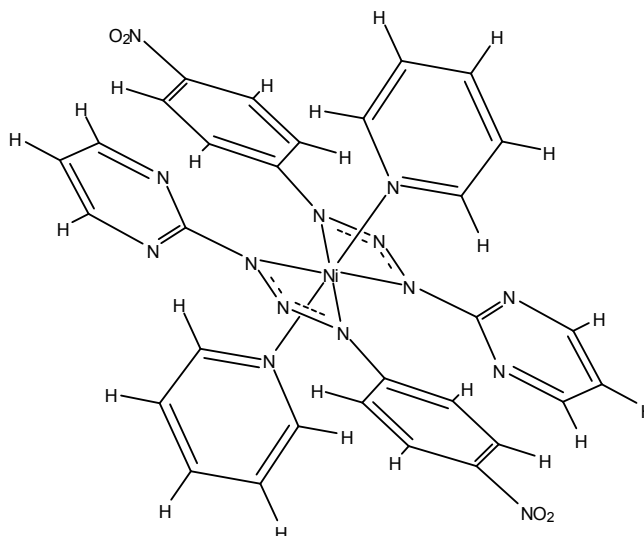


Figura 3.15 - Representação da fórmula estrutural do complexo (14). Para maior clareza, foi excluída o solvato de cristalização.

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,02g (30%)

P.F.: 161 °C (dec.)

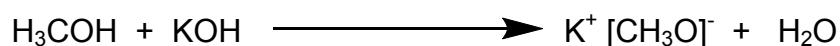
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{as}(\text{N-N-N}) = 1257 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1411 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 862 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 307.

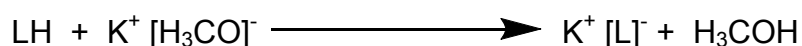
3.2.3.15 – Síntese do $\{\text{Ag}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (15)

Reação

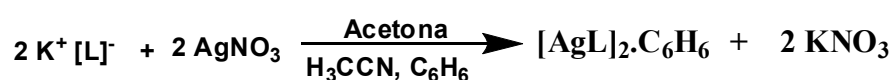
1ª Etapa:



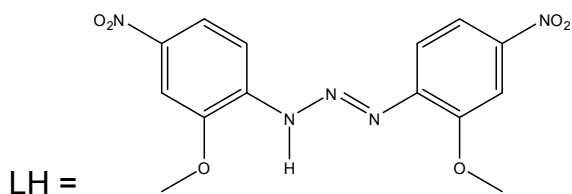
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**15**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com nitrato de prata (I), na proporção 1:1, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{H}_3\text{CCN}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10,0mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,02g (0,14 mmol) de AgNO_3 em 10,0mL de H_3CCN . Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 2 horas. Observa-se a formação de um precipitado vermelho. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido vermelho amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado vermelho em uma mistura de 10,0mL de H_3CCN e 10,0mL de benzeno. Cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.16 está representado o complexo (**15**).

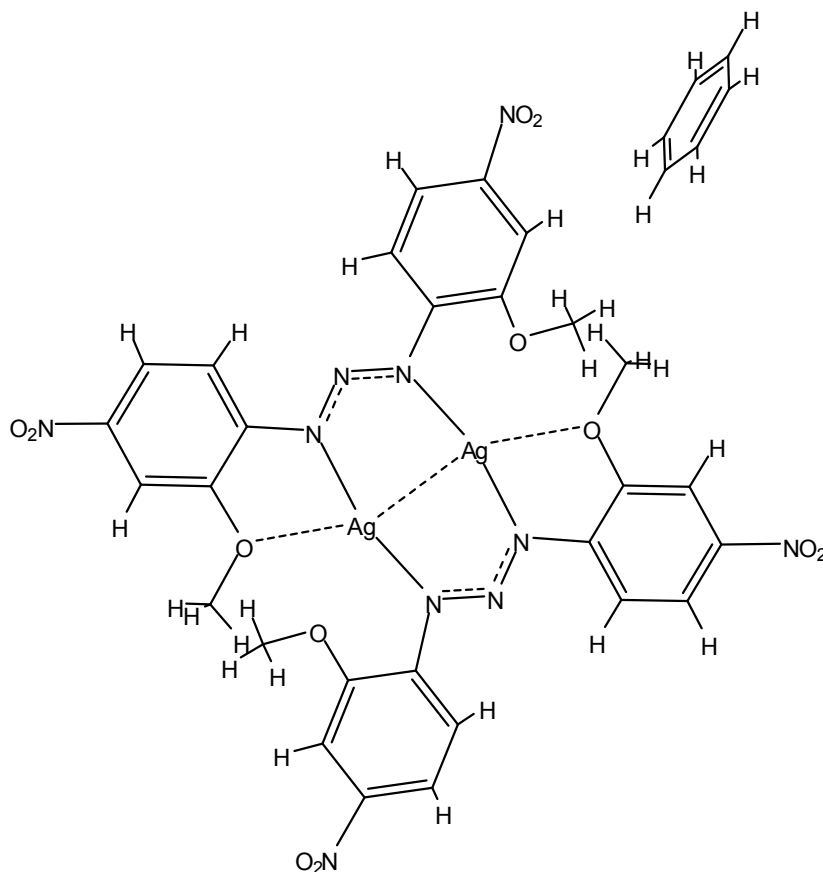


Figura 3.16 - Representação da fórmula estrutural do complexo (15).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,03g (50%)

P.F.: 270 °C

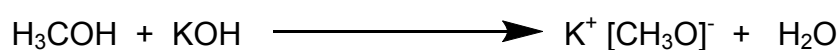
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N}) = 1278 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{C-N}) = 860 \text{ cm}^{-1}$;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 317.

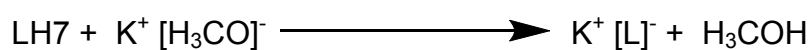
3.2.3.16 – Síntese do $\{\text{Ag}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}$ (16)

Reação

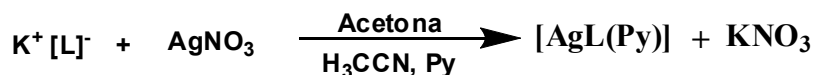
1ª Etapa:



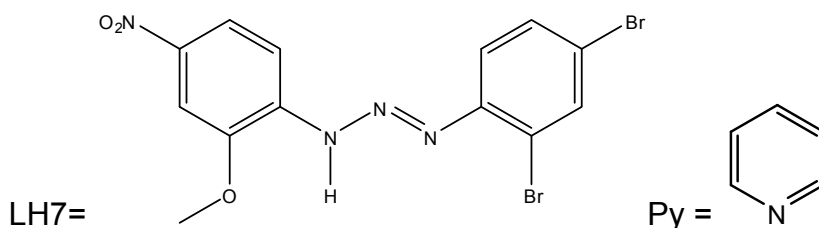
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**16**), reagiu o pré-ligante 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromo)triazeno, previamente desprotonado, com nitrato de prata (I), na proporção 1:1, em uma mistura de $H_3C(CO)CH_3/H_3CCN/C_5H_5N$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,12 mmol) do pré-ligante 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromo)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com duas gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10mL de metanol). Posteriormente dissolve-se 0,02g (0,12 mmol) de $AgNO_3$ em 10,0 mL de H_3CCN . Adiciona-se esta solução a do pré-ligante desprotonado, observando a alteração da cor do meio de reação de amarelo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 2 horas. Observa-se a formação de um precipitado marrom. Separa-se o produto por filtração à vácuo e seca-se o produto sólido marrom amorfo à vácuo. Dissolve-se todo o precipitado marrom em uma mistura de 10,0mL de H_3CCN e 2,0mL de piridina. Cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após uma semana pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.17 está representado o complexo (**16**).

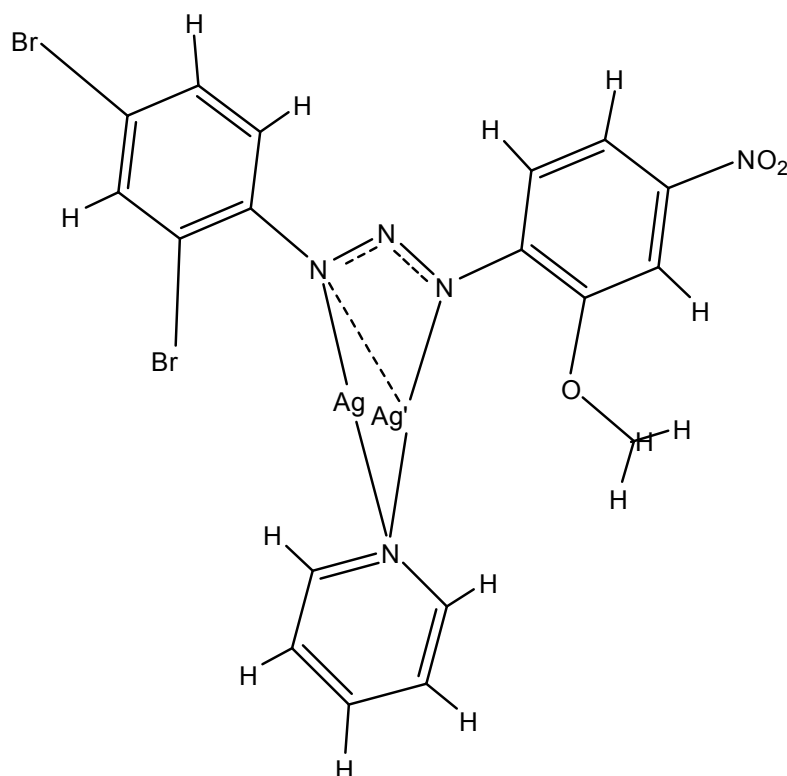


Figura 3.17 - Representação da fórmula estrutural do complexo (16).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,02g (30%)

P.F.: 243 °C

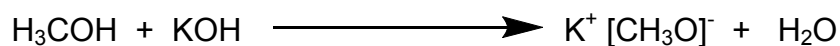
Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm^{-1}): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1281 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1589 cm^{-1} e ν (C-N) = 868 cm^{-1} ;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 325.

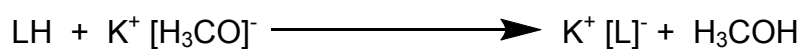
3.2.3.17 – Síntese do $\{\text{Zn}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ (17)

Reação

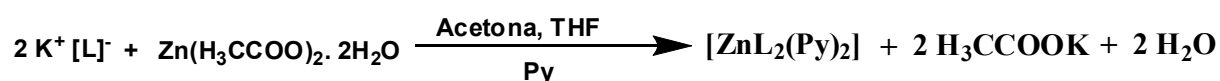
1ª Etapa:



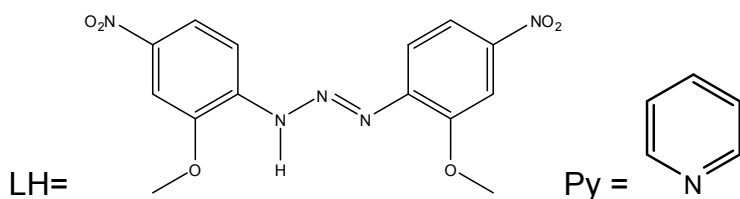
2ª Etapa:



3ª Etapa:



Onde:



Para a síntese do complexo (**17**), reagiu o pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno, previamente desprotonado, com acetato de zinco (II) dihidratado na proporção 2:1, em uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{THF}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, conforme o procedimento a seguir.

Dissolve-se 0,05g (0,14 mmol) do pré-ligante 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em 20,0mL de acetona. Desprotona-se o pré-ligante com três gotas da solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10,0mL de metanol). Posteriormente, adiciona-se a esta solução, 0,01g (0,14 mmol) de $\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10,0mL de THF, observando a alteração da cor do meio de reação de roxo para vermelho. Deixa-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 1 hora e depois, adiciona-se 2,0mL de piridina.

Observa-se a formação de uma mistura vermelho-escura límpida. A mistura foi filtrada e cristais vermelhos aptos para a difração de Raios-X, foram obtidos após 48 horas pela evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na Figura 3.18 está representado o complexo (**17**).

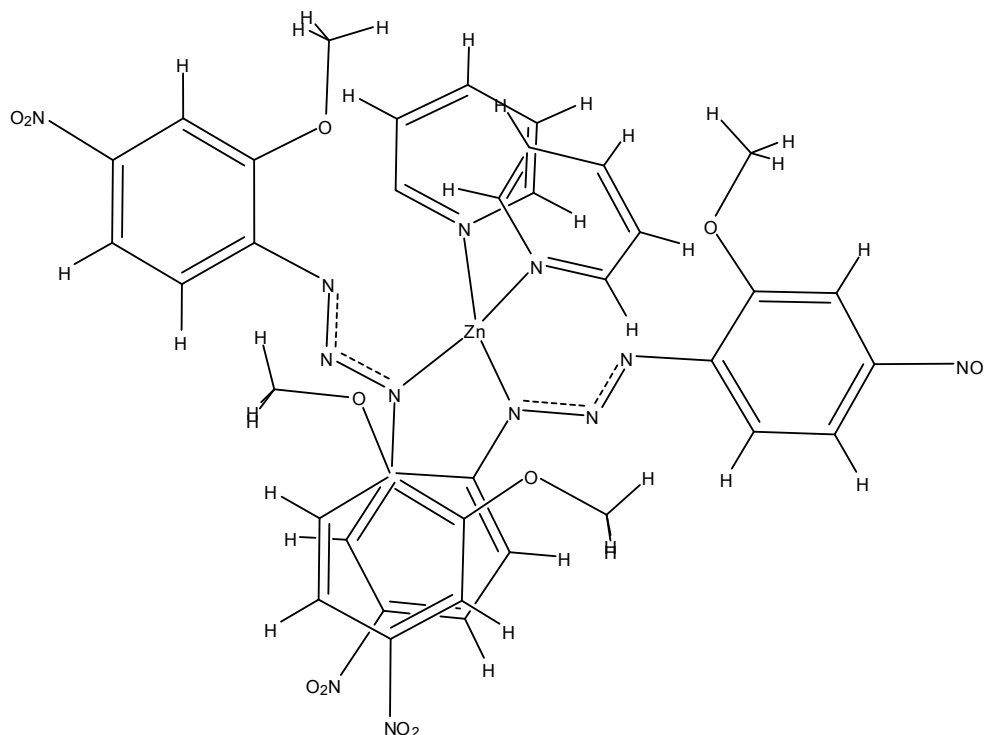


Figura 3.18 - Representação da fórmula estrutural do complexo (17).

Caracterização: **Rendimento Bruto:** 0,07g (60%)

P.F.: 187 °C

Espectroscopia de Infravermelho (KBr, cm⁻¹): pág. 347, Tabela 4.55 – Principais bandas observadas: ν_{as} (N-N-N) = 1232 cm⁻¹; ν (C=C) = 1578 cm⁻¹ e ν (C-N) = 860 cm⁻¹;

Difração de Raios-X em monocristal: pág. 335.

3.3 - REAGENTES, SOLVENTES E INFORMAÇÕES GERAIS

Os sais de íons metálicos foram todos adquiridos comercialmente através da *Merck*. Os reagentes de partida para obtenção dos pré-ligantes são de procedência da *Sigma-Aldrich*, *Merck* e *Acros Organics*.

Para a síntese dos pré-ligantes e dos complexos, os solventes procedentes das marcas *Merck*, *Synth* e *Vetec*, não necessitaram de tratamento, uma vez, que não era preciso à utilização de solventes secos.

Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses, ficaram mantidos em recipientes fechados e armazenados em local próprio, localizado no Departamento de Química – UFSM. Mais tarde, foram recolhidos por uma empresa competente que se responsabilize pelo descarte dos mesmos.