

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

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 $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]\}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4$ (1)

Monocristais do complexo (1) na forma de blocos pseudo-octaédricos vermelho-escuros, com brilho metálico, foram obtidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo THF/CH₃CN na proporção 5:1. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (1), no Capítulo 3, pág. 100.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 5805 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 0,94 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 87456 reflexões envolveu a rejeição de 23534, totalizando 63922 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura⁹¹ cristalina e molecular do complexo (1).

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (1) estão listados na Tabela 3.1, pág. 67

4.1.1.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (1)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (1) cristaliza no sistema triclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P\bar{1}$ (n°.2 - *International Tables for Crystallography*)⁹⁰. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (*hkl*) confirma o Tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P \bar{1}$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 3750,8 \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 104,18 \sim 104 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo multinuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{N}_5\text{O}_6)]_4$, ou seja, $\{\text{Cu}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]\}_4$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides.

O íon cobre tem uma carga formal 1+. Considerando-se o complexo neutro, quatro íons Cu(I) admitem quatro íons triazenidos como ligantes no ambiente de coordenação e, quatro moléculas de acetonitrilas como solvato de cristalização. Este modelo molecular tetranuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo (**1**).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (63922) com exclusão das rejeitadas (23487) e o grupo espacial $P\bar{1}$, decorreu *via* Métodos Diretos.⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (1) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 5805 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 1045 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 6,57\%$;
- Ponderado $wR_2 = 22,24\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 20,45\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 5805 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0925P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos para o complexo (1), encontra-se inseridos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (1).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	578	5805	12,64%
Anisotrópicos Sem H	1158	5805	7,53%
Anisotrópicos Com H	1209	5805	6,57%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se reunidos na Tabela 3.1, pág. 67.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (1)

A estrutura cristalina de (1) é constituída de moléculas do complexo tetranuclear neutro de Cu(I), no qual o íon metálico é individualmente hexacoordenado, com número de coordenação igual a seis, incluindo quatro moléculas de acetonitrilas como solvatos de cristalização, conforme a Figura 4.1.

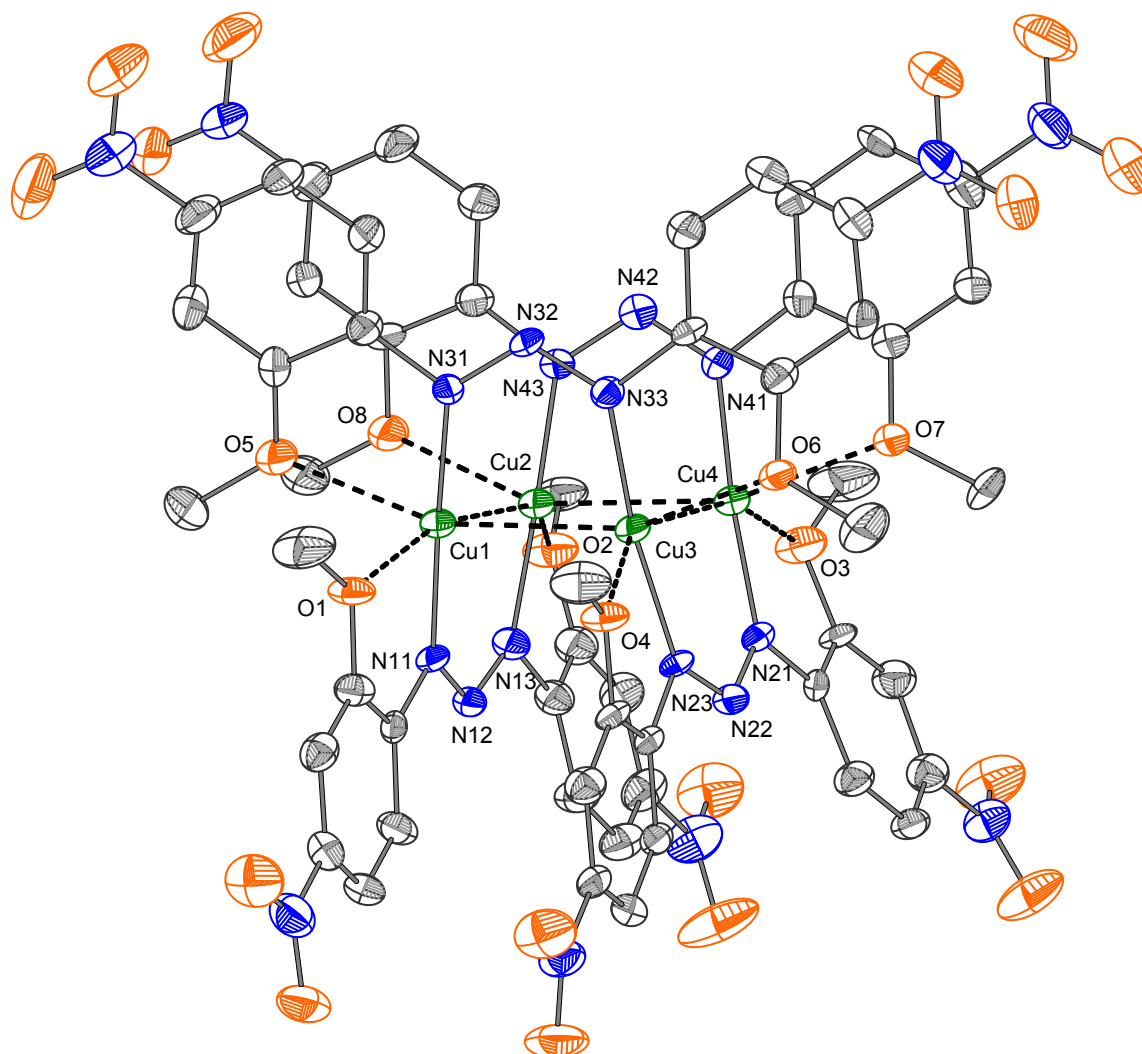


Figura 4.1 - Projeção da estrutura molecular do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Átomos de hidrogênio e solvatos de cristalização de acetonitrila foram omitidos para maior clareza.

Os íons metálicos Cu(I) situam-se em posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias [Cu1:0,61271, -0,02447, 0,20346], [Cu2:0,66320, 0,17705, 0,23172], [Cu3:0,82269, 0,08653, 0,22356] e [Cu4:0,87219, 0,29125, 0,25717] de maneiras que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6)\text{C}_2\text{H}_3\text{N}]_4^-$ na esfera de coordenação de cada íon Cu(I). Resulta em uma entidade molecular tetranuclear acêntrica.

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Cu(I) é linear^{92,93}. Cada íon Cu(I) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11,N31, [Cu1–N11 = 1,895(6), Cu1–N31

= 1,901(6)Å], N13, N43, [Cu2–N13 = 1,951(5), Cu2–N43 = 1,9453(5)Å], N23, N33, [Cu3–N23 = 1,964(5), Cu3–N33 = 1,965(6)Å], N21, N41, [Cu4–N21 = 1,899(5), Cu4–N41 = 1,910(6)Å], respectivamente, resultando em uma geometria de ligação linear dos íons Cu(I). [N(11)-Cu(1)-N(31) = 176,825(7)°; N(13)-Cu(2)-N(43) = 172,058(7)°; N(23)-Cu(3)-N(33) = 170,058(7)°; N(21)-Cu(4)-N(41) = 175,187(7)°].

A Tabela 4.2 permite comparar as distâncias Cu-N_{triazeno} do complexo (1) com o [Cu(C₆H₅NNNC₆H₅)₂] sintetizado por Brown et al. (1961, pág. 480)⁴² e o [Cu(F-C₆H₄N₃C₆H₄-F)₄] sintetizado por Hartmann e Strähle (1990).⁴⁸

Tabela 4.2 - Comparação entre as distâncias Cu-N_{triazeno} do [Cu(C₆H₅NNN-C₆H₅)₂], [Cu(F-C₆H₄N₃C₆H₄-F)₄] e do complexo (1).^{42,48}

[Cu(C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₅) ₂]	[Cu(F-C ₆ H ₄ N ₃ C ₆ H ₄ -F) ₄]	Complexo (1)
Cu-N _{triazeno} = 1,940(2) Å	Cu1-N1 = 1,983(3)Å	Cu1-N11 _{triazeno} = 1,895(2)Å
Cu-N _{triazeno} = 1,900(1)Å	Cu2-N3 = 1,980(3)Å	Cu1-N31 _{triazeno} = 1,901(6) Å

Na molécula do complexo (1) (ver Figura 4.2), os íons de Cu(I) [Cu1...Cu2, Cu1...Cu3] apresentam interações metálicas com o comprimento de ligação igual a 2,6389(3)Å e 2,6687(3)Å, respectivamente; e, dois átomos de O [O1, O5] possuem ligações polarizadas oriundas do grupo metóxido (o-OCH₃) que encontram-se na esfera de coordenação do íon de Cu(I). Assim, admite-se que a geometria de coordenação dos íons Cu(I) descende de uma geometria de coordenação linear, comum aos íons de Cu(I), se expande para uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. A expansão equatorial é observada através das interações metálicas Cu1...Cu3 [2,6687(3)Å], Cu1...Cu2 [2,6389(3)Å] e das ligações não clássicas Cu1...O1 [2,3467(5)Å] e Cu1...O5 [2,409(5)Å].

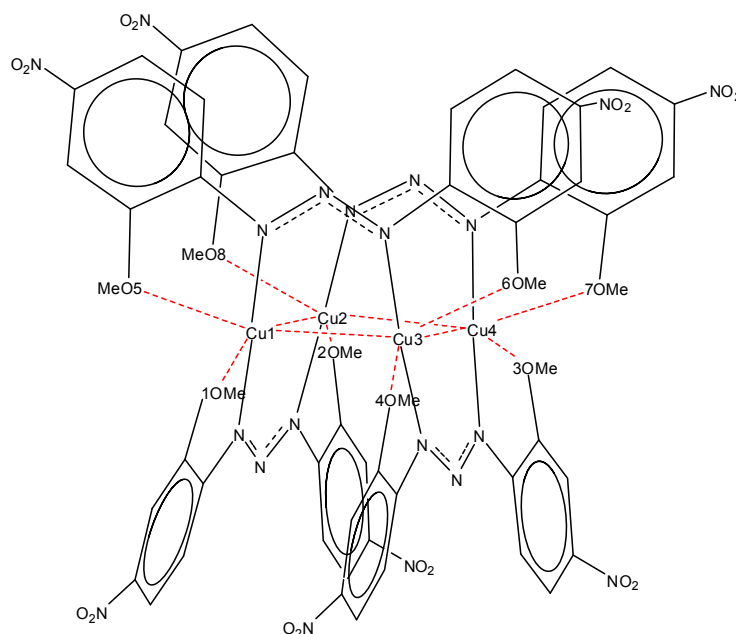
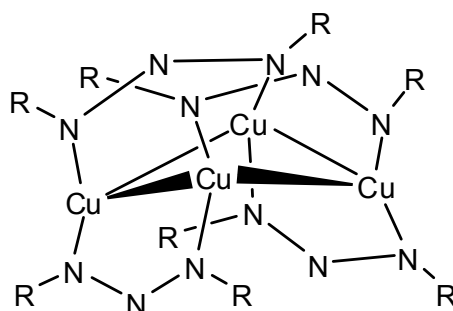


Figura 4.2 - Fórmula estrutural das ligações e das interações secundárias no complexo (1).

As distâncias de ligações no complexo (1), Cu(1)···Cu(2) e Cu(3)···Cu(4) são 2,6389(3)Å e 2,6975(3)Å, respectivamente e ambas apresentam boa concordância com a distância inter-metálica (2,581 a 2,632Å), citada para o complexo [Cu(RNNNR)₄]₄ (R = C₆H₅) [Cu···Cu = 2,579(1)Å]⁵², como mostra o Esquema 4. Considerando-se a distância Cu···Cu no metal (2,556 a 2,64Å)^{43,52,91}, conclui-se que ocorre uma interação metálica no complexo (1). Já à distância Cu2···Cu(3) é 2,8140(2)Å, apresentando valor superior de uma ligação metálica. Esta observação leva a expansão do número de coordenação igual a dois para seis na forma de uma geometria de coordenação octaédrica distorcida para os íons Cu1, Cu2, Cu3 e Cu4.

Esquema 4- Simbologia empregada para a estrutura [Cu(RNNNR)₄]₄(R = C₆H₅).⁵²



Os comprimentos de ligação Cu1-N11 e Cu1-N31 axiais diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação Cu1···Cu2, Cu1···Cu3, Cu1···O1 e

Cu1...O5 equatoriais, sendo mais curtos e correspondendo, portanto a uma interação do ligante. Esta consideração envolve um íon metálico no centro do eixo axial (Cu1), constituída por dois átomos N nas extremidades (N11 e N31) e dois átomos de O (O1 e O5) e Cu (Cu2 e Cu3), nas extremidades do eixo equatorial, respectivamente (Figura 4.3).

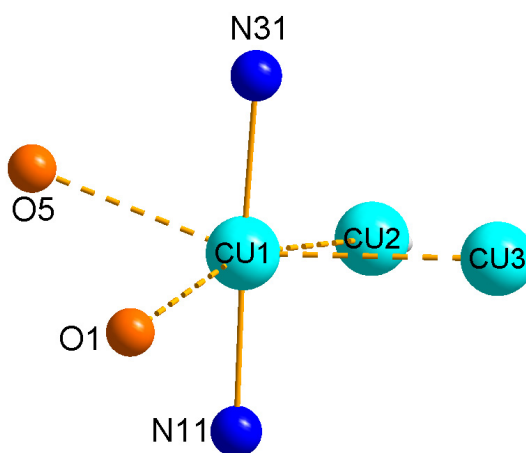


Figura 4.3 - Projeção da esfera de coordenação do íon de Cu(I) no complexo (1).

Os ângulos de ligações no complexo (1) nas posições axiais são próximos aos ângulos retos ideais: $N11-Cu1-N31 = 176,825(7)^\circ$; $N13-Cu2-N43 = 172,058(7)^\circ$; $N23-Cu3-N33 = 170,058(7)^\circ$; $N21-Cu4-N41 = 175,187(7)^\circ$. A acentuada distorção da geometria de coordenação octaédrica é caracterizada pelos ângulos de ligações nas posições equatoriais $O5...Cu1...O1 = 79,392(6)^\circ$; $Cu1...Cu2...Cu3 = 64,004(6)^\circ$; $O8...Cu2...O2 = 75,030(6)^\circ$; $Cu1...Cu2...Cu4 = 117,303(7)^\circ$; $O4...Cu3...O6 = 82,757(6)^\circ$; $Cu1...Cu3...Cu4 = 115,414(7)^\circ$; $O7...Cu4...O3 = 81,091(6)^\circ$; $Cu2...Cu3...Cu4 = 63,178(5)^\circ$, que desvia significativamente do ângulo ideal de 90° .

A Figura 4.4 mostra que a molécula do complexo (1) apresenta quatro anéis de cinco membros N_3Cu_2 , sendo o primeiro anel formado pelos átomos Cu1-N31-N32-N33-Cu3, o segundo Cu2-N43-N42-N41-Cu4, o terceiro Cu2-N13-N12-N11-Cu1 e o último Cu4-N21-N22-N23-Cu3, que sofrem uma interação através de uma aresta imaginária em comum entre os íons Cu2 e Cu3. Esta aresta, em comum, envolve dois íons de Cu(I) pertencentes a cadeias triazenídicas opostas.

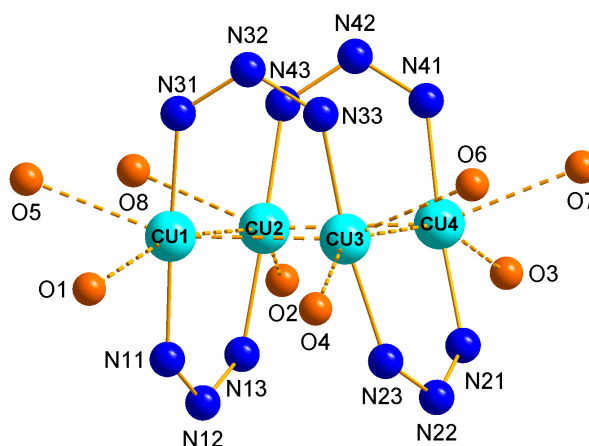


Figura 4.4 - Projeção dos anéis com cinco membros N_3Cu_2 constituídos no complexo (1).

Os anéis Cu1–N11–N12–N13–Cu2 e Cu1–N31–N32–N33–Cu3 do complexo (1) formam um ângulo interplanar de $65,00(0,13)^\circ$ entre si e individualmente, não desviam apreciavelmente da planaridade (r.m.s = $0,0200\text{\AA}$) e (r.m.s. = $0,0174\text{\AA}$), respectivamente. O significativo desvio da planaridade também se confirma nos anéis Cu2–N43–N42–N41–Cu4 (r.m.s = $0,0206\text{\AA}$) e Cu3–N23–N22–N21–Cu4 (r.m.s. = $0,0090\text{\AA}$) com ângulo interplanares igual a $61,70(0,1)^\circ$. O ângulo interplanar entre o anel Cu1...Cu2...Cu4...Cu3 (r.m.s = $0,0252\text{\AA}$) e o plano formado pelo anel Cu1–N31–N32–N33–Cu3 (r.m.s = $0,0174\text{\AA}$) é igual a $82,14(0,10)^\circ$.

Analisando-se um dos ligantes triazenídicos $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{NNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ no complexo (1) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon Cu(I), nota-se um significativo desvio da planaridade global entre os anéis fenílicos do mesmo [ângulos interplanares = C51–C56 / C61–C66 = $21,45(0,31)^\circ$]. Estes valores confirmam o significativo desvio da coplanaridade global dos ligantes triazenídicos no complexo (1). Na Figura 4.5, mostra uma projeção do ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação do íon Cu(I), demonstrando-se seu desvio da planaridade global.

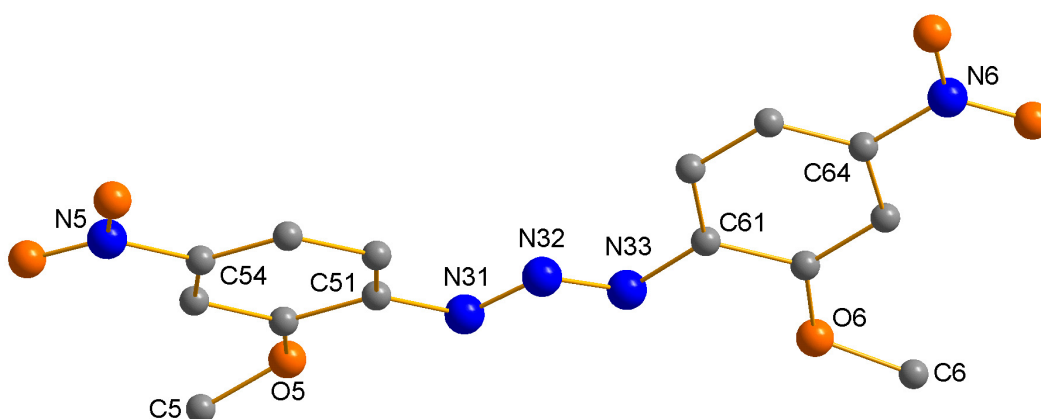


Figura 4.5 - Projeção isolada do íon ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{NNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]$ no complexo (1), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global.

Da mesma forma, o anel $\text{Cu1}\dots\text{Cu2}\dots\text{Cu4}\dots\text{Cu3}$ do complexo (1) é planar de acordo com o desvio médio dos átomos da planaridade global do anel (r.m.s.): $\text{Cu1}\dots\text{Cu4}$ (r.m.s. = $0,0252\text{\AA}$).

A Figura 4.6, apresenta uma projeção do complexo (1), mostrando as ligações polarizadas do grupo metóxi ($o\text{-OCH}_3$) [$\text{Cu1}\dots\text{O5-C5}$ e $\text{Cu1}\dots\text{O1-C1}$], que contribuem para esta planaridade observada entre os quatros íons de Cu(I) .

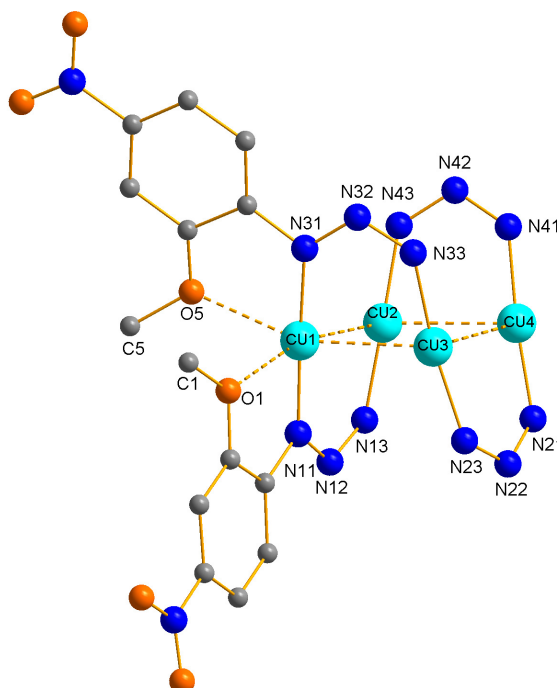


Figura 4.6 - Projeção do anel de quatro membros, constituído pelos íons Cu(I) no complexo (1), ressaltando-se seu grau de planaridade global.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

O complexo (1) apresenta no estado sólido interações intermoleculares que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, através das ligações de hidrogênios não-clássicas intermoleculares C3-H3A·····O71' [2,3002(2)Å; 160°] e C25''-H25''·····O31 [2,5810(2)Å; 140°]. *Operador de simetria* ('): 2-x, 1-y, 1-z; ("): 2-x, 1-y, -z.

A Figura 4.7 mostra a projeção da cela unitária na direção cristalográfica [100]. Observa-se um crescimento do arranjo supramolecular na forma de um *zig-zague* na direção cristalográfica [001], no qual as moléculas do complexo (1) relacionam-se através de ligações de hidrogênio não-clássicas envolvendo o grupo metóxi, C3-H3A, do ligante triazenídico de uma molécula com o átomo de oxigênio do grupo nitro, O71, de outra molécula vizinha; e também, envolvendo o átomo de carbono do anel fenila, C25-H25, com o átomo de oxigênio do grupo nitro, O31, de outra molécula vizinha.

Na Tabela 4.3 estão reunidas as ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares observadas no complexo (1).

Tabela 4.3 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (1). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H·····A)	D(D·····A)	A
C3-H3A	0,96	2,3002(2)	3,2197(3)	O71(')
C25-H25 (")	0,93	2,5810(2)	3,5914(3)	O31

Operador de simetria ('): 2-x, 1-y, 1-z; ("): 2-x, 1-y, -z.

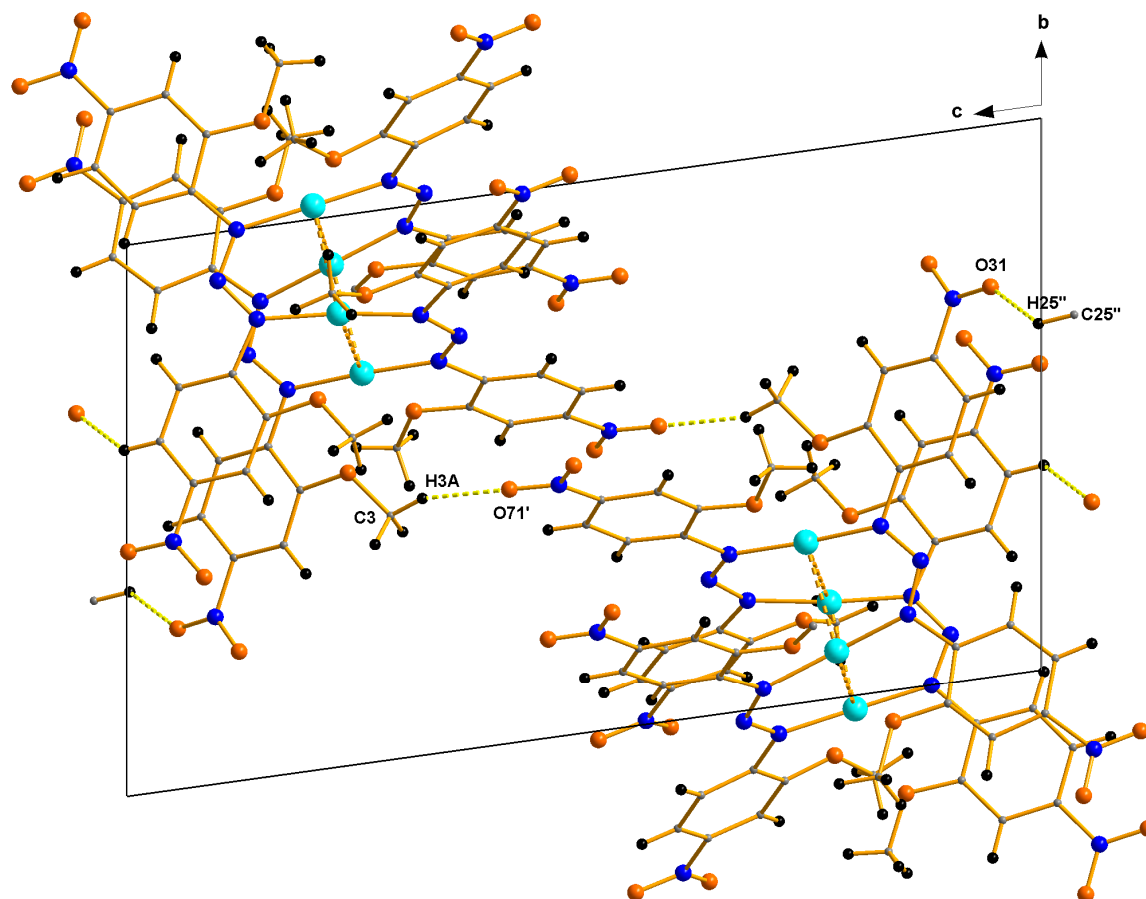


Figura 4.7 - Projeção da cela unitária na direção cristalográfica [1 0 0], incluindo as ligações de hidrogênio não-clássicas C3-H3A...O71' e C25''-H25''...O31 no complexo (1).

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (1) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.4 (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.4 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

Cu(1)···Cu(2)	2,6389(3)
Cu(1)···Cu(3)	2,6687(3)
Cu(2)···Cu(4)	2,6721(3)
Cu(2)···Cu(3)	2,8140(2)
Cu(3)···Cu(4)	2,6975(3)
Cu(1)-N(11)	1,895(6)
Cu(2)-N(13)	1,951(5)
Cu(4)-N(21)	1,899(5)
Cu(3)-N(23)	1,964(5)
Cu(1)-N(31)	1,901(6)

Continuação da Tabela 4.4.

Cu(3)-N(33)	1,965(6)
Cu(4)-N(41)	1,910(6)
Cu(2)-N(43)	1,9453(5)
Cu(1)-O(1)	2,347(5)
Cu(2)-O(2)	2,389(5)
Cu(4)-O(3)	2,425(5)
Cu(3)-O(4)	2,400(5)
N(11)-N(12)	1,305(7)
N(12)-N(13)	1,310(7)
Cu(1)-O(1)	2,347(5)
Cu(2)-O(2)	2,389(5)
Cu(4)-O(3)	2,425(5)
Cu(3)-O(4)	2,400(5)
Cu(1)-O(5)	2,409(5)
Cu(3)-O(6)	2,399(6)
Cu(4)-O(7)	2,347(5)
N(11)-Cu(1)-N(31)	176,825(7)
N(13)-Cu(2)-N(43)	172,058(7)
N(23)-Cu(3)-N(33)	170,058(7)
N(21)-Cu(4)-N(41)	175,187(7)
Cu(2)-Cu(3)-Cu(4)	63,178(5)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(4)	115,414(7)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	64,004(6)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(4)	117,303(7)
N(31)-Cu(1)-O(1)	102,2(2)
N(11)-Cu(1)-O(5)	107,5(2)
O(1)-Cu(1)-O(5)	79,392(6)
N(11)-Cu(1)-Cu(2)	85,95(18)
N(31)-Cu(1)-Cu(2)	95,22(17)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	16,54(12)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	106,88(15)
N(11)-Cu(1)-Cu(3)	91,59(18)
N(31)-Cu(1)-Cu(3)	86,57(19)
O(1)-Cu(1)-Cu(3)	115,414(7)
O(5)-Cu(1)-Cu(3)	158,65(14)

E – Análises e Caracterizações Complementares

E.1 – Espectroscopia Eletrônica

O complexo (1) apresenta uma banda de absorção intensa em 474nm.

O espectro eletrônico do complexo (1), obtido da solução em DMF, é apresentado na Figura 4.100.

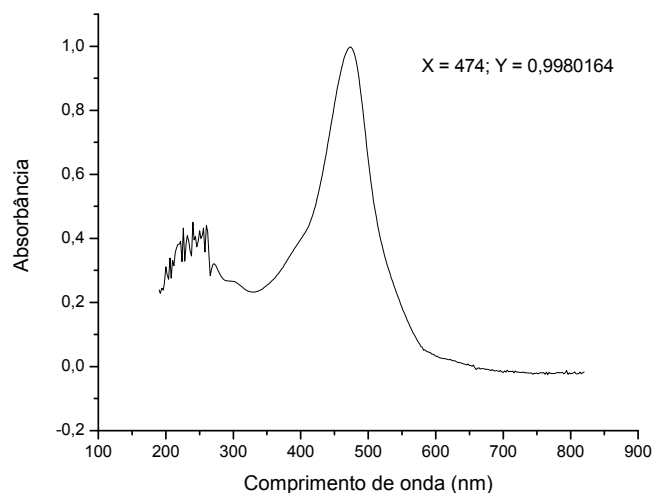
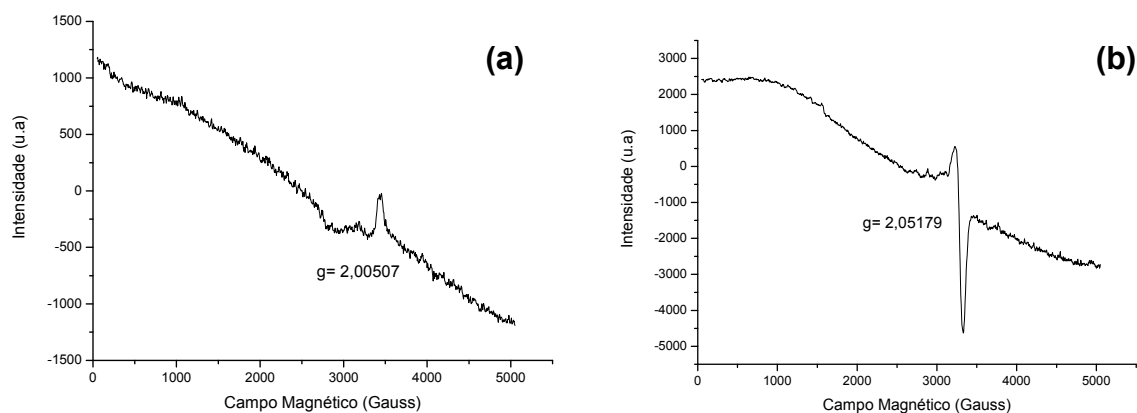


Figura 4.100 - Espectro eletrônico no complexo (1).

E.2 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro de RPE em banda X do complexo (1) apresenta-se silencioso, típico de $\text{Cu(I)}, 3d^{10} 4s^1$, conforme os espectros experimentais na Figura 4.101.



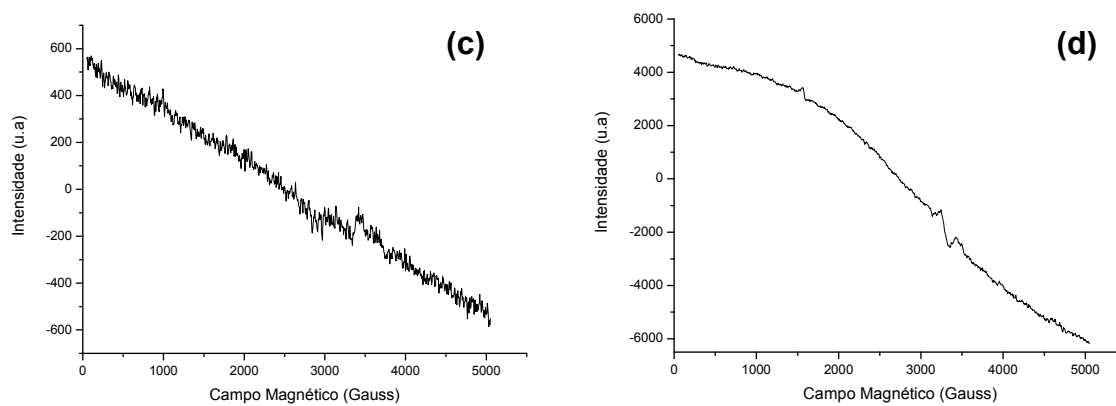


Figura 4.101 - Espectros de RPE em banda X do complexo (**1**): (a) sólido, temperatura ambiente; (b) sólido, 77K; (c) solução em H₃CCN, temperatura ambiente; (d) solução em H₃CCN, 77K.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.2 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (2)

Monocristais do complexo (2), na forma de blocos prismáticos vermelho-escuros com brilho metálico, foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo MeOH/CH₃CN/NH₄OH. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (2), no Capítulo 3, pág. 102.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 1218 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,56 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 18219 reflexões envolveu a rejeição de 5586, totalizando 12633 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (2) estão listados na Tabela 3.2, pág. 68.

4.1.2.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (2) cristaliza no sistema ortorrômbico. Conseguiu-se a solução da estrutura com o grupo espacial *Pbcn* (n° 60 - *International Tables for Crystallography*)⁹⁰. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (*hkl*) confirma o Tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional. A cela unitária inclui oito fórmulas elementares do complexo mononuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial *Pbcn* e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 2894,7(4)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 40,20 \sim 40 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{N}_5\text{O}_2)]$, ou seja, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{NH}_3))]$, considerando-se portanto, apenas um íon triazenido e uma molécula de NH_3 como ligantes no ambiente de coordenação do íon de $\text{Cu}(\text{II})$ e, uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização.

Admitindo-se o íon $\text{Cu}(\text{II})$ com a geometria de coordenação originária quadrática-planar, o ambiente de coordenação do centro metálico necessita um segundo íon triazenido e uma segunda molécula de NH_3 (amônia) como ligantes. Esta afirmação é possível, pois os ligantes podem ser operados pelo centro de inversão admitido pelo grupo espacial *Pbcn*, para uma estrutura molecular centrossimétrica – o qual o íon de $\text{Cu}(\text{II})$ está localizado no centro de inversão.

Este modelo molecular mononuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (12633) com exclusão das rejeitadas (5586) e o grupo espacial *Pbcn*, decorreu *via Métodos Diretos (SIR-92)*.⁷⁷

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (**2**) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 1218 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 195 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 3,62\%$;
- Ponderado $wR_2 = 9,87\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 9,31\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 1218 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0580P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (**2**), encontra-se inseridos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	84	1046	9,47%
Anisotrópicos Sem H	193	1046	7,73%
Anisotrópicos Com H	195	1218	3,62%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (**2**), encontram-se reunidos na Tabela 3.2, pág. 68.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (2)

A estrutura cristalina de (**2**) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Cu(II), no qual o íon metálico é tetracoordenado e de uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização, conforme mostra a Figura 4.8.

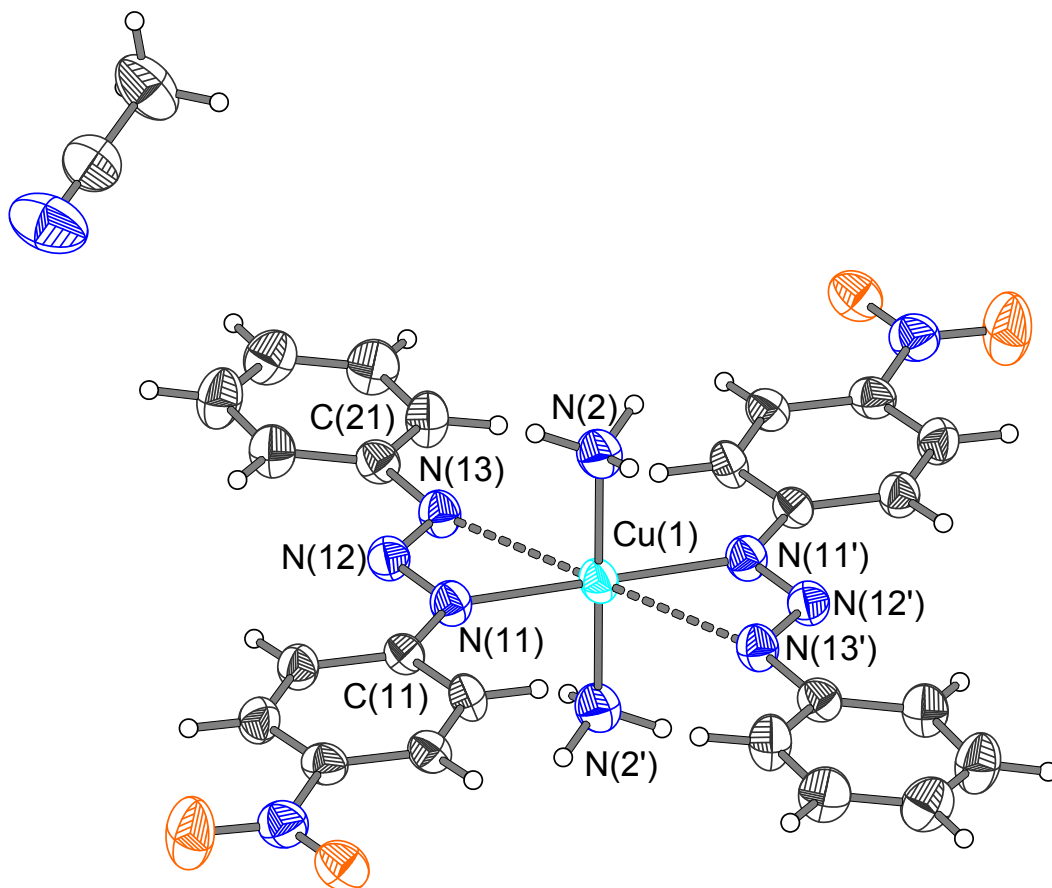


Figura 4.8 - Projeção da estrutura molecular do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z.]

O íon metálico Cu(II) localiza-se em um centro de inversão, com as coordenadas fracionárias $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$, o qual a parte assimétrica da molécula constitui de um ligante $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, uma molécula neutra de amônia (NH_3), um centro metálico de íons Cu(II) e uma molécula de acetonitrila com o grupo metila desordenado. A geometria de coordenação do íon metálico Cu(II) é completada pelos átomos equivalentes operados pelo centro de inversão das coordenadas dos átomos constituintes da parte assimétrica.

Basicamente a geometria de coordenação do íon de Cu(II) é octaédrica.^{92,93} O centro metálico no complexo (2) possui geometria de coordenação quadrática - planar. Na Figura 4.9, confirma-se a geometria de coordenação do íon Cu(II): quadrática - planar, onde o mesmo se encontra coordenado por dois ânions 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazenido através dos átomos Cu(1)-N(11) [2,009(2)Å], Cu(1)-N(2)

[2,017(3)Å] e as respectivas ligações geradas pela operação de inversão, Cu(1)-N(11') e Cu(1)-N(2'); código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z.

A Tabela 4.6 permite comparar as distâncias de ligação Cu-N nos complexos obtidos por Corbett et al. (1975, pág. 2377)⁴³ e Bresolin (2003, pág. 49)⁵³, respectivamente, e os valores observados no complexo (2).

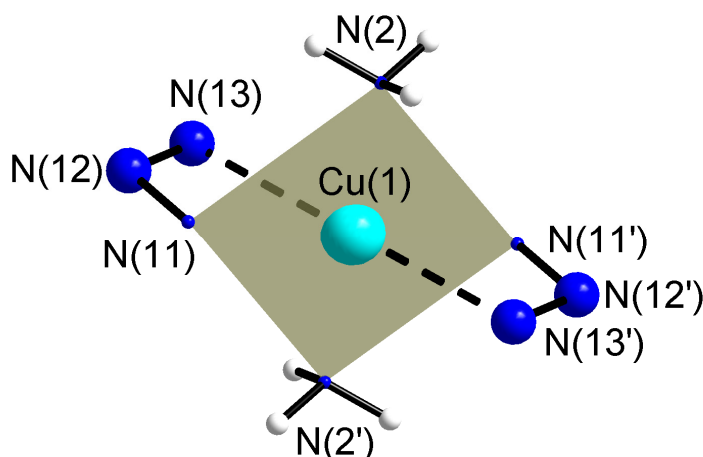


Figura 4.9 - Projeção da geometria de coordenação quadrática-planar do íon metálico Cu(II) do complexo (2).

Tabela 4.6 - Comparação dos comprimentos de ligação Cu-N para os complexos encontrados na literatura e o complexo (2).^{43, 53}

[Cu(C ₆ H ₅ NNNC ₆ H ₅) ₂] ₂	{Cu[L] ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ }.2C ₅ H ₅ N	Complexo (2)
Cu-N 1,995(4)Å	Cu(11)-N(11) 1,9811(16)Å	Cu(1)-N(11) 2,009(2)Å
Cu-N 2,088(3)Å	Cu(1)-N(31) _{py} 2,0435(16)Å	Cu(1)-N(2) _{amônia} 2,017(3)Å

Onde: L = NH₂(O)CC₆H₄NNNC₆H₄C(O)NH₂

No complexo (2), os comprimentos das ligações Cu(1)⋯N(13) e Cu(1)⋯N(13') = 2,688(2)Å. Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio é de 1,98Å⁷⁶, pode-se constatar interação entre o ligante [C₆H₅NNNC₆H₄(NO₂)]⁻ e o centro metálico, conforme a Figura 4.10. E ainda, nota-se que no complexo (2) a distorção Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) descende de uma quadrática-planar para uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, alongada axialmente. A distensão axial,

significativamente mais longa comparada aos equatoriais, se caracteriza pelas ligações [Cu(1)⋯N(13)] e a gerada pelo centro de inversão, [Cu(1)⋯N(13')] = 2,688(2)Å. Já os comprimentos de ligação equatoriais são curtos, incluindo as ligações Cu(1)–N(11) [2,009(2)Å], Cu(1)–N(2) [2,017(3)Å] e as respectivas ligações geradas pela operação de inversão, Cu(1)–N(11') e Cu(1)–N(2'); código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z.

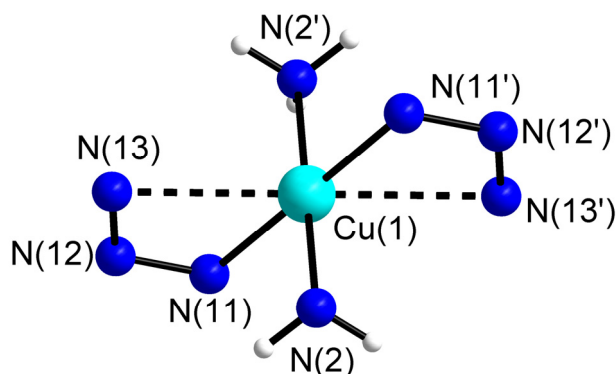


Figura 4.10 - Projeção das interações Cu(1)⋯N(13) e Cu(1)⋯N(13') no complexo (2).

Os ângulos de ligação da coordenação equatorial são próximos aos ângulos retos ideais: N(2)-Cu(1)-N(11) = 89,281(3)° e N(2)-Cu(1)-N(11') = 90,719(4)°; Os ângulos N(2)-Cu(1)-N(2') e N(11)-Cu(1)-N(11') são ideais e iguais a 180°. O ângulo do fragmento N(12)-N(11)-C(11) é de 116,180(5)°, confirmando que a hibridização do átomo de nitrogênio N(11) é intermediária entre sp^2 e sp^3 . Já os ângulos [N(12)-N(13)-C(21) = 113,986(5)° e N(12)-N(11)-C(11) = 116,180(5)°], significam que esta hibridização intermediária é válida para os átomos N(13) e N(11) resultantes da deslocalização da carga formal negativa do íon ligante $[C_6H_5NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ na cadeia triazenídica e do substituinte arila terminais.

A atuação do íon ligante $[C_6H_5NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ no complexo (2) como monodentado se confirma, através dos comprimentos de ligação N(11)-N(12) = 1,327(3)Å (caráter de ligação simples N-N⁹⁰) e N(12)-N(13) = 1,282(3)Å (caráter de ligação dupla N=N⁹⁰).

Na Figura 4.11 observa-se uma projeção do ligante $[C_6H_5NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ isolado do ambiente de coordenação do íon Cu(II) e a distorção da planaridade global do mesmo.

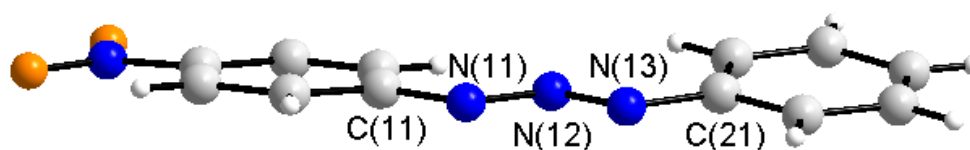


Figura 4.11 - Projeção isolada do íon ligante triazenido $[C_6H_5NNNC_6H_4(NO_2)]$ no complexo (2).

Os anéis fenílicos C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16) e C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26) formam um ângulo interplanar de $9,71(0,38)^\circ$ entre si e individualmente, não desviam apreciavelmente da planaridade (r.m.s = $0,0117\text{\AA}$) e r.m.s. = $0,0064\text{\AA}$), respectivamente.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

O complexo (2) apresenta no estado sólido interações intermoleculares que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, através das ligações de hidrogênios não-clássicas intermoleculares N(2)-H(2C).....O(1)' e N(2)-H(2C).....O(2)', ao longo da direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, como observado na Figura 4.12. As moléculas do complexo relacionam-se através de ligações de hidrogênio envolvendo o grupo amino, N(2)-H(2C), de uma molécula, com os átomos de oxigênio, O(1) e O(2), do grupo nitro da molécula vizinha.

Na Tabela 4.7 estão reunidas às ligações de hidrogênio intermoleculares observadas no complexo (2).

Tabela 4.7 - Ligações de hidrogênio (\AA) observadas em (2). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	A
N(2)-H(2C)	0,89	2,3415(1)	3,210(3)	O(1)'
N(2)-H(2C)	0,89	2,4369(1)	3,178(4)	O(2)'

Operador de simetria ('): $-x, -y, 1-z$.

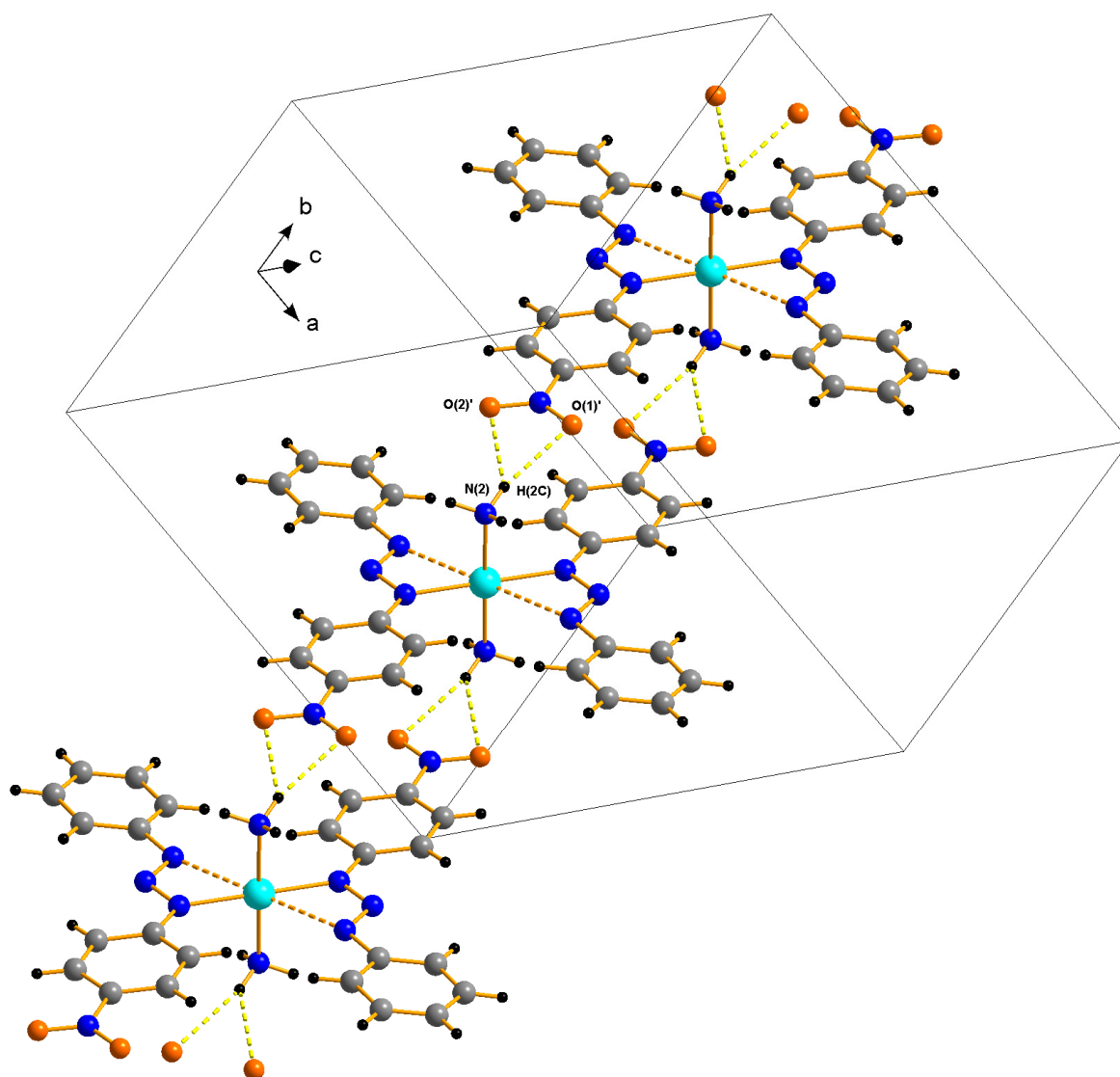


Figura 4.12 - Projeção da cela unitária na direção cristalográfica [0 1 0], incluindo as ligações de hidrogênio não-clássica intermoleculares N(2)-H(2C).....O(1)' e N(2)-H(2C).....O(2)' no complexo (2).

E. Conteúdo da cela elementar

No empacotamento do estado sólido, nota-se que o elemento de simetria, centro de inversão, inerente ao grupo espacial *Pbcn*, gera todos os 12 fragmentos necessários para perfazer as formas elementares pertinentes à cela unitária ($Z = 4$), conforme mostra a Figura 4.13. Nessa projeção, é possível destacar que os átomos de Cu(II), localizados em um centro de inversão, $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, ocupam o centro geométrico de quatro faces, uma na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$ e três na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, com uma contribuição de $\frac{1}{2}$ de unidade cada átomo e, ocupam oito centro de arestas, duas na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$, duas na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e quatro na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, contribuindo de $\frac{1}{4}$ de unidade cada átomo para a soma das oito formas elementares.

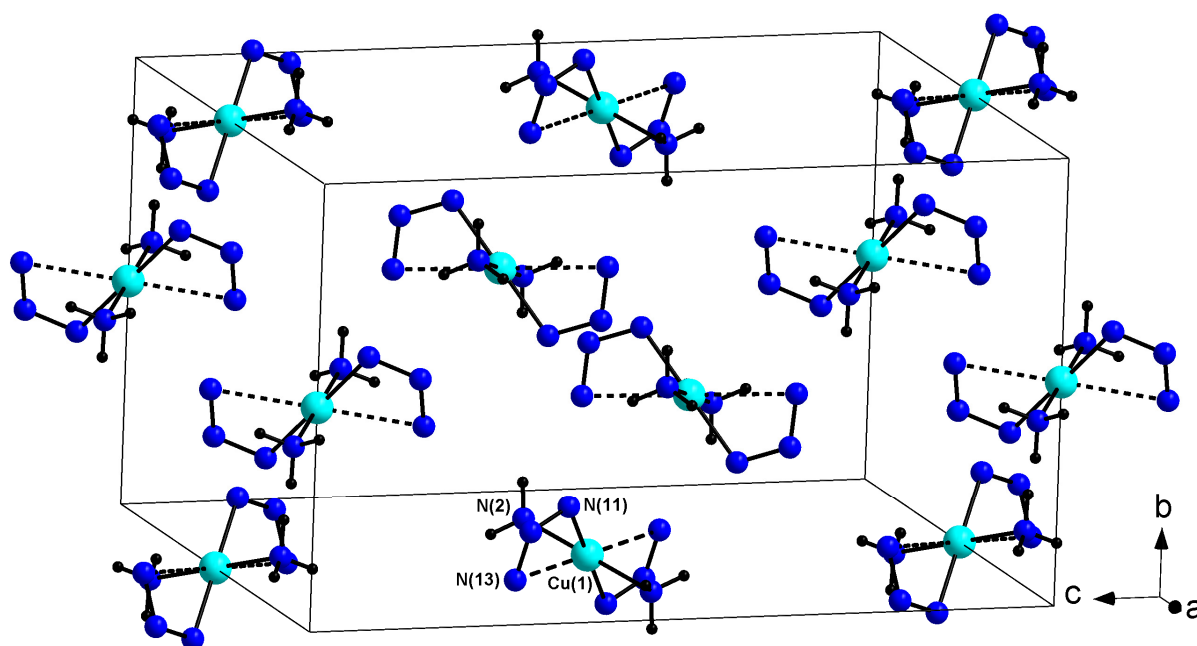


Figura 4.13 - Projeção do conteúdo da cela unitária do complexo (2). Para melhor visualização dos doze fragmentos que compõem a cela elementar, os grupos fenilas foram omitidos.

Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 ilustram as projeções do conteúdo da cela elementar em função dos eixos cristalográficos nas direções $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$ do sistema ortorrômbico. No conteúdo da cela unitária do complexo (2) foram omitidos átomos do grupo nitro e átomos dos grupos fenilas, para maior clareza da ilustração.

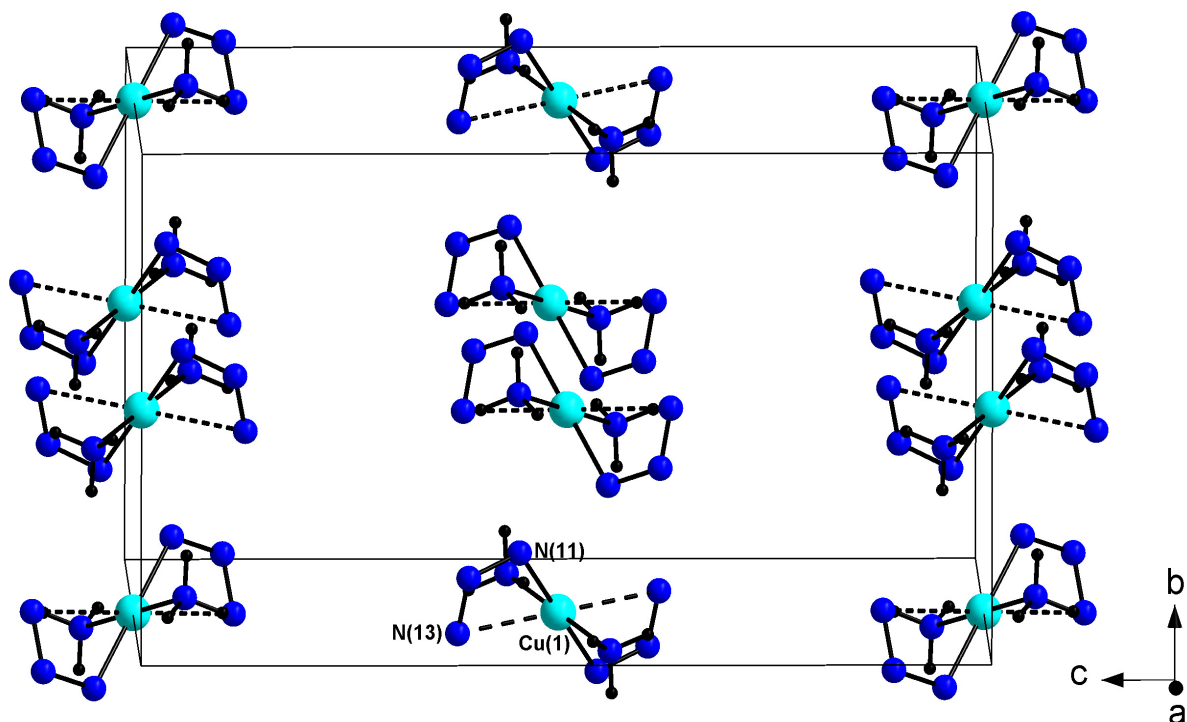


Figura 4.14 - O conteúdo da cela unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$, mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).

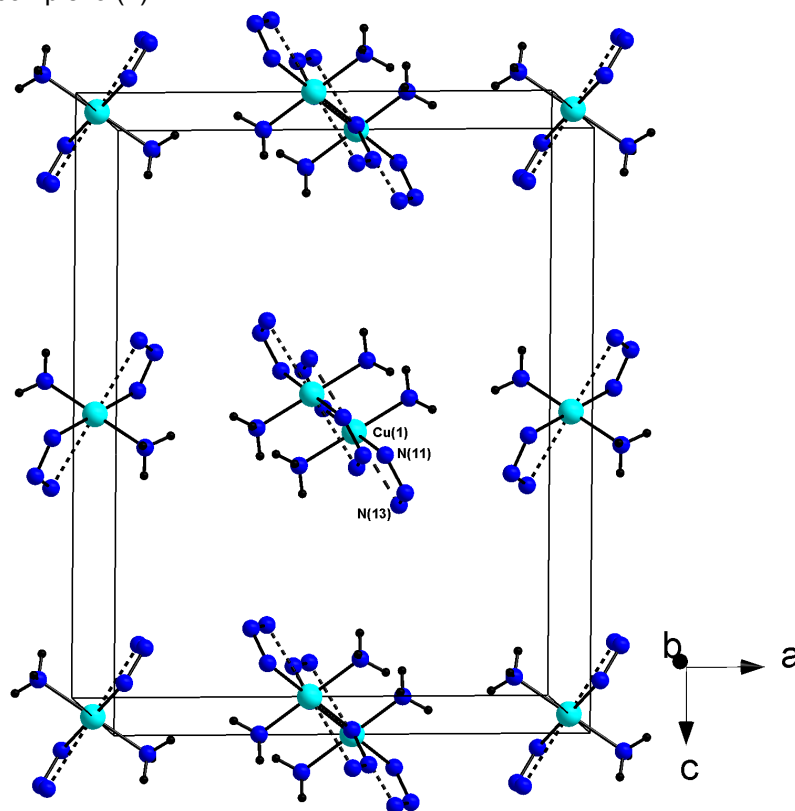


Figura 4.15 - O conteúdo da cela unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).

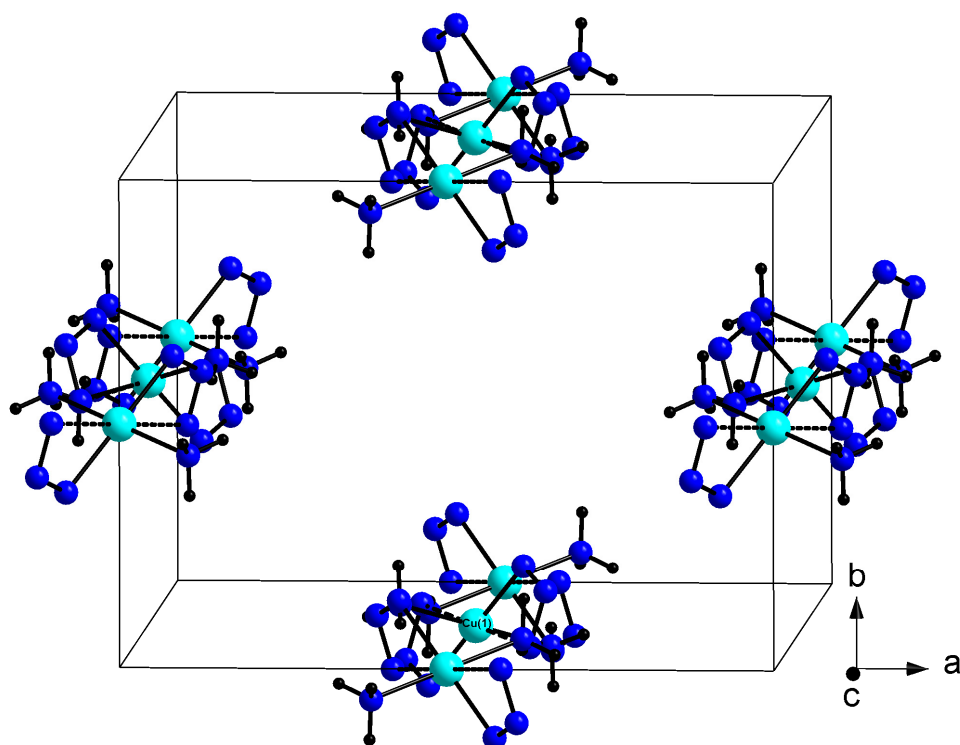


Figura 4.16 - O conteúdo da célula unitária em uma projeção levemente inclinada em relação à direção cristalográfica [0 0 1], mostrando apenas a esfera de coordenação do complexo (2).

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (2) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.8 (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.8 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (2). Desvios padrão entre parênteses.

Cu(1)-N(11)	2,009(2)
Cu(1)-N(2)	2,017(3)
Cu(1)-N(13)	2,688(2)
N(11)-N(12)	1,327(3)
N(12)-N(13)	1,282(3)
Cu(1)-N(2)-H(2A)	109,472(8)
Cu(1)-N(2)-H(2B)	109,472(8)
Cu(1)-N(2)-H(2C)	109,472(8)
N(11)-Cu(1)-N(11)'	180,0
N(11)-Cu(1)-N(2)'	89,281(3)
N(11)-Cu(1)-N(2)	90,719(4)
N(12)-N(11)-Cu(1)	111,226(5)
O(12)-N(1)-O(11)	122,057(7)
N(12)-N(11)-C(11)	116,180(5)

Continuação da Tabela 4.8.

N(13)-N(12)-N(11)	111,202(5)
-------------------	------------

Operação de simetria ('): $-x+1, -y, -z+1$.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.3 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{N}_3)]\}$ (**3**)

Cristais vermelho-escuro com hábito prismático do complexo (**3**) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (**3**), no Capítulo 3, pág. 103.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 3388 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,12 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 35589 reflexões envolveu a rejeição de 9906, totalizando 25683 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (**3**) estão listados na Tabela 3.3, pág. 69.

4.1.3.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (**3**)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (**3**) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 - *International Tables for Crystallography*)⁹⁰. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/n$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 2864,98 \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 39,79 \sim 40 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_6)]$, ou seja, $\{\text{Cu}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}(\text{C}_5\text{N})_2(\text{N}_3)]\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides.

O íon cobre tem uma carga formal $2+$. Considerando-se o complexo neutro, o íon $\text{Cu}(\text{II})$ admite um íon triazenido, duas moléculas neutras de piridina e um íon N_3^- como ligantes no ambiente de coordenação. Este modelo molecular mononuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (25683) com exclusão das rejeitadas (9906) e o grupo espacial $P2_1/n$, decorreu *via* Métodos Diretos. (SIR-92).⁷⁷

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (3) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 25683 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 373 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 3,89\%$;
- Ponderado $wR_2 = 9,72\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 6,42\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 25683 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0542P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumos referentes à solução inicial e refinamentos do complexo (3) encontram-se inseridos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	165	3698	9,00%
Anisotrópicos Sem H	370	3698	6,05%
Anisotrópicos Com H	373	3388	3,89%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3) encontram-se reunidos na Tabela 3.3, pág. 69.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (3)

A estrutura cristalina de (3) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Cu(II), no qual o íon metálico é individualmente pentacoordenado, com número de coordenação igual a cinco, conforme a Figura 4.17.

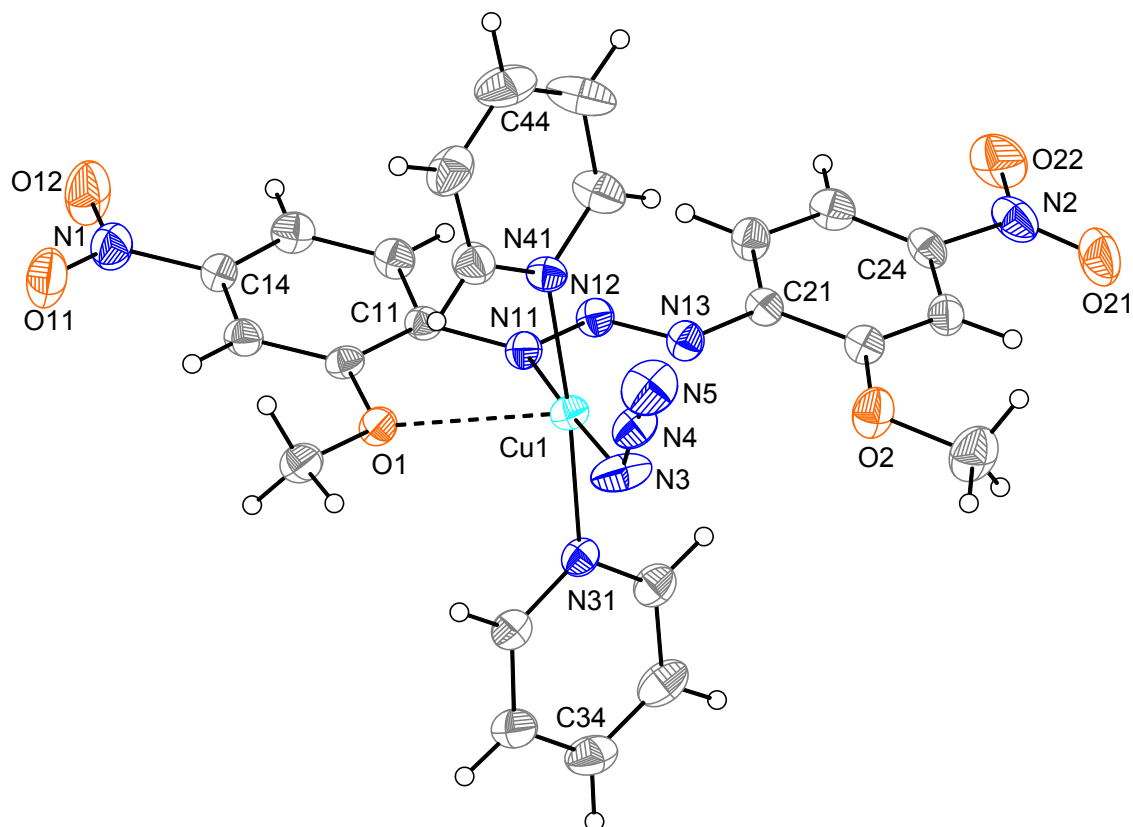


Figura 4.17 - Projeção da estrutura molecular do complexo (**3**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O íon metálico Cu(II) situa-se em posição cristalográfica geral x, y, z com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0,97132 , 0,18158, 0,52399], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6)]^-$, duas moléculas neutras de piridina e um íon ligante N_3^- , na esfera de coordenação de cada íon Cu(II). Resulta uma entidade molecular mononuclear acêntrica.

Uma das geometrias de coordenação, mais comuns, do íon de Cu(II) é octaédrica.^{92,93} No complexo (**3**), cada íon Cu(II) encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo [Cu1–N11 = 1,975(2)Å], duas moléculas neutras de piridina [Cu1–N31 = 2,051(2)Å, Cu1–N41 = 2,027(2)Å] e um ânion azida (N_3^-) [Cu1–N3 = 1,934(2)Å] , resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação quadrática - planar.

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e o oxigênio são 1,94Å (Cu=1,28 e O=0,66Å) e que o comprimento da ligação

[Cu1····O1=2,493(2)Å], pode-se constatar a existência de interação polarizada entre o grupo metóxi (R-OCH₃) do ligante triazenido e o centro metálico, conforme a Figura 4.18. E ainda, nota-se que no complexo (3) a distorção Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) descende de uma quadrática - planar para uma geometria de coordenação piramidal de base quadrática. A base da pirâmide é formada pelas ligações Cu1-N11, Cu1-N41, Cu1-N31 e Cu1-N3, enquanto que o ápice da pirâmide compõe-se da interação secundária Cu1····O1.

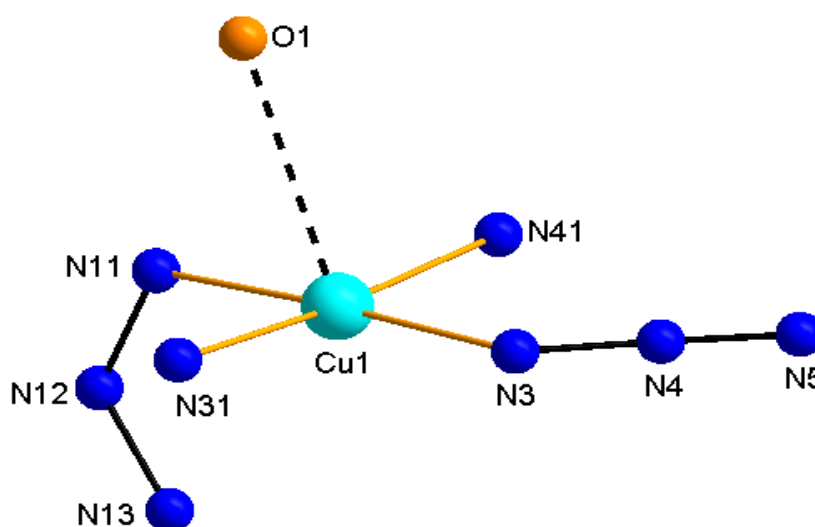


Figura 4.18 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (3). Arestas em destaque para melhorar a visualização da geometria piramidal de base quadrática no complexo (3).

A geometria de coordenação piramidal com base quadrática, número de coordenação igual a cinco para o íon Cu(II) foi observada por *Adams et al.* (1996, pág. 2233)⁹⁴ nos complexos [CuL(O₂CMe)]H₂O e [CuL(SCN)]MeCO₂Et, HL= 2-bis[2-(2-piridil)etil]aminometil-4-nitrofenol] e *Fenner* (2001, pág. 117)⁹⁵ no complexo [Cu₂tbpnCl₂(ClO₄)₂, tbpn = *tetrakis*(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina]. As distâncias Cu-N variam significativamente, na faixa de 2,046(3) a 2,265(3)Å no complexo [CuL(O₂CMe)]H₂O; de 2,012(6) a 2,205(5)Å no [CuL(SCN)]MeCO₂Et; de 1,983(7) a 2,051(4)Å no [Cu₂tbpnCl₂(ClO₄)₂] e as distâncias Cu-O variam significativamente, na faixa de 1,970(2) a 1,982(3)Å no complexo [CuL(O₂CMe)]H₂O; de 1,938(4)Å no complexo [CuL(SCN)]MeCO₂Et; de 2,551(6)Å no complexo [Cu₂tbpnCl₂(ClO₄)₂].

No complexo (3) os ângulos de ligações da coordenação são próximos da ortogonalidade e dos ângulos retos ideais: N41-Cu1-N3 = 91,75(10)°; N41-Cu1-N11

= 88,62(2)°; N3-Cu1-N31 = 87,22(10)°; N11-Cu1-N31 = 92,66(8)°; N11-Cu1-N3=177,223(2)° e N31-Cu1-N41=174,722(2)°.

A Figura 4.19, ilustra a projeção do ligante triazenido [CO(NO₂)C₆NNNC₆(NO₂)OC]⁻, parcialmente separada do ambiente de coordenação do íon Cu(II), demonstrando pequeno desvio da planaridade global.

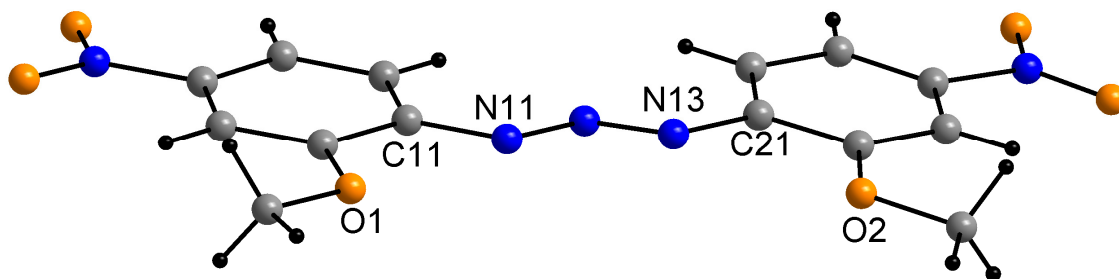


Figura 4.19 - Projeção isolada do íon ligante triazenido [H₃CO(NO₂)C₆H₅NNNC₆H₄(NO₂)OCH₃]⁻ no complexo (3).

Mesmo diante da significativa acidez π do substituinte nitro (*p*-NO₂), este não contribui para um desvio grande da planaridade global. O pequeno desvio da planaridade global pode ser observado através dos ângulos interplanares entre os grupos fenila C11-C16(r.m.s.=0,0034)/C21-C26(r.m.s.=0,0028) = 4,29(0,15)°; entre os grupos piridínicos N31-C32-C36(r.m.s.=0,0057)/N41-C42-C46(r.m.s.=0,0037) = 8,08(0,21)° e, entre os grupos fenila e a cadeia triazenídica, C11-C16/N11, N12, N13 = 8,72(0,25)° e C21-C26/N11, N12, N13 = 11,70(0,24)°.

Em contrapartida, a ausência da acidez π do substituinte *o*-OCH₃, aliada a interação intramolecular C36-H36 \cdots N13 (código de simetria ('): 2-x, 1-y, 1-z), na forma de ligações de hidrogênio não-clássica [2,4497(1)Å; 129,258(3)°], favorecem um significativo desvio da planaridade [ângulo interplanar = 86,49(0,10)°] entre o anel de piridina N31-C36 e o plano de coordenação do íon Cu(II) (piramidal de base quadrática) definido pelos átomos N3, N11, N31, N41 e O1.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (3) associam-se na forma de um arranjo bidimensional supramolecular envolvendo ligações intramoleculares e intermoleculares.

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.20, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C15-H15····O12 [2,554(1)Å; 97,300(3)°] e C36-H36····N13 [2,4497(1)Å; 129,258(3)°] no complexo (3).

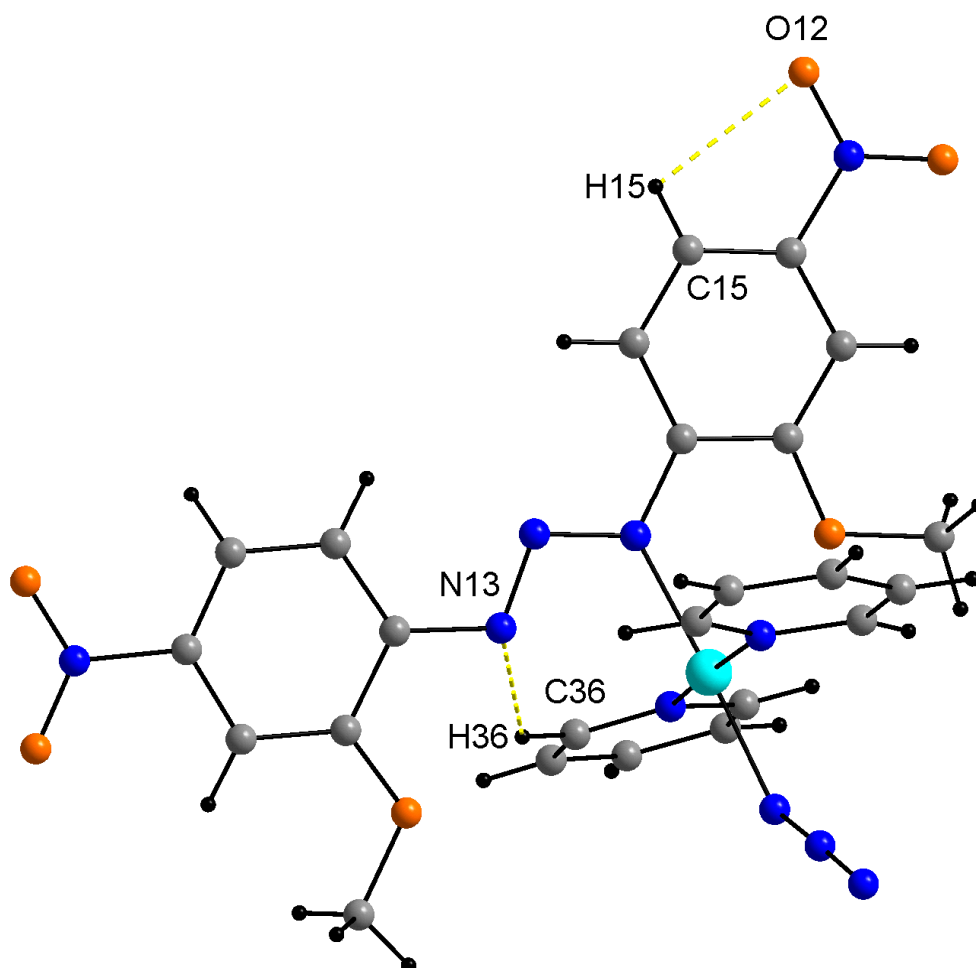


Figura 4.20 - Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C15-H15····O12 e C36-H36····N13 no complexo (3).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (**3**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular ao longo da direção cristalográfica [1 0 0], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C42'-H42'·····O21 [2,4651(1)Å, 137,09(3)°] e C43''-H43''·····O11[2,5423(1)Å, 163,226(3)°] (*código de simetria* ('): 1-x, -y, 1-z; ("): 1+x, y, z), conforme a Figura 4.21. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *b*.

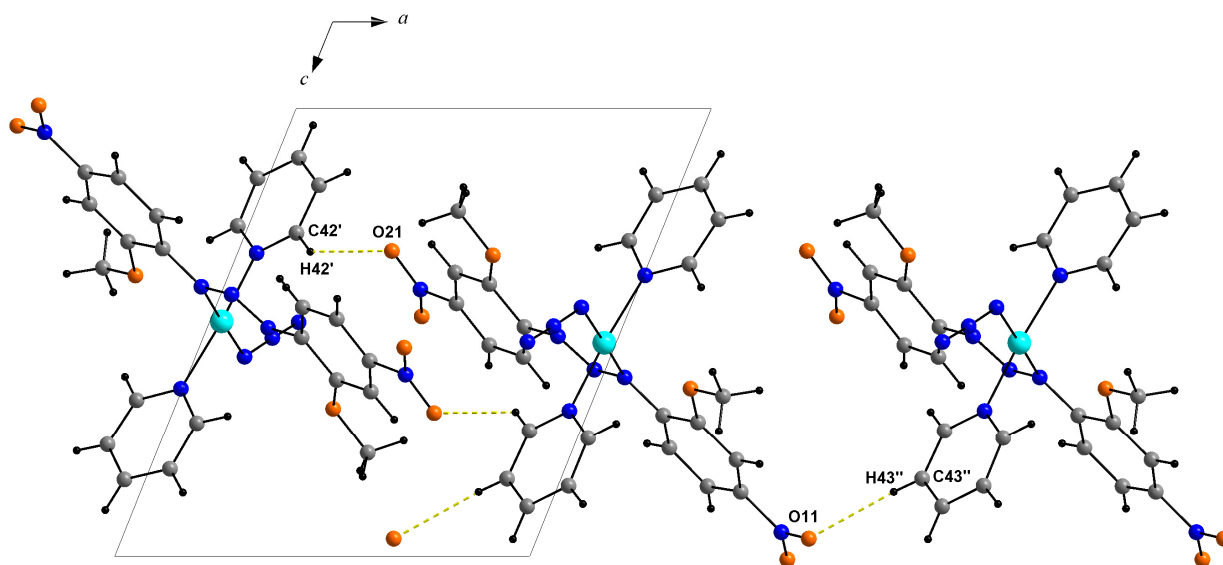


Figura 4.21 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (**3**) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das ligações intermoleculares C42'-H42'·····O21 e C43''-H43''·····O11, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *b*.

Adicionalmente as moléculas do complexo (**3**), observam-se também, um arranjo supramolecular ao longo da direção cristalográfica [001], em função das ligações de hidrogênio não-clássicas intermolecular C1'-H1B'·····O11'' [2,5728(1)Å, 172,101(2)°] e C1'-H1A'·····N3 [2,5704(1)Å, 157,607(3)°] (*código de simetria* ('): $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; ("): $-1+x, y, -1+z$), conforme a Figura 4.22. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *a*.

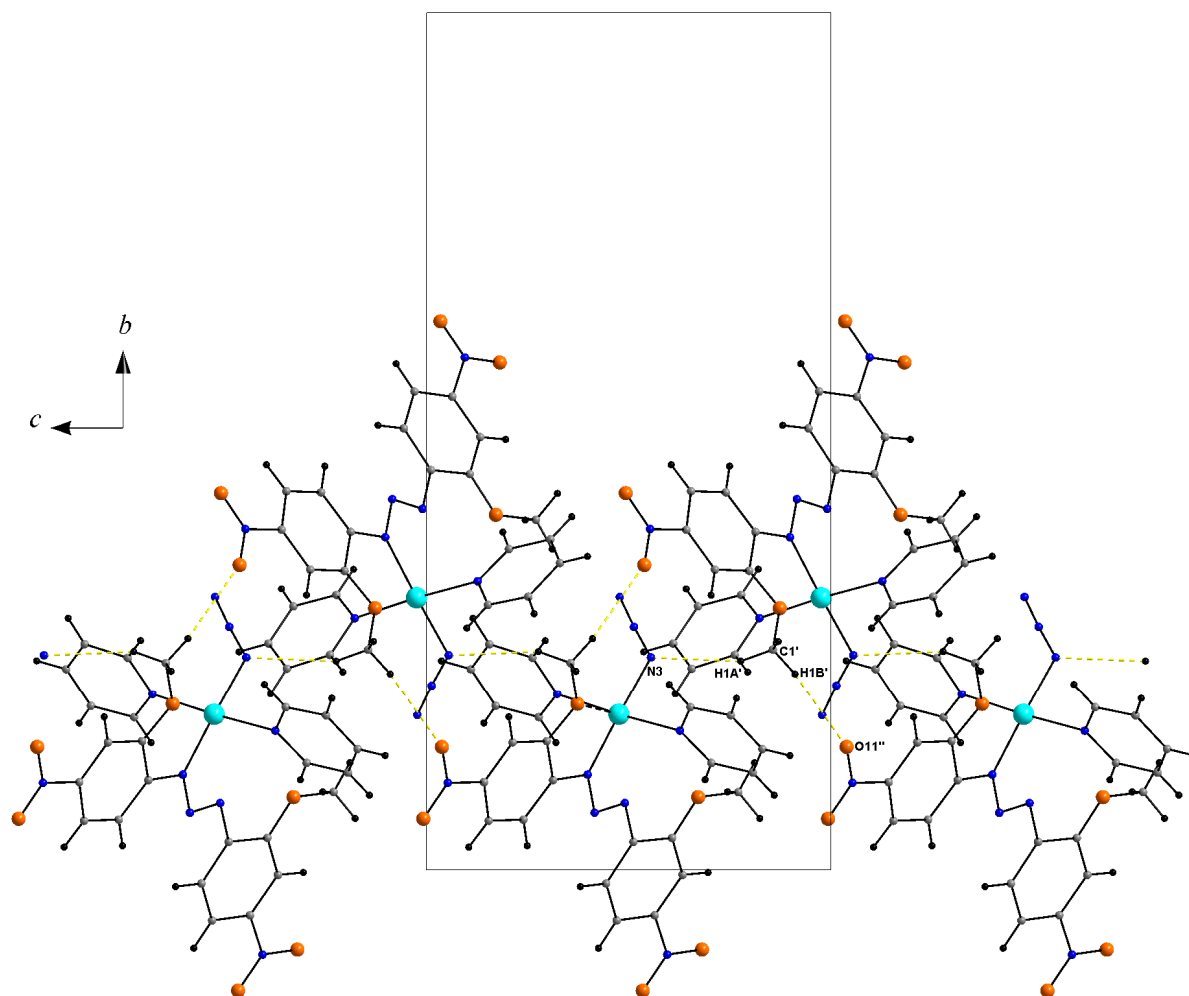


Figura 4.22 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (3) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intermoleculares $C1'-H1B' \cdots O11''$, $C1'-H1A' \cdots N3$, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *a*.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (3) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.10. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.10 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (3). Desvios padrão entre parênteses.

Cu(1)-N(11)	1,975(2)
Cu(1)-N(3)	1,934(2)
Cu(1)-N(31)	2,051(2)
Cu(1)-N(41)	2,027(2)
Cu(1) \cdots O(1)	2,493(2)
N(1)-O(12)	1,224(3)

Continuação da Tabela 4.10.

N(1)-O(11)	1,234(3)
N(2)-O(22)	1,220(3)
N(2)-O(21)	1,224(3)
N(3)-N(4)	1,207(3)
N(4)-N(5)	1,143(3)
N(11)-N(12)	1,327(3)
N(12)-N(13)	1,284(3)
N(1)-O(12)	1,224(3)
N(1)-O(11)	1,234(3)
N(2)-O(22)	1,220(3)
N(2)-O(21)	1,224(3)
N(3)-N(4)	1,207(3)
N(3)-Cu1 -N(11)	177,223(2)
N(3)-Cu1 -N(41)	91,75(10)
N(11)-Cu1- N(41)	88,62(8)
N(3)-Cu1-N(31)	87,22(10)
N(11)-Cu1-N(31)	92,66(8)
N(41)-Cu1-N(31)	174,722(2)
N(4)-N(3)-Cu	125,7(2)
N(12)-N(11)-Cu1	118,154(2)
C(36)-N(31)-Cu1	123,6(2)
O(12)- N(1) -O(11)	121,9(3)
O(12)-N(1) -C(14)	119,3(3)
O(11)-N(1) -C(14)	118,9(3)
O(22)-N(2) -O(21)	124,0(3)
O(22)-N(2) -C(24)	117,9(3)
O(21)-N(2) -C(24)	118,1(3)
N(5)-N(4) -N(3)	177,1(3)
N(12)-N(11) -C(11)	115,0(2)
N(13)-N(12) -N(11)	110,1(2)
C(42)-N(41) -C(46)	117,4(3)

E – Análises e Caracterizações Complementares
E.1 – Espectroscopia Eletrônica

O espectro com transições *d-d* para compostos de cobre (II), formado de largas bandas sobrepostas, fornece uma grande quantidade de informações que dizem respeito à esfera de coordenação e ao centro de simetria. O espectro de absorção para o cobre(II) apresenta transições *d-d* proibidas por *Laporte* com coeficientes de absorvidade molar (ϵ) pequenos. Pode, ainda, apresentar na região de maior energia (< 400 nm) transições de transferência de carga do tipo TCLM ou

TCML, que são permitidas por *Laporte*, com um elevado coeficiente de absorção molar.^{96, 97}

O complexo **(3)** apresenta duas bandas de absorção intensa. A primeira em 430nm, com um coeficiente de absorvidade molar (ϵ) igual a $27403 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ e a segunda em 622nm com um coeficiente de absorvidade molar (ϵ) igual a $12428 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Estes valores altos para os coeficientes de absorvidade molar maior que 1000 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)⁹⁸ pode ser atribuída a transições de transferência de carga interna do ligante triazenídico do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

O espectro eletrônico do complexo **(3)**, obtido da solução em DMF, é apresentado na Figura 4.102 e 4.104. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.52. Curvas de Calibração das bandas intensas, observadas no complexo **(3)** para a determinação da absorvidade molar estão reunidas nas Figuras 4.103 e 4.105.

Tabela 4.52 – Dados de espectroscopia eletrônica do complexo **(3)** em DMF.

Composto	λ_{max} (nm) / ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
(3)	622(12428) e 430 (27403)

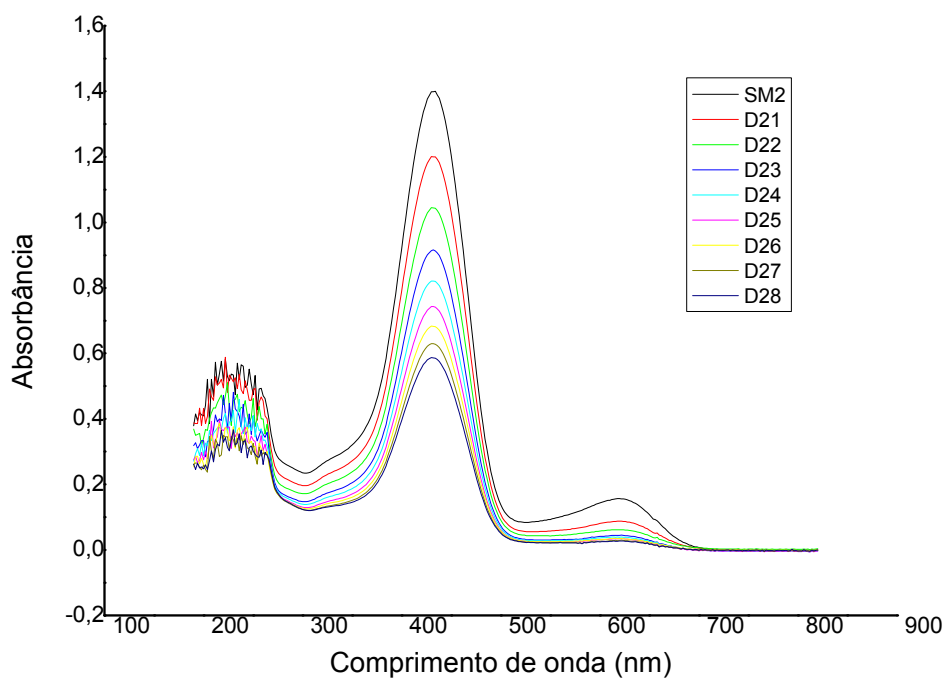


Figura 4.102 - Espectros eletrônicos no complexo (3): SM2 - 500 μ L da SM1 ($2,4396 \times 10^{-4}$ mol/L) mais 2mL de DMF e D21 até D28 – adição de 500 μ L de DMF em cada diluição.

Para a plotagem da curva de calibração na banda de 622nm, os valores de absorbância no espectro da SM2 são muito baixos. Portanto, foram usados valores de absorbância do espectro anterior, SM1($2,4396 \times 10^{-4}$ mol/L), pois os valores de absorbâncias na banda 430nm extrapolaram a escala em y.

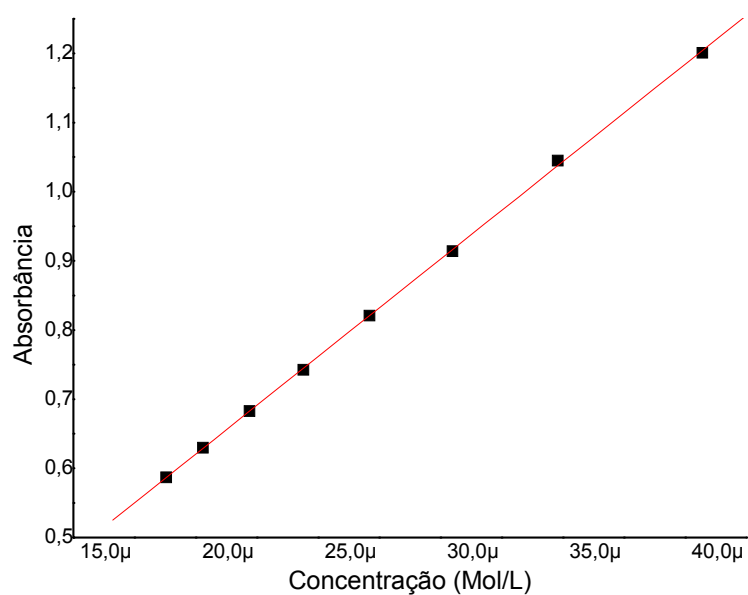


Figura 4.103 - Curva de calibração do complexo (3) para a banda $\lambda = 430\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar.

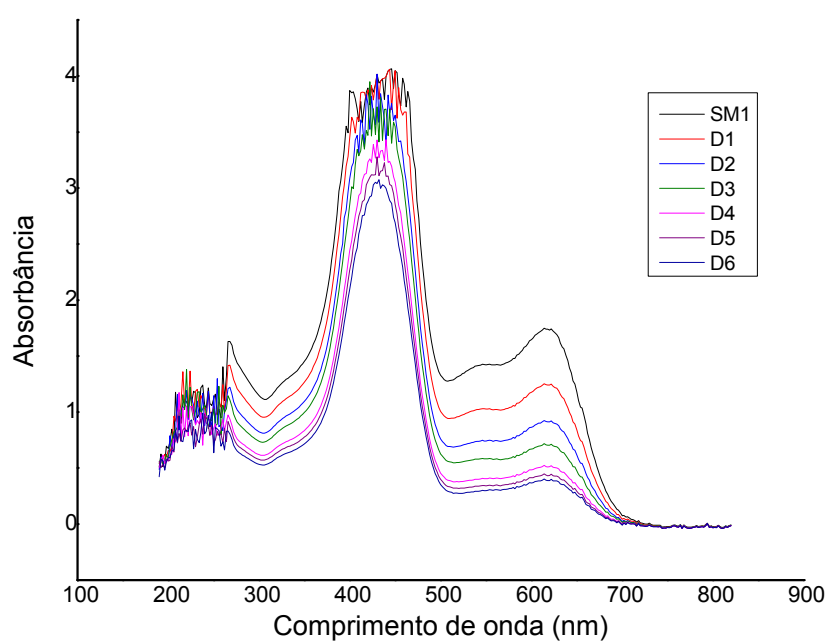


Figura 4.104 - Espectros eletrônicos no complexo (3): SM1 – adição de 3mL ($2,4396 \times 10^{-4}$ mol/L); D2 até D6 – adição de 500μL de DMF em cada diluição.

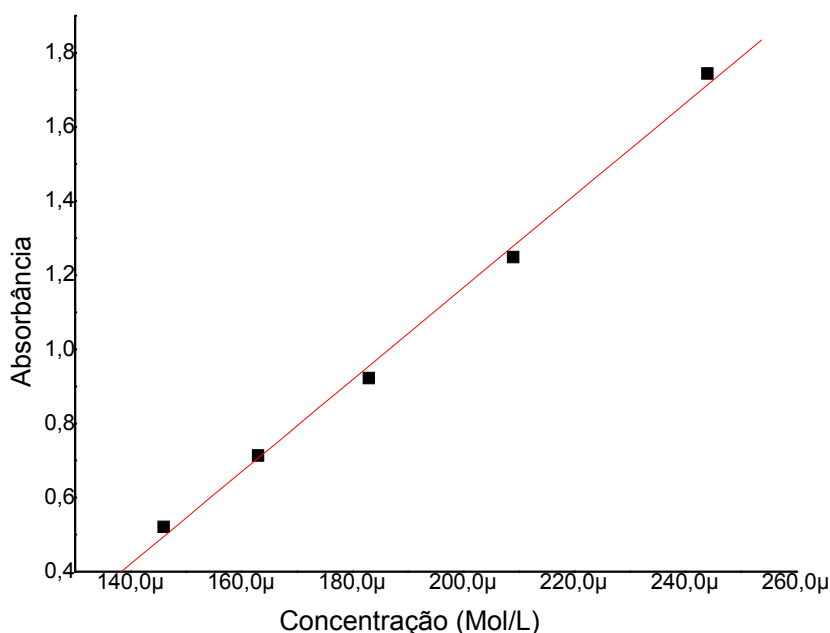


Figura 4.105 - Curva de calibração do complexo (3) para a banda $\lambda = 622\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar. Os valores de absorbância D5 e D6 não foram plotados, pois estes valores são muito baixos ($A < 0,5$).

E.2 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de RPE é uma importante ferramenta que descreve a estrutura eletrônica dos átomos.

O espectro de RPE de cobre (II) fornece informações valiosas a respeito da estrutura eletrônica de espécies paramagnéticas, do estado de oxidação, tipo de ligante e simetria do composto em estudo. Para o cobre (^{63}Cu ou ^{65}Cu) tem spin nuclear $I = 3/2$, o qual dá origem ao desdobramento denominado hiperfino, entre o spin do elétron desemparelhado e o próprio núcleo. Assim, um espectro de RPE de complexos de Cu(II) consiste de quatro linhas largas. Mas, para muitos compostos, os elétrons d estão deslocalizados, em uma considerável extensão, por sobre os ligantes e, assim, se os átomos dos ligantes tiverem, eles mesmos, um spin nuclear, então se pode esperar por padrões de desdobramento superhiperfino sobrepostos a estas linhas.^{96, 97}

O espectro de RPE em banda X do complexo (3) apresenta um desdobramento hiperfino, quatro linhas largas pouco definidas, típico de Cu(II), espécie paramagnética, mononuclear, resultante da interação do spin do elétron desemparelhado do cobre com o spin do seu próprio núcleo, conforme os espectros experimentais na Figura 4.106.

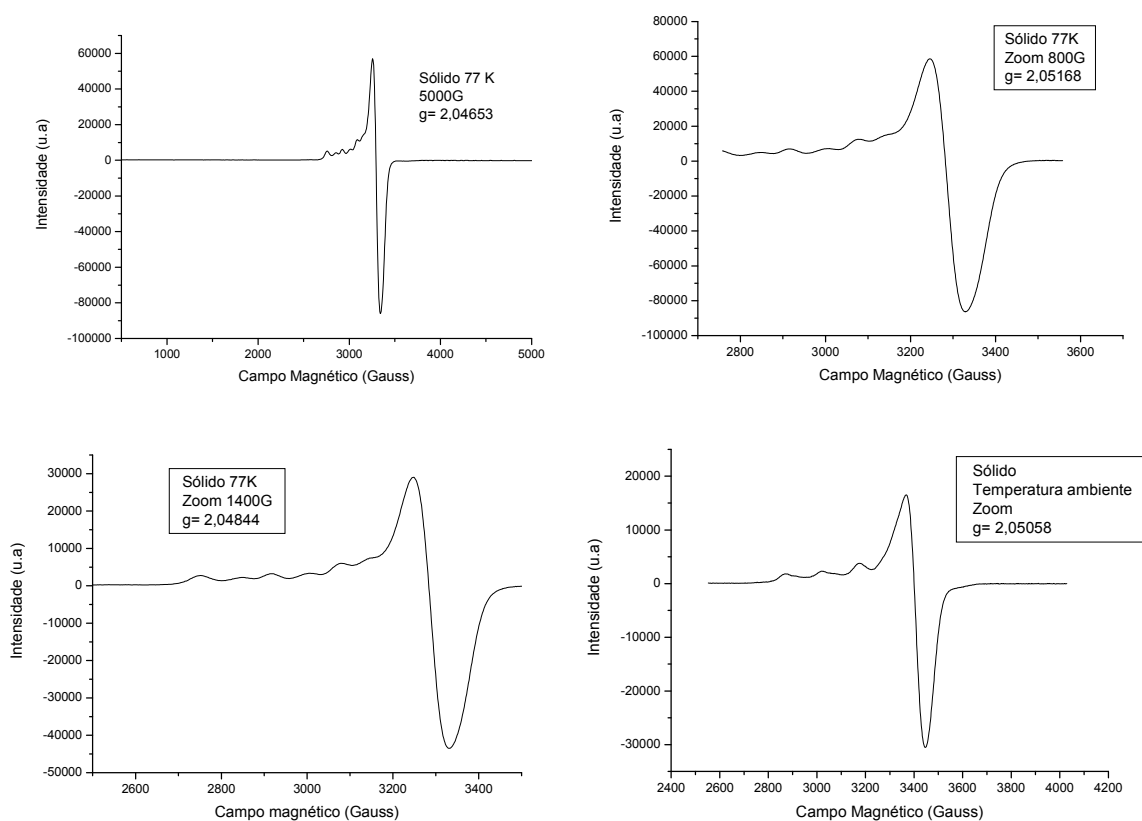


Figura 4.106 - Espectros de RPE em banda X do complexo (3).

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.4 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CH}_3\text{CCOO})]\}$ (4)

Cristais vermelho-escuro com hábito prismático do complexo (4) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/ $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (4), no Capítulo 3 pág. 105.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 3957 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,49 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 31528 reflexões envolveu a rejeição de 6265, totalizando 25263 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (4) estão listados na Tabela 3.4, pág. 70.

4.1.4.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (4)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (4) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial *C2/c* (n.º 15 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ Analisando-se a classe de reflexões integrais *hkl*, observa-se a condição de reflexão $h+k=2n$, que confirma o Tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional (cela unitária com faces centradas na direção cristalográfica [001]).

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $C2/c$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 5933,6(8) \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 41,20 \sim 41 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{N}_7\text{O}_8)]$, ou seja, $[\text{Cu}(\text{CONO}_2\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{NO}_2\text{OC})(\text{C}_5\text{N})_2(\text{C}_2\text{O}_2)]$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides.

O íon cobre tem uma carga formal $2+$. Considerando-se o complexo neutro, o íon $\text{Cu}(\text{II})$ admite um íon triazenido, duas moléculas neutras de piridina e um íon CH_3CCOO^- como ligantes no ambiente de coordenação. Este modelo molecular mononuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (25263) com exclusão das rejeitadas (6265) e o grupo espacial $C2/c$, foi obtida *via Síntese de Patterson*.⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (4) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 25683 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 379 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 5,12\%$;
- Ponderado $wR_2 = 16,14\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 6,95\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 25683 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1179P)^2 + 1,2865P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos no complexo (4) encontra-se inseridos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	169	3957	10,56%
Anisotrópicos Sem H	379	3957	6,74%
Anisotrópicos Com H	379	3957	5,12%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (4) encontram-se reunidos na Tabela 3.4, pág. 70.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (4)

A estrutura cristalina de (4) é constituída de moléculas discretas do complexo mononuclear neutro de Cu(II), com íon metálico individualmente hexacoordenado, conforme a Figura 4.23.

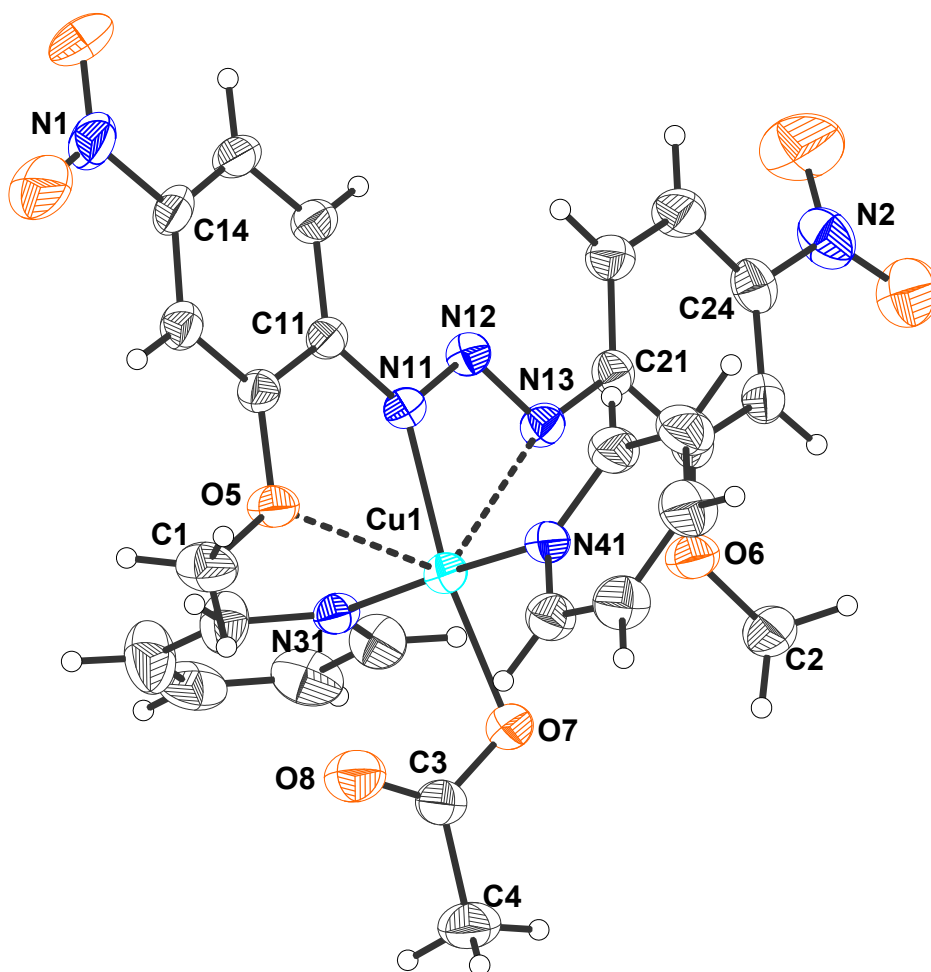


Figura 4.23 - Projeção da estrutura molecular do complexo (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 30%.

O íon metálico Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0,13195, 0,15079, 0,35631], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6)]^-$, duas moléculas neutras de piridina e um íon ligante acetato (H_3CCOO^-), na esfera de coordenação do íon Cu(II). Resulta uma entidade molecular mononuclear acêntrica.

Fundamentalmente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Cu(II) é octaédrica.^{92,93} No complexo (4), cada íon Cu(II) encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo N11 [Cu1–N11 = 1,949(2)Å], duas moléculas neutras de piridina, através dos átomos de N31 e N41 [Cu1–N31 = 2,0232(2)Å, Cu1–N41 = 2,0251(2)Å] e pelo átomo de O7 do

ânion acetato (H_3CCOO^-) [$\text{Cu1-O7} = 1,990(2)\text{\AA}$], resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação quadrática - planar.

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e oxigênio são $1,94\text{\AA}$ ($\text{Cu}=1,28$ e $\text{O}=0,66\text{\AA}$) e que o comprimento das ligações [$\text{Cu1}\cdots\text{O5} = 2,6991(2)\text{\AA}$], pode-se constatar a fraca interação polarizada entre o grupo metóxi (R-OCH_3) do ligante triazenido e o centro metálico, conforme a Figura 4.24.

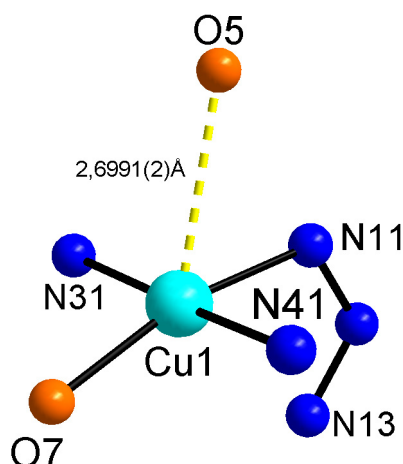


Figura 4.24 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distância da interação secundária entre $\text{Cu1}\cdots\text{O5}$ fragmentada na cor amarela, mostrando a geometria piramidal de base quadrática no complexo (4).

E ainda, nota-se que no complexo (4) a distorção de Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) descende de uma geometria de coordenação quadrática - planar para uma geometria de coordenação piramidal de base quadrática, axialmente distorcida. A base da pirâmide é formada pelas ligações Cu1-N11 , Cu1-N41 , Cu1-N31 e Cu1-O7 , enquanto que o ápice da pirâmide compõe-se da interação [$\text{Cu1}\cdots\text{O5} = 2,6991(2)\text{\AA}$], conforme a Figura 4.24.

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio são $1,98\text{\AA}$ ($\text{Cu}=1,28$ e $\text{N}=0,70\text{\AA}$) e que o comprimento das ligações [$\text{Cu1}\cdots\text{N13}=2,5903(2)\text{\AA}$] no complexo (4), pode-se constatar a existência de uma interação polarizada entre o nitrogênio terminal da cadeia triazenídica [$\text{Cu1}\cdots\text{N13}$] e o centro metálico, conforme a Figura 4.25.

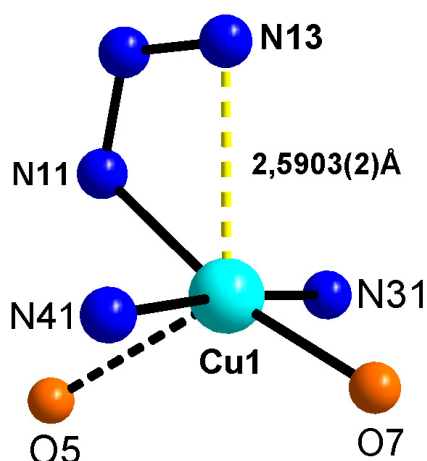


Figura 4.25 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distância da interação entre Cu1·····N13 fragmentada na cor amarela, mostrando a geometria de coordenação octaédrica distorcida.

Com a constatação destas duas interações polarizadas fracas, entre o Cu1·····O5 e Cu1·····N13 no complexo (4), observa-se que novamente a distorção de Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) que descende de uma geometria de coordenação piramidal de base quadrática, para uma geometria de coordenação octaédrica distorcida axialmente, conforme a Figura 4.26. A distensão axial se caracteriza pelas interações polarizadas [Cu1·····O5 = 2,6991(2)Å] e [Cu1·····N13 = 2,5903(2)Å], enquanto que os comprimentos de ligações equatoriais [Cu1–N11 = 1,949(2)Å; Cu1–N31 = 2,0232(2)Å; Cu1–N41 = 2,0251(2)Å e Cu1–O7 = 1,990(2)Å] são significativamente mais curtos comparados aos axiais, indicando uma interação fraca do ligante triazeno.

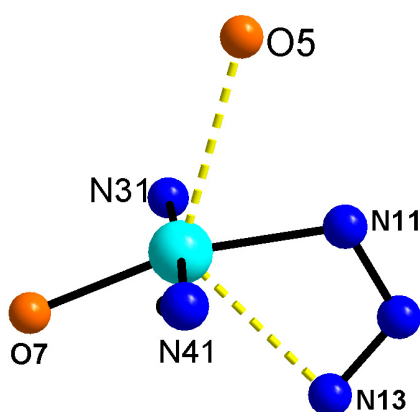


Figura 4.26 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (4). Distâncias das interações entre Cu1·····O5 e Cu1·····N13 fragmentadas na cor amarela, mostrando a distensão axial (Efeito de Jahn-Teller) no complexo (4).

Os comprimentos de ligações, Cu(II)-N e Cu(II)-O, são longos devido ao efeito Jahn-Teller, conforme comentado anteriormente. Na literatura, encontramos distâncias entre Cu-N que variaram entre 1,999(3)Å a 2,681(5)Å, como por exemplo, no complexo $\{[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]\} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ estudado por Brancher (2002, pág. 102 e 103).⁹⁹ Para comprimentos de ligações entre Cu-O encontramos na literatura, distâncias que variam entre 1,919(3)Å a 2,551(6)Å, como por exemplo, no complexo $[\text{Cu}(\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3)]_4$ estudado por Hartmann e Strähle⁴⁸ (1990) e no complexo $[\text{Cu}_2\text{tbpnCl}_2(\text{ClO}_4)_2]$ tbpn = *tetrakis*(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina] estudado por Fenner (2001, pág. 116 e 117).⁹⁵

A geometria de coordenação octaédrica distorcida, número de coordenação igual a seis para o íon Cu(II) foi observada por Bresolin (2003, pág. 69, 70 e 81)⁵³ nos complexos $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ e $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$, conforme a Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Principais distâncias interatômicas (Å) Cu-N_{triazeno} para os complexos $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ e $\{\text{Cu}[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$. Desvios-padrão entre parênteses.⁵³

Cu(1)-N(1)	1,969(3)	Cu(1)-N(13)	2,043(3)
Cu(1)-N(2)	1,996(2)	Cu(1)-N(1)	2,031(2)

Os ângulos de ligação da coordenação no plano equatorial do complexo (**4**) (base da pirâmide) são próximos à ortogonalidade ideal: N41-Cu1-O7 = 90,757(3)°; N31-Cu1-O7 = 87,453(3)°; N31-Cu1-N11 = 91,946(3)°; N11-Cu1-N41 = 90,843(3)°. Uma distorção nos ângulos retos ideais observa-se em função do ângulo N13-Cu1-N11=53,811(2)°. Este ângulo fechado, menor que 90°, deve-se ao ângulo da cadeia triazenídica N11-N12-N13=109,678(5)°. Outra distorção nos ângulos retos ideais é observada em função do ângulo N13-Cu1-O7=112,945(5)°. Este ângulo aberto, maior que 90°, deve-se ao ângulo correspondente ao grupo acetato (CH_3CCOO^-) O7-C3-O8=114,312(5)°.

A Figura 4.27, ilustra a projeção do ligante triazenido $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]^-$ no complexo (4), parcialmente separada do ambiente de coordenação do íon $\text{Cu}(\text{II})$, demonstrando pequeno desvio da planaridade global.

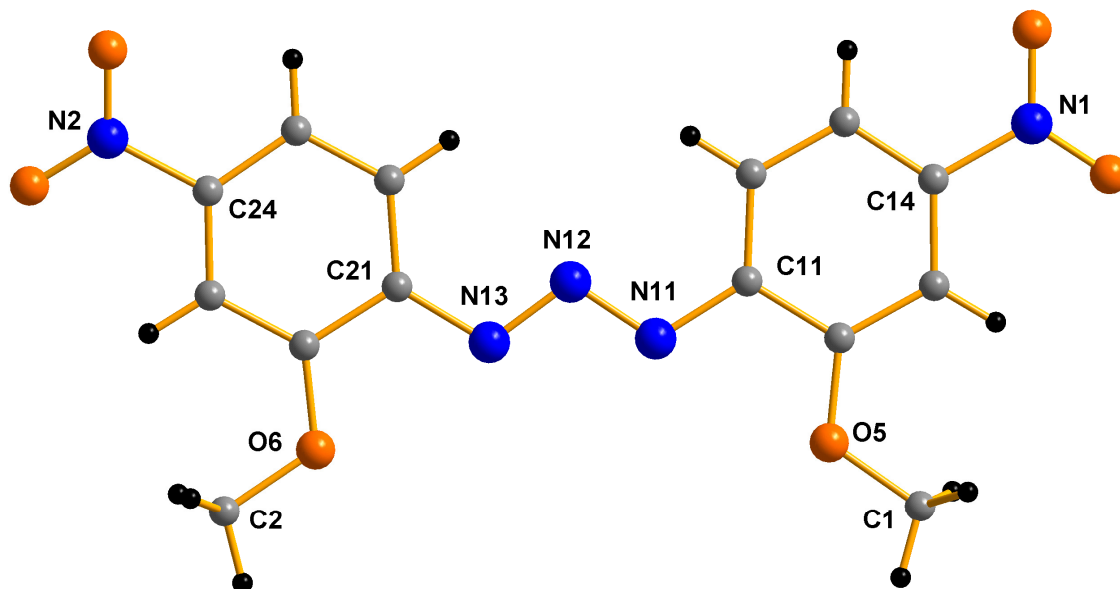


Figura 4.27 - Projeção isolada do íon ligante triazenido $[\text{H}_3\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ no complexo (4).

Mesmo diante da significativa acidez π do substituinte nitro ($p\text{-NO}_2$), este não contribui para um desvio grande da planaridade global. O pequeno desvio da planaridade global pode ser observado através dos ângulos interplanares entre os grupos fenílicos, $\text{C11-C16}(\text{r.m.s.} = 0,0069)/\text{C21-C26}(\text{r.m.s.} = 0,0084) = 1,46(0,003)^\circ$; entre o grupo acetato e a cadeia triazenídica, $\text{O8-C3-O7-C4/N11,N12,N13} = 19,22(0,14)^\circ$ e entre os grupos fenílicos e a cadeia triazenídica, $\text{C11-C16/N11, N12, N13} = 4,98(0,08)^\circ$ e $\text{C21-C26/N11, N12, N13} = 3,55(0,08)^\circ$.

Em contrapartida, a ausência da acidez π do substituinte $o\text{-OCH}_3$, aliada a interação intramolecular $\text{C36-H36}\cdots\text{O5}$ (código de simetria ('): $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$), na forma de ligações de hidrogênio não-clássicas $[2,5689(2)\text{Å}; 134,998(5)^\circ]$, favorecem um significativo desvio da planaridade [ângulo interplanar = $65,81(0,15)^\circ$] entre os anéis de piridina N31-C36 e N41-C46 .

D. Arranjo Supramoleculares: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (4) associam-se na forma de um arranjo unidimensional supramolecular envolvendo ligações intramoleculares e intermoleculares.

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.28, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C36-H36····O5 [2,5689(2)Å; 134,998(5)°] no complexo (4).

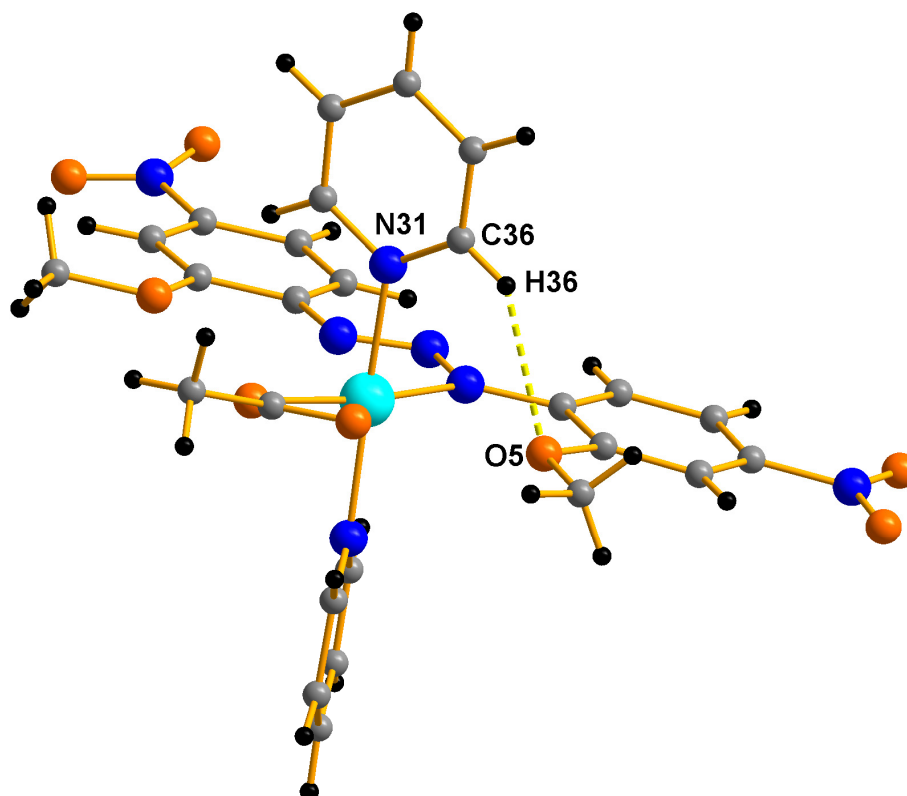


Figura 4.28 - Projeção das interações intramoleculares C36-H36····O5 no complexo (4).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (4) associam-se na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 0 1], em função

das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C34'-H34'····O7 [2,5454(1)Å, 132,995(5)°] e C45''-H45''····O8 [2,5537(2)Å, 127,750(5)°] (código de simetria ('): $x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (''): $1-x, y, \frac{1}{2}-z$), conforme a Figura 4.29. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *b*.

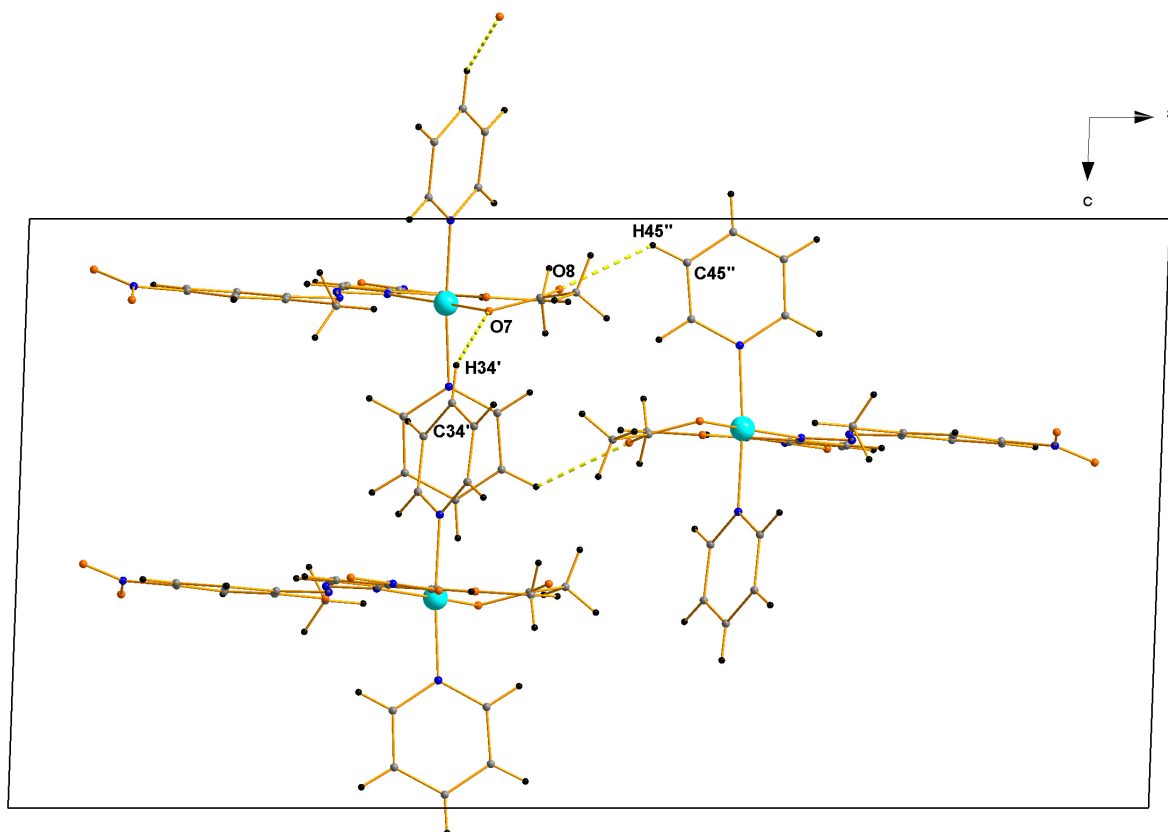


Figura 4.29 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (4) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intermoleculares C34'-H34'····O7, C45''-H45''····O8, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *b*.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (4) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.13. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.13 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (4). Desvio Padrão entre parênteses.

Cu(1)-N(11)	1,949(2)
Cu(1)····N(13)	2,5903(2)
Cu(1)-N(31)	2,0232(2)
Cu(1)-N(41)	2,0251(2)
Cu(1)-O(7)	1,990(2)

Continuação da Tabela 4.13.

Cu(1)····O(5)	2,6991(2)
N(31)-C(36)	1,322(5)
N(31)-C(32)	1,332(4)
N(12)-N(13)	1,301(4)
N(12)-N(11)	1,323(4)
O(5)-C(12)	1,363(4)
O(5)-C(1)	1,437(4)
O(6)-C(22)	1,362(4)
O(6)-C(2)	1,424(4)
O(1)-N(1)	1,222(5)
N(1)-O(2)	1,216(5)
N(2)-O(3)	1,196(5)
N(2)-O(4)	1,200(5)
O(7)-Cu(1)-N(11)	166,643(4)
O(7)-Cu(1)-N(31)	87,453(3)
N(11)-Cu(1)-N(31)	90,843(3)
O(7)-Cu(1)-N(41)	90,757(3)
N(11)-Cu(1)-N(41)	91,946(3)
N(31)-Cu(1)-N(41)	175,009(3)
N(13)-N(12)-N(11)	109,863(5)
N(12)-N(13)-C(21)	112,533(5)
O(2)-N(1)-O(1)	123,076(6)
O(3)-N(2)-O(4)	122,796(5)

E – Análises e Caracterizações Complementares**E.1 – Espectroscopia Eletrônica**

O complexo (**4**) apresenta uma banda de absorção intensa em 466nm com um pequeno ombro em 650nm, com um coeficiente de absorvidade molar (ϵ) igual a $38671 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Estes valores altos para os coeficientes de extinção molar maior que 1000 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) pode ser atribuída a transições de transferência de carga interna do ligante triazenídico do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Houve uma tentativa para elucidar a ordem de grandeza do valor da absorvidade molar da banda 626nm no espectro do complexo (**4**), conforme mostra a Figura 4.109. O valor baixo da absorvidade molar do complexo (**4**) para a banda $\lambda = 626 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1914 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

parece indicar que banda não é resultado de uma transferência de carga interna do ligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e sim, deve ser uma banda do tipo TCML ou TCLM.

O espectro eletrônico do complexo (4), obtido da solução em DMF, é apresentado na Figura 4.107. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.53. Curvas de Calibração das bandas intensas, observadas no complexo (4) para a determinação da absorvidade molar estão reunidas nas Figuras 4.108 e 4.109.

Tabela 4.53 – Dados de espectroscopia eletrônica do complexo (4) em DMF.

Composto	λ_{\max} (nm) / ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
(4)	626(1914) e 466(38671)

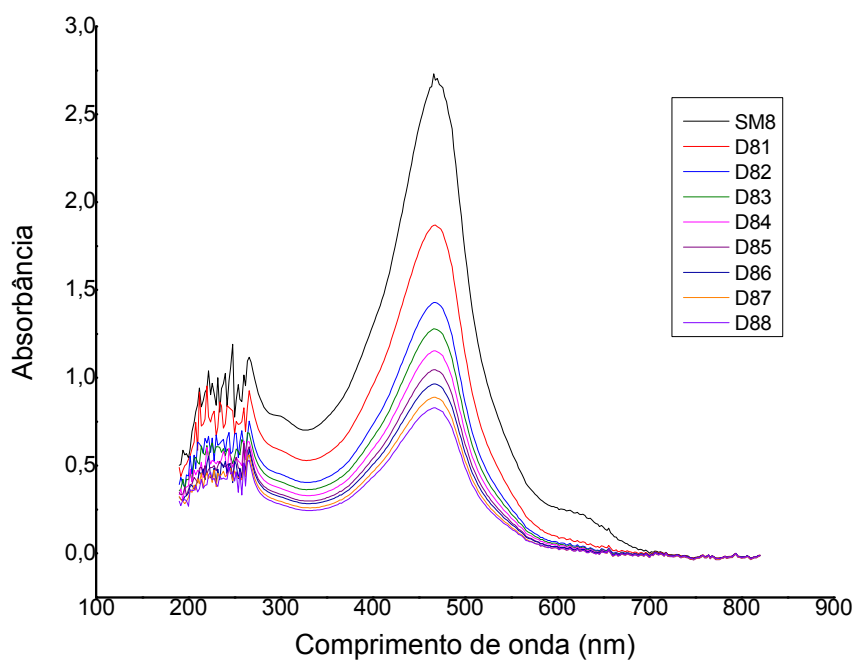


Figura 4.107 - Espectros eletrônicos no complexo (4): SM8 – 3mL ($2,4396 \times 10^{-4}$ mol/L); D81 – 2mL da SM8 mais 1mL de DMF; D82 até D88 – adição de 500 μL de DMF em cada diluição.

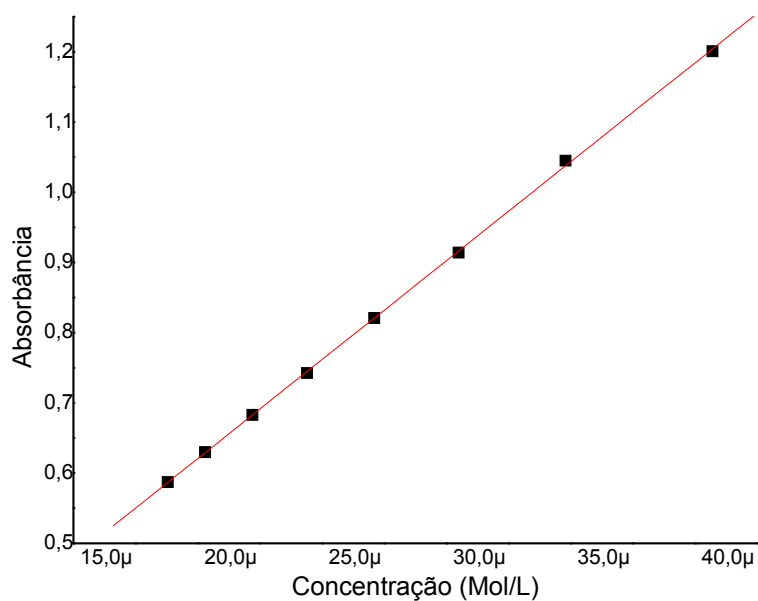


Figura 4.108 - Curva de calibração do complexo (4) para a banda $\lambda = 466\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar. [$1\mu = 10^{-4} \text{ mol/L}$].

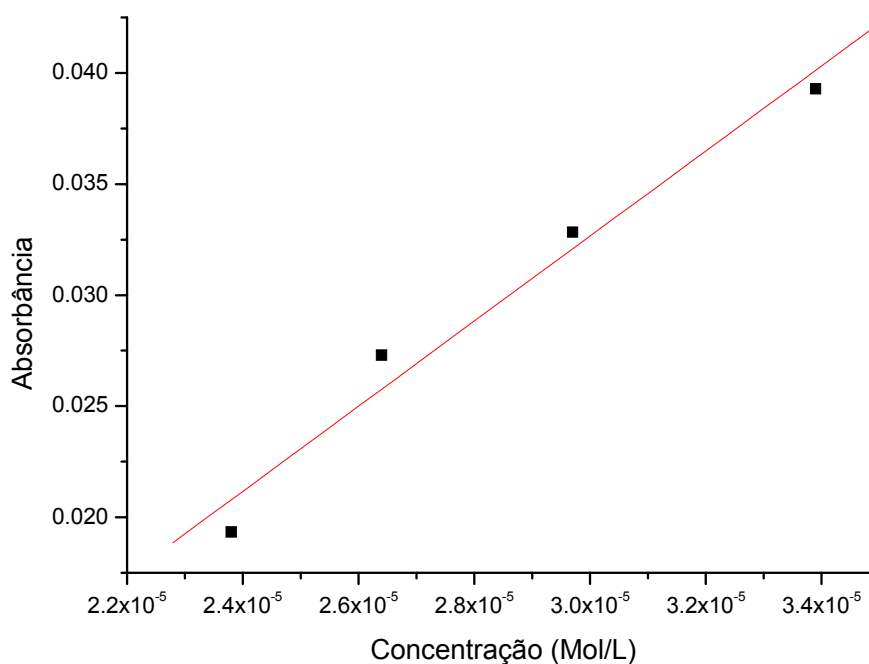
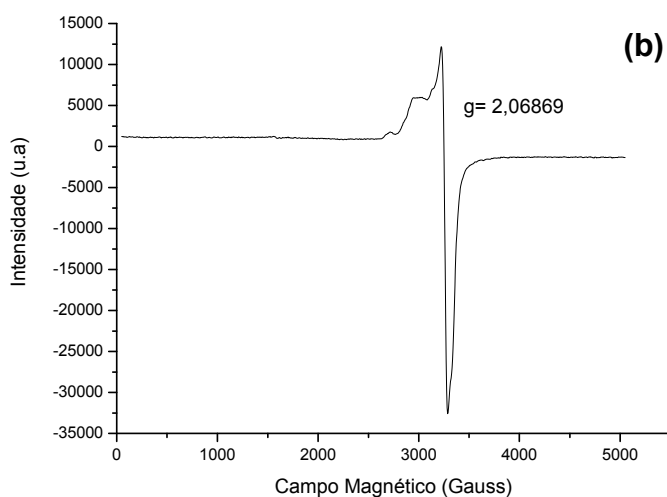
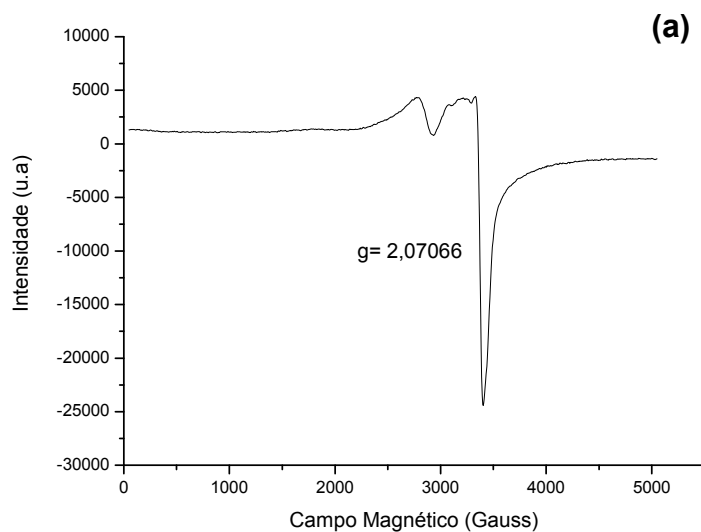


Figura 4.109 - Curva de calibração do complexo (4) para a banda $\lambda = 626\text{nm}$ para a determinação da absorvidade molar. Os valores de absorbância no espectro da SM2 e D81 não foram plotados, pois estes valores apresentaram extrapolações ($A > 1,5$).

E.2 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro de RPE em banda X do complexo (4) apresenta um desdobramento hiperfino, quatro linhas largas pouco definidas, típico de Cu(II), mononuclear, conforme os espectros experimentais na Figura 4.110.



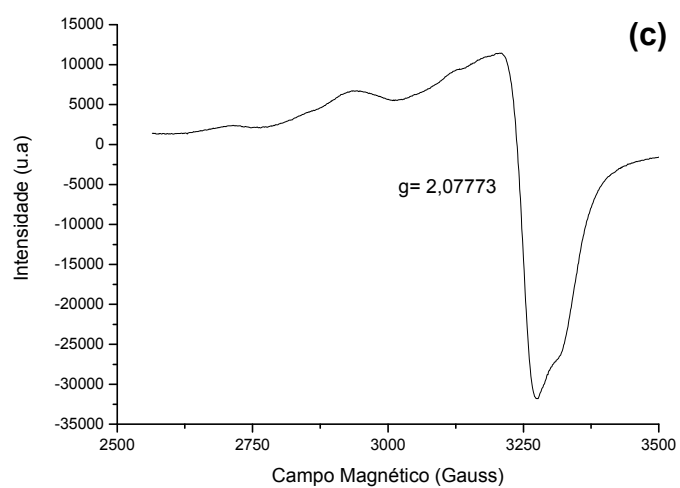


Figura 4.110 - Espectros de RPE em banda X do complexo (4): (a) sólido, temperatura ambiente; (b) sólido, 77K e (c) sólido, 77K, zoom.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.5 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Cu}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2\}$ (5)

Cristais vermelho-escuros na forma de blocos, com hábito prismático do complexo (5) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (5), no Capítulo 3, pág. 107.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 2133 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 2,23 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 19980 reflexões envolveu a rejeição de 5817, totalizando 14163 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (5) estão listados na Tabela 3.5, pág. 71.

4.1.5.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (5)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (5) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P2_1/c$ (n.º 14 - *International Tables for Crystallography*)⁹⁰. A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional. A cela unitária inclui quatro fórmulas elementares do complexo mononuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/c$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 1749,38(16) \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 48,59 \sim 49 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl})]$, ou seja, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{Cl})(\text{C}_5\text{N})]$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para a parte assimétrica da molécula do complexo mononuclear, admitindo-se apenas um íon triazenido $[(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{Cl})]^-$ e uma molécula neutra de piridina, como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Cu}(\text{II})$. No complexo (**5**), o íon $\text{Cu}(\text{II})$ com uma geometria de coordenação quadrática-planar, o ambiente de coordenação do centro metálico necessita um segundo íon triazenido $[(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{Cl})]^-$ e uma segunda molécula neutra de piridina como ligantes.

Novamente, esta previsão está correta, pois os ligantes podem ser operados pelo centro de inversão admitido pelo grupo espacial $P2_1/c$, considerando-se o esqueleto molecular do complexo $\{\text{Cu}[(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2\}$ centrossimétrico ao íon $\text{Cu}(\text{II})$. Este modelo molecular mononuclear previsto se

confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo (5).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (14163) com exclusão das rejeitadas (5817) e o grupo espacial $P2_1/c$, foi obtida via *Métodos Diretos (SIR-92)*.⁷⁷

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (5) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2133 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 232 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 5,50\%$;
- Ponderado $wR_2 = 18,38\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 9,22\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2133 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1108P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (5), encontra-se inseridos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	232	2278	12,60%
Anisotrópicos Sem H	232	2278	7,22%
Anisotrópicos Com H	232	2133	5,50%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (5), encontram-se reunidos na Tabela 3.5, pág. 71.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (5)

A estrutura cristalina de (5) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Cu(II), no qual o íon metálico é tetracoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a quatro, conforme a Figura 4.30.

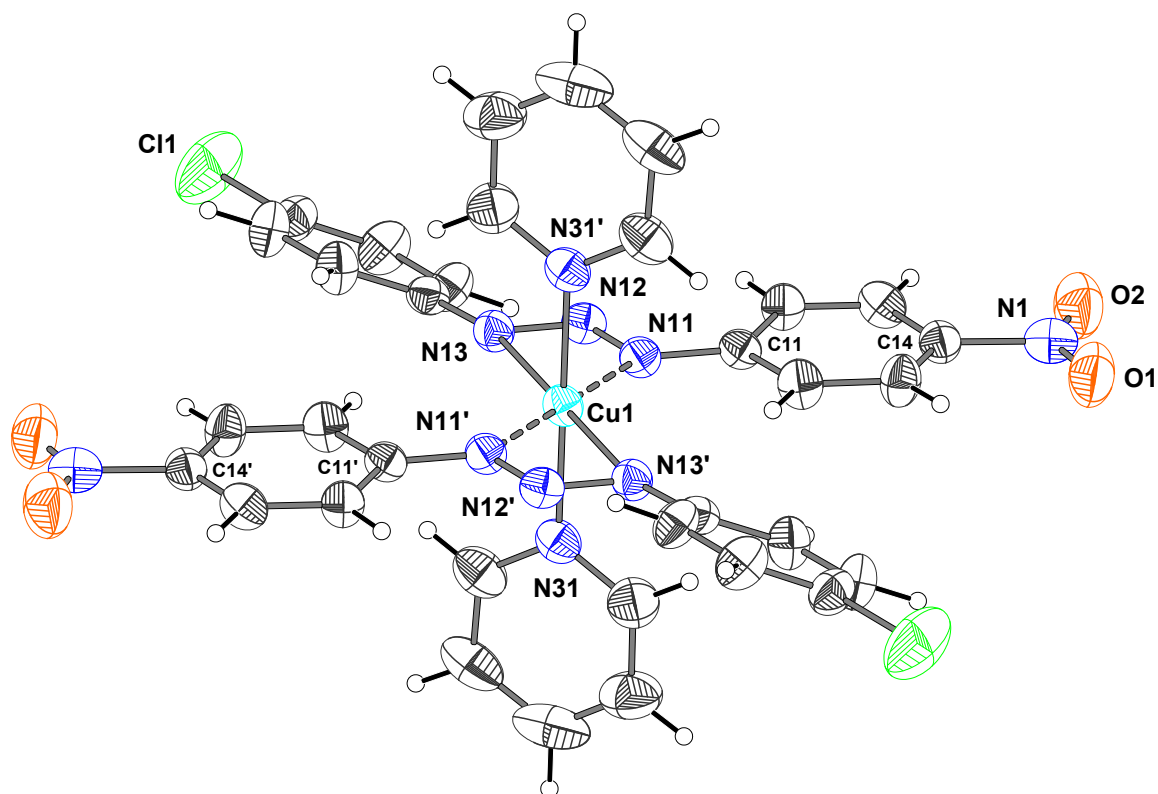


Figura 4.30 - Projeção da estrutura molecular do complexo (**5**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): -x, -y, -z].

O íon metálico Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0, 0, 0]. A parte assimétrica da molécula inclui um íon ligante $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl})]^-$ e uma molécula neutra de piridina. Resulta uma entidade molecular mononuclear acêntrica. A geometria de coordenação do íon metálico completa-se através dos átomos equivalentes operados pelo centro de inversão. As moléculas de piridinas no complexo (**5**) encontram-se coordenadas *trans* uma relativa à outra, ao centro metálico do íon Cu(II).

Fundamentalmente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Cu(II) é octaédrica.^{92,93} No complexo (**5**), cada íon Cu(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1-(4-nitrofenil-4-clorofenil)triazenido através do átomo [Cu1–N11 = 1,989(3)Å], duas moléculas neutras de piridina [Cu1–N31 = 2,036(3)Å] e as geradas pelo centro de inversão, Cu1–N11' e Cu1–N31'; [código de simetria ('): -x, -y, -z] resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação quadrática - planar, conforme a Figura 4.31.

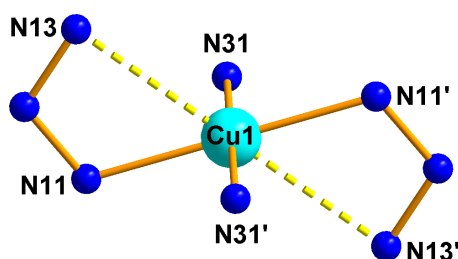


Figura 4.31 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Arestas em destaque para melhorar visualizar a geometria quadrática - planar no complexo (5).

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio são $1,98\text{\AA}$ ($\text{Cu}=1,28$ e $\text{N}=0,70\text{\AA}$) e que o comprimento das ligações $[\text{Cu1}\cdots\text{N13} = 2,557(3)\text{\AA}]$ e a gerada pelo centro de inversão, $[\text{Cu1}\cdots\text{N13}']$; pode-se constatar a existência de uma interação polarizada entre o nitrogênio terminal da cadeia triazenídica $[\text{Cu1}\cdots\text{N13}]$ e o centro metálico, conforme a Figura 4.32.

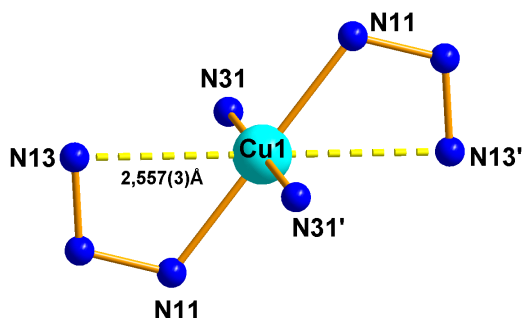


Figura 4.32 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Distâncias entre $\text{Cu1}\cdots\text{N13}$ fragmentadas na cor amarela, mostrando a distensão axial no complexo (5).

E ainda, nota-se que no complexo (5) a distorção de Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) descende de uma geometria quadrática - plana para uma geometria de coordenação octaédrica distorcida alongada axialmente, conforme a Figura 4.33. A distensão axial, significativamente mais longa comparada aos equatoriais, se caracteriza pelas ligações $[\text{Cu1}\cdots\text{N13} = 2,557(3)\text{\AA}]$ e a gerada pelo centro de inversão, $\text{Cu1}\cdots\text{N13}'$. Já os comprimentos de ligação equatoriais são curtos, incluindo as ligações $[\text{Cu1}-\text{N11} = 1,989(3)\text{\AA}]$ e $[\text{Cu1}-\text{N31} = 2,036(3)\text{\AA}]$ e as geradas pelo centro de inversão, $\text{Cu1}-\text{N11}'$ e $\text{Cu1}-\text{N31}'$.

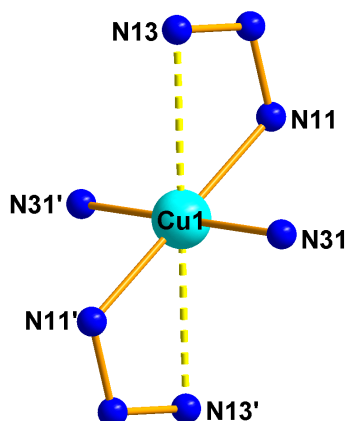


Figura 4.33 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (5). Distâncias entre Cu1...N13 fragmentadas na cor amarela, para melhorar a visualização da geometria octaédrica alongada axialmente no complexo (5).

Na literatura, encontramos distâncias entre Cu-N_{triazeno} curtas igual a 1,969(3)Å e distâncias longas igual a 2,728(3)Å; distâncias entre Cu-N_{py} igual a 2,043(3)Å, como por exemplo, no complexo {[Cu(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂]}.⁵³ estudado por Bresolin (2003, pág. 82 e 83).

A geometria de coordenação octaédrica com distorção de Jahn-Teller, número de coordenação igual a seis para o íon Cu(II), foi observada por Halasyamani et al. (1996, pág. 1367)¹⁰⁰ no complexo [PyH⁺][CuNb₂(Py)₄O₂F₁₀]²⁻.

Os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como equatorial, são próximos aos ângulos retos ideais: N31-Cu1-N11' = 89,204(2)°; N31-Cu1-N13' = 89,204(2)°; N31-Cu1-N13 = 90,796(2)°; N31-Cu1-N11 = 90,796(2)°. Os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como axial (N31-Cu1-N31'), são ideais e iguais a 180°.

A Figura 4.34, ilustra a projeção do ligante triazenido [(NO₂)C₆NNNC₆(Cl)]⁻, parcialmente separada do ambiente de coordenação do íon Cu(II), demonstrando significativo desvio da planaridade global.

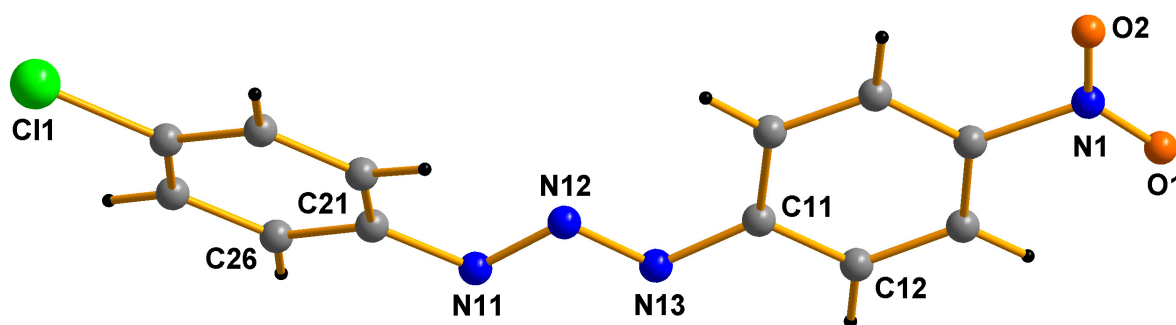


Figura 4.34 - Projeção isolada do íon ligante triazenido $[(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{Cl})]^-$ no complexo (5), mostrando a distorção da planaridade global.

A significativa acidez π do substituinte nitro ($p\text{-NO}_2$) no triazeno do complexo (5), não contribui para um desvio da planaridade global. O substituinte nitro ($p\text{-NO}_2$) no íon ligante triazenídico, encontra-se praticamente co-planar ao anel fenila C11-C16 [ângulo interplanar O1, N1, O2/C11-C16 = 1,63 (0,61) $^\circ$]. Conseqüentemente, a deslocalização eletrônica entre o grupo 4-nitrofenila (O1, N1, O2, C11-C16) e o grupo triazenídico (N11-N12-N13), favoreceram a planaridade deste fragmento no íon ligante triazenídico.

Em contrapartida, a ausência da acidez π do substituinte cloro ($p\text{-Cl}$) no íon ligante triazenídico, contribui para um significativo desvio da planaridade global. O desvio da planaridade global pode ser observado através dos ângulos interplanares entre os grupos fenila C11-C16(r.m.s.=0,0122)/C21-C26(r.m.s.=0,0097) = 25,09(0,16) $^\circ$, entre os grupos piridínicos N31-C32-C36(r.m.s.=0,0048)/N31'-C32'-C36'(r.m.s.=0,0048) = 61,03(0,12) $^\circ$ e entre os grupos fenila e a cadeia triazenídica, C11-C16/N11, N12, N13 = 2,21(0,38) $^\circ$ e C21-C26/N11, N12, N13 = 22,90(0,26) $^\circ$.

D. Arranjo Supramoleculares: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (5) associam-se na forma de um arranjo unidimensional supramolecular envolvendo ligações intermoleculares não-clássicas.

D.1 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (**5**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular ao longo da direção cristalográfica [0 01], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C31-H31····O1' [2,4517(1)Å; 129,516(3)°] (código de simetria ('): $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$), conforme a Figura 4.35. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *b*.

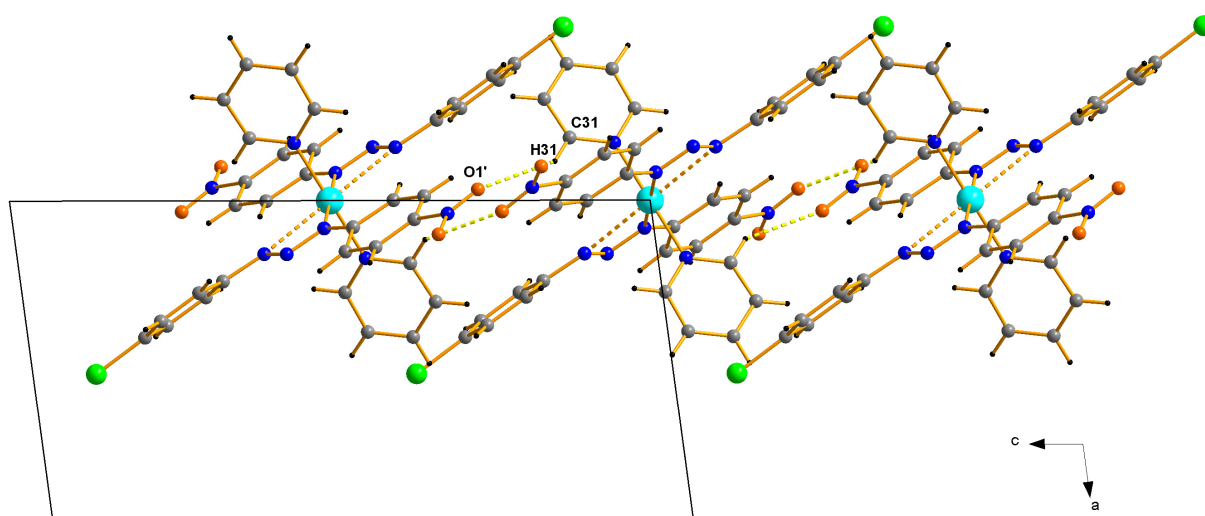


Figura 4.35 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (**5**) ao longo da direção cristalográfica [001] em função das interações intramoleculares C31-H31····O1', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *b*.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (**5**) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.15. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.15 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (5). Desvios padrão entre parênteses.

Cu(1)-N(11)	1,9898(3)
Cu(1)-N(31)	2,036(3)
Cu(1)···N(13')	2,558(3)
N(11)-N(12)-N(13)	109,895(3)
N(11)-Cu(1)-N(13')	180,0
N(31)-Cu(1)-N(11')	89,204(2)
N(31)-Cu(1)-N(11)	90,796(2)

Continuação da Tabela 4.15.

N(31')-Cu(1)-N(31)	180,0
N(11)-N(11)-Cu(1)	111,521(3)
O(2)-N(1)-O(1)	130,385(4)

Código de simetria ('): -x, -y, -z.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.6 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{N}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{NO}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]\}$ (6)

Cristais laranjas-avermelhados com hábito prismático do complexo (6) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/ $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3$, na proporção 2:1. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (6), no Capítulo 3, pág. 109.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 3714 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,12 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 23408 reflexões envolveu a rejeição de 921, totalizando 22487 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (6) estão listados na Tabela 3.6, pág. 72.

4.1.6.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (6)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (6) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/n$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 4504,2(3) \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 62,55 \sim 62 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{50}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_2)]$, ou seja, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)\text{COC}_6\text{NNNC}_6(\text{OC})\text{NO}_2(\text{C}_{18}\text{P})_2]$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides.

O íon cobre tem uma carga formal $1+$. Considerando-se o complexo neutro, o íon Cu(I) admite um íon triazenido e duas moléculas neutras de trifenílfosfina como ligantes no ambiente de coordenação. Este modelo molecular mononuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo (**6**).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (22487) com exclusão das rejeitadas (921) e o grupo espacial $P2_1/n$, decorreu *via* Métodos Diretos.⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (6) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 3714 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 577 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 3,78\%$;
- Ponderado $wR_2 = 10,00\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 6,22\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 3714 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0586P)^2 + 0,0000P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL-97*.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (6) encontra-se inseridos na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (6).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	257	3714	11,20%
Anisotrópicos Sem H	577	3714	6,22%
Anisotrópicos Com H	577	3714	3,78%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (6) encontram-se reunidos na Tabela 3.6, pág. 72.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (6)

A estrutura cristalina de (6) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Cu(I), no qual o íon metálico é tetracoordenado, com número de coordenação igual a quatro, conforme a Figura 4.36. Um ânion obtido pela desprotonação da molécula 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno atua como ligante bidentado.

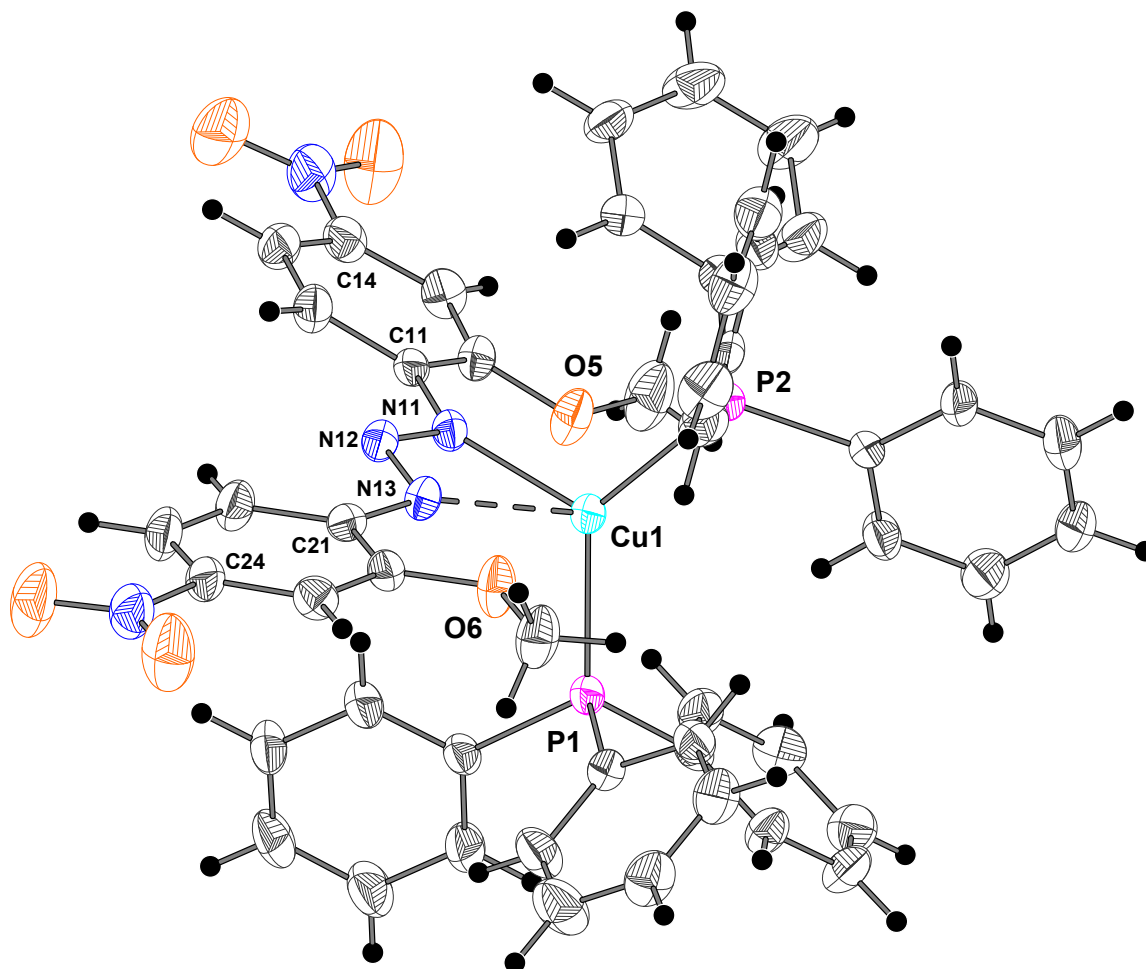


Figura 4.36 - Projeção da estrutura molecular do complexo (6). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O íon metálico Cu(I) situa-se em posição cristalográfica geral x, y, z no grupo espacial $P2_1/n$, com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0,20578, 0,16275, 0,11599], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6)]^-$ e duas moléculas neutras de trifenilfosfina, na esfera de coordenação de cada íon Cu(I). As moléculas neutras de trifenilfosfina encontram-se coordenadas *cis* uma relativa à outra, no complexo (6).

No fragmento $[\text{Cu}(\text{Ph}_3)_2]^+$, o íon Cu(I) apresenta uma hibridização sp^3 e destacam-se as ligações Cu1-P1[2,254(3)Å] e Cu1-P2 [2,258(3)Å], incluindo um ângulo de ligação P1-Cu1-P2 de 130,369(2)°. Estes comprimentos de ligações são semelhantes àqueles encontrados no complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)-(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]$ [2,2525(10)Å; 2,2494(10)Å e 121,47(4)°].⁵⁴

Uma das geometrias de coordenação, mais comuns, do íon de Cu(I) é linear.^{92,93} No complexo **(6)**, cada íon Cu(I) encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo [Cu1-N11= 2,021(3)Å] e duas moléculas neutras de trifenilfosfina [Cu1-P1 = 2,254(3)Å e Cu1-P2 = 2,258(3)Å]; resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação trigonal-plana [P1-Cu1-P2=130,369(2)°; P1-Cu1-N11 = 116,962(2)°; P2-Cu1-N11 = 112,111(2)°].

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio são 1,98Å (Cu=1,28 e N=0,70Å) e que o comprimento das ligações [Cu1····N13 = 2,512(3)Å], pode-se constatar a existência de interação fraca polarizada entre o ligante triazenídico (N13) e o centro metálico (Cu1), conforme a Figura 4.37. Assim, observa-se no complexo **(6)**, que a geometria de coordenação do íon Cu(I) que descende de trigonal-plana se expande para uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Os eixos que formam o tetraedro regular no complexo **(6)** são formados pelas ligações Cu1-N11, Cu1····N13, Cu1-P1 e Cu1-P2.

Os diferentes comprimentos das ligações Cu1-N11 [2,021(3)Å] e Cu1····N13 [2,512(3)Å] demonstram uma coordenação assimétrica do ânion triazenido [(C₁₄H₁₂N₅O₆)]⁻ no complexo **(6)**. Embora o comprimento da ligação Cu1····N13 ser maior que o comprimento da ligação Cu1-N11, a constatação da existência de interação polarizada entre o ligante triazenídico (N13) e o centro metálico (Cu1), faz com que o ligante triazenídico atue como bidentado no complexo **(6)**.

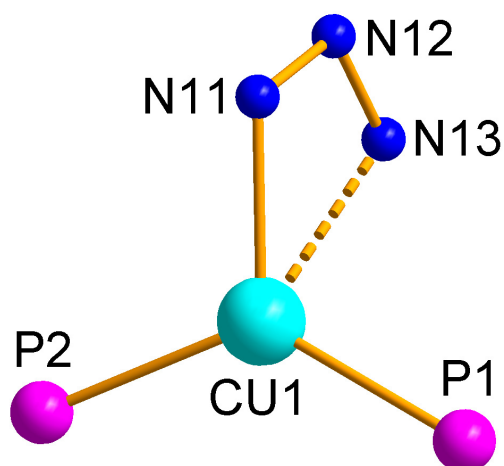


Figura 4.37 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (I) do complexo (6). Em destaque para melhorar a visualização da geometria tetraédrica distorcida.

A geometria de coordenação tetraédrica distorcida, número de coordenação igual a quatro para o íon Cu(I), foi observada por Hörner et al. (2006)⁵⁴ no complexo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2]$, onde as distâncias de ligações encontradas foram de 2,237(3)Å e 2,092(3)Å para Cu-N e, 2,2494(10)Å e 2,2525(10)Å para as distâncias Cu-P.

No complexo (6) os ângulos de ligações da coordenação tetraédrica são próximos dos ângulos ideais: $\text{N11-Cu1-P2} = 112,111(2)^\circ$ e $\text{N13-Cu1-P1} = 100,0(3)^\circ$. Já as distorções tetraédricas são observadas nos ângulos de ligações entre $\text{P1-Cu1-P2} = 130,369(2)^\circ$ e $\text{N11-Cu1-N13} = 54,7(4)^\circ$. O ângulo aberto P-Cu1-P observado no complexo (6), pode ser atribuído ao efeito estérico do ligante 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido sobre o ligante trifenilfosfina na esfera de coordenação do íon Cu(I). Também, o ângulo fechado N11-Cu1-N13 observado no complexo (6), pode ser atribuído ao efeito quelante do ânion ligante bidentado, 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido, na esfera de coordenação do íon Cu(I).

O modo de coordenação bidentado do ligante triazenido, aliado ao ângulo agudo N11-Cu1-N13 [$54,7(4)^\circ$] no complexo (6), indicam um significativo tensão no anel de quatro membros, N11-N12-N13-Cu1. Provavelmente esta tensão no anel de quatro membros, explique o alongamento da ligação Cu1-N13 em comparação com o comprimento da ligação Cu1-N11. O ângulo N11-Cu1-N13 observado é

significamente menor que o ângulo N11-Cu-O13 [75,74(18)°] encontrado no complexo triazenido N-óxido [Cu(O₂NC₆H₄NNN(O)CH₃)(C₁₈H₁₅P)₂] na literatura.¹⁰² No complexo (6), o ligante triazenido direciona um anel de quatro membros N11-N12-N13-Cu1 na coordenação do centro metálico, enquanto que no complexo [Cu(O₂NC₆H₄NNN(O)CH₃)(C₁₈H₁₅P)₂], é o ligante triazenido N-óxido que direciona a formação de um anel de cinco membros N(11)-N(12)-N(13)-O(13)-Cu, na coordenação do centro metálico.

Dado ao modo de coordenação bidentado do ligante triazenido no complexo (6), os comprimentos das ligações N11-N12 [1,318(4)Å] e N12-N13 [1,287(4)Å] são praticamente semelhantes. O comprimento da ligação N11-N12 e N12-N13 são menores que o valor característico para uma ligação simples N-N(1,44Å)⁹⁰ e, maiores que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24Å).⁹⁰ Da mesma forma, as ligações N11-C11 [1,387(4)Å], N13-C21 [1,406(4)Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452Å)¹⁰¹ para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²). Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N11-N12=N13 desprotonada, na direção dos substituintes 2-metoxi-4-nitrofenila terminais.

A Figura 4.38, ilustra a projeção do ligante triazenido [CO(NO₂)C₆NNNC₆(NO₂)OC]⁻ no complexo (6), parcialmente separada do ambiente de coordenação do íon Cu(I), demonstrando o desvio da planaridade global.

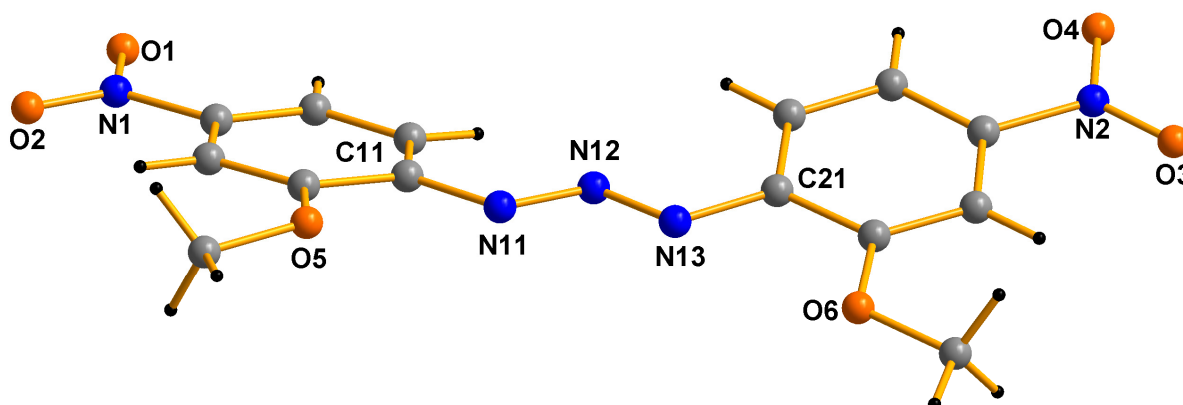


Figura 4.38 - Projeção isolada do íon ligante triazenido $[\text{H}_3\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ no complexo (6).

A significativa acidez π do substituinte nitro no íon ligante triazenido $[\text{H}_3\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$, contribui para a coplanaridade com os anéis fenílicos terminais $[\text{O}1, \text{N}1, \text{O}2/\text{C}11\text{-C}16 = 5,36(0,70)^\circ; \text{O}3, \text{N}2, \text{O}4/\text{C}21\text{-C}26 = 4,30(0,77)^\circ]$ e entre o grupo fenila e a cadeia triazenídica, $\text{C}11\text{-C}16/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 6,16(0,46)^\circ$. Conseqüentemente, o favorecimento da deslocalização eletrônica entre o grupo 4-nitrofenila e o grupo triazenídico, tornam este fragmento do íon ligante, muito próximos da planaridade.

Em contrapartida, a ausência da acidez π do substituinte *o*- OCH_3 no íon ligante triazenido, contribui nos desvios da planaridade entre os grupos fenila terminais $\text{C}11\text{-C}16(\text{r.m.s.} = 0,0077)/\text{C}21\text{-C}26(\text{r.m.s.} = 0,0041) = 21,95(0,20)^\circ$ e entre o grupo fenila e a cadeia triazenídica, $\text{C}21\text{-C}26/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 15,84(0,40)^\circ$.

D. Arranjo Supramoleculares: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (6) associam-se na forma de um arranjo bidimensional supramolecular estendido (2D), envolvendo ligações intermoleculares $\text{C-H}\cdots\text{O}$. A estrutura cristalina do complexo (6) demonstra moléculas operadas por um plano axial de reflexão-translação *c* resultando cadeias orientadas nas direções cristalográficas $[100]$ e $[001]$, através de ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares $\text{C-H}\cdots\text{O}$.

D.1 - Intermoleculares

As moléculas do complexo **(6)** associam-se na forma de um arranjo supramolecular bidimensional ao longo da direção cristalográfica [1 0 0] e [0 0 1], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C2-H2C \cdots O4' [2,4723(1)Å, 159,748(3)°] e C65-H65 \cdots O1'' [2,5716(1)Å, 171,761(3)°] (*código de simetria* ('): $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; ("): $-x, 1-y, -z$), conforme a Figura 4.39. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *a*. Na Figura 4.40, observa-se uma projeção do conteúdo da cela elementar com apenas quatro moléculas do complexo **(6)**, na direção cristalográfica [0 1 1], com o objetivo de esclarecer a nomenclatura dos átomos envolvidos nas interações intermoleculares C-H \cdots O do complexo **(6)**.

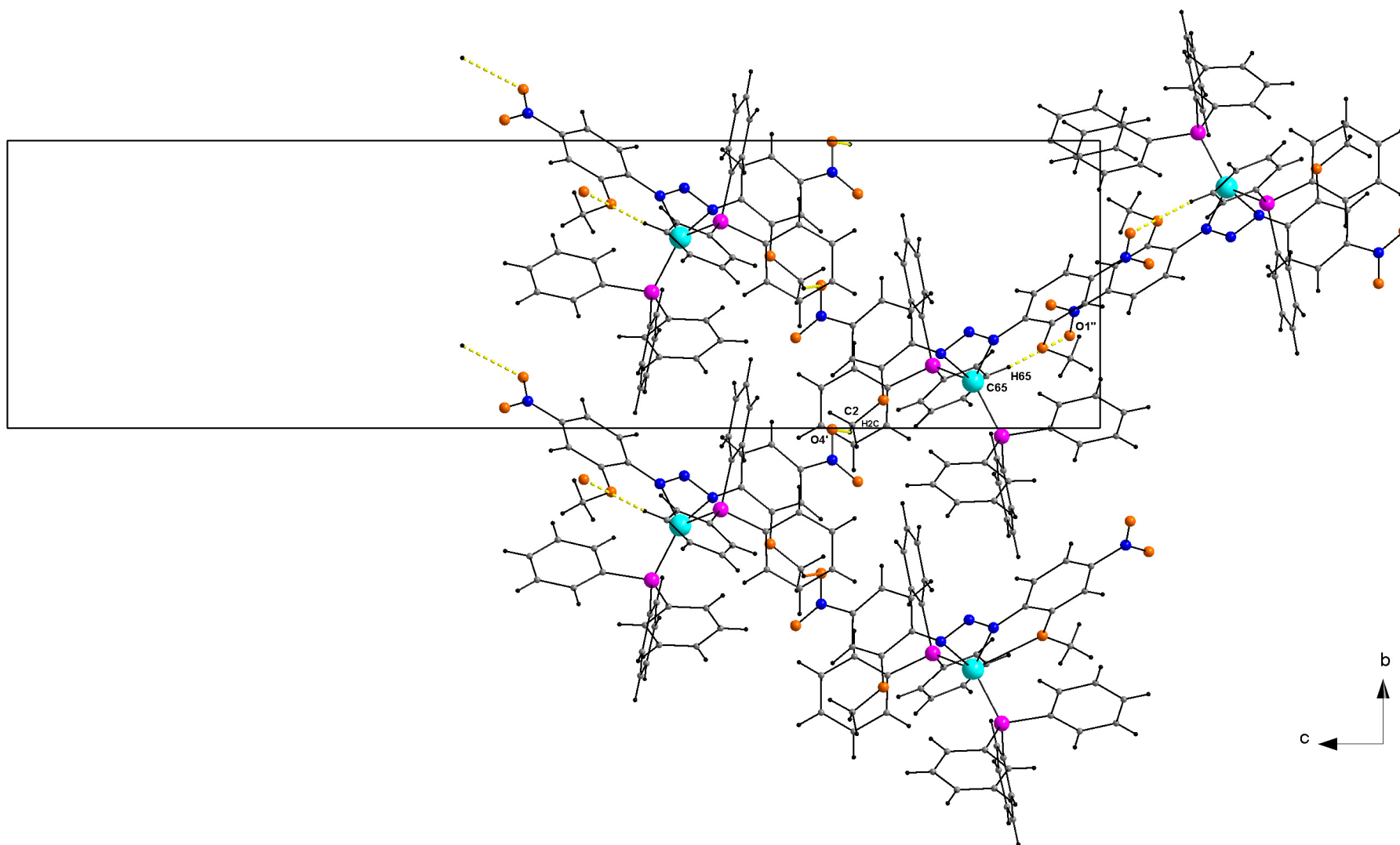


Figura 4.39 - Projeção do arranjo supramolecular bidimensional do complexo (6) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares [C2-H2C····O4], [C65-H65····O1], representando o conteúdo parcial da célula unitária na direção do eixo cristalográfico a.

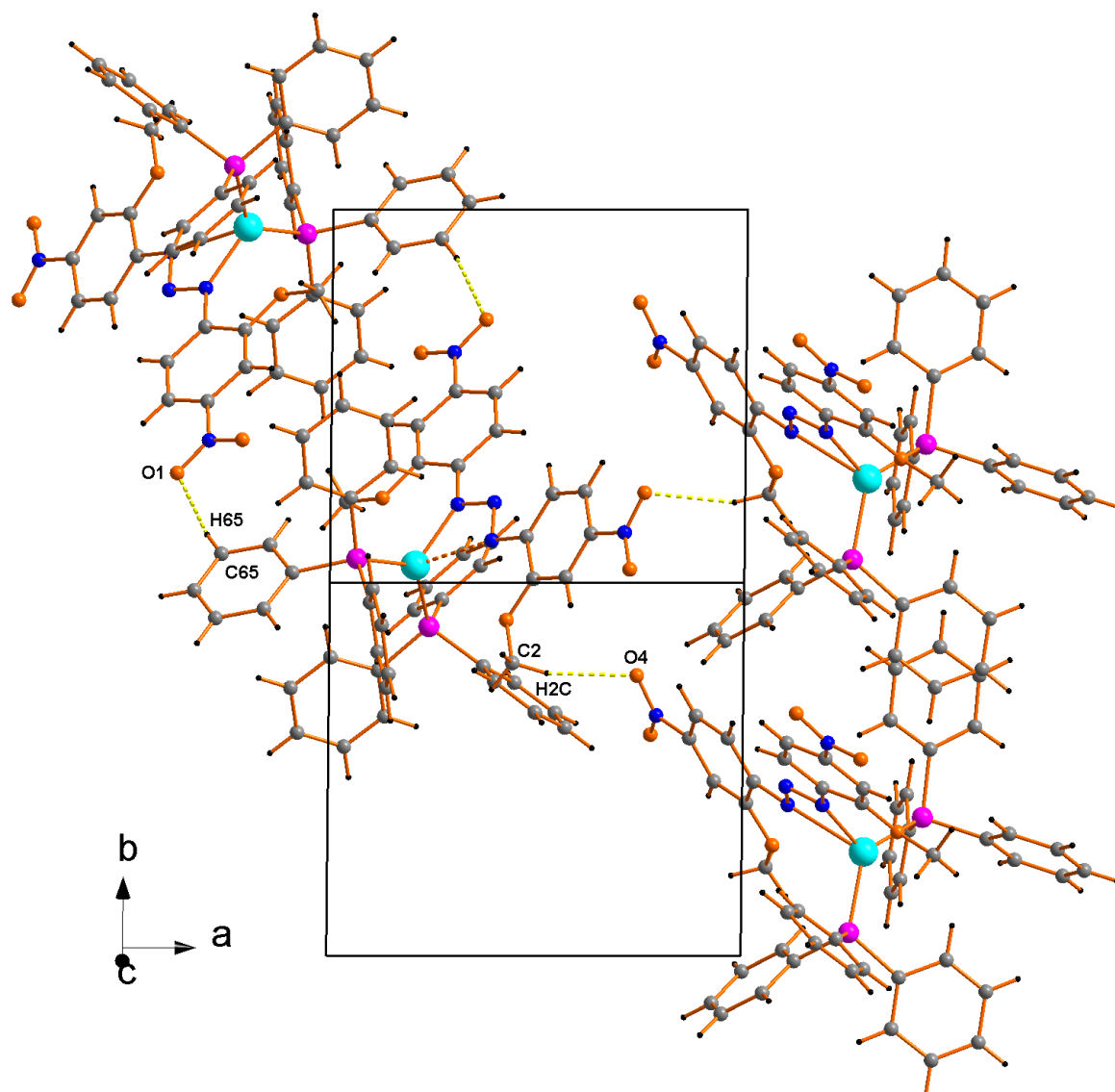


Figura 4.40 - Projeção com detalhe do arranjo supramolecular de quatro moléculas do complexo (6), na direção cristalográfica [011]. As interações intermoleculares C-H...O estão representadas por linhas amarelas fragmentadas.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (6) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.17. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.17 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (6). Desvios padrão entre parênteses.

Cu(1)-N(11)	2,021(3)
Cu(1)·····N(13)	2,512(3)
Cu(1)-P(1)	2,254(3)
Cu(1)-P(2)	2,258(3)

Continuação da Tabela 4.17.

N11-N12	1,318(4)
N12-N13	1,287(4)
N11-C11	1,387(4)
N13-C21	1,406(4)
N(1)-N(2)	1,318(4)
N(2)-N(3)	1,287(4)
O(1)-N(4)	1,222(5)
N(4)-O(2)	1,219(5)
N(5)-O(3)	1,208(5)
N(5)-O(4)	1,224(5)
N(11)-Cu(1)-P(1)	116,962(2)
N(11)-Cu(1)-P(2)	112,111(2)
P(1)-Cu(1)-P(2)	130,369(2)
P(1)-Cu(1)-N(13)	100,00(3)
N(11)-Cu(1)-N(13)	54,7(4)
N(13)-N(12)-N(11)	109,85(3)
N(12)-N(11)-Cu(1)	109,20(2)
O(4)-N(2)-O(3)	122,7(4)
O(2)-N(1)-O(1)	122,56(4)

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.7 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Cu}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (7)

Cristais vermelhos na forma de blocos, com hábito prismático do complexo (7) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/H₃COH/C₅H₅N. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (7), no Capítulo 3, pág. 111.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 5861 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 2,85 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 87956 reflexões envolveu a rejeição de 22420, totalizando 65536 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (7) estão listados na Tabela 3.7, pág. 73.

4.1.7.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (7)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (7) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial *C2/c* (n.º 15 - *International Tables for Crystallography*)⁹⁰. Analisando-se a classe de reflexões integrais *hkl*, observa-se a condição de reflexão $h+k=2n$, que confirma o Tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional (cela unitária com faces centradas na direção cristalográfica [001]).

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $C2/c$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 9166,3(3) \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 127,31 \sim 127 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{N}_6\text{O}_6)]_2 \cdot \text{C}_5\text{N}$, ou seja, $\{\text{Cu}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}](\text{C}_5\text{N})\}_2 \cdot \text{C}_5\text{N}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para a parte assimétrica da molécula do complexo mononuclear, admitindo-se apenas dois íons triazenidos $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]^-$ e duas moléculas neutras de piridina, como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Cu}(\text{II})$ e uma outra molécula neutra de piridina como solvato de cristalização.

A cela unitária inclui duas moléculas elementares independentes do complexo (7), com uma molécula de piridina como solvato de cristalização.

Cada uma das moléculas do complexo (7) possui um centro de inversão localizada nos átomos de cobre Cu1 e Cu2 , sendo possível gerar toda a molécula

por operações de inversão das coordenadas dos átomos constituintes da parte assimétrica, admitido pelo grupo espacial $C2/c$, incluindo uma molécula do ligante triazenídico e uma molécula de piridina.

No complexo (7), o íon Cu(II) com uma geometria de coordenação quadrática - planar, o ambiente de coordenação do centro metálico necessita de um segundo íon triazenido $CO(NO_2)C_6NNC_6(NO_2)OC]$ e uma segunda molécula neutra de piridina como ligantes. A cela unitária inclui duas moléculas elementares independentes do complexo de Cu(II), com uma molécula de piridina como solvato de cristalização. Este modelo molecular mononuclear previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo (7).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (65536) com exclusão das rejeitadas 22420 e o grupo espacial $C2/c$, foi obtida *via Métodos Diretos (SIR-92)*.⁷⁷

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (7) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 5861 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 628 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 4,50\%$;
- Ponderado $wR_2 = 12,26\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 7,46\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 5861 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0591P)^2 + 1,5403P]$ onde $P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (7), encontra-se inseridos na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (7).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	276	5861	10,48%
Anisotrópicos Sem H	624	5861	6,43%
Anisotrópicos Com H	628	5861	4,50%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (7) encontram-se reunidos na Tabela 3.7, pág. 73.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (7)

A estrutura cristalina de (7) é constituída de duas moléculas elementares independentes de um complexo mononuclear neutro de Cu(II), no qual cada íon metálico é tetracoordenado, com número de coordenação igual a quatro, na primeira instância, conforme mostra a Figura 4.41.

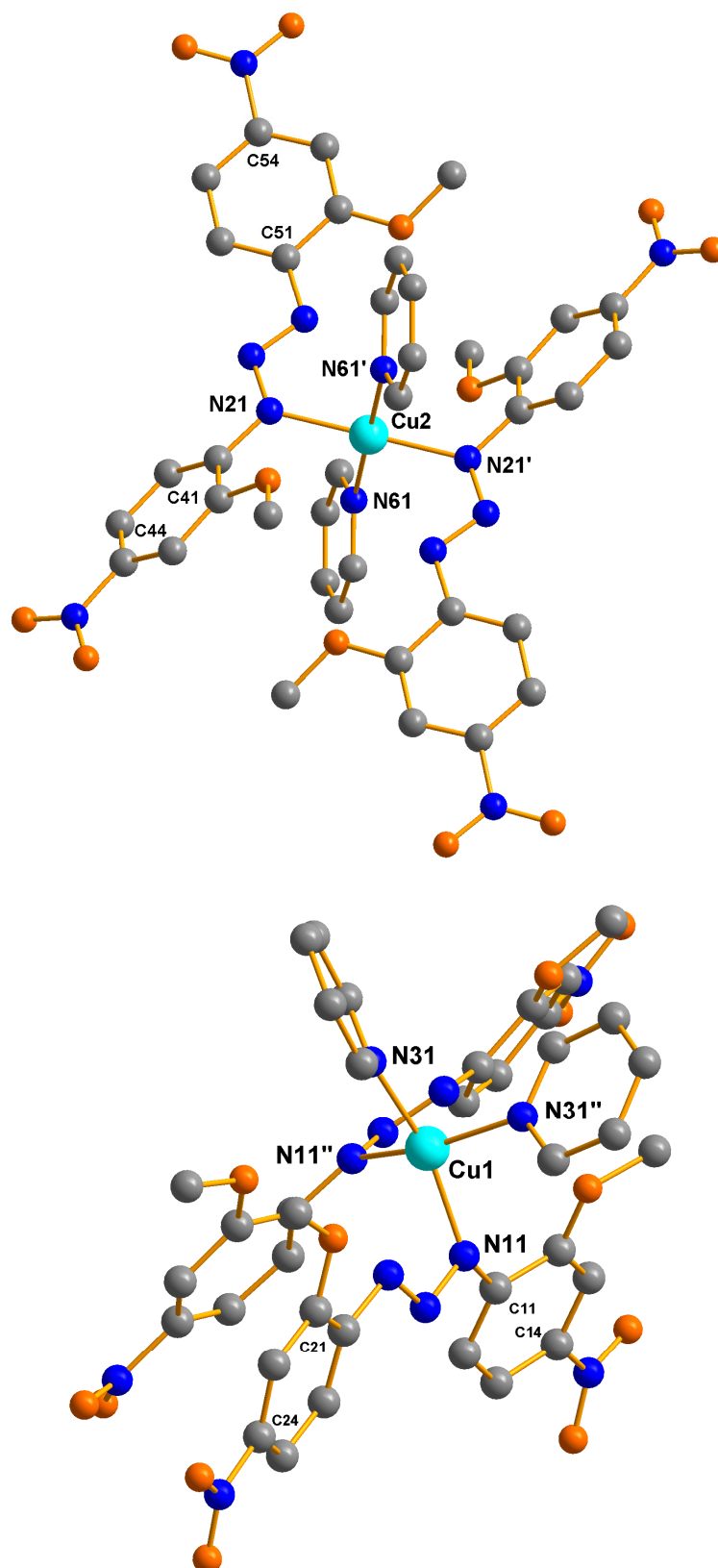


Figura 4.41 - Projeção da estrutura molecular do complexo (7) com a nomenclatura dos átomos envolvendo as duas moléculas independentes na célula unitária. Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênios e o solvato de cristalização. *Código de simetria* ('): $\frac{1}{2}-x, -y, 1-z$; ("): $1-x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}-z$.

O íon metálico Cu(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [Cu1: $\frac{1}{2}, 0,55402, \frac{1}{4}$] e [Cu2: 0,25000, 0,75000, $\frac{1}{2}$]. A parte assimétrica do complexo de cobre inclui duas moléculas elementares independentes: na primeira molécula, um íon ligante $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]^-$ e uma molécula neutra de piridina no ambiente de coordenação do íon Cu(II) [Cu1]; na segunda molécula, um íon ligante $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]^-$ e uma molécula neutra de piridina no ambiente de coordenação do íon Cu(II) [Cu2]. Resulta uma entidade molecular mononuclear acêntrica. A geometria de coordenação do íon metálico Cu(II) se completa através dos átomos equivalentes operados pelo centro de inversão. As moléculas de piridinas encontram-se coordenadas *trans* uma relativa à outra, ao centro metálico Cu2 e coordenadas *cis* uma relativa à outra, ao centro metálico Cu1 no complexo (7).

Fundamentalmente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Cu(II) é octaédrica.^{92,93} No complexo (7), o íon Cu1 encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-metóxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo [Cu1-N11 = 2,000(2)Å], duas moléculas neutras de piridina [Cu1-N31 = 2,013(2)Å] e as geradas pelo centro de inversão, Cu1-N11'' e Cu1-N31''; [Código de simetria ('): $\frac{1}{2}-x, -y, 1-z$; (''): $1-x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}-z$], resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação quadrática - planar, conforme a Figura 4.42.

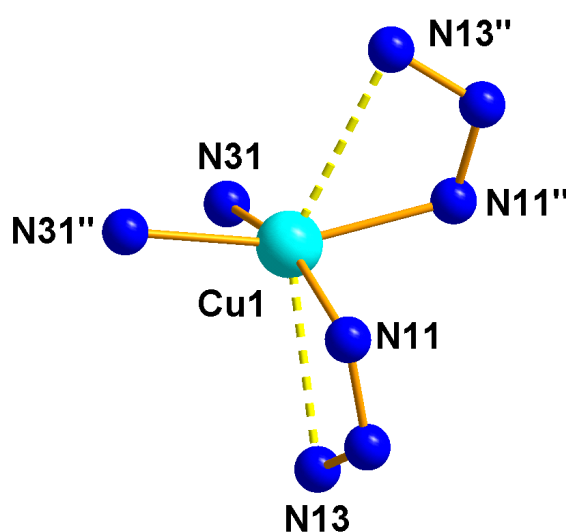


Figura 4.42 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu1 do complexo (7).

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio são 1,98Å (Cu=1,28 e N=0,70Å) e que o comprimento das ligações [Cu1····N13 = 2,615(2)Å] e a gerada pelo centro de inversão, [Cu1····N13'']; pode-se constatar a existência de uma interação polarizada entre o nitrogênio terminal da cadeia triazenídica [Cu1····N13] e o centro metálico Cu1, conforme a Figura 4.43.

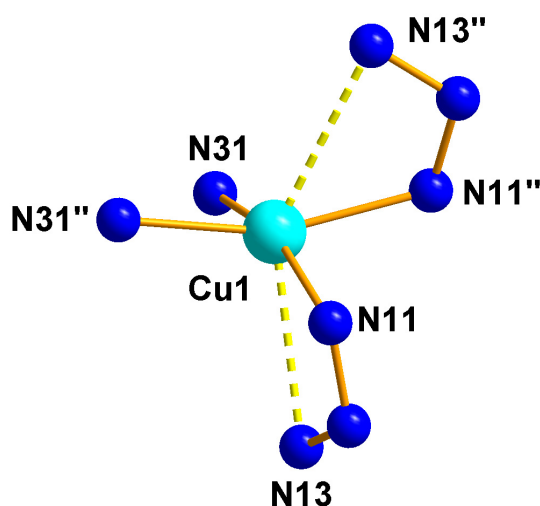


Figura 4.43 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon cobre (II) [Cu1] do complexo (7).

E ainda, nota-se que no íon Cu1 do complexo (7) a distorção de Jahn-Teller força a expansão da geometria de coordenação do íon Cu(II) descende de uma geometria quadrática - planar para uma geometria de coordenação octaédrica distorcida alongada axialmente, conforme a Figura 4.44. A distensão axial, significativamente mais longos comparados aos equatoriais, se caracteriza pelas ligações [Cu1····N13 = 2,615(2)Å] e a gerada pelo centro de inversão, Cu1····N13''. Já os comprimentos de ligação equatoriais são curtos, incluindo as ligações [Cu1-N11 = 2,000(2)Å] e [Cu1-N31 = 2,013(2)Å] e as geradas pelo centro de inversão, Cu1-N11'' e Cu1-N31''.

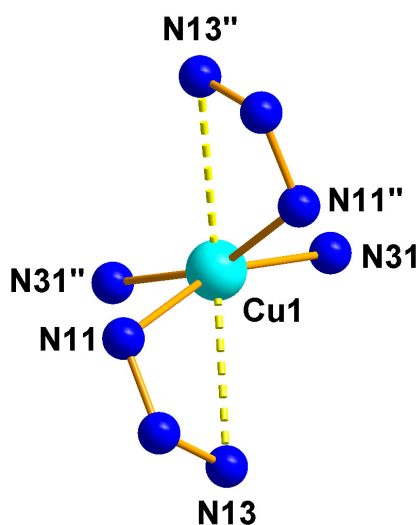


Figura 4.44 - Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (7). Distâncias entre Cu1.....N13 fragmentadas na cor amarela, para melhorar a visualização da geometria octaédrica alongada axialmente no complexo (7).

Na literatura, encontramos distâncias entre Cu-N_{triazeno} curtas igual a 1,969(3)Å e distâncias longas igual a 2,728(3)Å; distâncias entre Cu-N_{py} igual a 2,043(3)Å, como por exemplo, no complexo {[Cu(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂]} estudado por Bresolin (2003, pág. 82 e 83).⁵³

A geometria de coordenação octaédrica com distorção de Jahn-Teller, número de coordenação igual a seis para o íon Cu(II), foi observada por Halasyamani et al. (2006, pág. 1367)¹⁰⁰ no complexo [PyH⁺][CuNb₂(Py)₄O₂F₁₀]²⁻.

Na molécula de Cu1, os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como equatorial, são próximos aos ângulos retos ideais: N31-Cu1-N11'' = 95,76(9)°; N31-Cu1-N31'' = 87,31(2)°; N11-Cu1-N31'' = 95,76(9)°; N11-Cu1-N11'' = 88,18(12)°. Os ângulos de ligação da coordenação, no plano definido como axial [N13-Cu1-N13'' = 142,64(9)°], desviam do ângulo retos ideal de 180°.

Ainda em relação ao complexo (7), o íon Cu2 encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-metóxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo [Cu2-N21 = 2,0010(2)Å], duas moléculas neutras de piridina [Cu2-N61 = 2,036(2)Å] e as geradas pelo centro de inversão, Cu2-N21' e Cu2-N61'; [Código de simetria ('): ½-x,

-y, 1-z; ("): 1-x, $\frac{3}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -z], resultando em uma geometria de coordenação quadrática - planar, conforme a Figura 4.45. [Cu2·····N61 = 2,8656(2)Å]

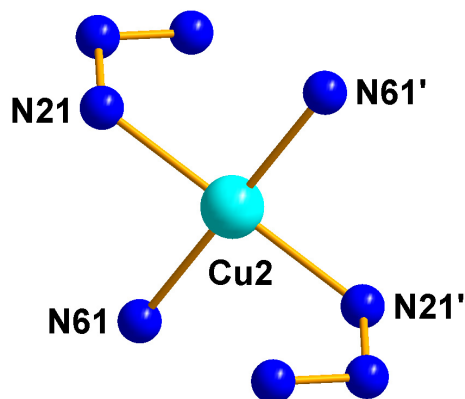


Figura 4.45 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Cu2 do complexo (7).

Analisando-se os ligantes triazenídicos $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ no complexo (7) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon Cu(II), nota-se um significativo desvio da planaridade global entre os anéis fenílicos dos mesmos [ângulos interplanares = C11-C16 / C21-C26 = 18,77(0,14)° e C41-C46 / C51-C56 = 40,15(0,06)°]. Estes valores confirmam o significativo desvio da coplanaridade global dos ligantes triazenídicos no complexo (7). Na Figura 4.46, mostra uma projeção do ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação do íon Cu2, demonstrando-se seu desvio da planaridade global.

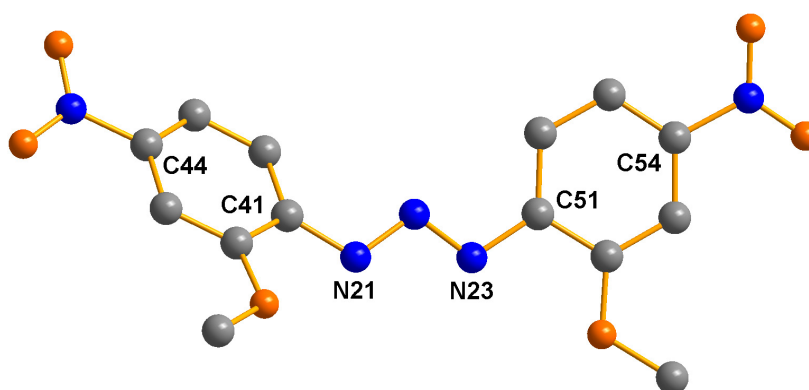


Figura 4.46 - Projeção isolada do íon ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ do complexo (7), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global.

D. Arranjo Supramoleculares: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (7) associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações intramoleculares e intermoleculares não-clássicas.

Na Tabela 4.19 estão reunidas às ligações de hidrogênio observadas no complexo (7).

Tabela 4.19 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (7). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	A	D-H...A
C3-H3B	0,96	2,4456(0)	3,253(4)	O51'	141,603(2)°
C3-H3C	0,96	2,5025(1)	3,319(4)	O4''	142,800(2)°
C36-H36	0,93	2,5930(0)	3,395(4)	O2	144,875(2)°
C55-H55	0,93	2,5530(0)	3,453(4)	O11'''	162,903(2)°
C62-H62	0,93	2,4684(0)	3,345(3)	O4''	157,240(2)°
C62-H62	0,93	2,4427(0)	3,137(4)	N23''	131,396(0)°

Operador de simetria ('): $x, 1+y, z$; (''): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; ('''): $x, -1+y, z$.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (7) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.20. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.20 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (7). Desvios padrão entre parênteses.

Cu1-N11	2,000(2)
Cu1-N31	2,013(2)
Cu2-N21	2,010(2)
Cu2-N61	2,036(2)
Cu1...N13	2,615(2)
N11-N12-N13	111,415(2)
N21-N22-N23	111,055(2)
N13-Cu1-N13''	142,64(9)
N11-Cu1-N31''	95,76(9)

Continuação da Tabela 4.20.

N11-Cu1-N11''	88,18(12)
N31-Cu1-N11''	95,76(9)
N31-Cu1-N31''	87,31(12)
N21-Cu2-N61	85,15(8)
N21-Cu2-N61'	94,85(8)

Código de simetria ('): $\frac{1}{2}$ -x, -y, 1-z; (''): 1-x, $\frac{3}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -z.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.8 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[Ti(O_2NC_6H_5NNNC_6H_4NO_2)]_2$ (**8**)

Cristais vermelhos-vinho, vítreos, na forma de blocos com hábito prismático do complexo (**8**) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/MeOH/C₅H₅N. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (**8**), no Capítulo 3, pág. 113.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 2366 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,74 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 9153 reflexões envolveu a rejeição de 2371, totalizando 6782 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (**8**) estão listados na Tabela, 3.8, pág. 74.

4.1.8.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (**8**)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (**8**) cristaliza no sistema triclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P\bar{1}$ (n.º 2 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (*hkl*) confirma o Tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional. A cela unitária inclui uma fórmula elementar do complexo binuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P \bar{1}$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois, a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 678,99(3) \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 18,86 \sim 19 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[Ti(C_{12}N_5O_4)]$, ou seja, $[Ti(O_2N)C_6NNNC_6(NO_2)]$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para a parte assimétrica da molécula do complexo mononuclear, admitindo-se apenas um íon triazenido $[(O_2N)C_6NNNC_6(NO_2)]^-$ como ligante no ambiente de coordenação do íon $Ti(I)$.

Considerando-se a carga formal 1+ do íon tálio e um complexo neutro, este deveria apresentar a fórmula $[Ti(O_2NC_6H_4NNNC_6H_4NO_2)]$ com um ligante triazenido na esfera de coordenação do centro metálico. A estrutura molecular neste caso seria acêntrica com a simetria local cristalográfica 1. Este modelo previsto se confirmou para a parte assimétrica de uma estrutura molecular mononuclear após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do complexo (**8**). A

estrutura molecular final do complexo resultou na forma de um sistema binuclear de TI(I), gerada pela operação de inversão dos átomos componentes da parte assimétrica que resultou da solução da estrutura.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (6782) com exclusão das rejeitadas (2371) e o grupo espacial $P\bar{1}$, foi obtida via *Síntese de Patterson* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (8) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2366 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 199 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 1,79\%$;
- Ponderado $wR_2 = 5,56\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 2,15\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2366 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0297P)^2 + 0,0834P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,001.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (**8**), encontra-se inseridos na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	89	2366	6,91%
Anisotrópicos Sem H	199	2366	2,22%
Anisotrópicos Com H	199	2523	1,79%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (**8**), encontram-se reunidos na Tabela 3.8, pág. 74.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (8)

A estrutura cristalina de (**8**) é constituída de moléculas discretas de um sal complexo binuclear neutro de Tl(I), no qual o íon metálico é individualmente tricoordenado, em uma primeira instância, conforme a Figura 4.47.

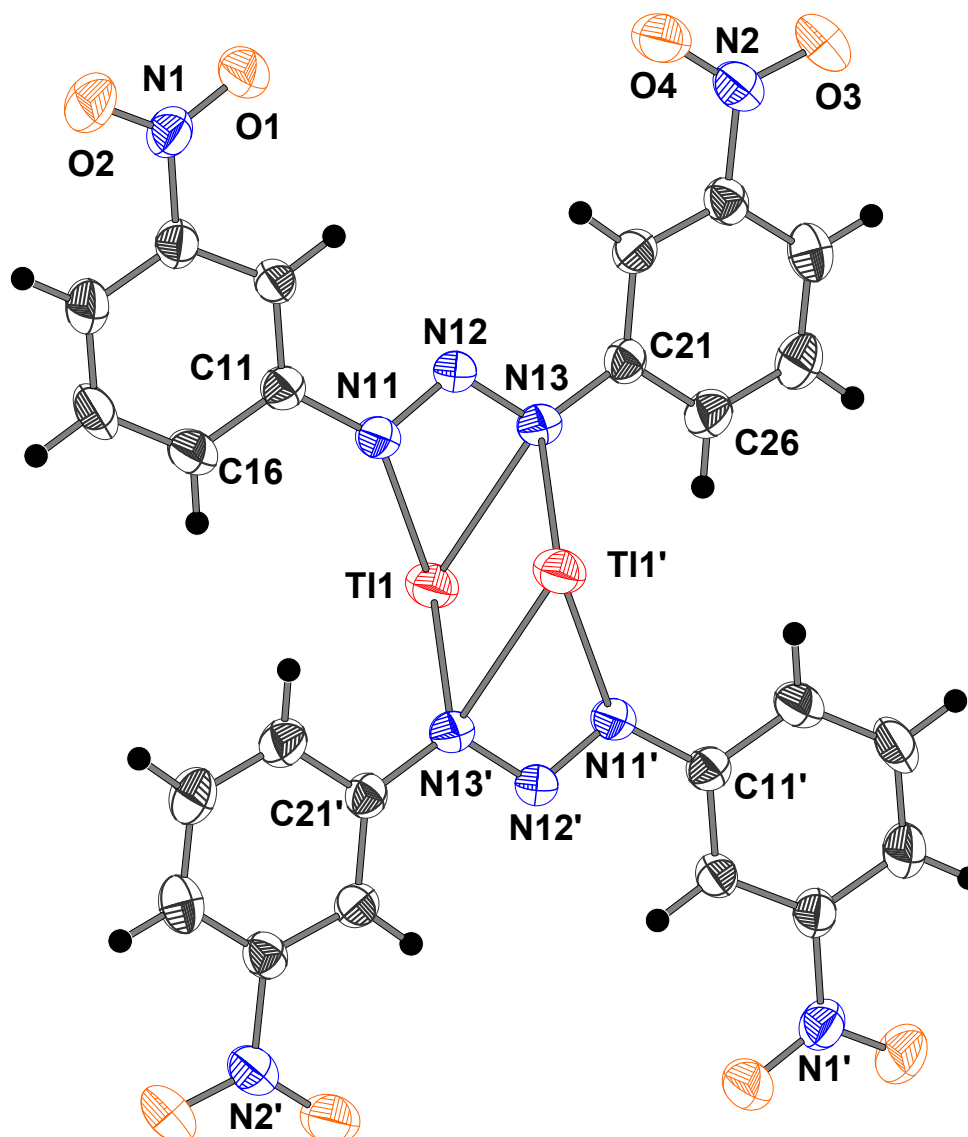


Figura 4.47 - Projeção da estrutura molecular do complexo (**8**). Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza. Código de simetria ('): $-x, 1-y, 1-z$.

O íon metálico Tl(I) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [TI1: 0,17384, 0,38308, 0,41895]. A parte assimétrica da molécula do sal complexo inclui um íon ligante $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ na esfera de coordenação de um íon TI^+ . A geometria de coordenação do íon metálico completa-se através dos átomos equivalentes operados pelo centro de inversão. Resulta uma entidade molecular binuclear, na forma de um dímero centrossimétrico.

No complexo (**8**) cada íon TI^+ encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 [TI1-N11 = 2,720(3)Å; TI1-

N13 = 2,768(3)Å], enquanto que a coordenação adicional proporcionada por um átomo de nitrogênio do segundo íon triazenido N13' [TI1-N13' = 2,824(3)Å], completa uma geometria de coordenação trigonal-piramidal, com o número de coordenação igual a três para o centro metálico TI(I), conforme a Figura 4.48.

A distância de ligação TI1...TI1' no complexo (8) é 3,7418(3)Å [código de simetria ('): $-x, 1-y, 1-z$]. Este valor apresenta boa concordância com a distância inter-metálica de 3,846(1)Å citada na literatura para o complexo [TI(C₆H₅NNNC₆H₅)₂] [TI...TI = 3,641(1)Å]⁷⁰. Considerando-se a distância de ligação TI...TI no metal (3,432Å)¹⁰³, conclui-se que ocorre uma fraca interação metálica TI1...TI1' no complexo (8).

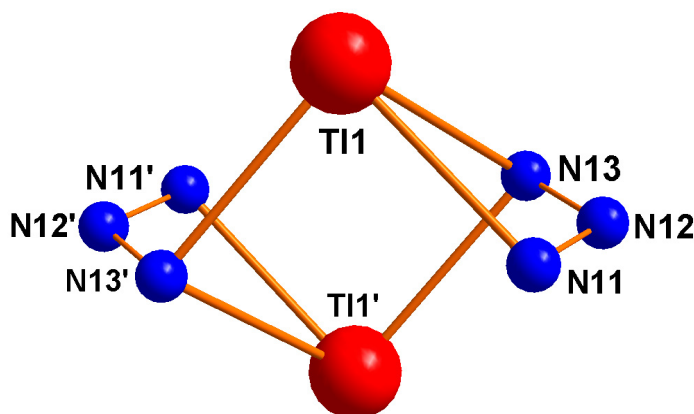


Figura 4.48 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon tálio (I) do complexo (8).

A Figura 4.48 mostra que o ligante [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂]⁻ atua simultaneamente como quelatizante bidentado [N11-TI1-N13; N13'-TI1'-N11'] e como ponte μ_2 -(N₃TI₂) [TI1-N11-N12-N13-TI1'; TI1'-N11'-N12'-N13'-TI1] (Código de simetria ('): $-x, 1-y, 1-z$). Esta forma surpreendente e raro de coordenação do ligante triazenido se deve ao centro de inversão gerado e admitido pelo grupo espacial $P \bar{1}$ entre ambos os centros metálicos de TI(I) no complexo (8).

Os diferentes comprimentos das ligações TI1-N11 [2,720(3)Å] e TI1-N13 [2,768(3)Å] demonstram uma coordenação assimétrica do ânion triazenido [(C₁₂H₁₀N₅O₄)⁻] no complexo (8).

A classificação do complexo como um sal, resulta das distâncias de ligação TI–N [TI1–N11 = 2,720(3), TI1–N13 = 2,768(3), TI1–N13' = 2,824(3) Å] que sugerem um significativo caráter iônico destas ligações TI–N. Estas distâncias de ligação TI–N estão em boa concordância com os observados no complexo [Ti^I(RC₆H₄NNNC₆H₄R)]₂ (R = *p*-NO₂) [TI–N(11) = 2,834(10), TI–N(13) = 2,934(10) Å]¹ encontrado na literatura.⁷³

Dado ao modo de coordenação bidentado do ligante triazenido no complexo (**8**), os comprimentos das ligações N11–N12 [1,313(5)Å] e N12–N13 [1,309(5)Å] são praticamente semelhantes. O comprimento da ligação N11–N12 e N12–N13 são menores que o valor característico para uma ligação simples N–N(1,44Å)⁹⁰ e, maiores que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24Å).⁹⁰ Da mesma forma, as ligações N11–C11 [1,401(6)Å], N13–C21 [1,399(6)Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N–C_{aril} (1,452Å)⁹⁰ para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²). Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π na cadeia triazenídica N11–N12=N13 desprotonada, na direção dos substituintes 3-nitrofenila terminais.

A Figura 4.49, mostra a projeção da parte assimétrica do fragmento molecular [Ti(O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)]₂ no complexo (**8**), destacando-se a planaridade do ligante triazenido [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂][–].

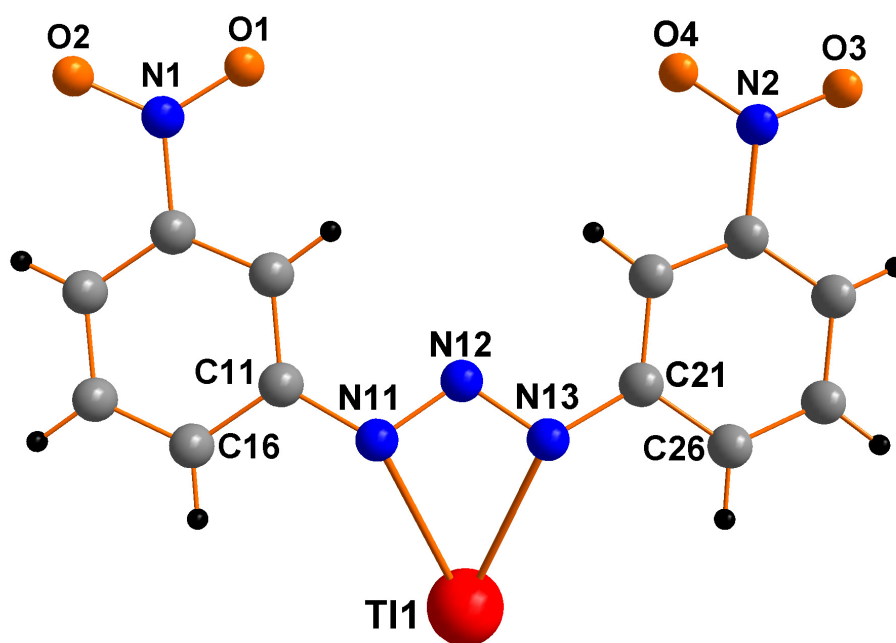


Figura 4.49 - Projeção da parte assimétrica da estrutura molecular de **(8)**, ressaltando-se o íon triazenido ligante, $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$ e sua pequena distorção da planaridade global.

A geometria de coordenação trigonal-piramidal com número de coordenação igual a três para o íon $\text{Ti}(\text{I})$, foi observada por *Beck e Strähle* (1986, pág. 1382)⁷⁰ no complexo $[\text{Ti}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_5)]_2$.

No complexo **(8)** os ângulos de ligações da coordenação trigonal-piramidal são próximos dos ângulos ideais: $\text{N11-Ti1-N13}' = 85,66(7)^\circ$; $\text{N13-Ti1-N13}' = 95,13(7)^\circ$. Uma distorção é observada no ângulo de ligação $\text{N11-Ti1-N13} = 46,05(8)^\circ$. O ângulo fechado N-Ti1-N observado no complexo **(8)**, pode ser atribuído ao efeito quelante do ânion ligante bidentado, 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazenido, na esfera de coordenação do íon $\text{Ti}(\text{I})$.

Os íons Ti^{I} (Ti1, Ti1') e os átomos N13, N13' estabelecem um arranjo de um anel de quatro membros, na forma de um quadrado plano, com distâncias Ti-N muito semelhantes [$\text{Ti1-N13} = 2,768(3)$, $\text{Ti1-N13}' = 2,824(3)\text{Å}$; $\text{Ti1-N13-Ti1}' = 84,853(3)^\circ$, $\text{N13-Ti1-N13}' = 95,13(7)^\circ$], conforme a Figura 4.50.

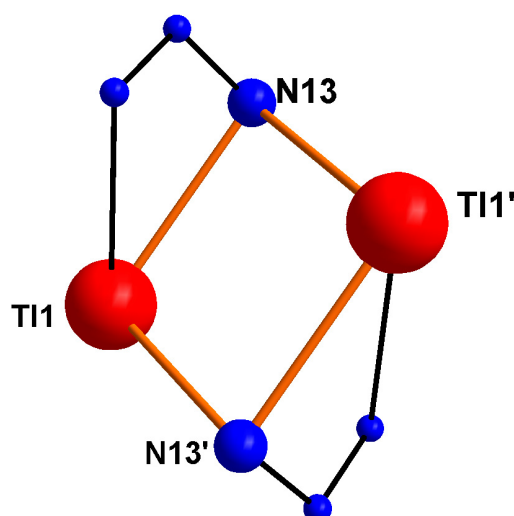


Figura 4.50 - Projeção isolada da esfera de coordenação dos íons TI (I) no complexo (8). Arestas em destaque para melhor visualizar o anel na forma de um quadrado plano.

A pronunciada acidez π do substituinte nitro (p -NO₂) no triazeno do complexo (8) contribui para os pequenos desvios da coplanaridade destes grupamentos com os respectivos anéis de fenila aos quais se ligam [ângulos interplanares O1, N1, O2 / C11–C16 = 6,95(0,28)° e O3, N2, O4 / C21–C26 = 12,80(0,23)°] e, também favorece a deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos grupamentos arila terminais. Esta observação se confirma com os pequenos ângulos interplanares: C11–C16/N11, N12, N13 = 10,54(0,26)°; C21–C26/N11, N12, N13 = 13,89(0,22)°; C11–C16 (r.m.s. = 0,0066Å) / C21–C26 (r.m.s. = 0,0023Å) = 12,59(0,16)°. Estes valores confirmam o pequeno desvio da coplanaridade global do ligante triazenídico.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (8) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intermoleculares, como mostra a Figura 4.51.

E. Arranjo Supramolecular: metal - η^2 - areno π e metal \cdots O

As moléculas do complexo (**8**) associam-se na forma de um arranjo bidimensional supramolecular na direção cristalográfica [010] e [100], através de interações intermoleculares, do tipo metal - η^2 - areno π e metal \cdots O.

A translação operada na cela unitária do complexo (**8**) gera unidades tectônicas $[Ti(RC_6H_4NNNC_6H_4R)]_2$ [$R = m\text{-NO}_2$] empilhadas unidimensionalmente ao longo da direção cristalográfica [100] através de interações intramoleculares $Ti\cdots O$, envolvendo dois grupos NO_2 dos substituintes arilas terminais do ligante 1,3-bis(3-nitrofenil)triazenido [$Ti1\cdots O1' = 3,0133(1)$, $Ti1\cdots O4' = 3,0571(1)\text{\AA}$; código de simetria ('): $x, -1+y, z$], conforme a Figura 4.51.

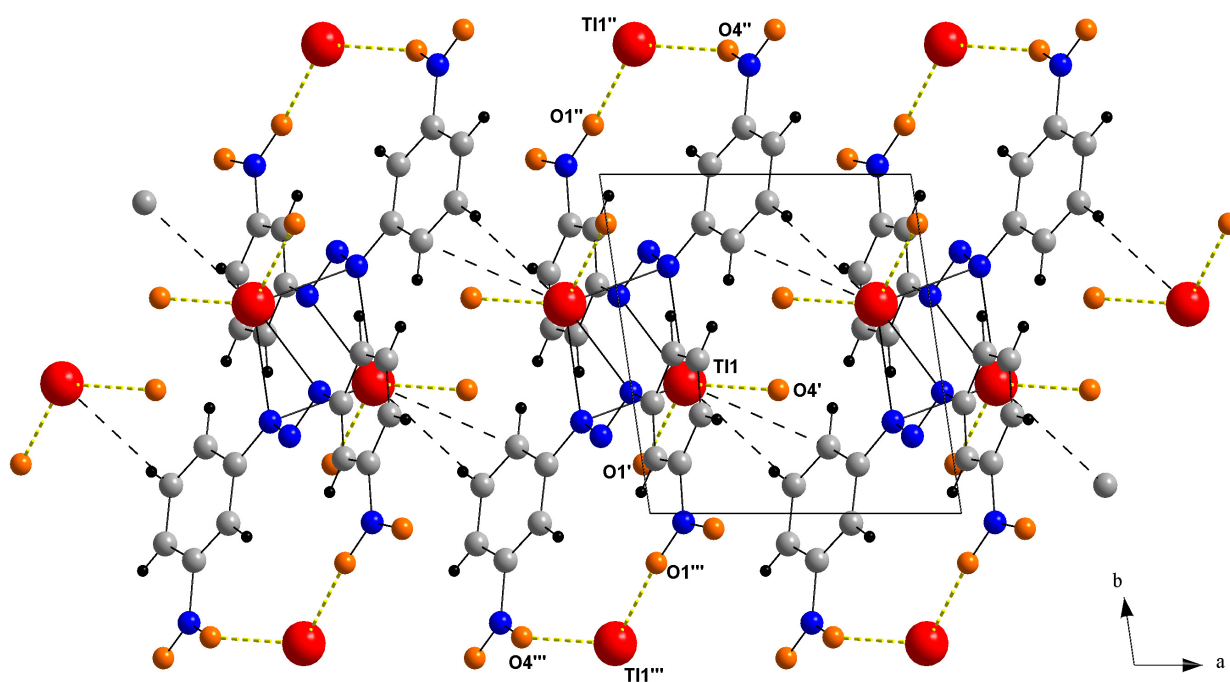


Figura 4.51 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (**8**) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares $Ti1'\cdots O1'$ e $Ti1'\cdots O1''$, $Ti1''\cdots O1''$ e $Ti1''\cdots O4''$, $Ti1'''\cdots O1'''$ e $Ti1'''\cdots O4'''$, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico c . Código de simetria ('): $x, -1+y, z$; ("): $-x, -y, 1-z$; (""): $x, 1+y, z$.

As redes unidimensionais operadas por translação na direção cristalográfica [100] da cela unitária do complexo (**8**) geram um arranjo supramolecular bidimensional através de interações intermoleculares secundárias π , do tipo $Ti - \eta^2$ - areno, envolvendo o íon $Ti(I)$ com dois átomos de carbono [$Ti1\cdots C25' = 3,9562(1)$ e

$\text{Ti1}\cdots\text{C26}' = 3,8571(1)\text{\AA}$; *código de simetria* ('): 1-x, 1-y, 1-z] dos anéis fenílicos periféricos das moléculas vizinhas, conforme a Figura 4.52. Cada dímero centrossimétrico [Ti1...Ti1'] é ligado aos outros dois dímeros vizinhos por meio de quatro interações TI - η^2 , através dos átomos C21-C26 do anel fenílico. Na literatura, interações do tipo TI - η^2 - areno, com distâncias de TI...C iguais a 3,926(13) e 4,115(13)Å [TI...C(16)''' = 3,926(13) e TI...C(15)''' = 4,115(13)Å], pode ser observada no complexo [Ti'(RC₆H₄NNNC₆H₄R)]₂ (R = *p*-NO₂) sintetizado e caracterizado pelo Hörner et al. (2006).⁷³

O ângulo C-Ti-C das interações metal-areno π do complexo (8) são 20,216(0)° [C25'...Ti1...C26'], 75,823(1)° [Ti1...C25'-C26'] e 83,960(1)° [C25'-C26'...Ti1]. Estes valores são significativamente semelhantes aos ângulos encontrados no complexo [Hg^{II}(RC₆H₄NNNC₆H₄R')₂Py]₂ (R = *p*-NO₂, R' = F), sintetizado e caracterizado pelo Hörner et al. (2006).⁶⁶ [C34'...Hg...C35' = 22,5(1)°; Hg...C34'-C35' = 74,3(3)°; C34'-C35'...Hg = 83,3(3)°; (*código de simetria* ('): 1-x, -y, -z)].

Na Figura 4.53 observa-se um corte localizado do conteúdo da cela elementar com o objetivo de esclarecer a nomenclatura dos átomos envolvidos nas interações intermoleculares do tipo TI - η^2 - areno, no complexo (8).

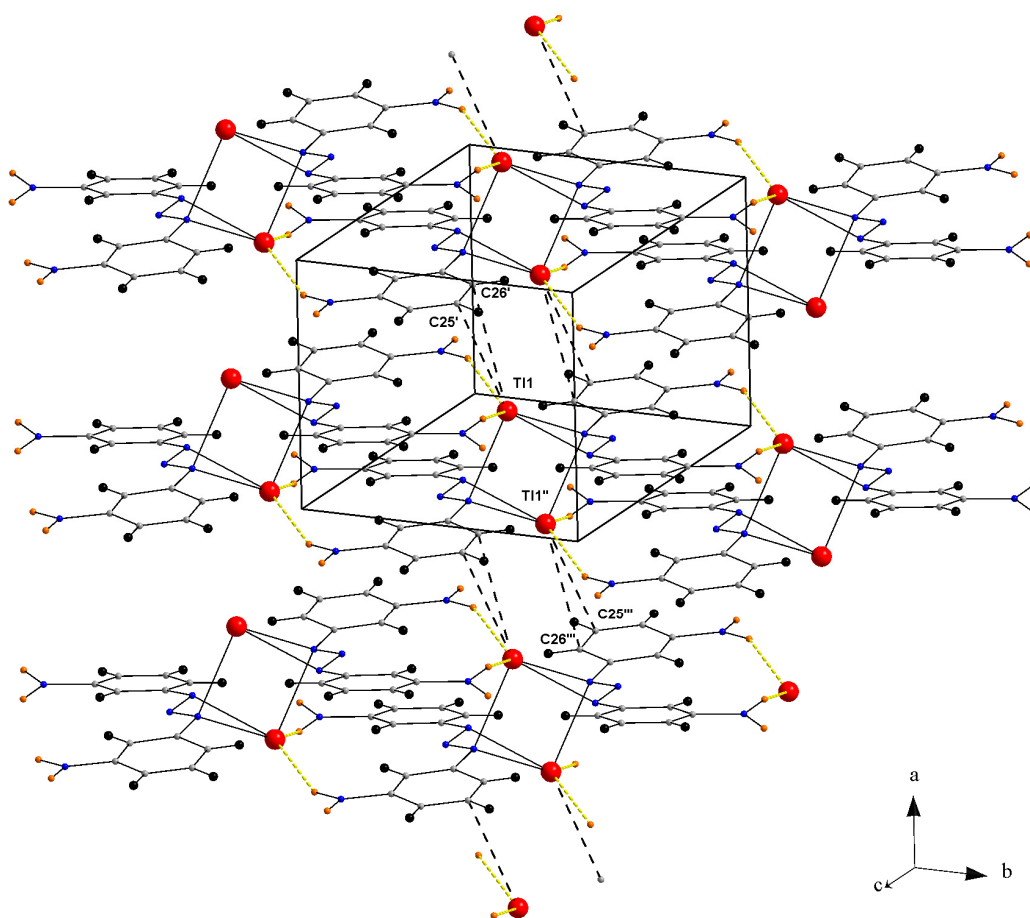


Figura 4.52 - Projeção do arranjo supramolecular 2D do complexo (8) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares TI - η^2 - areno [T11.....C25', T11.....C26', T11''.....C25''' e T11''.....C25'''] representando o conteúdo parcial da célula unitária na direção do eixo cristalográfico *b*. Código de simetria ('): 1-x, 1-y, 1-z; ("): -x, 1-y, 1-z; ('''): -1+x, y, z.

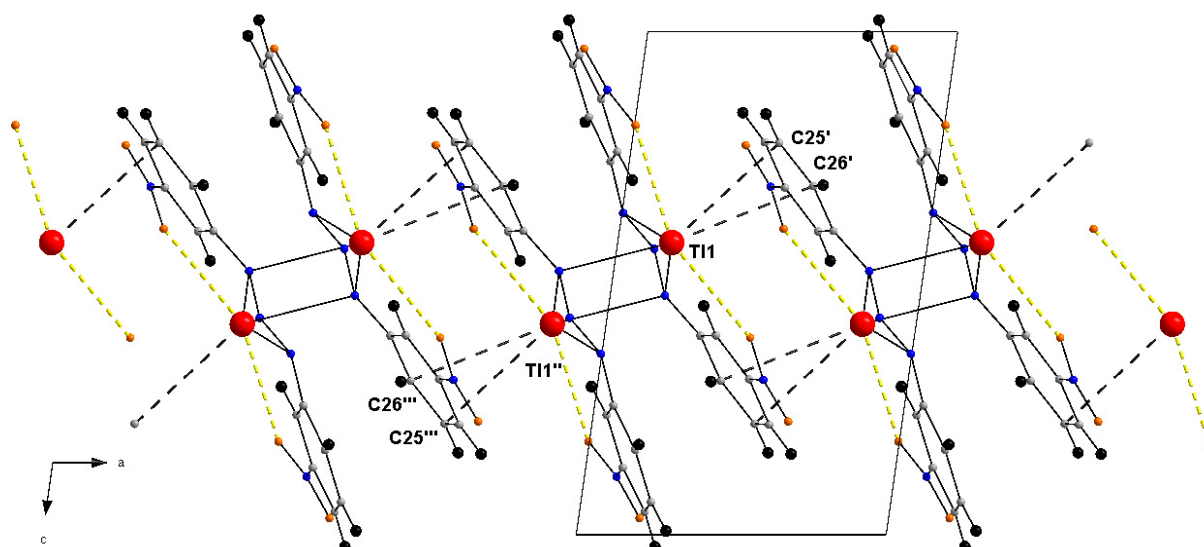


Figura 4.53 - Projeção com detalhe das interações intermoleculares do complexo (8), do tipo TI - η^2 - areno, ao longo da direção cristalográfica [100].

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (8) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.22. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.22 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (8). Desvios padrão entre parênteses.

TI(1)-N(11)	2,720(3)
TI(1)-N(13)	2,768(3)
TI(1)-N(13)'	2,824(3)
TI(1)···TI(1)'	3,7418(3)
N11-N12	1,313(5)
N12-N13	1,309(5)
N13-C21	1,399(6)
N11-C11	1,401(6)
N(13)-N(12)-N(11)	110,210(3)
N(11)-TI(1)-N(13)'	85,66(7)
N(13)-TI(1)-N(13)'	95,13(7)
N(11)-TI(1)-TI(13)	46,05(8)
TI(1)-N(13)-TI(1)'	84,853(3)
N(12)-N(11)-TI(1)	99,609(2)
N(12)-N(11)-TI(1)'	84,725(2)
O(4)-N(2)-O(3)	122,696(3)
O(1)-N(1)-O(2)	122,871(3)

Código de simetria ('): 1 -x, -y+1, -z+1.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.9 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (9)

Cristais amarelos-claros, vítreos, com hábito prismático do complexo (9) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/ H_3COH / $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (9), no Capítulo 3, pág. 115.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 6787 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,52 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 75675 reflexões envolveu a rejeição de 30271, totalizando 45404 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (9) estão listados na Tabela 3.9, pág. 75.

4.1.9.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (9)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (9) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais P para a rede cristalina tridimensional. A cela unitária inclui quatro fórmulas elementares do complexo mononuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.

B. Solução da estrutura molecular

A fórmula geral e empírica:

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

permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular.

Levando-se em consideração o grupo espacial $P2_1/n$ e, admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas gerais e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 4111,08 (12) \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 57,09 \sim 57 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Hg}(\text{C}_{41}\text{N}_7\text{O}_8)]$, ou seja, $\{\text{Hg}[(\text{C}_2\text{OCO})\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{OCOC}_2)]_2(\text{C}_5\text{N})\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para um complexo mononuclear, geometria linear expandida para geometria T - distorcida, admitindo-se dois íons triazenidos $[\text{EtOC}(\text{O})\text{H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COEt}]^-$ e uma molécula neutra de piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$. Este modelo previsto, $\{\text{Hg}[(\text{C}_2\text{OCO})\text{H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_2)]_2(\text{C}_5\text{N})\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(9)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (45404) com exclusão das rejeitadas (30271) e o grupo espacial $P2_1/n$, foi obtida *via Métodos Diretos* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (9) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 6787 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 514 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*⁷⁶, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado $R_1(\text{dados observados}) = 2,60\%$;
- Ponderado $wR_2 = 12,59\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 3,82\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 6787 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0875P)^2 + 0,1609P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.⁷⁸

Resumo referente à solução inicial e refinamentos do complexo (9), encontra-se inseridos na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (9).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	229	6787	11,43%
Anisotrópicos Sem H	514	6787	3,15%
Anisotrópicos Com H	514	6787	2,60%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (9), encontram-se reunidos na Tabela 3.9, pág. 75.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (9)

A estrutura cristalina de (9) é constituída de moléculas discretas de um complexo mononuclear neutro de Hg(II), com íon metálico tricoordenado na primeira instância, número de coordenação igual a três, conforme a Figura 4.54

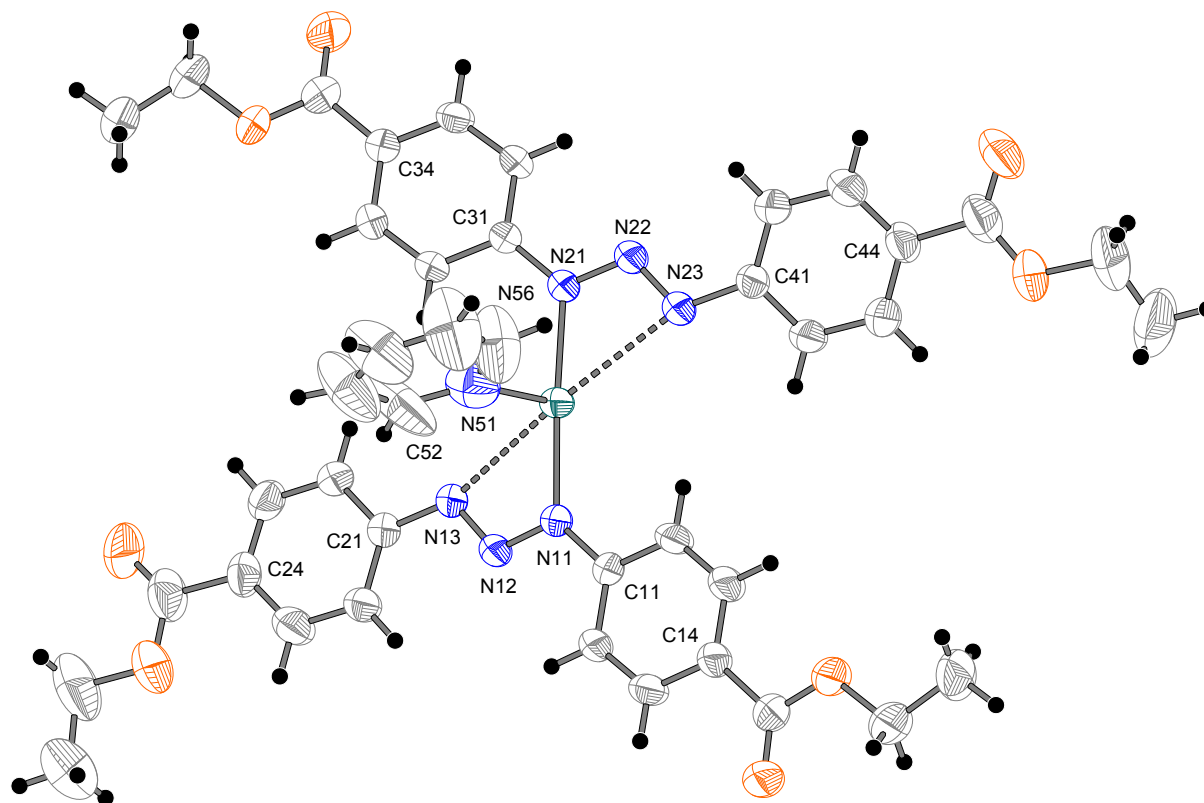


Figura 4.54 - Projecção da estrutura molecular do complexo (**9**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 50%.

O íon metálico Hg(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [Hg1: 0,30059, 0,15956, 0,52741], de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes assimétricos e monodentados $[\text{EtOC(O)C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{(O)COEt}]^-$ e uma molécula neutra de piridina na esfera de coordenação de cada íon Hg(II).

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Hg(II) é linear^{92,93}, hibridização sp . No complexo (**9**), cada íon Hg(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)triazenido através do átomo N11 [Hg1–N11 = 2,100(4)Å] e N21 [Hg1–N21 = 2,100(4)Å] e uma molécula neutra de piridina, através do átomo N51 [Hg1–N51 = 2,581(5)Å], resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação T - distorcida. [N51–Hg1–N21 = 91,0(2)°; N51–Hg1–N11 = 95,1(2)°].

A geometria de coordenação T – distorcida estendida em função do ligante piridina, é pouco freqüente para o íon Hg(II), hibridização sp^2 . O ligante monodentado piridina, apresenta no complexo (9) o comprimento de ligação Hg-N_(piridina) Hg1-N51 [2,581(5)Å]. Este comprimento de ligação Hg-N_(piridina) é semelhante ao comprimento de ligação observado no complexo [Hg(O₂NC₆H₄NNN-C₆H₄F₃)₂(C₅H₅N)]⁶⁷ [Hg1-N(9A) = 2,439(6), Hg2-N(9) = 2,428(6)Å].

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de mercúrio e nitrogênio são 2,27Å (Hg=1,57 e N=0,70Å) e que o comprimento das ligações [Hg1····N13 = 2,718(3)Å] e [Hg1····N23 = 2,753(4)Å], pode-se constatar a existência de interações polarizadas e fracas, porém suficientes para estabilizarem interações Hg-N, conforme a Figura 4.55. Assim, a geometria de coordenação do íon Hg(II) do complexo (8) descende de uma geometria T – distorcida, para uma geometria de coordenação piramidal de base quadrática. A base da pirâmide é formada pelas ligações Hg1-N11, Hg1-N21, Hg1····N23 e Hg1····N13, enquanto que o ápice da pirâmide compõe-se da ligação Hg1-N51. Estes valores apresentam boa concordância com os observados no complexo [Hg(RPhNNNPhR')₂Py]₂ (R = NO₂, R' = F)⁶⁷ [Hg-N11 = 2,093(3), Hg-N21 = 2,102(3), Hg-N51 = 2,557(4), Hg····N13=2,711(3) e Hg····N13=2,780(3) Å].

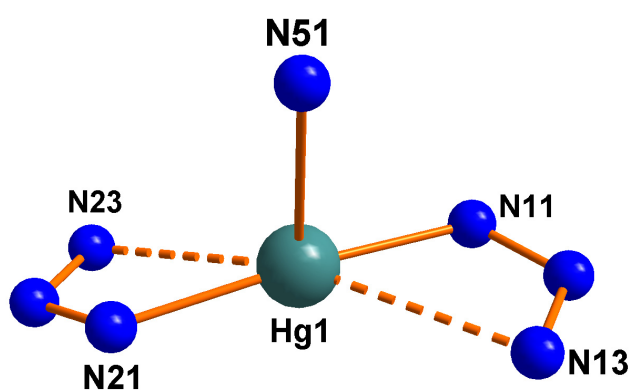


Figura 4.55 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (9).

A geometria de coordenação piramidal de base quadrática, com número de coordenação igual a cinco para o íon Hg(II), foi observada por Hörner et al. (2007)¹⁰⁴ no complexo [Hg^{II}(RC₆H₄NNNC₆H₄R')]₂ [R = 4-(O)COEt, R' = 2-F].

Dado ao modo de coordenação monodentado do ligante triazenido no complexo **(8)**, os comprimentos das ligações N11-N12 [1,310(5)Å] e N12-N13 [1,280(5)Å], N21-N22 [1,314(6)Å] e N22-N23 [1,286(6)Å] são diferentes. Na realidade, estes valores mencionados anteriormente para os comprimentos das ligações, pouco se diferenciam; indicando assim, uma eficiente deslocalização eletrônica nas cadeias diazoamínicas desprotonadas. O comprimento das ligações N11-N12, N12-N13, N21-N22 e N22-N23 são menores que o valor característico para uma ligação simples N-N(1,44Å)⁹⁰ e, maiores que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24Å).⁹⁰ Da mesma forma, as ligações N11-C11 [1,405(0)Å], N13-C21 [1,416(0)Å], N21-C31 [1,403(0)Å] e N23-C21 [1,412(0)Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452Å)⁹⁰ para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*²). Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π nas cadeias triazenídicas N11-N12=N13 e N21-N22=N23 desprotonadas, na direção dos substituintes 4-etoxicarbonilfenila terminais.

O efeito estérico imposto pelo ligante neutro piridina sobre os ligantes triazenidos **(a)** e **(b)** no complexo **(9)**, também se reflete nos ângulos de ligações N11-Hg1-N21 de 173,8(1)° e N23-Hg1-N13 de 163,0(1)°, poucos desviados ao ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear. Os ângulos de ligações da coordenação piramidal de base quadrática são próximos dos ângulos ideais: N21-Hg1-N51 = 91,0(2)°; N23-Hg1-N51 = 109,5(2)°; N11-Hg1-N51 = 95,1(2)° e N13-Hg1-N51 = 87,2(5)°. Uma pequena distorção é observada no ângulo de ligação N23-Hg1-N51 = 109,5(2)°. O ângulo aberto N23-Hg1-N51 maior que 90°, pode ser consequência das ligações de hidrogênios não-clássicas intermoleculares C-H...·(O)COEt, envolvendo o grupo *o*-C-H do anel de piridina [N51 – C52-C56].

A Figura 4.56, mostra a projeção dos dois ânions ligantes no complexo **(9)**, separados do ambiente de coordenação do íon Hg(II), destacando-se a planaridade do ligante triazenido [EtOC(O)C₆NNNC₆(O)COEt]⁻ em **(a)** e do significativo desvio da planaridade do ligante triazenido [EtOC(O)C₆NNNC₆(O)COEt]⁻ em **(b)**.

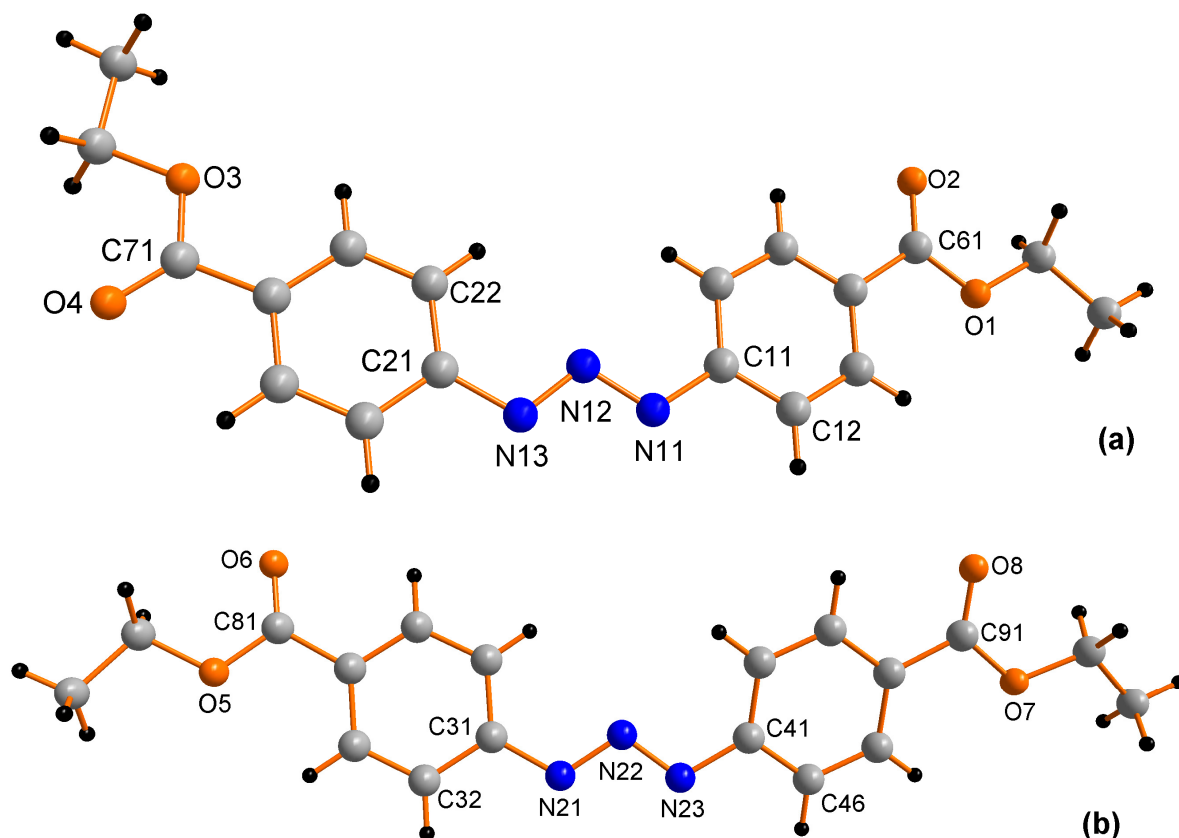


Figura 4.56 - Projeção dos dois ânions ligantes no complexo (**9**), ressaltando-se o íon triazenido ligante, $[\text{EtOC(O)C}_6\text{NNNC}_6\text{(O)COEt}]^-$ e seus desvios da planaridade global.

A presença do grupamento carbonílico ($\text{C}=\text{O}$) no substituinte etoxicarbonil, EtOC(O)- , no complexo (**9**), não aumenta a acidez π do ligante 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)triazenido, devido ao efeito +I do fragmento etoxila, EtO- , ligado ao grupo carbonílico $\text{C}=\text{O}$. Assim, observa-se que estes não contribuem para os desvios da coplanaridade destes grupamentos com os respectivos anéis de fenila aos quais se ligam [ângulos interplanares $\text{O1, C61, O2} / \text{C11-C16} = 3,45(0,29)^\circ$ e $\text{O4, C71, O3} / \text{C21-C26} = 2,93(0,41)^\circ$] e, também favorece a deslocalização eletrônica na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos grupamentos arila terminais. Esta observação se confirma com os pequenos ângulos interplanares: $\text{C11-C16/N11, N12, N13} = 2,91(0,19)^\circ$; $\text{C21-C26/N11, N12, N13} = 5,42(0,18)^\circ$; $\text{C31-C36} / \text{N21, N22, N23} = 5,13(0,13)^\circ$; $\text{C11-C16 (r.m.s.} = 0,0050\text{Å)} / \text{C21-C26 (r.m.s.} = 0,0118\text{Å)} = 3,13(0,14)^\circ$. Estes valores confirmam o pequeno desvio da coplanaridade global do ligante triazenídico (**a**) no complexo (**9**).

Em comparação, o segundo ligante [EtOC(O)C₆N(21)N(22)N(23)C₆(O)COEt]⁻ apresenta os grupos -C₆H₄- terminais formando um ângulo interplanar de 19,89(0,09)° [C31–C36 (r.m.s. = 0,0063Å) / C41–C46 (r.m.s. = 0,0063Å) = 19,89(0,09)°] e o anel de fenila C41–C46, desviando significativamente a coplanaridade com a respectiva cadeia triazenídica N21-N22- N23 [C41–C46 / N21, N22, N23 = 16,80(0,16)°], indicando um desvio da planaridade global. Embora estes valores apreciáveis de desvios da planaridade global, estes fragmentos não compromete a planaridade global do íon ligante (**b**).

O íon Hg(II) no complexo (**9**), apresenta um desvio médio de 0,258(2)Å em relação ao plano formado pelo fragmento [N11, N13, N21, N23]; comprovando assim, o seu desvio da planaridade global.

O anel de piridina [N51-C52-C56] no complexo (**9**) forma um ângulo diedro de 75,2(2)° com o fragmento N11-Hg1-N21. Este apreciável desvio do ângulo interplanar ideal (90°) pode ser consequência das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C-H····(O)COEt, envolvendo o grupo *o*-C-H do anel de piridina [C52 ·····O8 = 3,130(8)Å, C52-H52 = 0,93Å, H52 ·····O8 = 2,53 Å, C52-H52 ·····O8 = 123°, *código de simetria* ('): -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z]. O ângulo de torção C52-N51-Hg1-N21 = 111,946(2)° demonstra que o anel de piridina não é coplanar com o fragmento N11-Hg1-N21. Este desvio da coplanaridade, certamente atenua a transferência de carga do ligante piridina ao íon Hg(II) no complexo (**9**).

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (**9**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intramoleculares e intermoleculares.

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.57, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C13-H13····O1 [2,4354(0)Å; 99,697(2)°] no complexo (9).

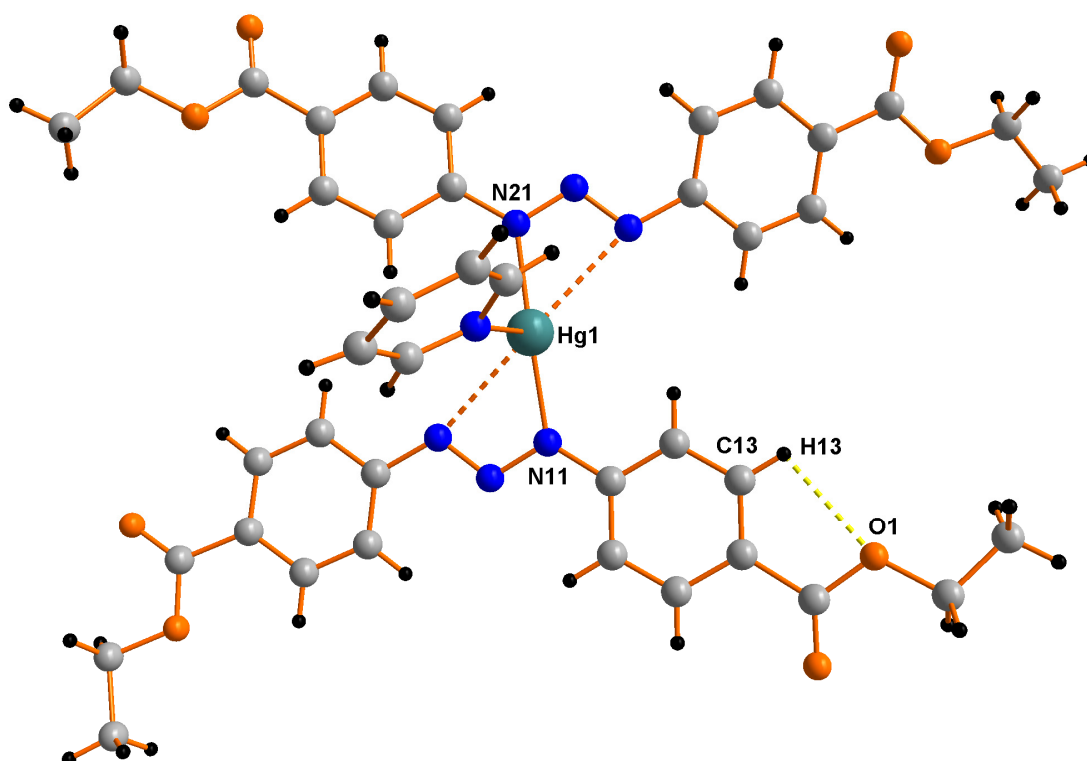


Figura 4.57 - Projção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C13-H13····O1 no complexo (9).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (9) associam-se na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [1 0 0], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C22'-H22'····O6 [2,5443(0)Å, 150,273(2)°] e C52-H52····O8'' [2,5251(0)Å, 122,964(2)°] (*código de simetria* ('): -1+x, y, z; (''): -½+x, ½-y, -½+z), conforme a Figura 4.58. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *b*. Na Figura 4.58, alguns átomos foram omitidos para maior clareza da projeção.

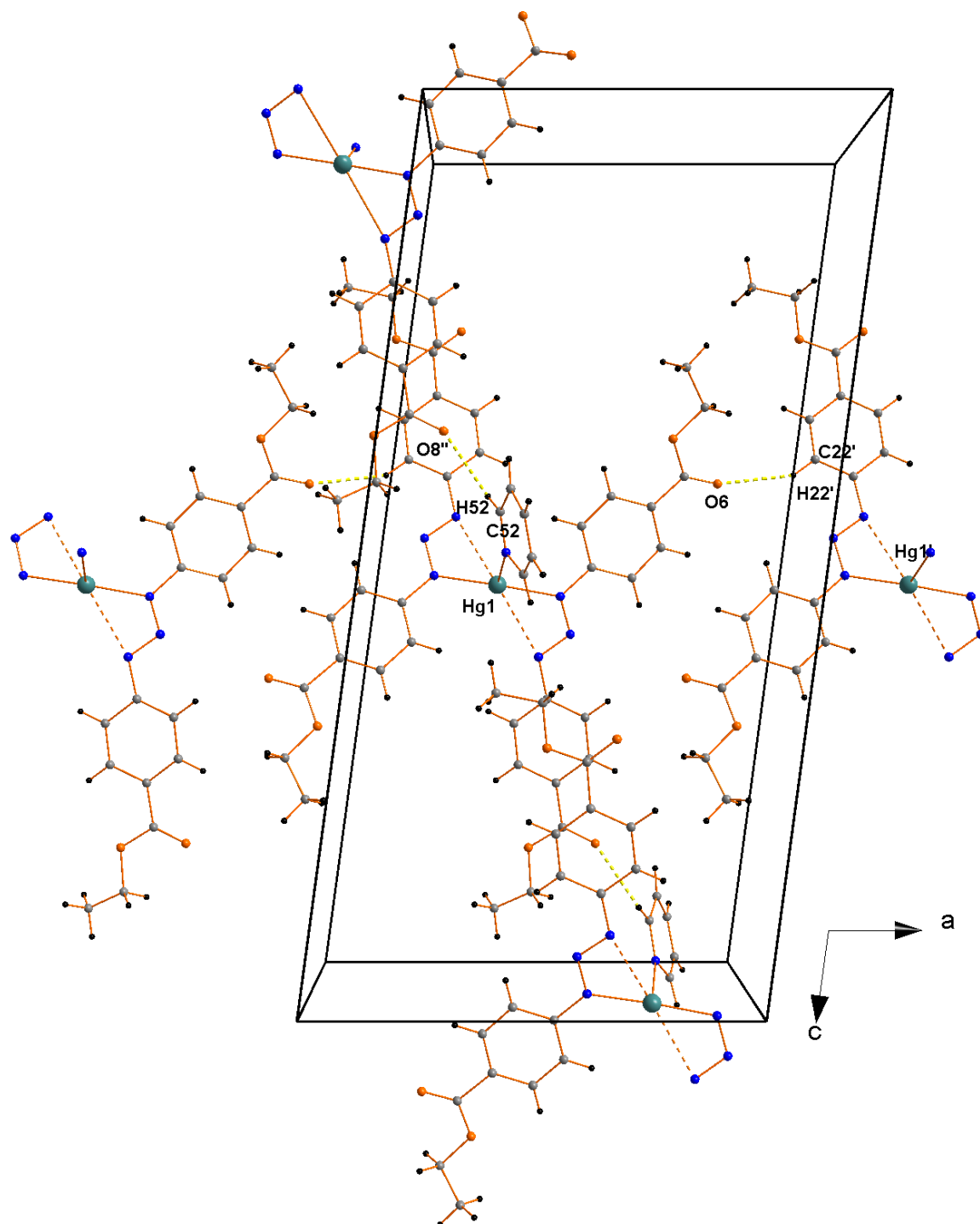


Figura 4.58 - Projeção do arranjo supramolecular unidimensional (1D) do complexo (9) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C22'-H22'·····O6, C52-H52·····O8'', representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *b*.

E. Arranjo Supramolecular: metal - η^2 - areno π e metal \cdots O

As moléculas do complexo (9) associam-se na forma de um arranjo bidimensional supramolecular paralelo à direção cristalográfica [101], através de interações intermoleculares secundárias C-H \cdots (O)COEt.

Os téctons [Hg^{II}(RC₆H₄NNNC₆H₄R)₂Py] [R = EtOC(O)] encontram-se ligados aos pares como dímeros centrossimétricos por meio de interações π recíprocas do tipo metal - η^2 - areno. As unidades dímeras relacionadas entre si através de um plano de reflexão-translação diagonal n , são operadas ao longo da direção cristalográfica [101] originando cadeias através de ligações de hidrogênio não clássicas C-H \cdots (O)COEt envolvendo o grupamento *orto* C-H do ligante piridina. Estas cadeias por sua vez, relacionam-se entre si por translação na cela elementar através de um segundo tipo de ligação de hidrogênio não-clássica, esta envolvendo átomos de hidrogênio e oxigênio de grupos etoxicarbonilfenil adjacentes [C22 \cdots O(6)] = 3,384(6)Å, C22-H22 = 0,93Å, C22-H22 \cdots O6] = 150,273(2)°; *código de simetria* ("): -1+x, y, z], na direção cristalográfica [100]. Assim, resultando um arranjo cristalino supramolecular (2D) estendido paralelo ao plano cristalográfico (011).

Os anéis de fenilas da interação Hg – areno - η^2 , η^2 π estão orientadas paralelamente ao plano molecular principal do complexo (9) e coordenado ao íon Hg(II) através de interações intermoleculares secundárias π , do tipo TI - η^2 – areno, envolvendo o íon Hg(II) com dois átomos de carbono [Hg1 \cdots C35' = 3,226(5) e Hg1 \cdots C34' = 3,619(4)Å; *código de simetria* ('): 1-x, -y, 1-z] dos anéis fenilas periféricos das moléculas vizinhas, conforme a Figura 4.59. A distância média do íon metálico Hg1 para o ponto central da ligação C34'-C35' é de 3,54Å, um tanto maior para uma distância média do íon metálico Hg1 ao ponto central da ligação C(31^l)-C(36^l) [3,380(0)Å, *código de simetria* (l): x, y-1, z] no complexo {Hg[PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph](NO₃)}⁶⁷; mas muito fechada para uma distância média ao ponto central da distância C(34)'-C(35)' [3,51Å, *código de simetria* ('): -x+1, -y, -z] no complexo [Hg^{II}(RC₆H₄NNNC₆H₄R')₂Py]₂ (R = NO₂, R' = F).⁶³

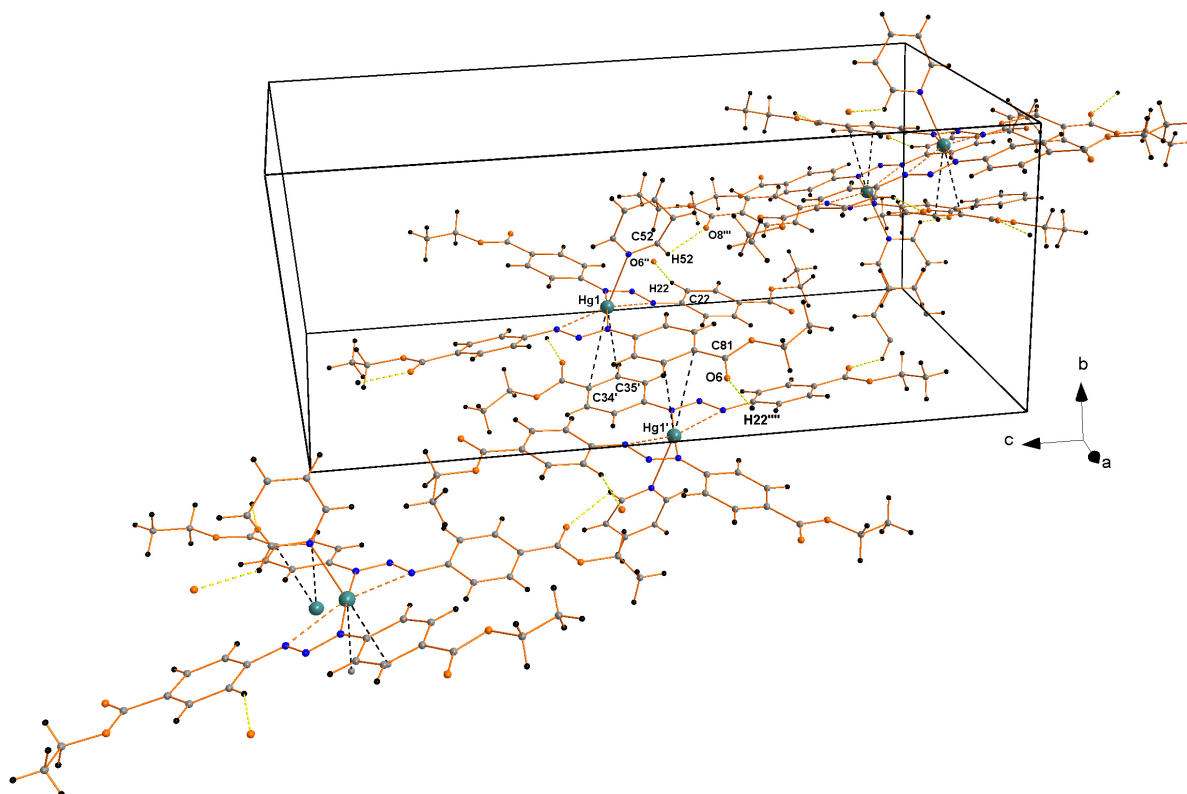


Figura 4.59 - Projeção do arranjo supramolecular bidimensional (2D) do complexo (9), orientadas ao longo da direção cristalográfica [101]. Interações intermoleculares secundárias centrossimétricas do tipo Hg - η^2 - areno π (ao longo do eixo *b*) e ligações de hidrogênio não-clássicas C-H \cdots O. [código de simetria ('): $1-x, -y, 1-z$; (''): $-1+x, y, z$; (''''): $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; (''''): $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$].

O ângulo C-Hg-C das interações metal-areno π do complexo (9) são $22,5(1)^\circ$ [C34' \cdots Hg1 \cdots C35'], $62,6(3)^\circ$ [Hg1 \cdots C34'-C35'] e $94,9(3)^\circ$ C34'-C35' \cdots Hg1]. Estes valores são significadamente semelhantes aos ângulos encontrados no complexo [Hg^{II}(RC₆H₄NNNC₆H₄R')₂Py]₂ (R = *p*-NO₂, R' = F), sintetizado e caracterizado pelo Hörner et al. (2006, pág. 1051)⁶⁷ [C34' \cdots Hg \cdots C35' = $22,5(1)^\circ$; Hg \cdots C34'-C35' = $74,3(3)^\circ$; C34'-C35' \cdots Hg = $83,3(3)^\circ$; (código de simetria ('): $1-x, -y, -z$)]. Por fim, a assimetria Hg \cdots C das ligações π no complexo (9), permitem excluir a possibilidade da ocorrência de interações intermoleculares, do tipo Hg \cdots η^6 - areno.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (9) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.24. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.24 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (9). Desvios padrão entre parênteses.

Hg(1)-N(51)	2,581(5)
Hg(1)-N(11)	2,100(4)
Hg(1)···N(13)	2,718(3)
Hg(1)-N(21)	2,100(4)
Hg(1)···N(23)	2,753(4)
N(11)-N(12)	1,310(5)
N(12)-N(13)	1,280(5)
N(21)-N(22)	1,314(6)
N(22)-N(23)	1,286(6)
Hg(1)···C(35)'	3,226(5)
Hg(1)···C(34)'	3,619(4)
Hg(1)···C(34)'	3,619(4)
Hg(1)···C(34)'	3,619(4)
C(22)···O(6)''	3,383(6)
N(13)-N(12)-N(11)	111,8(4)
N(12)-N(13)···Hg(1)	84,0(2)
C(21)-N(13)···Hg(1)	161,6(3)
N(22)-N(21)-Hg(1)	115,3(3)
C(31)-N(21)-Hg(1)	127,0(3)
N(23)-N(22)-N(21)	110,6(4)
N(22)-N(23)···Hg(1)	84,0(3)
C(41)-N(23)···Hg(1)	162,1(3)
C(56)-N(51)-Hg(1)	120,8(5)
C(52)-N(51)-Hg(1)	122,4(5)
N(11)-Hg(1)-N(51)	95,1(2)
N(21)-Hg(1)-N(51)	91,0(2)
N(51)-Hg(1)···N(23)	109,5(2)

Código de simetria ('): 1-x, -y, 1-z; (''): -1+x, y, z; (''''): 1+x, y, z.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.10 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COCH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ (10)

Cristais amarelos-claros, vítreos, com hábito prismático do complexo (10) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/MeOH/C₅H₅N. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (10), no Capítulo 3, pág. 117.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 5976 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,90 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 39035 reflexões envolveu a rejeição de 12644, totalizando 26391 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.⁹¹

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (10) estão listados na Tabela 3.10, pág. 76.

4.1.10.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (10)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (10) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial $P\bar{1}$ (n°.2 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (*hkl*) confirma o Tipo de Bravais *P* para a rede cristalina tridimensional. A cela unitária inclui duas fórmulas elementares do complexo mononuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.