

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:

$$N_{AM} = 1830,86(11)\text{Å}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 50,85 \sim 51 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Hg}(\text{C}_{37}\text{N}_7\text{O}_8)]$, ou seja, $\{\text{Hg}[\text{COC}(\text{O})\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{O})\text{COC}]_2(\text{C}_5\text{N})\}$, 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 $[\text{MeOC}(\text{O})\text{H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COMe}]^-$ e uma molécula neutra de piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon Hg(II). Este modelo previsto, $\{\text{Hg}[\text{COC}(\text{O})\text{H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{O})\text{COC}]_2(\text{C}_5\text{N})\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(10)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (26391) com exclusão das rejeitadas (12644) e o grupo espacial $P\bar{1}$, foi obtida *via Métodos Diretos* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (10) 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 5976 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 478 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 $R_1(\text{dados observados}) = 3,64\%$;
- Ponderado $wR_2 = 11,13\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 4,56\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 5976 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0669P)^2 + 3,0898P]$ 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 **(10)**, encontra-se inseridos na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (10).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	213	5976	16,03%
Anisotrópicos Sem H	478	5976	6,11%
Anisotrópicos Com H	478	5976	3,65%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **(10)** encontram-se reunidos na Tabela 3.10, pág. 76.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo **(10)**

A estrutura cristalina de **(10)** é constituída de moléculas de um complexo mononuclear neutro de Hg(II), no qual o íon metálico é tricoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a três, conforme a Figura 4.60.

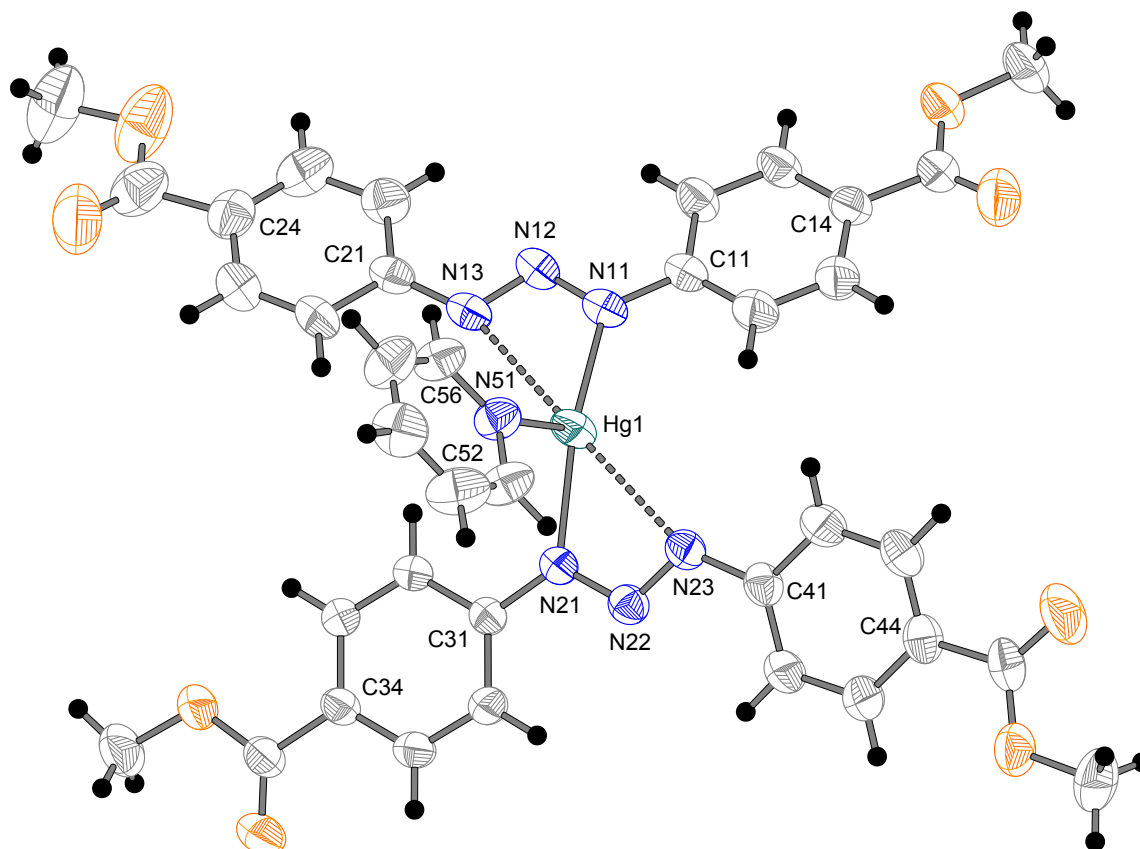


Figura 4.60 - Projeção da estrutura molecular do complexo (**10**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 50%.

O íon metálico Hg(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z com as coordenadas fracionárias [Hg1: 0,63638, 0,82580, 0,64064], de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes assimétricos e monodentados [MeOC(O)C₆H₄NNNC₆H₄(O)COMe]⁻ 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 (**10**), cada íon Hg(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazenido através do átomo N11 [Hg1–N11 = 2,114(4)Å] e N21 [Hg1–N21 = 2,145(4)Å] e uma molécula neutra de piridina, através do átomo N51 [Hg1–N51 = 2,427(5)Å], resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação T - distorcida. [N11–Hg1–N21 = 155,451(2)°; N51–Hg1–N21 = 90,371(2)°; N51–Hg1–N11 = 113,768(3)°].

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 (**10**) o comprimento de ligação Hg-N_(piridina) Hg1-N51 [2,427(5)Å]. Este comprimento de ligação Hg-N_(piridina) é semelhante ao comprimento de ligação observado no complexo [Hg(O₂NC₆H₄NN-NC₆H₄F₃)₂(C₅H₅N)] [Hg1-N(9A) = 2,439(6), Hg2-N(9) = 2,428(6)Å].⁶⁷

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 = 2,663(5)Å] e [Hg1····N23 = 2,675(4)Å], pode-se constatar a existência de interações polarizadas e fracas, porém suficientes para estabilizarem interações Hg-N, conforme a Figura 4.61. Assim, a geometria de coordenação do íon Hg(II) do complexo (**10**) 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) [Hg-N11 = 2,093(3), Hg-N21 = 2,102(3), Hg-N51 = 2,557(4), Hg····N13=2,711(3) e Hg····N23=2,780(3) Å].⁶⁷

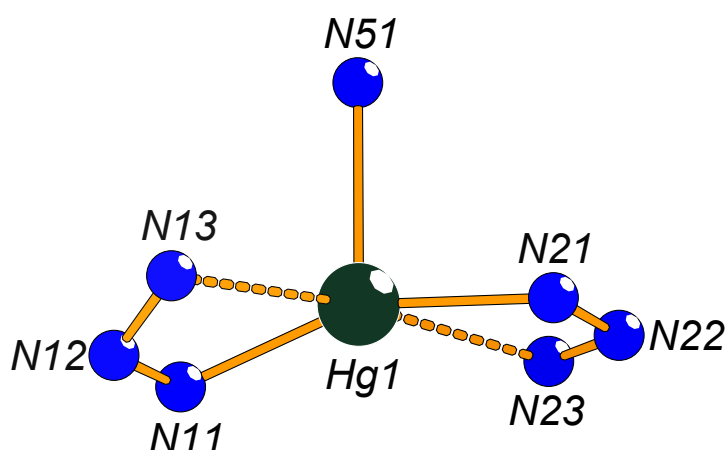


Figura 4.61 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (**10**).

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 (**10**), os comprimentos das ligações N11-N12 [1,307(6)Å] e N12-N13 [1,286(6)Å], N21-N22 [1,312(6)Å] e N22-N23 [1,278(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(7)Å], N13-C21 [1,406(7)Å], N21-C31 [1,395(6)Å] e N23-C41 [1,400(7)Å] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452Å⁹⁰ 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-metoxicarbonilfenila terminais.

O efeito estérico imposto pelo ligante neutro piridina sobre os ligantes triazenidos (**a**) e (**b**) no complexo (**10**), também se reflete nos ângulos de ligações N11-Hg1-N21 de 155,451(2)° e N23-Hg1-N13 de 173,091(2)°, poucos desviados ao ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear. Uma pequena distorção é observada no ângulo de ligação N11-Hg1-N21 = 155,451(2)°. Os ângulos de ligações da coordenação piramidal de base quadrática são próximos dos ângulos ideais: N21-Hg1-N51 = 90,371(2)°; N23-Hg1-N51 = 96,579(2)°; N11-Hg1-N51 = 113,768(3)° e N13-Hg1-N51 = 90,241(2)°. Uma pequena distorção é observada no ângulo de ligação N11-Hg1-N51 = 113,768(3)°. O ângulo obtuso N11-Hg1-N51 maior que 90°; assim como, o ângulo N11-Hg1-N21 menor que 180°, podem ser conseqüências das ligações de hidrogênios não-clássicas intermoleculares C-H⋯(O)COMe, envolvendo o grupo o-C-H do anel de piridina [N51 – C52-C56].

A Figura 4.62, 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 [MeOC(O)C₆NNNC₆(O)COMe]⁻ em (a) e (b).

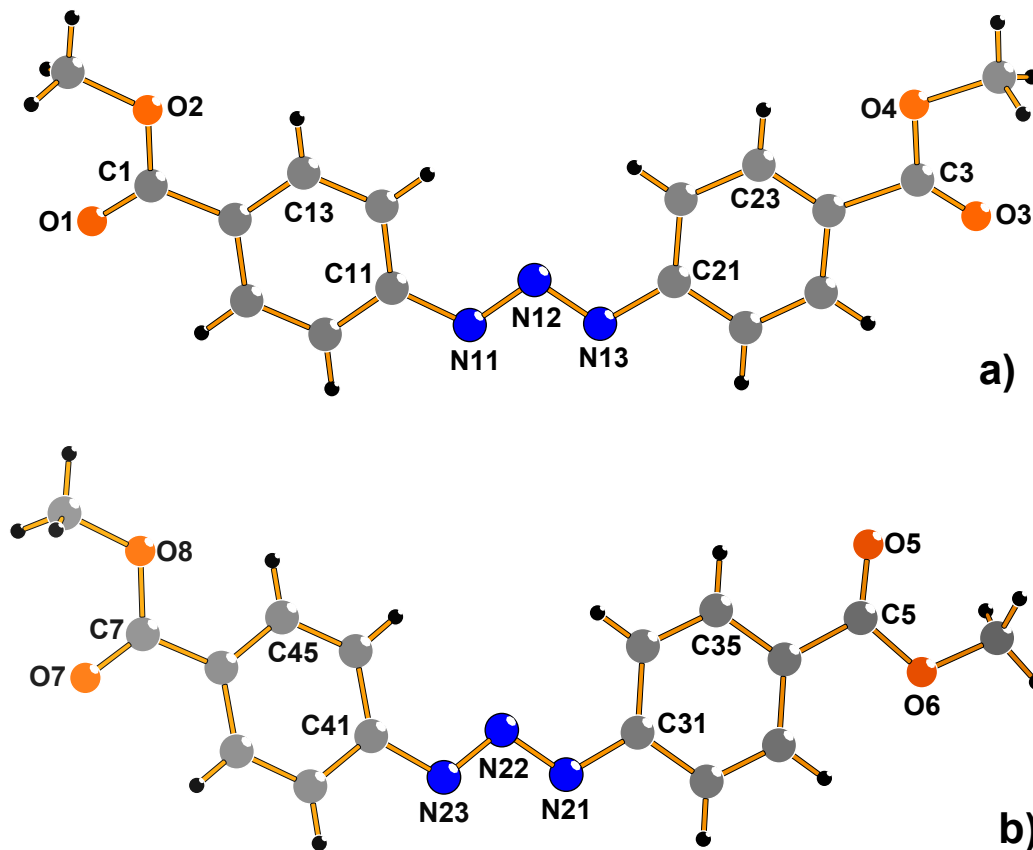


Figura 4.62 - Projeção dos dois ânions ligantes no complexo (10), ressaltando-se o íon triazenido ligante, [MeOC(O)C₆NNNC₆(O)COMe]⁻ e seus desvios da planaridade global.

A presença do grupamento carbonílico (C=O) no substituinte metoxycarbonil, MeOC(O)-, no complexo (10), não aumenta a acidez π do ligante 1,3-*bis*(4-metoxycarbonilfenil)triazenido, devido ao efeito +I do fragmento metoxila, MeO-, ligado ao grupo carbonílico C=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 O1, C1, O2 / C11–C16 = 6,59(0,75)° e O3, C3, O4 / C21–C26 = 7,70(0,93)°] 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 = 6,80(0,53)°; C21–C26/N11, N12, N13 = 6,15(0,52)°; C31–C36 / N21, N22, N23 = 3,26(0,32)°; C41–C46 / N21, N22, N23 =

6,24(0,39)°; C11–C16 (r.m.s. = 0,0019Å) / C21–C26 (r.m.s. = 0,0060Å) = 4,30(0,31)° e C31–C36 (r.m.s. = 0,0017Å) / C41–C46 (r.m.s. = 0,0025Å) = 8,51(0,28)°. Estes valores confirmam o pequeno desvio da coplanaridade global do ligante triazenídico (a) e (b) no complexo (10).

O íon Hg(II) no complexo (10), apresenta um desvio médio de 0,258(2)Å em relação ao plano formado pelo fragmento [N11, N13, N21, N23] e um desvio de 0,624(0)Å em relação ao plano formado pelo fragmento [N11, N12, N13, N51_{py}], constituído de quatro átomos de nitrogênio, três do ligante triazenídico e um do anel de piridina; comprovando assim, o seu desvio da planaridade global.

O anel de piridina [N51-C52-C56] no complexo (10) forma um ângulo diedro de 71,72(0)° com o fragmento N11-Hg1-N21. O ângulo de torção C52-N51-Hg1-N13 = 160,439(4)° demonstra que o anel de piridina não é coplanar com o fragmento N13-Hg1-N23. Este desvio da coplanaridade, certamente atenua a transferência de carga do ligante piridina ao íon Hg(II) no complexo (10). Este apreciável desvio do ângulo interplanar ideal (90°) pode ser consequência das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C-H····(O)COMe, envolvendo o grupo o-C-H do anel de piridina [C55-H55····O1' = 2,4503(1)Å, 131,989(4)°; C52-H52····O5'' = 2,4966(0)Å, 132,941(4)°; código de simetria ('): 1-x, -y, -z; (''): 1+x, y, z].

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (10) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intramoleculares e intermoleculares.

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.63, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C25-H25····O3 [2,5192(1)Å; 99,684(5)°] e C33-H33····O6 [2,3988(1)Å; 99,739(5)°] no complexo (10).

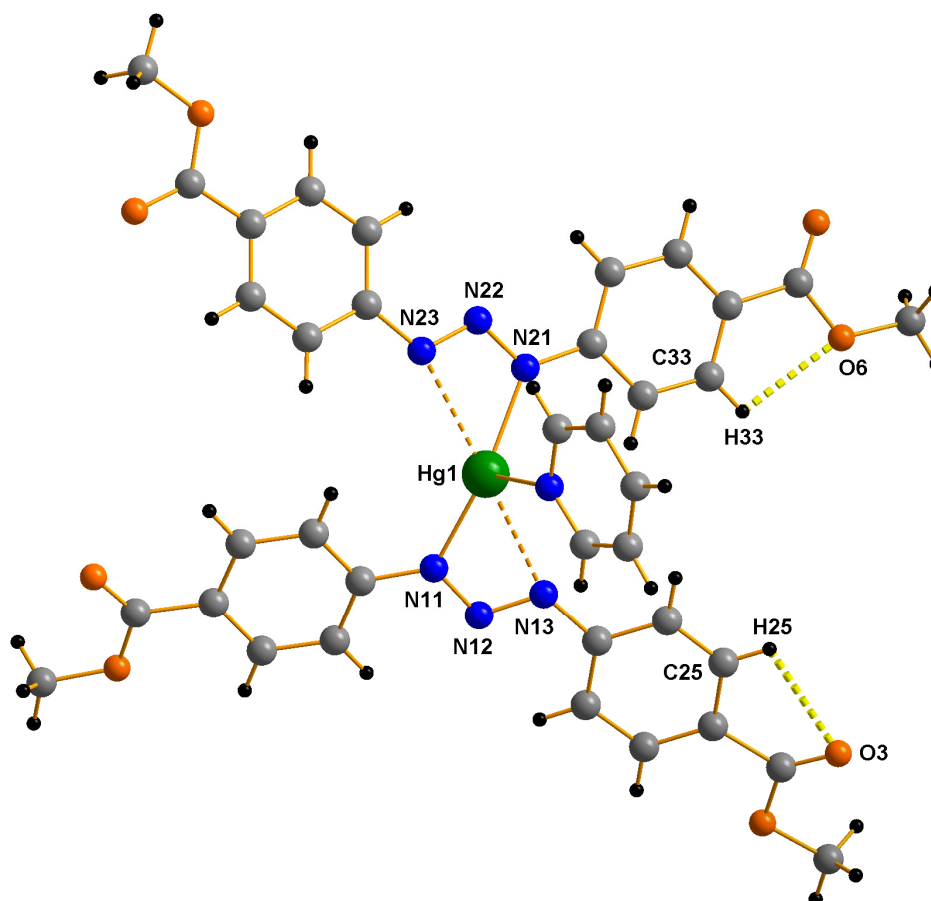


Figura 4.63 - Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C25-H25····O3 e C33-H33····O6 no complexo (10).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (10) 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, C6-H6A····O2' [2,5621(1)Å, 157,937(4)°], C52''-H52''····O5 [2,4966(1)Å, 132,941(4)°] e C55-H55····O1''' [2,4503(1)Å, 131,989(4)°] (código de simetria ('): 1-x, 1-y, 1-z; ("): 1-x, -y, -z; ("")): 1+x,

y, z), conforme a Figura 4.64. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico c. Na Figura 4.64, alguns átomos foram omitidos para maior clareza da projeção.

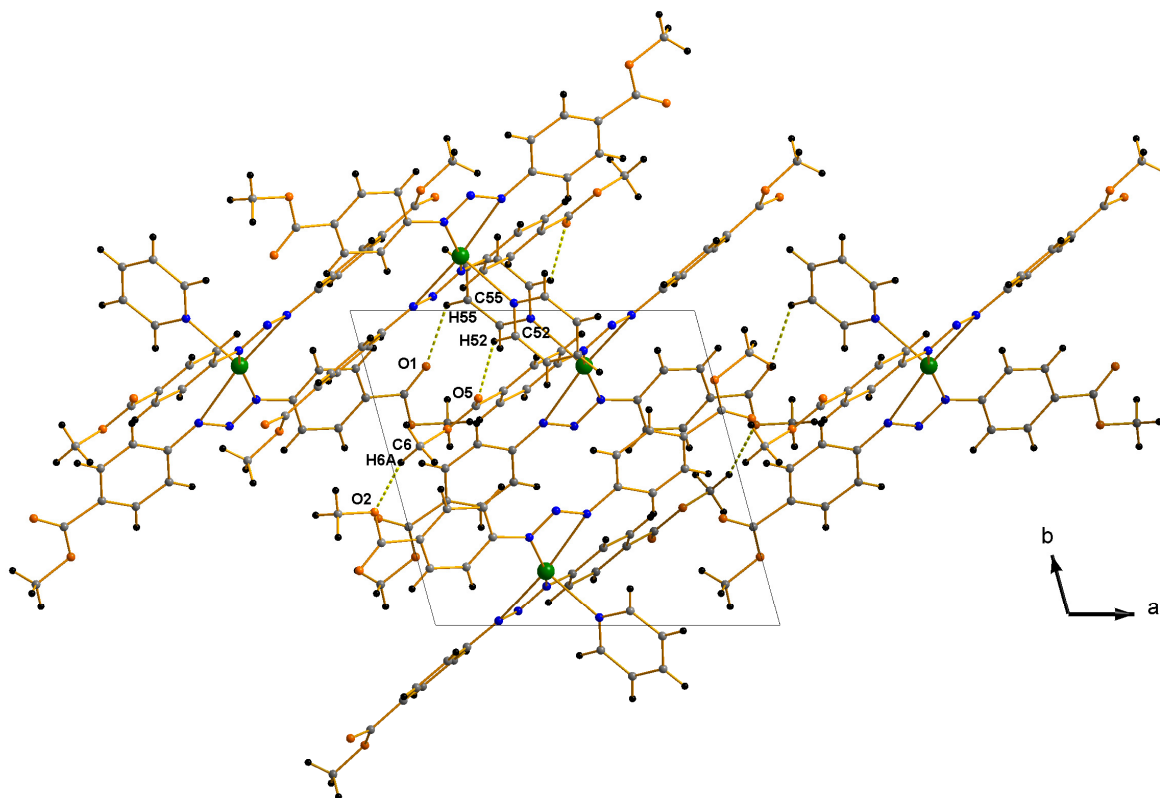


Figura 4.64 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (**10**) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C6-H6A····O2, C52-H52····O5 e C55-H55····O1, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico c.

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

As moléculas do complexo (**10**) associam-se na forma de um arranjo bidimensional supramolecular paralelo à direção cristalográfica [101], através de interações intermoleculares secundárias C-H···(O)COMe.

Os téctons $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ [R = MeOC(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 e são operadas ao longo da direção cristalográfica [101] originando cadeias através de ligações de hidrogênio não clássicas C-H···(O)COMe 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 intermolecular, esta envolvendo átomos de hidrogênio e oxigênio de grupos metoxicarbonilfenil adjacentes C6-H6A····O2' [2,5621(1)Å], C52-H52····O5 [2,4966(1)Å] e C55-H55····O1 [2,4503(1)Å; *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 - $\eta^2, \eta^2 \pi$ estão orientadas paralelamente ao plano molecular principal do complexo (10) e coordenado ao íon Hg(II) através de interações intermoleculares secundárias π , do tipo Hg - η^2 – areno, envolvendo o íon Hg(II) com dois átomos de carbono [Hg1····C22' = 3,4706(1) e Hg1····C23' = 3,4545(1)Å; *código de simetria* ('): $1-x, 1-y, 1-z$] dos anéis fenilas periféricos das moléculas vizinhas, conforme a Figura 4.65. A distância média do íon metálico Hg1 para o ponto central da ligação C22'-C23' é de 3,46Å, 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* ('): $x, y-1, z$] 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).⁶²

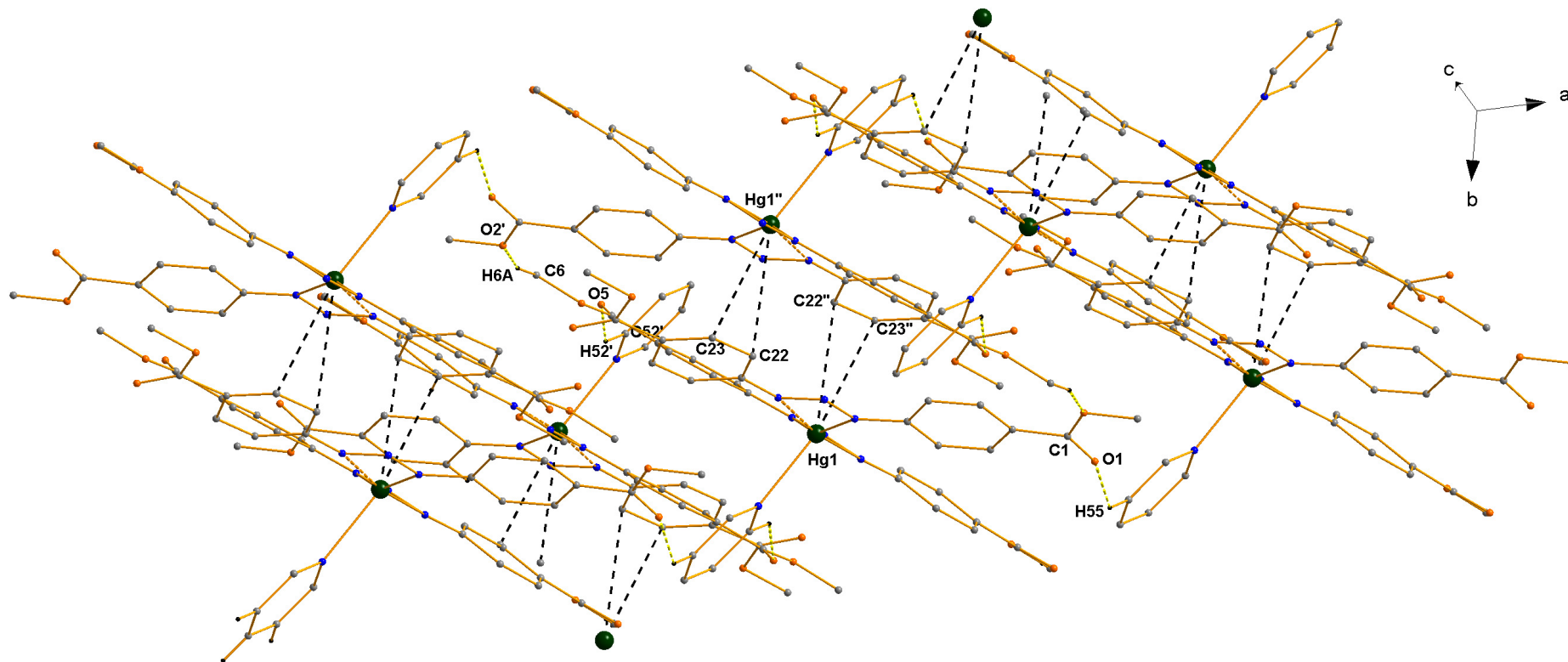


Figura 4.65 - Projeção do arranjo supramolecular bidimensionais (2D) do complexo **(10)**, orientadas ao longo da direção cristalográfica [101]. Interações intermoleculares secundárias centrossimétricas do tipo Hg - η^2 - areno π (ao longo do eixo a) e ligações de hidrogênio não-clássicas C-H \cdots O. [código de simetria ('): 1-x, 2-y, 2-z; ("): 1-x, 1-y, 1-z.

O ângulo C-Hg-C das interações metal-areno π do complexo (**10**) são 23,195(1)° [C22'····Hg1····C23'], 77,753(3)° [Hg1····C22'-C23'] e 79,052(3)° C22'-C23'····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'····Hg····C35' = 22,5(1)°; Hg····C34'-C35' = 74,3(3)°; C34'-C35'····Hg = 83,3(3)°; (*código de simetria* ('): 1-x, -y, -z)]. Por fim, a assimetria Hg····C das ligações π no complexo (**10**), permitem excluir a possibilidade da ocorrência de interações intermoleculares, do tipo Hg-- η^6 - areno.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (**10**) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.26. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.26 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (10). Desvios padrão entre parênteses.

Hg(1)-N(11)	2,114(4)
Hg(1)-N(21)	2,145(4)
Hg(1)-N(51)	2,427(5)
Hg(1)···N(13)	2,663(5)
Hg(1)···N(23)	2,675(4)
N(11)-N(12)	1,307(6)
N(12)-N(13)	1,286(6)
N(21)-N(22)	1,312(6)
N(22)-N(23)	1,278(6)
N(11)-C(11)	1,405(7)
N(13)-C(21)	1,406(7)
N(21)-C(31)	1,395(6)
N(23)-C(41)	1,400(7)
N(13)-N(12)-N(11)	110,886(5)
N(23)-N(22)-N(21)	110,502(5)
N(11)-Hg(1)-N(21)	155,451(2)
N(11)-Hg(1)-N(51)	113,768(3)
N(13)-Hg(1)-N(51)	90,241(2)
N(11)-Hg(1)-N(51)	113,768(3)
N(21)-Hg(1)-N(51)	90,371(2)
N(23)-Hg(1)-N(13)	173,091(2)
N(23)-Hg(1)-N(51)	96,579(2)

Continuação da Tabela 4.26.

O(3)-C(3)-O(4)	127,240(5)
O(1)-C(1)-O(2)	122,938(4)
O(5)-C(5)-O(6)	122,303(4)
O(7)-C(7)-O(8)	123,235(4)

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.11 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (11)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do complexo (11) 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 (11), no Capítulo 3, pág. 119.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 3376 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,09 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 49312 reflexões envolveu a rejeição de 15470, totalizando 33842 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 (11) estão listados na Tabela 3.11, pág. 77.

4.1.11.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (11)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (11) 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 O tipo de Bravais P corresponde a inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações quanto as condições de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $0l0$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 , paralelo ao eixo cristalográfico b , por ser perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c .

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 quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 2246,3(3)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 31,19 \sim 31 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Hg}(\text{C}_{16}\text{N}_5\text{O}_8)]$, ou seja, $\{\text{Hg}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_2(\text{COOC})\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para a parte assimétrica da molécula do complexo mononuclear, geometria linear, admitindo-se um íon triazenido $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ e um íon CH_3COO^- como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$. Este modelo previsto, $\{\text{Hg}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(12)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (33842) com exclusão das rejeitadas (15470) 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 (11) 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 3376 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 284 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 $R_1(\text{dados observados}) = 3,73\%$;
- Ponderado $wR_2 = 12,56\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 5,01\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 3376 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0763P)^2 + 4,9829P]$ 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 (11), encontra-se inseridos na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (11).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	121	4870	12,75%
Anisotrópicos Sem H	271	4870	5,96%
Anisotrópicos Com H	284	3376	3,73%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (11) encontram-se reunidos na Tabela 3.11, pág. 77.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (11)

A estrutura cristalina de (11) é constituída de molécula de um complexo mononuclear neutro de Hg(II), no qual o íon metálico é bicoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a dois, conforme mostra a Figura 4.66.

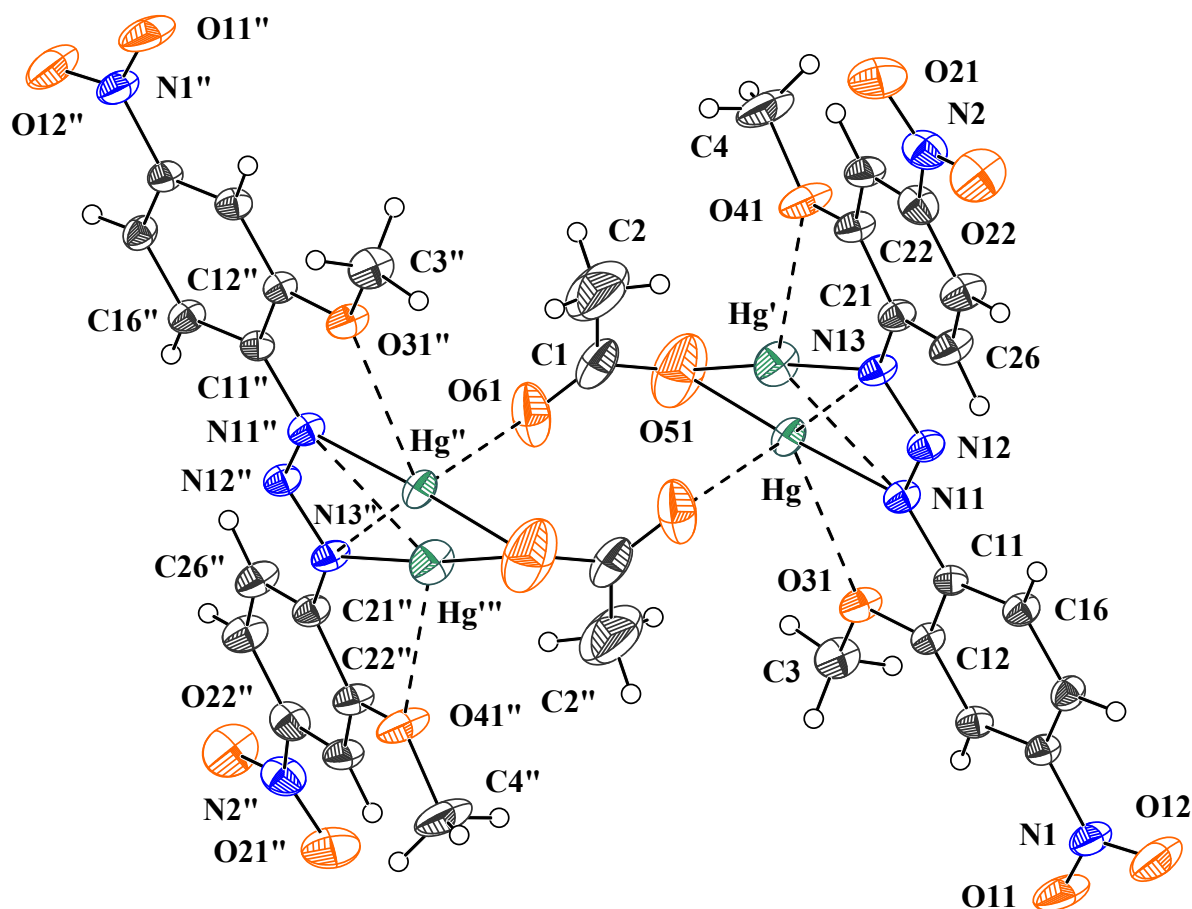


Figura 4.66 - Projecção da estrutura molecular do complexo (11). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidades de 30%. [código de simetria ('): -x; 1-y; -z].

O íon metálico Hg(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x , y , z com as coordenadas fracionárias [Hg: 0,24185, 0,50729, 0,04790] e [Hg': 0,21380, 0,43956, 0,09742], de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes assimétricos e monodentados $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ e um íon CH_3COO^- na esfera de coordenação de cada íon Hg(II). Um efeito de desordem posicional¹¹⁰ foi observado na estrutura do complexo (11), que é compreendido pela identificação de duas posições distintas para os átomos de Hg [Hg e Hg']. O refinamento final da estrutura revelou para os átomos de mercúrio desordenados, com fator ocupacional local para Hg [s.o.f. = 0,9468(3)] e Hg' [s.o.f. = 0,053(7)], respectivamente. A desordem posicional do íon mercúrio pode ser compreendida pelo efeito *orto* do átomo de oxigênio do grupo metóxi (*o*-CH₃) do ânion ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ e também da contribuição do ânion ligante $[\text{H}_3\text{CCOO}]^-$ na esfera de coordenação do íon Hg(II) no complexo (11).

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Hg(II) é linear^{92,93}, hibridização *sp*. No complexo (**11**), cada íon Hg(II) encontra-se coordenado por um ânion 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através do átomo N11 [Hg–N11 = 2,111(5) Å] e de uma molécula do ânion H₃CCOO⁻, através do átomo O51 [Hg–O51 = 2,104(7)Å] e as respectivas ligações geradas pela desordem ocupacional do íon Hg', N13 e O51 [Hg'–N13 = 2,126(7) e Hg'–O51 = 2,186(10)Å] respectivamente, resultando em uma geometria de ligação linear dos íons Hg(II). O ângulo de ligação entre N11–Hg–O51 é 177,125(3)° e N13–Hg'–O51 é 174,062(3)°, confirmando a geometria de coordenação próximo a linearidade, bastante comum para íons Hg(II). [código de simetria ('): -x; 1-y; -z].

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de mercúrio e nitrogênio são 2,27Å (Hg=1,57Å e N=0,70Å) e dos átomos de mercúrio e oxigênio são 2,23Å (Hg=1,57Å e O=0,66Å) e que o comprimento das ligações [Hg····N13 = 2,702(2)Å], [Hg····O61 = 2,771(18)Å] e [Hg····O31 = 2,782(18)Å], pode-se constatar a existência de interações polarizadas e fracas, porém suficientes para estabilizarem interações do tipo Hg····N e Hg····O, conforme a Figura 4.67. Assim, a geometria de coordenação do íon Hg do complexo (**11**) descende de uma geometria linear para uma geometria de coordenação piramidal de base quadrada. A base da pirâmide é formada pelas ligações Hg–N11, Hg–O51, Hg····N13 e Hg····N61, enquanto que o ápice da pirâmide compõe-se da interação Hg····N31. 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].

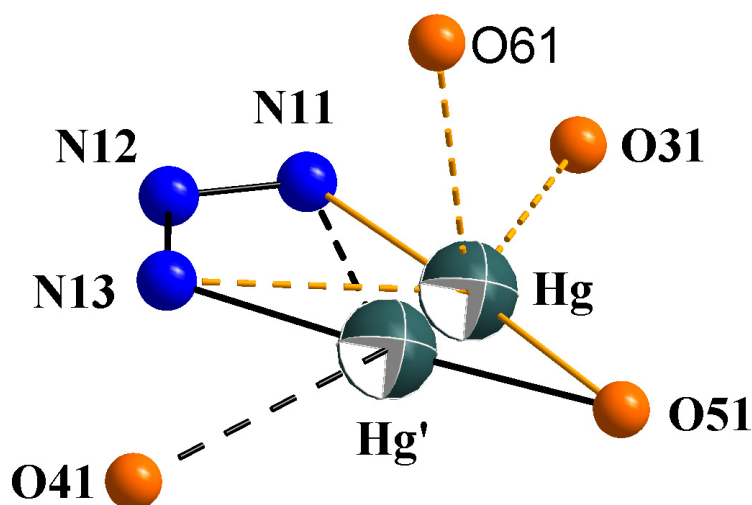


Figura 4.67 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) [Hg] do complexo (11). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria piramidal de base quadrática no complexo (11).

A geometria de coordenação piramidal de base quadrada, com número de coordenação igual a cinco para o íon Hg(II), foi observada por *Hörner et al.* (2007)¹⁰⁴ no complexo $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R}')_2]$ [R = 4-(O)COEt , R' = 2-F].

Analisando o íon Hg' no complexo (11), considerando os mesmos valores da soma dos raios covalentes dos átomos de mercúrio, nitrogênio e oxigênio (2,27Å para Hg=1,57Å e N=0,70Å e 2,23Å para Hg=1,57Å e O=0,66Å); e que os comprimentos das ligações $[\text{Hg}'\cdots\text{N11} = 2,630(7)\text{Å}]$ e $[\text{Hg}'\cdots\text{O41} = 2,875(10)\text{Å}]$, pode-se constatar a existência de interações polarizadas e fracas, porém suficientes para estabilizarem interações do tipo Hg \cdots N e Hg \cdots O, conforme a Figura 4.68. Assim, a geometria de coordenação do íon Hg' descende de uma geometria linear para uma geometria de coordenação quadrática – planar distorcida. $[\text{O41}\cdots\text{Hg}'\text{-O51} = 124,891(3)^\circ]$, $[\text{N11}\cdots\text{Hg}'\text{-O51} = 121,802(2)^\circ]$, $[\text{N11}\cdots\text{Hg}'\text{-N13} = 52,276(2)^\circ]$ e $[\text{N13}\text{-Hg}'\cdots\text{O41} = 60,8299(2)^\circ]$.

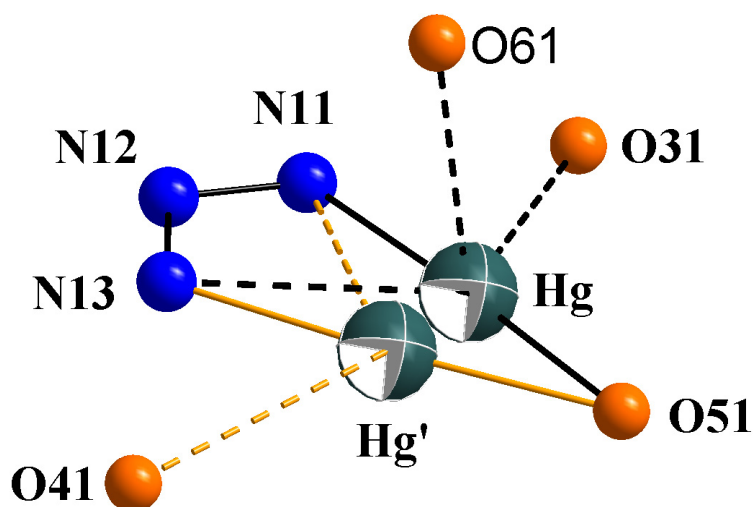


Figura 4.68 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) [Hg'] do complexo (11). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria quadrática – planar distorcida no complexo (11).

Dado ao modo de coordenação monodentado do ligante triazenido no complexo (11), os comprimentos das ligações N11-N12 [1,325(6)Å] e N12-N13 [1,275(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 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 [1,381(7)Å] e N13-C21 [1,403(7)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 2-metoxi-4-nitrofenila terminais.

A Figura 4.69, mostra a projeção do ânion ligante no complexo (11), separado do ambiente de coordenação do íon Hg(II), destacando-se a planaridade do ligante triazenido [CH₃O(NO₂)C₆H₃NNNC₆H₃(NO₂)OCH₃]⁻.

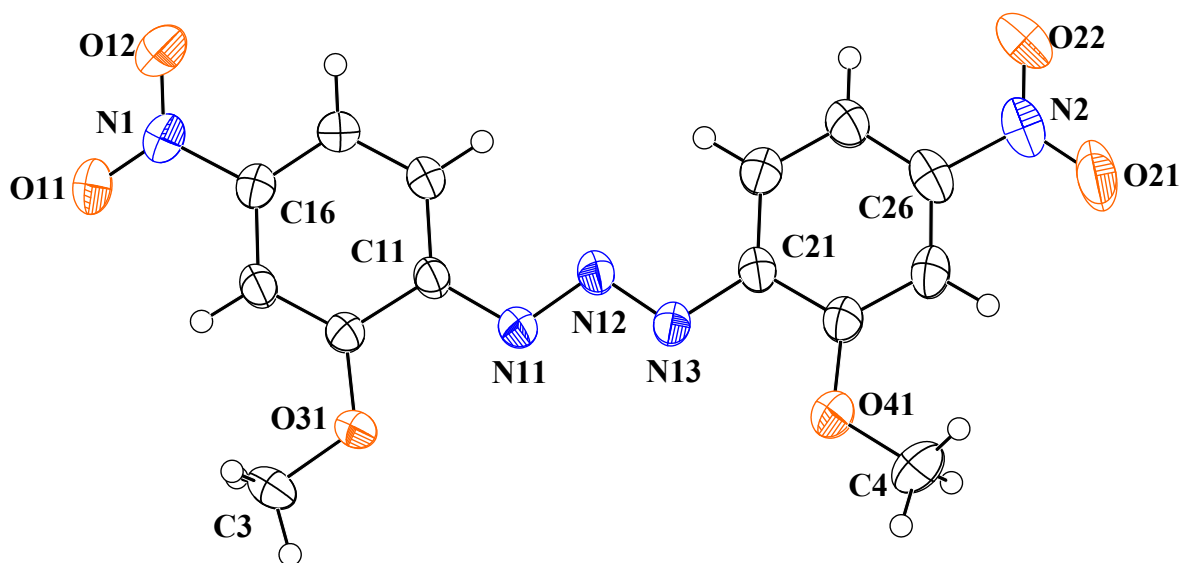


Figura 4.69 - Projeção do ânion ligante no complexo (**11**), ressaltando-se o íon triazenido ligante, $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]^-$ e sua planaridade global.

Mesmo diante da significativa acidez π do substituinte nitro ($p\text{-NO}_2$), este não contribui para um desvio grande da planaridade global. O desvio da planaridade global pode ser observado através dos ângulos interplanares entre os grupos fenilas, $\text{C11-C16}(\text{r.m.s.} = 0,0090)/\text{C21-C26}(\text{r.m.s.} = 0,0064) = 11,68(0,38)^\circ$; entre o grupo acetato e a cadeia triazenídica, $\text{O51-C1-O61-C2/N11,N12,N13} = 70,08(0,41)^\circ$ e entre os grupos fenila e a cadeia triazenídica, $\text{C11-C16/N11, N12, N13} = 0,84(0,75)^\circ$ e $\text{C21-C26/N11, N12, N13} = 11,03(0,70)^\circ$.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (**11**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular envolvendo ligações intramoleculares e intermoleculares não-clássicas.

Na Tabela 4.28 estão reunidas às ligações de hidrogênio observadas no complexo (**11**).

Tabela 4.28 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (11). (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''-H3C''	0,96	2,5975(1)	3,415(10)	O21	143,326(5)°
C16'-H16'	0,93	2,4838(1)	3,244(7)	O11	139,076(5)°
C26'-H26'	0,93	2,5523(2)	3,442(9)	O11	160,392(5)°

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

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (11) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.29. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.29 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (11). Desvios padrão entre parênteses.

Hg-N11	2,111(5)
Hg-O51	2,104(7)
Hg...N13	2,702(2)
Hg...O61	2,771(18)
Hg...O31	2,782(18)
Hg'-N13	2,126(7)
Hg'-N51	2,186(10)
Hg'...N11	2,630(7)
Hg'...O41	2,875(10)
N11-N12	1,381(7)
N12-N13	1,403(7)
N11-C11	1,325(6)
N13-C21	1,275(6)
N11-N12-N13	111,054(5)
N11-N12-C11	115,012(4)
N12-N13-C21	113,595(4)
O41...Hg'-O51	124,891(3)
N11...Hg'-O51	121,802(2)
N11...Hg'-N13	52,276(2)
N13-Hg'...O41	60,829(2)

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

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.12 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (12)

Cristais laranja, vítreos, com hábito prismático do complexo (12) 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 (12), no Capítulo 3, pág. 121.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 2572 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 2,60 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 19051 reflexões envolveu a rejeição de 3308, totalizando 15743 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 (12) estão listados na Tabela 3.12, pág. 78.

4.1.12.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (12)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (12) 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 (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 3531,7(3)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 49,05 \sim 49 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Hg}(\text{C}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_4)]$, ou seja, $\{\text{Hg}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{NNNC}_6\text{Cl}]_2(\text{C}_5\text{N})_2\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para um complexo mononuclear com geometria linear, expandida para geometria tetraédrica distorcida, admitindo-se dois íons triazenidos $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]^-$ e duas moléculas neutras de piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Hg}(\text{II})$. Este modelo previsto, $\{\text{Hg}[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]_2(\text{C}_5\text{N})_2\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de (12).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (15743) com exclusão das rejeitadas (3308) e o grupo espacial $C2/c$, foi obtida *via Métodos Diretos* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (12) 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 2572 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 231 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 $R_1(\text{dados observados}) = 3,92\%$;
- Ponderado $wR_2 = 10,33\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 5,66\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2572 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0620P)^2 + 0,4410P]$ 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 (**12**), encontra-se inseridos na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (12).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	121	4870	12,75%
Anisotrópicos Sem H	271	4870	5,96%
Anisotrópicos Com H	231	2572	3,92%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (**12**), encontram-se reunidos na Tabela 3.12, pág. 78.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (12)

A estrutura cristalina de (**12**) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Hg(II), no qual o íon metálico é tetracoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a quatro, conforme a Figura 4.70.

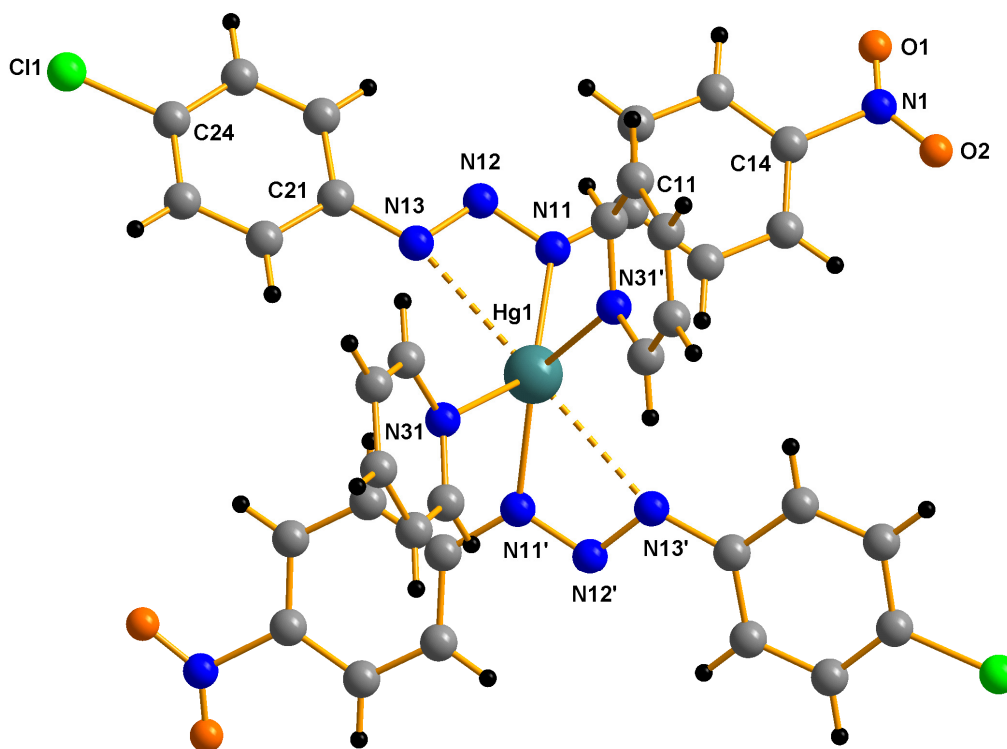


Figura 4.70 - Projção da estrutura molecular do complexo (**12**). [código de simetria ('): $-x, y, \frac{1}{2}-z$].

A densidade eletrônica residual observada após o refinamento final do complexo (**12**), envolve um pico máximo [0,0963 0,1810 0,9410] de 1,137 e um pico mínimo [0,5000 0,2480 0,7500] de 0,927 e.Å³, respectivamente (Tabela 22). O pico máximo compreende a um fragmento que está a 1,33 Å do átomo de cloro [Cl1], enquanto que o pico mínimo compreende a um fragmento situado a 0,89 Å do átomo de mercúrio [Hg1]. Apesar da indubitável densidade eletrônica residual detectada nos mapas dos tratamentos das funções de Fourier diferenciais, estas densidades não são compatíveis com os átomos correspondentes ao complexo (**12**).

O íon metálico Hg(II) localiza-se em posições cristalográficas x, y, z de ordem **2**, com as coordenadas fracionárias [Hg1: 0,0000, 0,3089, 0,2500], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante assimétrico e monodentado, [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄Cl]⁻, simetricamente independente entre si e uma molécula neutra de piridina na esfera de coordenação de cada íon Hg(II), conforme a Figura 4.71.

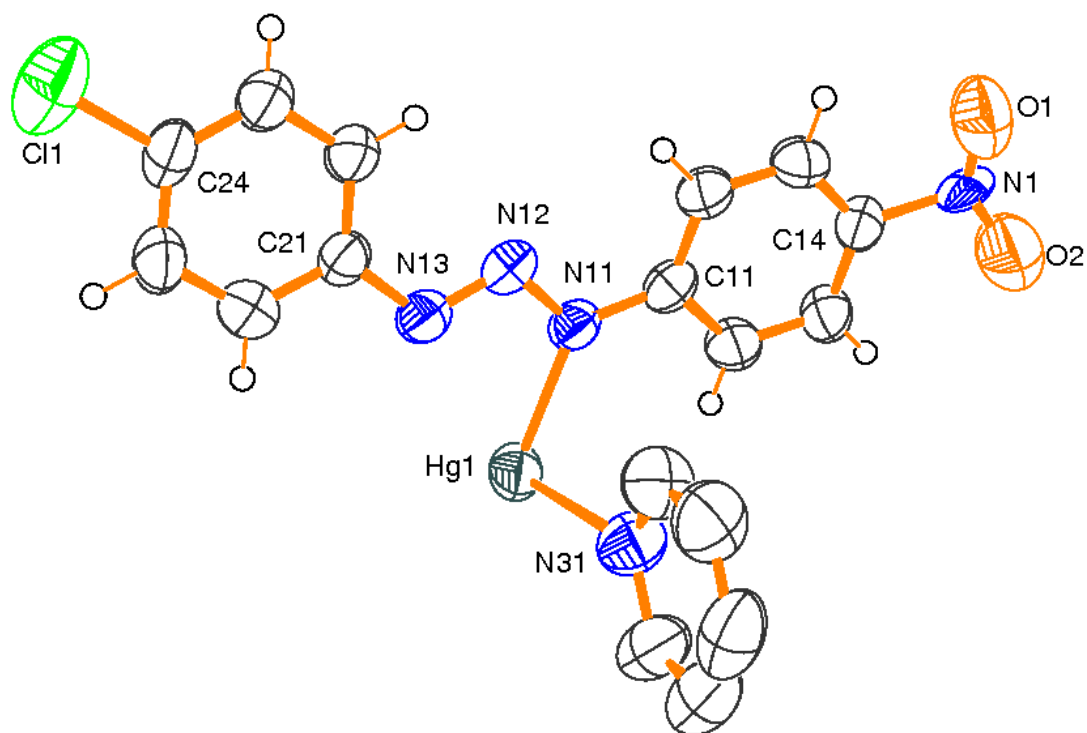


Figura 4.71 - Projeção da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo (**12**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Hg(II) é linear^{92,93}, hibridização sp . No complexo (**12**), cada íon Hg(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazenido através do átomo N11 [Hg1–N11 = 2,168(4)Å] e duas moléculas neutras de piridina, através dos átomos N31 [Hg1–N31 = 2,510(5)Å], resultando, inicialmente, em uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. [N11–Hg1–N31' = 85,911(1)°; N11–Hg1–N31 = 132,731(1)°. [código de simetria ('): -x, y, ½-z].

A geometria de coordenação tetraédrica distorcida estendida em função do ligante piridina, é pouco freqüente para o íon Hg(II), hibridização sp^3 . O ligante monodentado piridina, apresenta no complexo (**12**) o comprimento de ligação Hg–N_(piridina) Hg1–N31 [2,510(5)Å]. Este comprimento de ligação Hg–N_(piridina) é semelhante ao comprimento de ligação observado por Hörner et al. (2006, pág. 1016)⁶⁴ no complexo [Hg^{II}(Py)₂(PhN₂C₆H₄NNNC₆H₄R)₂] (Py = piridina; R = NO₂) [Hg–N(71) = 2,570(10)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 = 2,719(5)Å], pode-se constatar a existência de interações polarizadas e fracas, porém suficientes para estabilizarem interações Hg-N, conforme a Figura 4.72. Assim, a geometria de coordenação do íon Hg(II) do complexo (**12**) descende de uma geometria tetraédrica distorcida, para uma geometria de coordenação octaédrica com distorção rômbrica⁶⁴. A expansão equatorial é observada através das ligações Hg1····N13 [2,719(5)Å] e Hg1····N13' [2,719(5)Å]. [Código de simetria ('): -x, y, ½-z].

Os comprimentos de ligação Hg1-N11 axiais diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação Hg1····N13, Hg1····N13', Hg1-N31 e Hg1-N31' equatoriais, sendo mais curtos e correspondendo, portanto a uma distorção rômbrica. Esta consideração envolve um íon metálico no centro do eixo axial (Hg1), constituída por dois átomos N nas extremidades (N11 e N11') e quatro átomos de N (N31, N31', N13 e N13') nas extremidades do eixo equatorial, respectivamente, conforme a Figura 4.72.

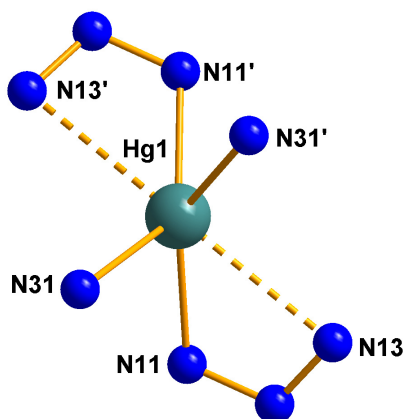


Figura 4.72 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Hg(II) do complexo (**12**).

O efeito estérico imposto pelo ligante neutro piridina sobre os ligantes triazenidos 1-(4-nitrofenil)-3-(4-clorofenil)triazenido no complexo (**12**), também se reflete nos ângulos de ligações N11-Hg1-N11' de 134,468(1)° e N13-Hg1-N13' de 168,546(2)°, desviados do ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação linear. Existe uma compressão feita por duas moléculas de piridina provocando um ângulo para N31-Hg1-N31' de 76,629(1)° e um ângulo interplanar de 49,01(0,17)°

entre os fragmentos N11-Hg1-N11' e N31-Hg1-N31'. O íon Hg(II) está 0,8847(1)Å fora do plano formado por quatro ligações, Hg1-N11, Hg1-N11', Hg1-N31 e Hg1-N31'. [código de simetria ('): -x, y, ½-z].

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (12) 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, C35-H35····O2 [2,5068(1)Å, 126,174(3)°] (código de simetria ('): -x, y, ½-z), conforme a Figura 4.73. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico c.

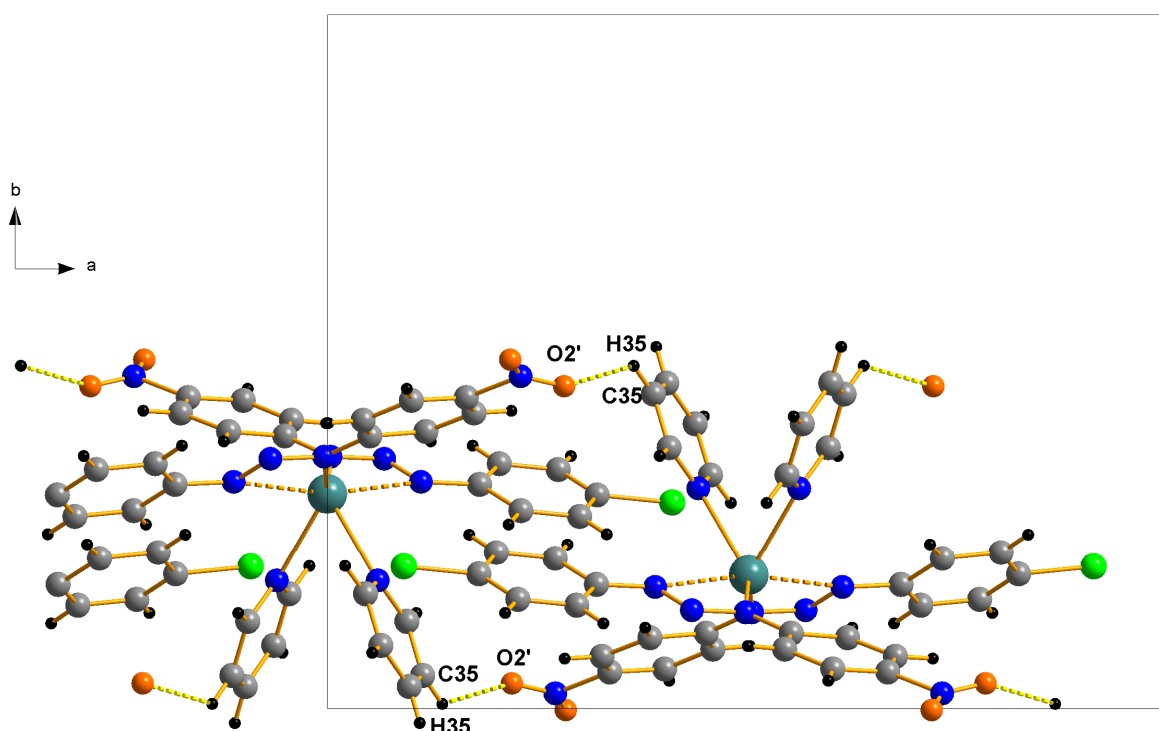


Figura 4.73 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (12) ao longo da direção cristalográfica [100] em função das interações intermoleculares C35-H35····O2, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico c.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (12) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.31. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.31 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (12). Desvios padrão entre parênteses.

Hg(1)-N(11)	2,168(4)
Hg(1)-N(31')	2,510(5)
Hg(1)⋯N(13)	2,719(5)
N(11)-N(12)	1,320(5)
N(12)-N(13)	1,287(6)
N(13)-N(12)-N(11)	109,9(4)
N(11)-Hg(1)-N(31')	85,911(1)
N(11)-Hg(1)-N(31)	132,731(1)
N11-Hg1-N11'	134,468(1)
N13-Hg1-N13'	168,546(2)
O(1)-N(1)-O(2)	134,0(7)

Código de simetria ('): -x, y, ½-z.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.13 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (13)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do complexo (13) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3/\text{H}_3\text{COH}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (13), no Capítulo 3, pág. 123.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 4137 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,94 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 44842 reflexões envolveu a rejeição de 11560, totalizando 33282 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 (13) estão listados na Tabela 3.13, pág. 79.

4.1.13.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (13)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (13) 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 O tipo de Bravais P corresponde a inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações quanto às condições de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $0l0$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 , paralelo ao eixo cristalográfico b , por ser perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c .

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 quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 3484,4(10)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 48,39 \sim 48 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Ni}(\text{C}_{34}\text{N}_8\text{Cl}_4)]$, ou seja, $\{\text{Ni}[\text{ClC}_6\text{NNNC}_6\text{Cl}]_2(\text{C}_5\text{N})_2\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para um complexo mononuclear, geometria octaédrica distorcida, admitindo-se dois íons triazenidos $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]^-$ e duas moléculas neutras de piridina em configuração *cis*, como ligantes no ambiente de coordenação do íon Ni(II). Este modelo previsto, $\{\text{Ni}[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]_2(\text{C}_5\text{N})_2\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(13)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (33282) com exclusão das rejeitadas (11560) e o grupo espacial $P2_1/c$, foi obtida *via Métodos Diretos* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (13) 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 4137 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 394 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 $R_1(\text{dados observados}) = 4,12\%$;
- Ponderado $wR_2 = 12,85\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 6,98\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 4137 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0722P)^2 + 0,0000P]$ 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 (**13**) encontra-se inseridos na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (13).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	189	4378	12,84%
Anisotrópicos Sem H	424	4378	5,49%
Anisotrópicos Com H	394	4137	4,12%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (**13**) encontram-se reunidos na Tabela 3.13, pág. 79.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (13)

A estrutura cristalina de (**13**) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Ni(II), com íon metálico com número de coordenação igual a seis, conforme a Figura 4.74.

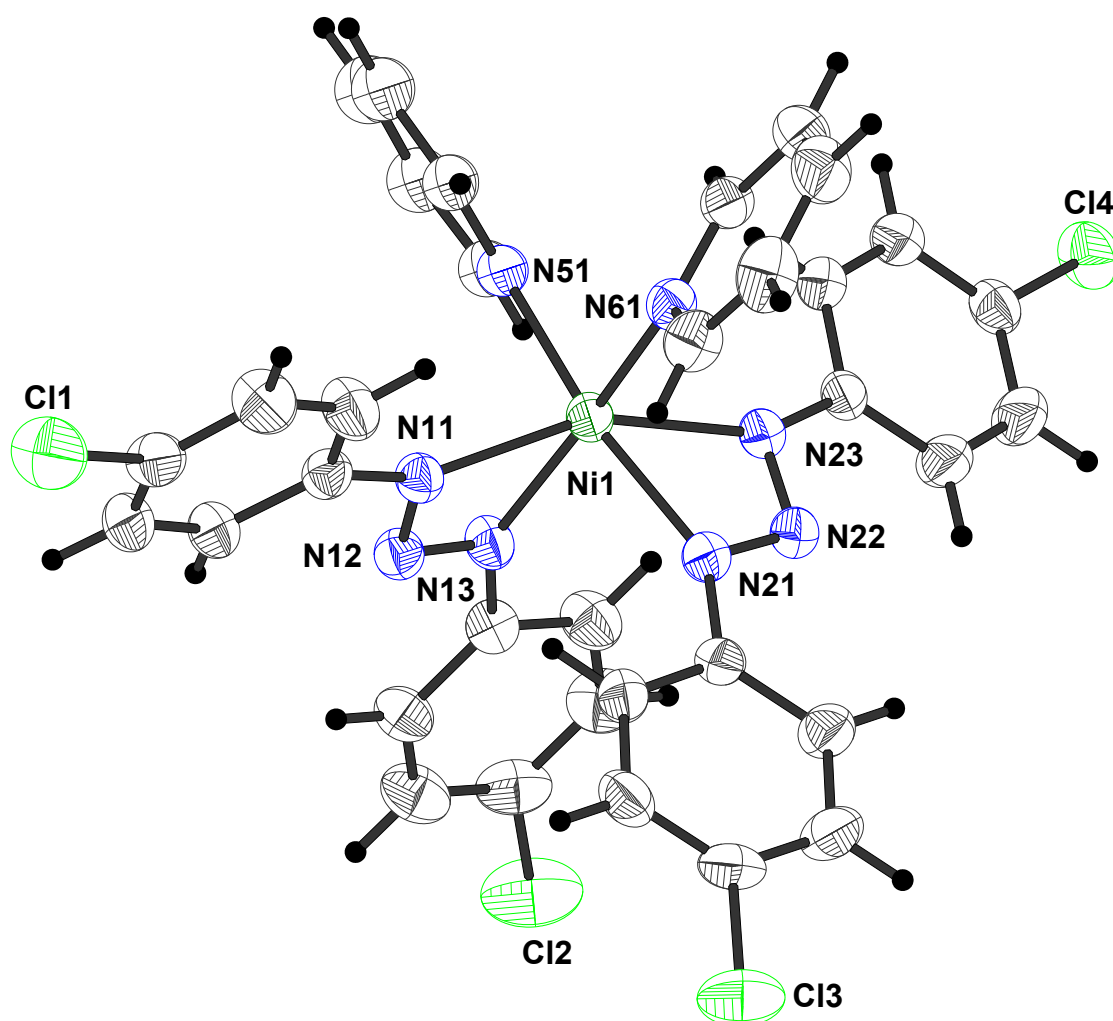


Figura 4.74 - Projeção da estrutura molecular do complexo (13). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

O íon metálico Ni(II) localiza-se em posições cristalográficas x , y , z de ordem 2, com as coordenadas fracionárias [Ni1: 0,2747(5), 0,1972(6), 0,2313(6)], de maneira que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes assimétricos e monodentados, $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{Cl}]^-$, simetricamente independente entre si e duas moléculas neutras de piridina na esfera de coordenação de cada íon Ni(II).

O ligante triazenido no complexo (13) coordena-se de modo quelato, formando dois anéis de 4 membros com o centro metálico, através dos anéis Ni1-N11-N12-N13 e Ni1-N21-N22-N23.

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Ni(II) é quadrática-planar.^{92,93} No complexo (13), cada íon Ni(II) encontra-se coordenado por

dois ânions 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazenido através do átomo N11 e N13 [Ni1–N11 = 2,107(2)Å; Ni1–N13 = 2,073(2)Å] e duas moléculas neutras de piridina, através dos átomos N51 e N61 [Ni1–N51 = 2,092(2)Å; Ni1–N61 = 2,097(2)Å], resultando em uma geometria de coordenação octaédrica com distorção rômica. A distorção tetragonal é observada nos eixos equatoriais, através dos ângulos [N11–Ni1–N13 = 60,316(6)°; N13–Ni1–N21 = 89,085(7)°; N21–Ni1–N61 = 88,970(6)° e N61–Ni1–N11 = 109,175(7)°]. Esse comprimento de ligação Ni–N_(piridina) e Ni–N_(triazeno) é semelhante ao comprimento de ligação observado no complexo [Ni^{II}(Py)₂(R'C₆H₄NNNC₆H₄R)₂] (Py = piridina; R' = *o*-F; R = *p*-COCH₃)²⁴ [Ni–N_{31(Py)} = 2,086(3)Å] e [Ni–N_{1(triazeno)} = 2,064(3)Å].

Os comprimentos de ligação Ni1–N11 e Ni1–N23 axiais diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação Ni1–N13, Ni1–N21, Ni1–N51 e Ni1–N61 equatoriais, sendo mais curtos e correspondendo, portanto a uma distorção tetragonal rômica. Esta consideração envolve um íon metálico no centro do eixo axial (Ni1), constituída por dois átomos N nas extremidades (N11 e N23) e quatro átomos de N (N13, N21, N51 e N61) nas extremidades do eixo equatorial, respectivamente, conforme mostra a Figura 4.75.

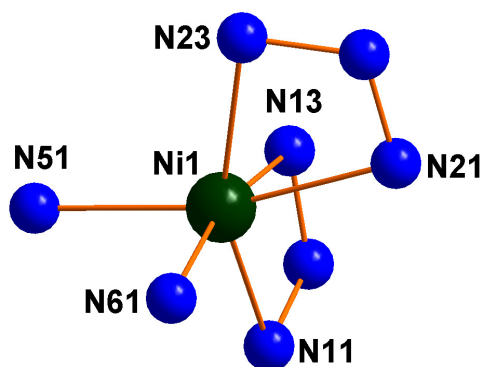


Figura 4.75 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) do complexo (13).

Dado ao modo de coordenação bidentado do ligante triazenido no complexo (13), os comprimentos das ligações N11–N12 [1,315(3)Å], N12–N13 [1,301(3)Å], N21–N22 [1,297(3)Å] e N22–N23 [1,324(3)Å] são praticamente semelhantes. O comprimento da ligação 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

O efeito estérico imposto pelo ligante neutro piridina sobre os ligantes triazenidos 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazenido no complexo (**13**), também se reflete nos ângulos de ligações N11-Ni1-N23 de 156,187(8)°, N21-Ni1-N51 de 168,546(2)° e N13-Ni1-N61 de 168,548(8)°, desviados do ângulo ideal de 180° para uma geometria de coordenação octaédrica. Existe uma compressão feita por duas moléculas de piridina provocando um ângulo para N51-Ni1-N61 de 92,903(7)° e um ângulo interplanar de 88,91(0,10)° entre os fragmentos [N11-Ni1-N13, N51-Ni1-N61] e também, um ângulo interplanar de 88,18(0,09)° entre os fragmentos [N21-Ni1-N23, N51-Ni1-N61].

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (**13**) 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, C66-H66·····Cl1' [2,8048(3)Å; 136,863(12)°] e C63''-H63''·····Cl2 [2,7753(4)Å; 154,411(12)°] (*código de simetria* ('): -x, -1/2+y, 1/2-z; ("): 1-x, -1/2+y, 1/2-z), conforme a Figura 4.76. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico a.

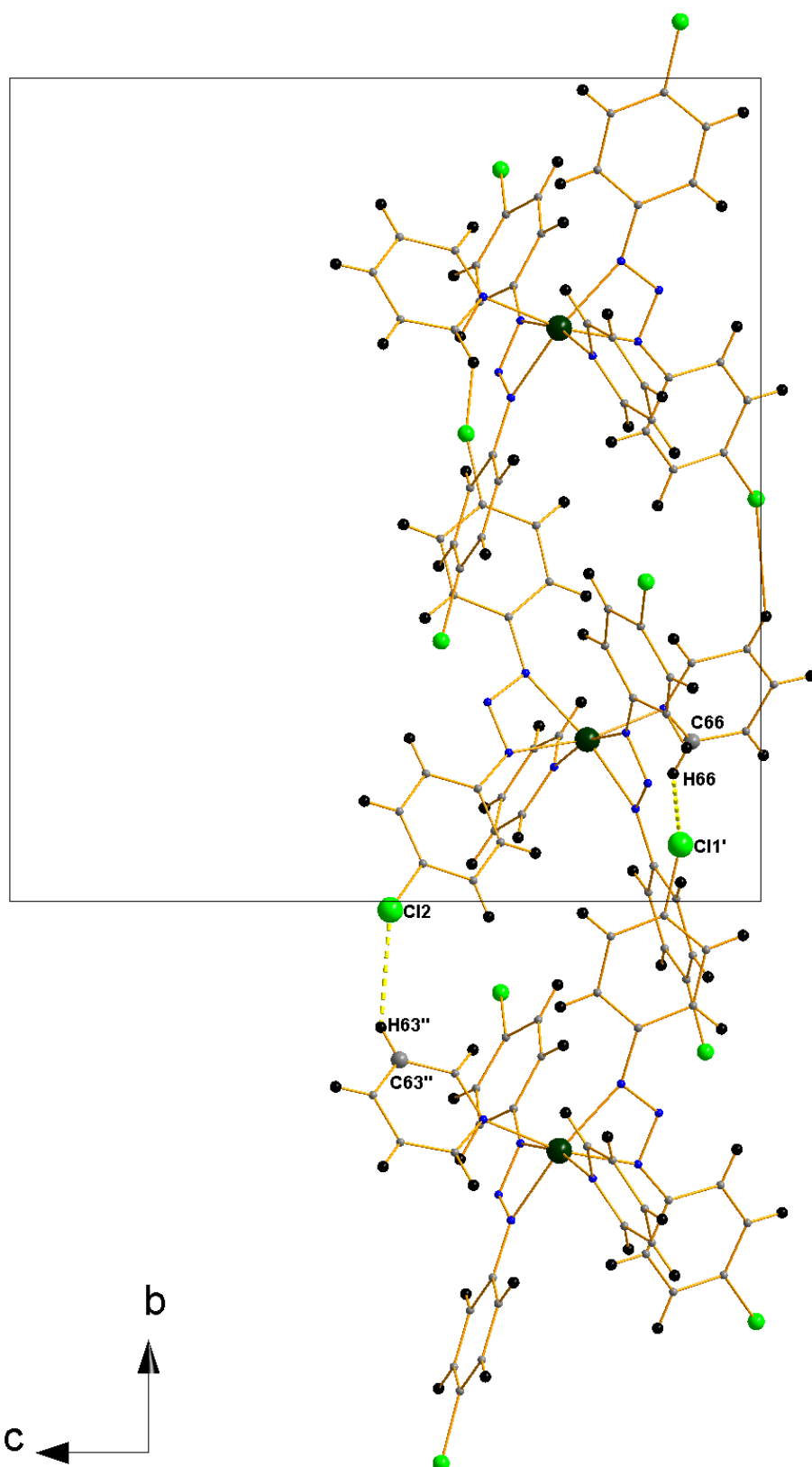


Figura 4.76 - Projeção do arranjo supramolecular 1D do complexo (13) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C66-H66...Cl1 e C63-H63...Cl2, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico a.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (**13**) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.33. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.33 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (13). Desvios padrão entre parênteses.

Ni(1)-N(11)	2,107(2)
Ni(1)-N(13)	2,073(2)
Ni(1)-N(21)	2,073(2)
Ni(1)-N(23)	2,103(2)
Ni(1)-N(51)	2,092(2)
Ni(1)-N(61)	2,097(2)
N(11)-N(12)	1,315(3)
N(12)-N(13)	1,301(3)
N(21)-N(22)	1,297(3)
N(22)-N(23)	1,324(3)
N(11)-N(12)-N(13)	106,9(2)
N(21)-N(22)-N(23)	107,0(2)
N(11)-Ni1-N(13)	60,316(6)
N(13)-Ni1-N(21)	89,085(7)
N(21)-Ni1-N(61)	88,970(6)
N(61)-Ni1-N(11)	109,175(7)
N(11)-Ni1-N(23)	156,187(8)
N(21)-Ni1-N(51)	168,546(2)
N(13)-Ni1-N(61)	168,548(8)
N(51)-Ni1-N(61)	92,903(7)

E – Análises e Caracterizações Complementares

E.1 – Espectroscopia Eletrônica

O complexo (**13**) apresenta três bandas de absorção intensas em 355nm, 295nm e 238nm, típico de compostos hexacoordenados¹¹¹, Ni²⁺. O espectro eletrônico do complexo (**13**), obtido da solução em THF (0,05mol.L⁻¹), é apresentado na Figura 4.111.

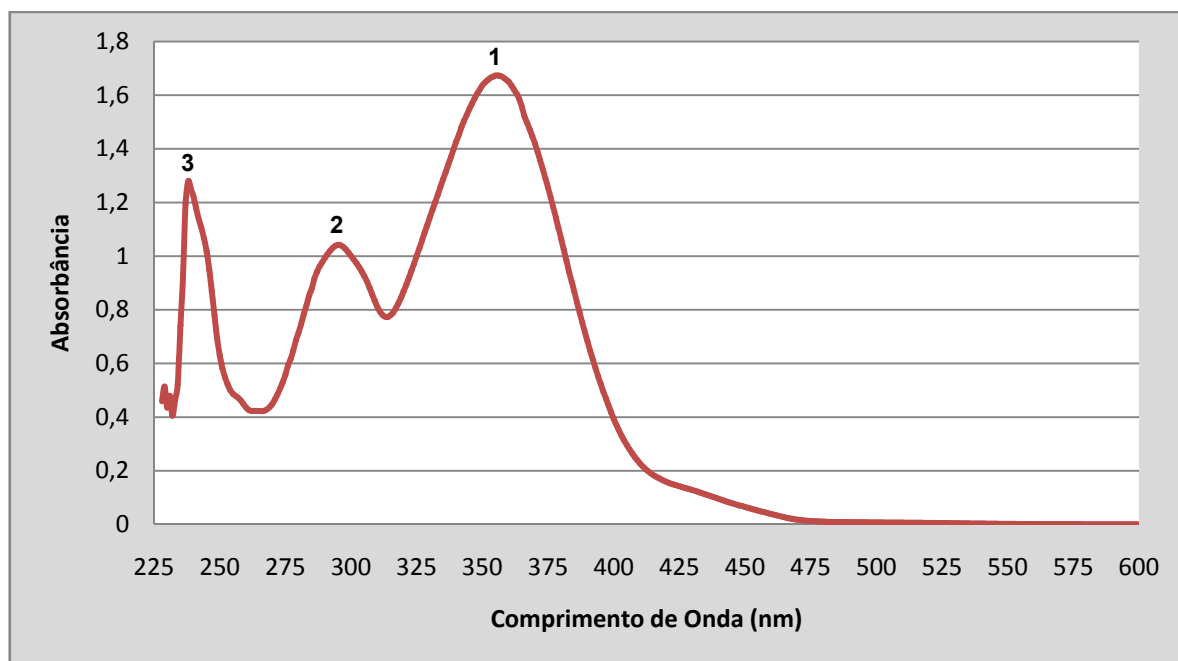


Figura 4.111 - Espectro eletrônico de absorção na região UV-Vis do complexo (13) em THF: (1) – 355nm, (2) – 295nm e (3) – 238nm.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.14 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**14**)

Cristais azuis, vítreos, com hábito prismático do complexo (**14**) 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 (**14**), no Capítulo 3, pág. 125.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 2139 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 2,04 a 27,25° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 5739 reflexões envolveu a rejeição de 275, totalizando 5464 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 (**14**) estão listados na Tabela 3.14, pág. 80.

4.1.14.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (**14**)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (**14**) 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 O tipo de Bravais P corresponde a inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações quanto às condições de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $0l0$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 , paralelo ao eixo cristalográfico b , por ser perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c .

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 quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 2072,0(3)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 28,77 \sim 29 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica próxima a $[\text{Ni}(\text{C}_{20}\text{N}_8\text{O}_2)]$, ou seja, $\{\text{Ni}[\text{N}_2\text{C}_4\text{NNNC}_6\text{NO}_2(\text{C}_5\text{N})]\} \cdot \text{C}_5\text{N}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para a parte assimétrica da molécula do complexo mononuclear, geometria octaédrica, admitindo-se apenas um íon triazenido $[\text{N}_2\text{C}_4\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)]^-$, uma molécula neutra de piridina, como ligante no ambiente de coordenação do íon Ni(II) e uma molécula neutra de piridina como solvato de cristalização. Este modelo previsto, $\{\text{Ni}[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(14)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (5464) com exclusão das rejeitadas (275) e o grupo espacial $P2_1/c$, foi obtida *via Métodos Diretos* (SHELXS-86).⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (14) 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 2139 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 279 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 $R_1(\text{dados observados}) = 3,41\%$;
- Ponderado $wR_2 = 9,87\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 4,39\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2139 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0534P)^2 + 0,7995P]$ 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 (**14**), encontra-se inseridos na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (14).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	122	2139	11,42%
Anisotrópicos Sem H	277	2139	6,42%
Anisotrópicos Com H	278	2139	3,41%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (**14**), encontram-se reunidos na Tabela 3.14, pág. 80.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (14)

A estrutura cristalina de (**14**) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Ni(II), no qual o íon metálico é hexacoordenado, com número de coordenação igual a seis, conforme a Figura 4.77.

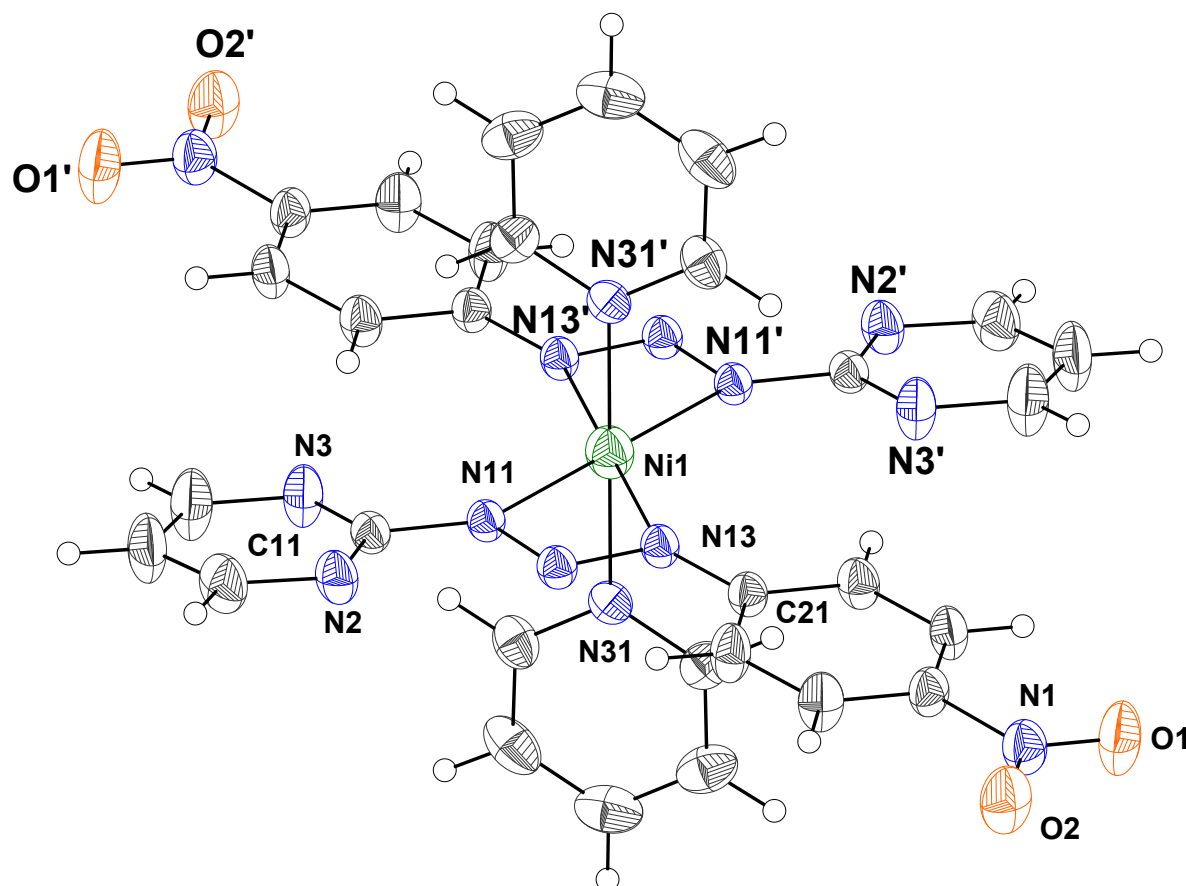


Figura 4.77 - Projecção da estrutura molecular do complexo (**14**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Para maior clareza da projecção, foi omitido o solvato de cristalização. (código de simetria (')): $-x, -y, -z$).

O íon metálico Ni(II) localiza-se em posições cristalográficas gerais x, y, z , com as coordenadas fracionárias [Ni1: 0,0000, 0,0000, 0,0000], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante assimétrico e monodentado, $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^-$, simetricamente independente entre si, uma molécula neutra de piridina na esfera de coordenação de cada íon Ni(II) e uma molécula neutra de piridina como solvato de cristalização. O complexo (**14**) situa-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem **2**, ou seja, a parte assimétrica é constituída por meia molécula do composto e a outra metade é gerada através da operação de simetria $-x, -y, -z$.

O ligante triazenido no complexo (**14**) coordena-se de modo quelato, formando dois anéis de 4 membros com o centro metálico, através dos anéis Ni1-N11-N12-N13 e Ni1-N11'-N12'-N13'. (código de simetria (')): $-x, -y, -z$).

Basicamente, a geometria de coordenação mais comum do íon de Ni(II) é quadrática-planar.^{92,93} No complexo (**14**), cada íon Ni(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-pirimidinil)-3-(4-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11, N13 e N11' e N13' Ni1–N11 = 2,0966(17)Å; Ni1–N13 = 2,1238(18)Å e duas moléculas neutras de piridina em configuração *trans*, através dos átomos N31 e N31' Ni1–N31 = 2,0856(19)Å, resultando em uma geometria de coordenação octaédrica (*código de simetria* ('): -x, -y, -z), conforme a Figura 4.78. Esse comprimento de ligação Ni-N_(piridina) e Ni-N_(triazeno) é semelhante ao comprimento de ligação observado no complexo [Ni^{II}(Py)₂(R'C₆H₄NNNC₆H₄R)₂] (Py = piridina; R' = *o*-F; R = *p*-COCH₃)²⁴ [Ni–N31_(Py) = 2,086(3)Å] e [Ni–N1_(triazeno) = 2,064(3)Å].

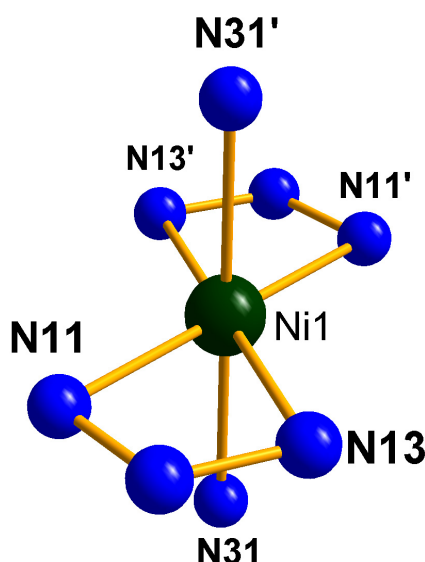


Figura 4.78 - Projeção estrutural parcial da esfera de coordenação do íon Ni(II) do complexo (**14**).

Os ângulos de ligação da coordenação equatorial são próximos aos ângulos retos ideais: N31–Ni1–N11 = 90,349(2)°, N31–Ni1–N13 = 89,463(2)°, N11–Ni1–N13' = 120,344(3)° e N11–Ni1–N13 = 59,656(3)°. Os ângulos N31–Ni1–N31', N11–Ni1–N11' e N13–Ni1–N13' são ideais e iguais a 180°. O ângulo do fragmento N12–N11–C11 é de 116,006(8)°, confirmando que a hibridização do átomo de nitrogênio N11 é intermediária entre sp^2 e sp^3 . Já os ângulos [N12–N13–C21=114,934(7)° e N12–N11–C11=116,006(8)°], significam que esta hibridização intermediária é válida para os átomos N13 e N11 resultantes da deslocalização da carga formal negativa do íon ligante [N₂C₄H₃NNNC₆H₄(NO₂)] na cadeia triazenídica e do substituinte arila terminais.

Dado ao modo de coordenação bidentado do ligante triazenido, os comprimentos das ligações N11-N12 [1,312(3)Å] e N12-N13 [1,298(2)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

Na Figura 4.79, observa-se uma projeção do ligante [N₂C₄H₃NNNC₆H₄(NO₂)]⁻ no complexo (14) isolado do ambiente de coordenação do íon Ni(II) e a distorção da planaridade global do mesmo.

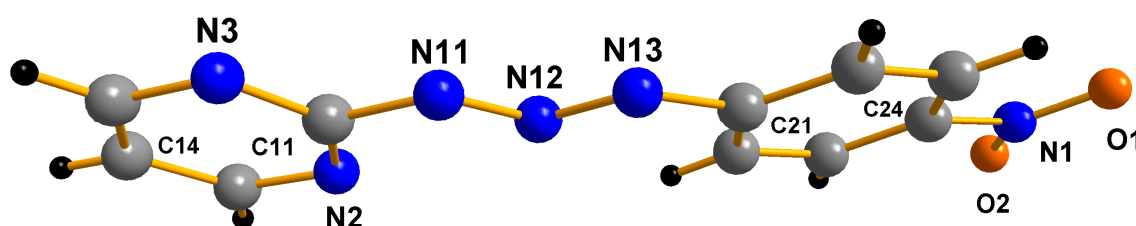


Figura 4.79 - Projeção isolada do íon ligante triazenido [N₂C₄H₃NNNC₆H₄(NO₂)]⁻ no complexo (14).

O anel fenílico C21-C22-C23-C24-C25-C26 e o anel pirimidínico C11-N2-C13-C14-N3-C16 formam um ângulo interplanar de 10,92(0,14)° entre si e individualmente, não desviam apreciavelmente da planaridade (r.m.s = 0,0022Å) e r.m.s. = 0,0071Å), respectivamente.

Mesmo diante da significativa acidez π do substituinte nitro (*p*-NO₂) e do grupo pirimidínico do ligante triazenídico no complexo (14), estes não contribuíam para o desvio da planaridade global. Acredita-se que a sua grande contribuição para a planaridade global foi a interação intramolecular C22'-H22'⋯N3 [2,4511(1)Å; 170,388(5)°] (*código de simetria* ('): -x, -y, -z), na forma de ligações de hidrogênio não-clássica entre o anel de piridina N31-C36 e o plano de coordenação do íon Ni(II) (geometria octaédrica), definido pelos átomos N31, N31', N11, N13, N11' e N13'.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (**14**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intramoleculares e intermoleculares.

Na Tabela 4.35 estão reunidas às ligações de hidrogênio observadas no complexo (**14**).

Tabela 4.35 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (14). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	A
C22'-H22'	0,93	2,4511(1)	3,3716(2)	N3
C15-H15	0,93	2,5338(2)	3,4607(3)	O1''
C23'''-H23'''	0,93	2,5934(1)	3,4250(2)	O1

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

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.80, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C22'-H22'...N3 [2,4511(1)Å; 170,388(5)°] (*código de simetria* ('): -x, -y, -z) no complexo (**14**).

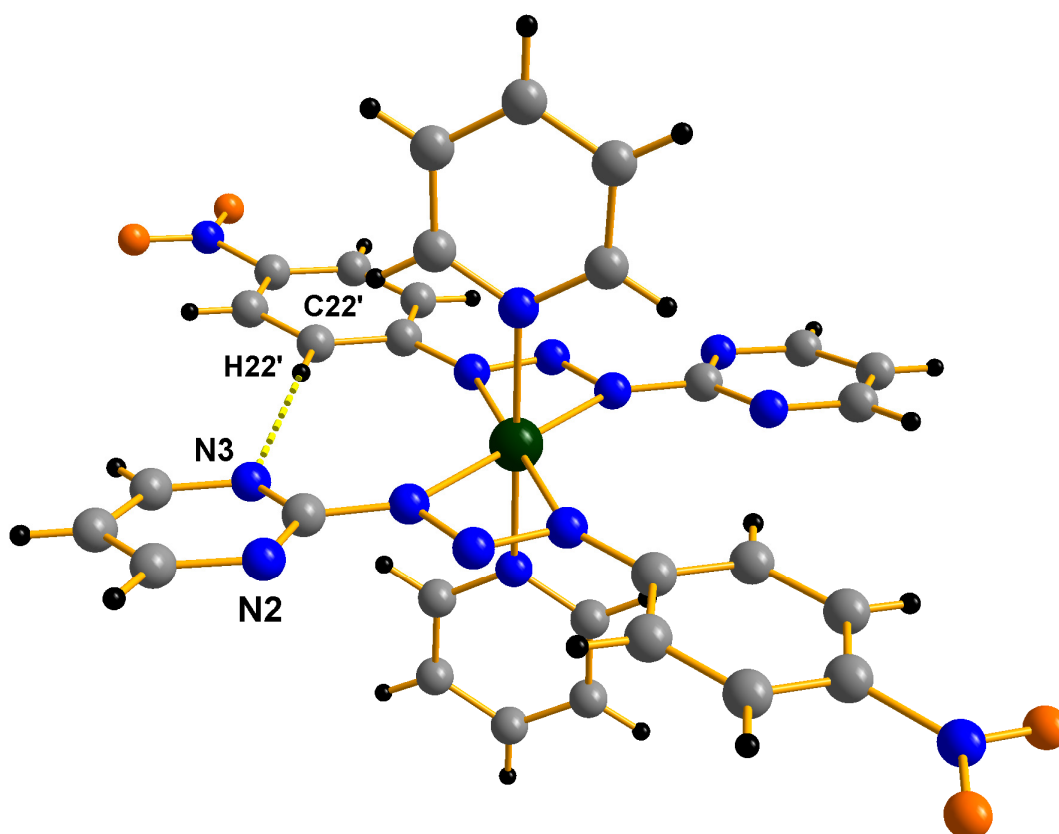


Figura 4.80 - Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares C22-H22 \cdots N3 no complexo (14).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do complexo (14) associam-se na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 1 0], em função das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C15-H15 \cdots O1' [2,5338(2)Å; 174,501(7)°] e C23''-H23'' \cdots O1' [2,5934(1)Å; 149,131(5)°] (*código de simetria* ('): $x, 1+y, z$; (''): $-x, -y, -z$), conforme a Figura 4.81. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico a .

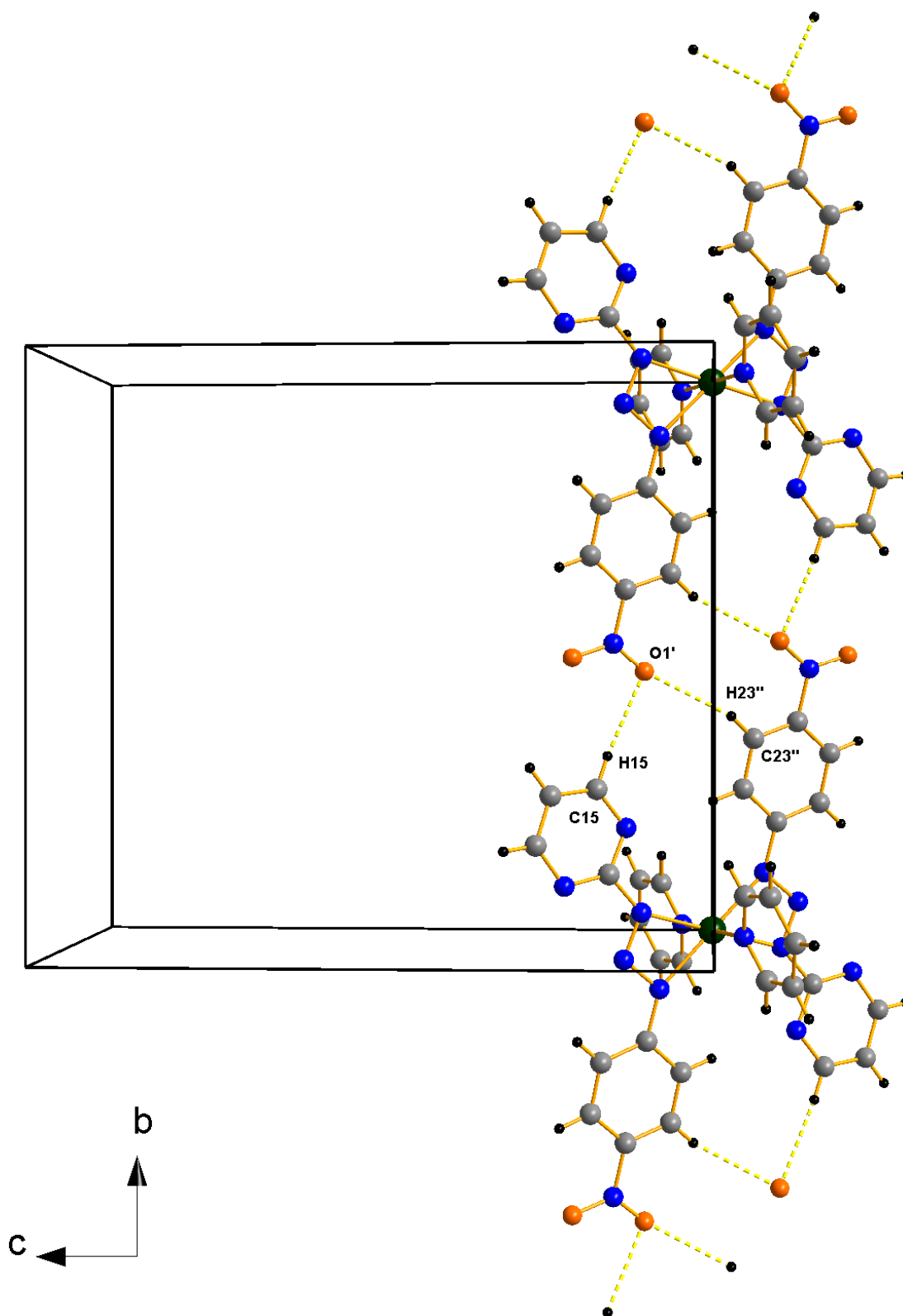


Figura 4.81 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (14) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C15-H15·····O1 e C23-H23·····O1, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico a.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (14) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.36. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.36 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (14). Desvios padrão entre parênteses.

Ni(1)-N(11)	2,0966(17)
Ni(1)-N(13)	2,1238(18)
Ni(1)-N(31)	2,0856(19)
N(11)-N(12)	1,312(3)
N(12)-N(13)	1,298(2)
N11-C11	1,391(3)
N13-C21	1,402(3)
N(11)-N(12)-N(13)	106,831(7)
N(12)-N(11)-C(11)	116,006(8)
N(12)-N(13)-C(21)	114,934(7)
N(11)-Ni1-N(13 ¹)	120,344(3)
N(11)-Ni1-N(31)	90,349(2)
N(31)-Ni1-N(13)	89,463(2)
N(11)-Ni1-N(13)	59,656(3)

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

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.15 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Ag}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3]\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (15)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do complexo (15) 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 (15), no Capítulo 3, pág. 127.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 3109 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,11 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 18890 reflexões envolveu a rejeição de 2722, totalizando 16168 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura⁹¹ cristalina e molecular do complexo (15).

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (15) estão listados na Tabela 3.15, pág. 81.

4.1.15.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (15)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (15) 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:

$$N_{AM} = 899,79(3) \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 24,99 \sim 25 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo multinuclear com a fórmula empírica $[\text{Ag}(\text{C}_{17}\text{N}_5\text{O}_6)]$, ou seja, $\{\text{Ag}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]\} \cdot \text{C}_3$, 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 $[(\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC})]^-$ como ligante no ambiente de coordenação do íon $\text{Ag}(\text{I})$ e uma molécula de benzeno como solvato de cristalização.

Considerando-se a carga formal $1+$ do íon prata e um complexo neutro, este deveria apresentar a fórmula $[\text{Ag}(\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC})]$ 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 (15). A estrutura molecular final do complexo resultou na forma de um sistema binuclear de Ag(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 (16168) com exclusão das rejeitadas (2722) 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 (15) 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 3109 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 257 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 $R_1(\text{dados observados}) = 2,13\%$;
- Ponderado $wR_2 = 7,02\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 2,31\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 3109 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0508P)^2 + 0,5482P]$ 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 (15) encontra-se inseridos na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (15).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	117	3862	12,98%
Anisotrópicos Sem H	262	3862	3,04%
Anisotrópicos Com H	257	3109	2,13%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (15) encontram-se reunidos na Tabela 3.15, pág. 81.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (15)

A estrutura cristalina de (15) é constituída de moléculas de um complexo binuclear neutro de Ag(I), no qual o íon metálico é bicoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a dois, incluindo uma molécula de benzeno como solvato de cristalização, conforme a Figura 4.82.

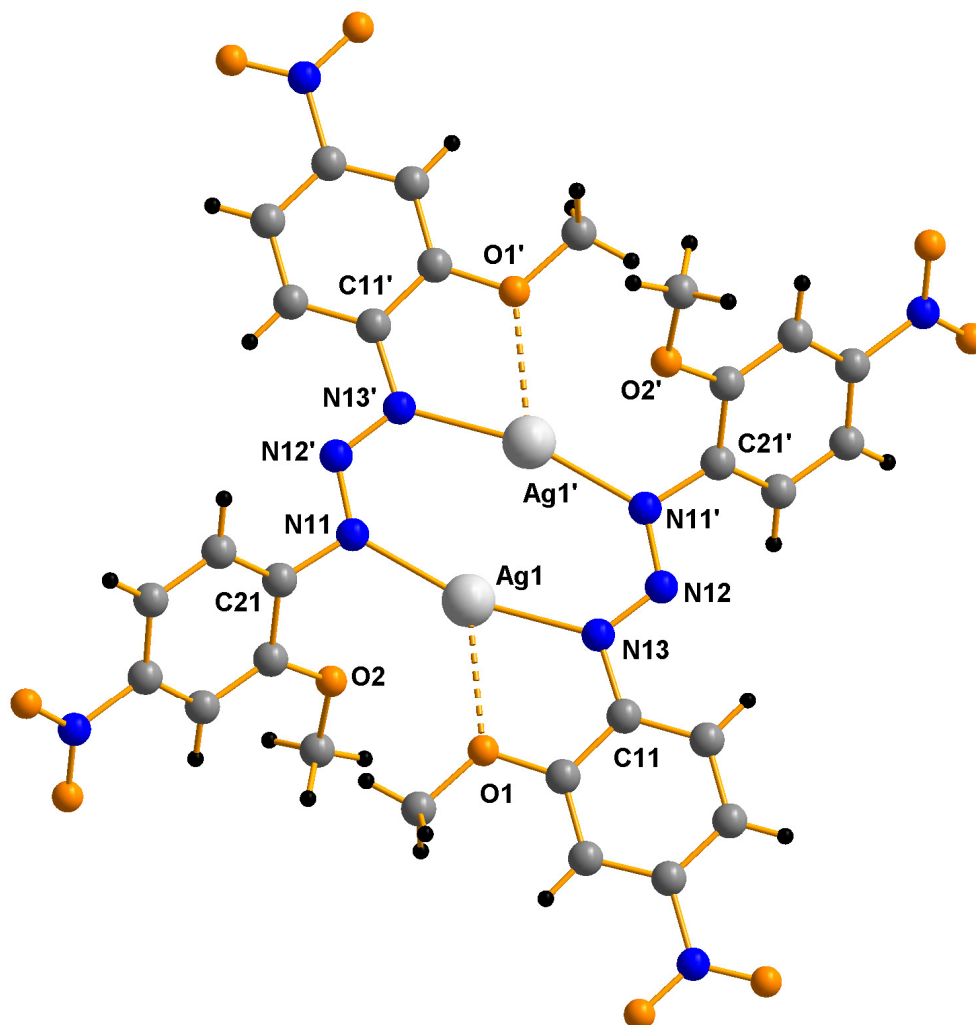


Figura 4.82 - Projeção da estrutura molecular do complexo (15). Por motivo de clareza, foi omitida a molécula de benzeno. [código de simetria ('): $-x, 2-y, -z$].

Os íons metálicos Ag(I) situam-se em posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias [Ag1:0,15891, 0,89248, 0,05111] e [Ag1':-0,15891, 1,10752, -0,05111], de maneiras que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes $[\text{Ag}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_6]_2^-$ na esfera de coordenação de cada íon Ag(I). Resulta em uma entidade molecular binuclear acêntrica.

Basicamente, a geometria de coordenação do íon de Ag(I) é linear.^{92,93} Cada íon Ag(I) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 [Ag1–N11 = 2,157(2) e Ag1–N13 = 2,177(2)Å] e as respectivas ligações geradas pela operação de inversão, [Ag1'–N11' e Ag1–N13'; código de simetria ('): $-x, 2-y, -z$] respectivamente, resultando em uma geometria de ligação linear dos íons Ag(I). O ângulo de ligação entre N11–Ag1–

N13 é $165,24(9)^\circ$, confirmando a geometria de coordenação próximo a linearidade, bastante comum para íons Ag(I).

A Tabela 4.38 permite comparar as distâncias Ag-N_{triazeno} do complexo (15) com o [Ag(R-NNN-R)]₂ (R = 2-C₆H₄-C(O)OCH₃) sintetizado por *Rios-Moreno et al.* (2003, pág. 565)⁵² e o [Ag(R-NNN-R)]₄ (R = 2-C₆H₄-COCH₃) sintetizado por *Payehghadr et al.* (2006).²⁵

Tabela 4.38 - Comparação entre as distâncias Cu-N_{triazeno} do [Ag(R-NNN-R)]₂ (R = 2C₆H₄C(O)OCH₃), [Ag(R-NNN-R)]₄ (R = 2-C₆H₄COCH₃) e do complexo (15).^{25,52}

[Ag(R-NNN-R)] ₂ (R = 2-C ₆ H ₄ -C(O)OCH ₃)	[Ag(R-NNN-R)] ₄ (R = 2-C ₆ H ₄ -COCH ₃)	Complexo (15)
Ag-N _(triazeno) = 2,203(7) Å	Ag1-N1 = 2,185(8) Å	Ag1-N11 _(triazeno) = 2,157(2) Å
Ag-N _(triazeno) = 2,165(7) Å	Ag1-N12 = 2,217(9) Å	Ag1-N13 _(triazeno) = 2,177(2) Å

O ligante [O₂NC₆H₄NNNC₆H₄NO₂]⁻ atua como ponte μ₂-(N₃Ag₂) [N11-Ag1-N13'-Ag1'] e como ponte μ₂-(NAg₂) [Ag1-N11-Ag1'], [Ag1-N13-Ag1'] (*Código de simetria* ('): -x, 1-y, 1-z). Esta forma surpreendente 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 Ag(I) no complexo (15).

Na molécula do complexo (15) (ver Figura 4.83), os íons de Ag(I) [Ag1...Ag1'] apresentam interações metálicas com o comprimento de ligação igual a 2,7460(4) Å; e, dois átomos de O [O1, O1'] possuem ligações polarizadas oriundas do grupo metóxi (o-OCH₃) que encontram-se na esfera de coordenação do íon de Ag(I). Assim, admite-se que a geometria de coordenação dos íons Ag(I) descende de uma geometria de coordenação linear, comum aos íons de Ag(I), se expande para uma geometria de coordenação quadrática – planar distorcida. A expansão da geometria é observada através das ligações Ag1-N11 = 2,157(2) Å, Ag1-N13 = 2,177(2) Å, Ag1...O1 [2,5295(2)] e Ag1...Ag1' [2,7460(4) Å].

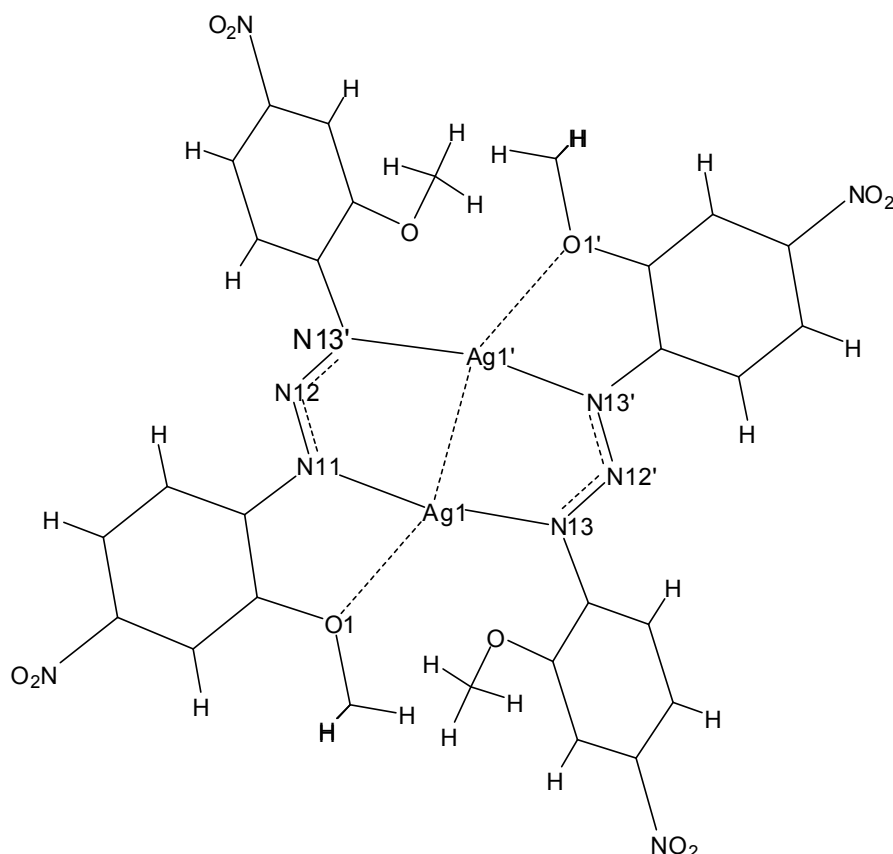
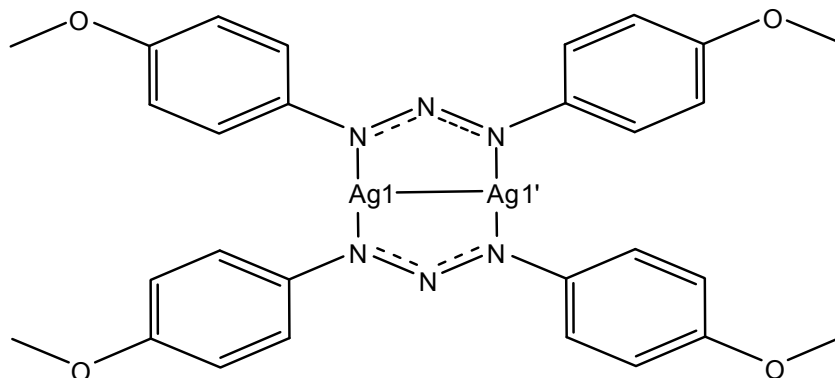


Figura 4.83 - Fórmula estrutural das ligações e das interações no complexo (15). [código de simetria ('): -x, 2-y, -z].

A distância de ligação no complexo (15), $\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}'$ é $2,7460(4)\text{\AA}$ e esta distância apresenta boa concordância com a distância inter-metálica, citada para o complexo $[\text{Ag}(\text{MeORNNR}(\text{OMe}))_4]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$) [$\text{Ag1}\cdots\text{Ag2} = 2,698(1)\text{\AA}$]⁵⁷, como mostra o Esquema 5. Considerando-se a distância $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ no metal [$2,89(9)$]⁴⁶, conclui-se que ocorre uma interação metálica no complexo (15). Esta observação leva a expansão do número de coordenação dois para quatro na forma de uma geometria de coordenação quadrática - planar distorcida para o íon Ag(I) .

Os ângulos de ligações no complexo (15) são próximos aos ângulos retos ideais: $\text{N13-Ag1}\cdots\text{Ag1}' = 84,22(6)^\circ$ e $\text{Ag1}'\cdots\text{Ag1-N11} = 81,36(2)^\circ$. A acentuada distorção da geometria de coordenação quadrática - planar é caracterizado pelo ângulo de ligação $\text{O1-Ag1-N13} = 69,26(7)^\circ$ e $\text{N11-Ag1}\cdots\text{O1} = 124,42(7)^\circ$, que desviam significativamente do ângulo ideal de 90° .

Esquema 5 - Simbologia empregada para a estrutura $[\text{Ag}(\text{MeORNNNNR}(\text{OMe}))_4]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$).⁵⁷



Os comprimentos de ligação Ag1-N11 e Ag1-N13 diferenciam-se significativamente dos comprimentos de ligação $\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}'$ e $\text{Ag1}\cdots\text{O1}$, sendo mais curtos e correspondendo, portanto a uma interação do ligante. Esta consideração envolve um íon metálico no centro do quadrado plano (Ag1), constituída por quatros átomos nas extremidades das arestas, dois átomos de N (N11 e N13), um átomo de O (O1) e um átomo de Ag ($\text{Ag1}'$), conforme mostra a Figura 4.84.

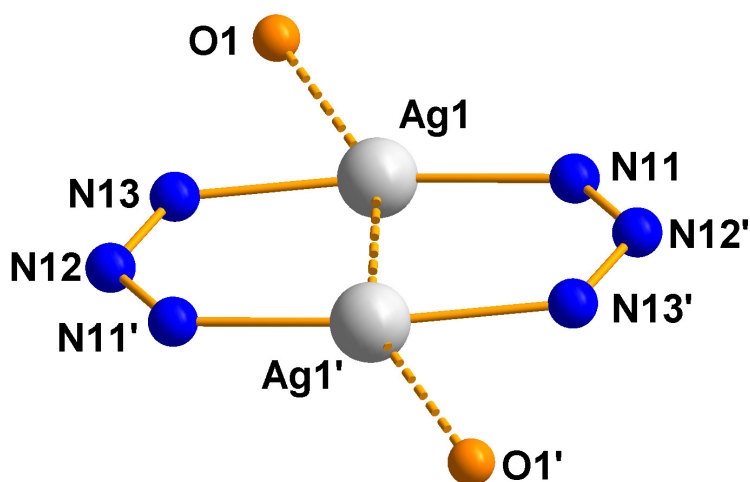


Figura 4.84 - Projeção da esfera de coordenação do íon de Ag(I) no complexo (**15**), considerando a possibilidade da interação $[\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}']$ de caráter ligante do tipo $d^{10}-d^{10}$.

A Figura 4.85 mostra que a molécula do complexo (**15**) apresenta um anel de oito membros N_6Ag_2 , formado pelos átomos $[\text{Ag1-N11-N12}'-\text{N13}'-\text{Ag1}'-\text{N11}'-\text{N12}-\text{N13}]$; *código de simetria* ($'$): $-x, 2-y, -z$], que sofrem uma interação através de uma aresta imaginária em comum entre os íons Ag1 e $\text{Ag1}'$. Esta aresta em comum envolve um íon de Ag(I) pertencentes a cadeias triazenídicas opostas.

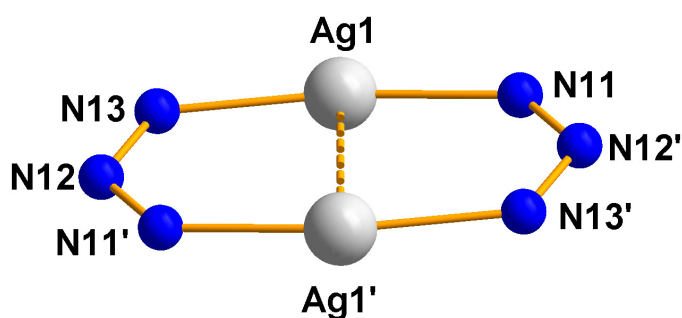


Figura 4.85 - Projeção dos anéis com oito membros N_6Ag_2 constituídos no complexo (**15**).

Analisando-se um dos ligantes triazenídicos $[CH_3O(NO_2)C_6H_3N-NNC_6H_3(NO_2)OCH_3]^+$ no complexo (**15**) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon $Ag(I)$, nota-se um significativo desvio da planaridade global entre os anéis fenílicos do mesmo [ângulos interplanares = $C11-C16 / C21-C26 = 47,20(0,10)^\circ$]. Estes valores confirmam o significativo desvio da coplanaridade global dos ligantes triazenídicos no complexo (**15**). Na Figura 4.86, mostra uma projeção do ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação do íon $Ag(I)$, demonstrando-se seu desvio da planaridade global.

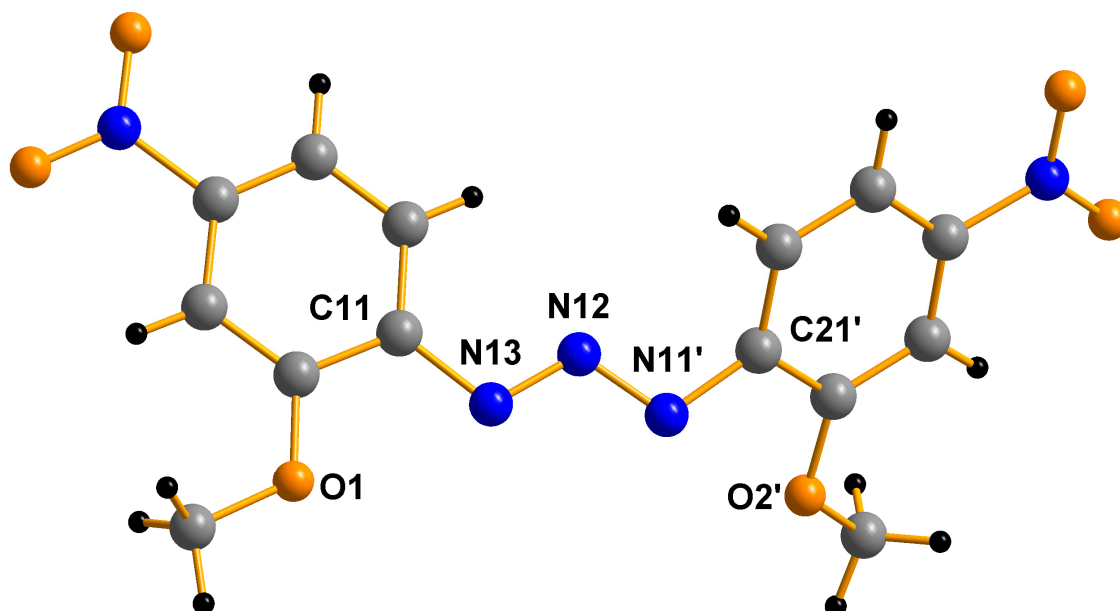


Figura 4.86 - Projeção isolada do íon ligante $[CH_3O(NO_2)C_6H_3NNNC_6H_3(NO_2)OCH_3]^+$ do complexo (**15**), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global.

Da mesma forma, o anel $[Ag1-N11-N12'-N13'-Ag1'-N11'-N12-N13]$ do complexo (**15**) é planar de acordo com o desvio médio dos átomos da planaridade global do anel (r.m.s. = $0,0011\text{Å}$).

A Figura 4.87, apresenta uma projeção do complexo (**15**), mostrando a ligação polarizada do grupo metóxi (*o*-OCH₃) [Ag1...O1 [2,5294(0)Å], que contribuem para esta planaridade observada entre os quatros íons de Ag(I).

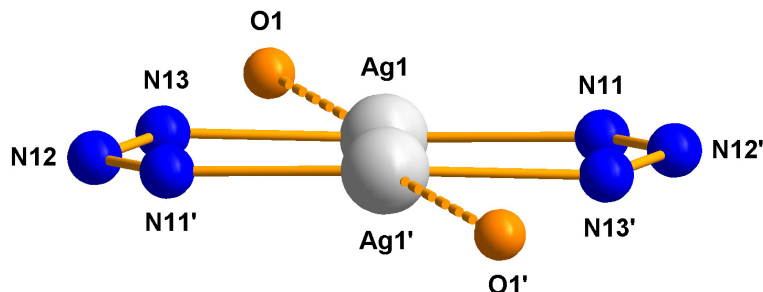


Figura 4.87 - Projeção do anel de oito membros, constituído pelos íons Ag(I) no complexo (**15**), ressaltando-se seu grau de planaridade global.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

O complexo (**15**) não apresenta no estado sólido interações que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares, através de ligações de hidrogênios intramoleculares ou intermoleculares.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (**15**) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.39 (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.39 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (**15**). Desvio padrão entre parênteses.

Ag(1)···Ag(1)'	2,7460(4)
Ag(1)-N(11)	2,157(2)
Ag(1)-N(13)	2,177(2)
Ag(1)···O(1)	2,5295(2)
N(11)-Ag(1)···O(1)	124,42(7)
N(13)-Ag(1)···Ag(1)'	84,22(6)
N(11)-Ag(1)-N(13)	165,24(9)
O(1)-Ag(1)'-N(13)	69,26(7)
Ag1'-Ag1-N11	81,36(2)

Código de simetria ('): -x, 2-y, -z.

CAPITULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.16 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Ag}[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}$ (16)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do complexo (16) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de $\text{H}_3\text{CCN}/\text{H}_3\text{COH}$. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (16), no Capítulo 3, pág. 129.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 2776 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,08 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 24009 reflexões envolveu a rejeição de 6271, totalizando 17738 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura⁹¹ cristalina e molecular do complexo (16).

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (16) estão listados na Tabela 3.16, pág. 82.

4.1.16.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (16)

A. Determinação do grupo espacial

O complexo (16) 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 O tipo de Bravais P corresponde a inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl . As observações quanto às condições de extinção zonal $h0l$ ($l = 2n$) e seriais $0k0$ ($k = 2n$) e $0l0$ ($l = 2n$), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais P a descrição do

conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 , paralelo ao eixo cristalográfico b , por ser perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c .

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 quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo é:

$$N_{AM} = 2025,81(12)\text{Å}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 28,13 \sim 28 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{Br}_2)]$, ou seja, $\{\text{Ag}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{Br}_2(\text{C}_5\text{N})]\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este valor para N_{AM} está correto para um complexo mononuclear, geometria linear, admitindo-se um íon triazenido $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{Br}_2]^-$ e uma molécula neutra de piridina como ligantes no ambiente de coordenação do íon $\text{Ag}(\text{I})$. Este modelo previsto, $\{\text{Ag}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\}$, resultou como correto após a solução e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular de **(16)**.

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (17738) com exclusão das rejeitadas (6271) e o grupo espacial $P2_1/c$, decorreu *via Síntese de Patterson*.⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo (16) 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 2776 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 272 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 $R_1(\text{dados observados}) = 3,57\%$;
- Ponderado $wR_2 = 9,71\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 5,62\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2776 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0367P)^2 + 2,5417P]$ 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 para o complexo (16), encontra-se inseridos na Tabela 4.40.

Tabela 4.40 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (16).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	121	3224	26,22%
Anisotrópicos Sem H	271	3224	16,15%
Anisotrópicos Com H	272	2776	3,57%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (16) encontram-se reunidos na Tabela 3.16, pág. 82.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (16)

A estrutura cristalina de (16) é constituída de molécula do complexo mononuclear neutro de Ag(I), no qual o íon metálico é bicoordenado, com número de coordenação igual a dois, conforme mostra a Figura 4.88.

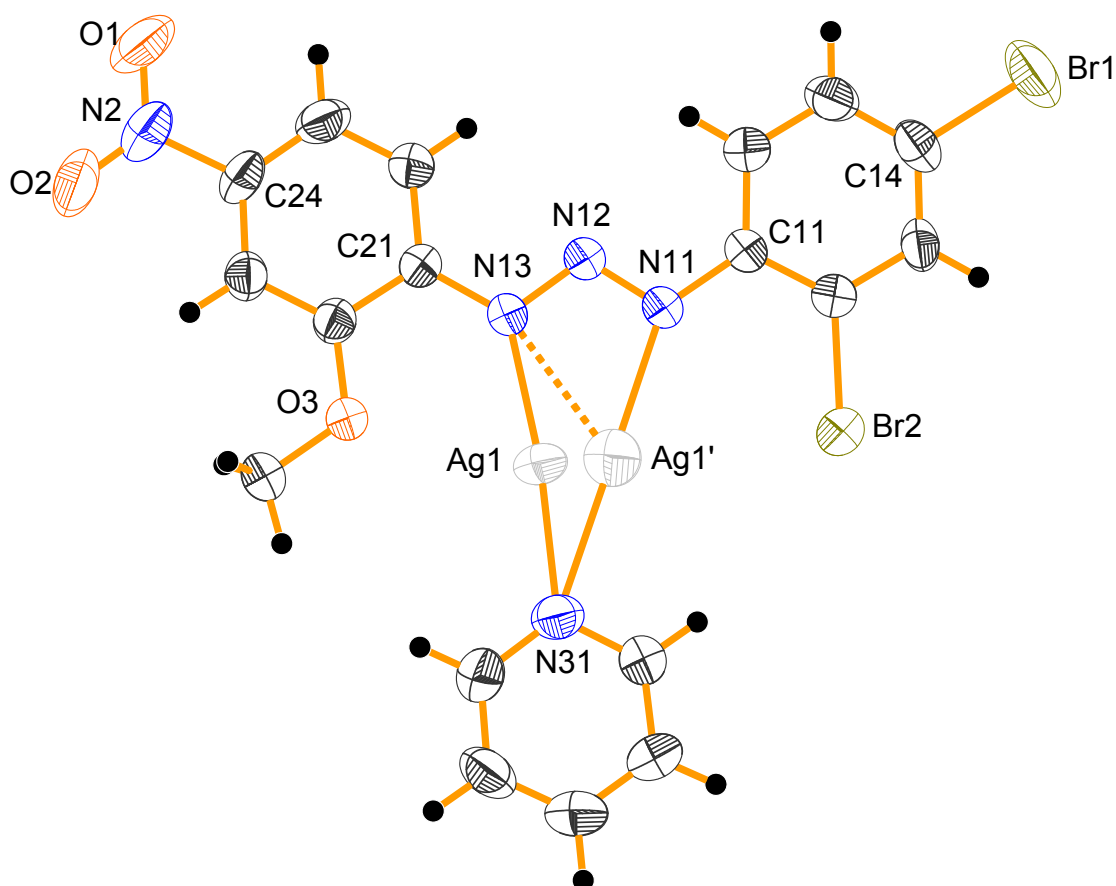


Figura 4.88 - Projeção da estrutura molecular do complexo (**16**). Elipsóides térmicos representado com um nível de probabilidade de 50%.

Os íons metálicos Ag(I) situam-se em posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias x , y , z [Ag1:0,30223, 0,23375, 0,16162] e [Ag1':0,37251, 0,24152, 0,08612], de maneiras que a molécula do complexo inclui um íon ligante $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{Br}_2]^-$ e uma molécula neutra de piridina na esfera de coordenação de cada íon Ag(I). Resulta em uma entidade molecular binuclear acêntrica. Um efeito de desordem posicional¹¹⁰ foi observado na estrutura do complexo (**16**), que é compreendido pela identificação de duas posições distintas para os átomos de prata [Ag1 e Ag1']. O refinamento final da estrutura revelou para os átomos de prata desordenados, um fator ocupacional local para Ag1 [s.o.f. = 0,9177(3)] e Ag1' [s.o.f. = 0,0822(8)], respectivamente. A desordem posicional do íon prata pode ser compreendida pelo efeito *orto* do átomo de oxigênio do grupo metoxi (*o*-CH₃) e do átomo de bromo (*o*-Br) do ânion ligante $[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{Br}_2]^-$ no complexo (**16**), conforme a Figura 4.89.

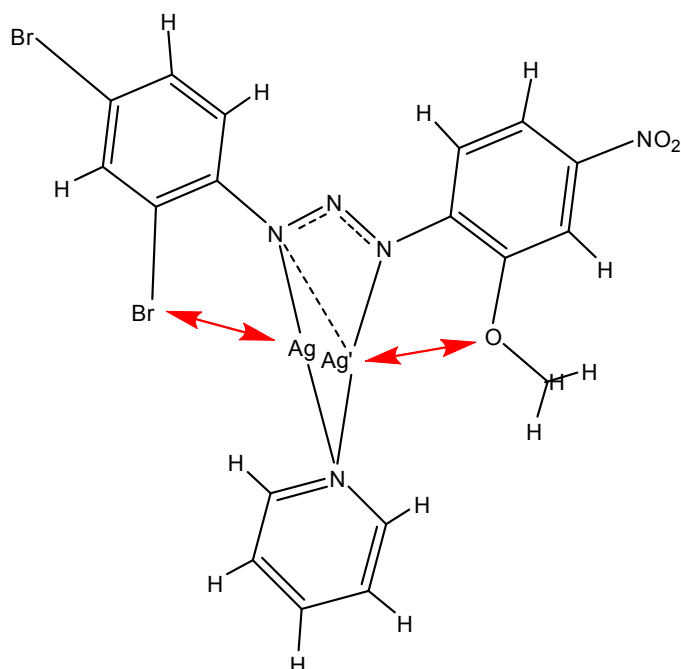


Figura 4.89 - Representação estrutural do efeito *orto* no complexo (16).

Basicamente, a geometria de coordenação do íon de Ag(I) é linear.^{92,93} Cada íon Ag(I) encontra-se coordenado por um ânion 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazenido através do átomo N11 [Ag1–N11 = 2,147(3) Å] e de uma molécula neutra de piridina, através do átomo N31 [Ag1–N31 = 2,131(4)Å] e as respectivas ligações geradas pela desordem ocupacional do íon Ag1', N13 e N31 [Ag1'–N13 = 2,337(9) e Ag1'–N31 = 2,34(2)Å] respectivamente, resultando em uma geometria de ligação linear dos íons Ag(I). O ângulo de ligação entre N11–Ag1–N31 é 172,396(2)° e N13–Ag1'–N31 é 170,488(2)°, confirmando a geometria de coordenação próximo a linearidade, bastante comum para íons Ag(I).

A Tabela 4.41 permite comparar as distâncias Cu–N_{triazeno} do complexo (16) com o complexo {[Ag(R–NNN–R)]₂(N₂C₂H₂)} (R = 4–C₆H₄–NO₂) sintetizado por Carratu (2000, pág. 72).¹⁰⁵

Tabela 4.41 - Comparação entre as distâncias Cu-N_{triazeno} do [Ag(R-NNN-R)]₂ (R = 2-C₆H₄-C(O)OCH₃) e do complexo (16).¹⁰⁵

{[Ag(R-NNN-R)] ₂ (N ₂ C ₂ H ₂)} (R = 4-C ₆ H ₄ -NO ₂)	Complexo (16)
Ag1-N4 = 2,103(5) Å	Ag1-N11 _(triazeno) = 2,147(3) Å
Ag1-N1 = 2,118(4) Å	Ag1'-N13 _(triazeno) = 2,337(9) Å

Na molécula do complexo (16), o íon Ag1' apresenta uma interação forte, através de ligações polarizadas com o átomo de N (N11...Ag1') da cadeia triazenídica, com o comprimento de ligação igual a 2,467(3)Å. Assim, admite-se que a geometria de coordenação do íon Ag1' descende de uma geometria de coordenação linear, comum aos íons de Ag(I), se expande para uma geometria de coordenação trigonal distorcida. A expansão da geometria é observada através das ligações Ag1'-N13 = 2,337(9)Å, Ag1'...N11 = 2,467(3)Å e Ag1'-N31 = 2,34(2)Å e dos ângulos N11...Ag1'-N13 = 56,0(3)° e N11...Ag1'-N31 = 168,4(2)°, conforme mostra a Figura 4.90.

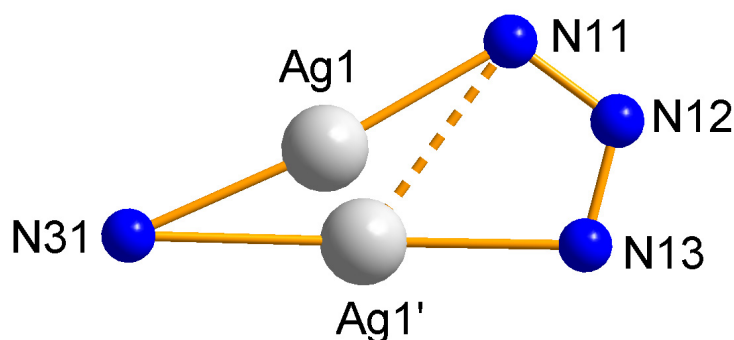


Figura 4.90 - Projeção da esfera de coordenação do íon de Ag(I) no complexo (16).

Analisando-se o ligante triazenídico [CH₃O(NO₂)C₆H₃NNNC₆H₃Br₂]⁻ no complexo (16) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon Ag(I), não observa-se um significativo desvio da planaridade global entre os anéis fenílicos do mesmo [ângulos interplanares = C11-C16 / C21-C26 = 6,71(0,52)°]. Estes valores confirmam a planaridade global do ligante triazenídico no complexo (16). Na Figura 4.91, mostra uma projeção do ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação do íon Ag(I), demonstrando-se a sua planaridade global.

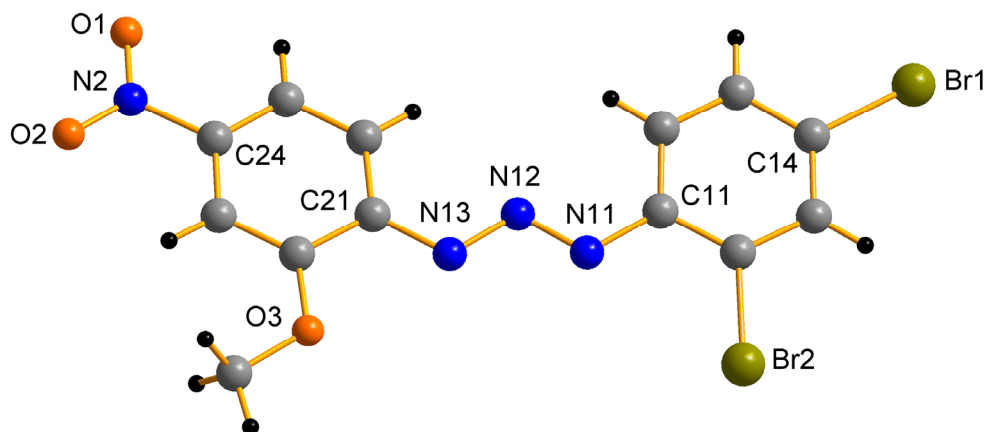


Figura 4.91 - Projeção isolada do íon ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Br}_2]$ no complexo **(16)**, ressaltando-se o seu grau de planaridade global.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

O complexo **(16)** não apresenta no estado sólido interações intermoleculares que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares, através de ligações de hidrogênios intramoleculares ou intermoleculares.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo **(16)** podem ser obtidos a partir da Tabela 4.42. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.42 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo **(16)**. Desvio padrão entre parênteses.

Ag1-N11	2,147(3)
Ag1-N31	2,131(4)
Ag1'-N13	2,337(9)
Ag1'-N31	2,34(2)
Ag1'.....N11	2,467(3)
N11-N12-N13	111,886(2)
N11-N12	1,276(2)
N12-N13	1,322(4)
N11-Ag1-N31	172,396(2)
N13-Ag1'-N31	170,488(2)
N11.....Ag1'-N13	56,0(3)
N11.....Ag1'-N31	168,4(2)

4.1.17 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{Zn[CH_3O(NO_2)C_6H_3N NNC_6H_3(NO_2)OCH_3]_2(C_5H_5N)_2\}$ (17)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito pseudo-octaédricos do complexo (17) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de DMF/H₃CCN/H₃COH. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (17), no Capítulo 3, pág. 131.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 4677 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 1,14 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 37594 reflexões envolveu a rejeição de 5217, totalizando 32377 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura⁹¹ cristalina e molecular do complexo (17).

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (17) estão listados na Tabela 3.17, pág. 83.

4.1.17.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (17)**A. Determinação do grupo espacial**

O complexo (17) 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:

$$N_{AM} = 2051,37(13) \text{ \AA}^3 / 2 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 56,98 \sim 57 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{N}_6\text{O}_6)]_2$, ou seja, $\{\text{Zn}[\text{CO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{NNNC}_6(\text{NO}_2)\text{OC}]_2(\text{C}_5\text{N})_2\}$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides.

O íon zinco tem uma carga formal $2+$. Considerando-se o complexo neutro, um íon $\text{Zn}(\text{II})$ admite dois íons triazenidos e duas moléculas neutras de piridina 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 (**17**).

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (32377) com exclusão das rejeitadas (5217) 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 (17) 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 4677 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 568 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 $R_1(\text{dados observados}) = 4,73\%$;
- Ponderado $wR_2 = 18,66\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 4,73\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 4677 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1338P)^2 + 0,0000P]$ 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

Resumo referente à solução inicial e refinamentos para o complexo (17), encontra-se inseridos na Tabela 4.43.

Tabela 4.43 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (17).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	253	4713	13,84%
Anisotrópicos Sem H	568	4713	6,59%
Anisotrópicos Com H	568	4713	4,74%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (17) encontram-se reunidos na Tabela 3.17, pág. 83.

C. A estrutura cristalina e molecular do complexo (17)

A estrutura cristalina de (17) é constituída de moléculas do complexo mononuclear neutro de Zn(II), no qual o íon metálico é individualmente tetracoordenado na primeira instância, com número de coordenação igual a quatro, conforme a Figura 4.92.

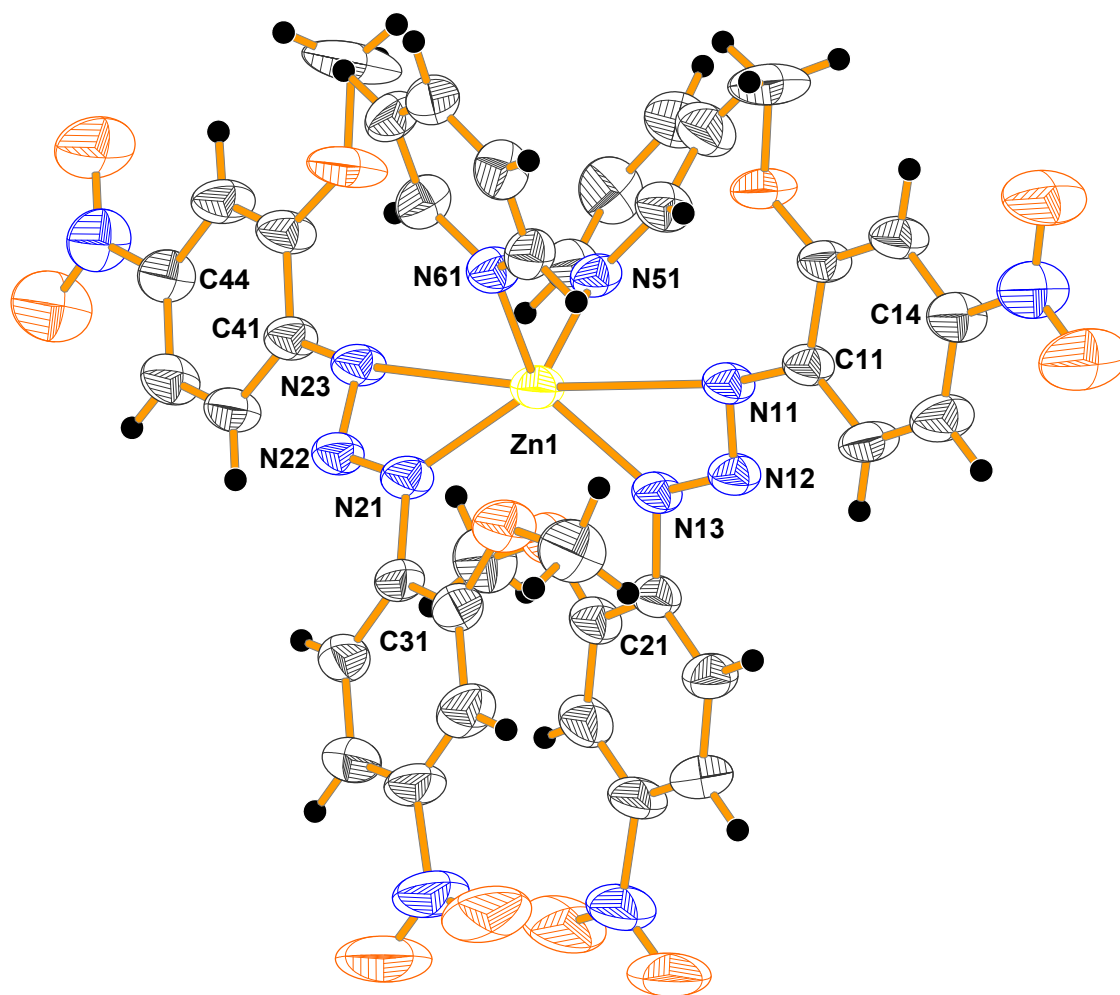


Figura 4.92 - Projeção da estrutura molecular do complexo (17). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

O íon metálico Zn(II) situa-se em posições cristalográficas gerais, com as coordenadas fracionárias [Zn1:0,29655(5), 0,70144(4), 0,24997(2)] de maneiras que a molécula do complexo inclui dois íons ligantes $\{Zn[(C_{14}H_{12}N_5O_6)C_5H_5N]_2\}^-$ na esfera de coordenação de cada íon Zn(II). Resulta em uma entidade molecular mononuclear acêntrica. As moléculas de piridinas encontram-se coordenadas *cis* uma relativa à outra, ao centro metálico Zn1 no complexo (17).

O ligante triazenido no complexo (17) coordena-se de modo quelato, formando dois anéis de 4 membros com o centro metálico, através dos anéis Zn1-N11-N12-N13 e Zn1-N21-N22-N23.

Basicamente, a geometria de coordenação do íon de Zn(II) é tetraédrica.^{92,93} Cada íon Zn(II) encontra-se coordenado por dois ânions 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazenido através dos átomos N13, N21, [Zn1–N13 = 2,057(3), Zn1–N21 = 2,045(3)Å]) e duas moléculas neutras de piridina, através dos átomos N51, N61, [Zn1–N51 = 2,137(3), Zn1–N61 = 2,086(3)Å], respectivamente, resultando em uma geometria tetraédrica do íon Zn(II), conforme mostra a Figura 4.93. [N13–Zn1–N21 = 103,97(2)°; N21–Zn1–N61 = 100,93(3)°; N61–Zn1–N51 = 91,29(2)°; N51–Zn1–N13 = 100,52(2)°].

A Tabela 4.44 permite comparar as distâncias Zn–N_{triazeno} do complexo (17) com o [Zn(C₈H₁₀N₃O₂)₂] sintetizado por Mukherjee et al. (2000, pág. 953).¹⁰⁶

Tabela 4.44 - Comparação entre as distâncias Zn–N_{triazeno} do [Zn(C₈H₁₀N₃O₂)₂] e do complexo (17).¹⁰⁶

[Zn(C ₈ H ₁₀ N ₃ O ₂) ₂] ou [Zn(H ₃ COC ₆ H ₄ NNNCH ₃) ₂]	Complexo (17)
Zn–N _(triazeno) = 1,974(2)Å	Zn1–N13 _{triazeno} = 2,057(3)Å
Zn–N _(triazeno) = 1,978(2)Å	Zn1–N21 _{triazeno} = 2,045(3)Å

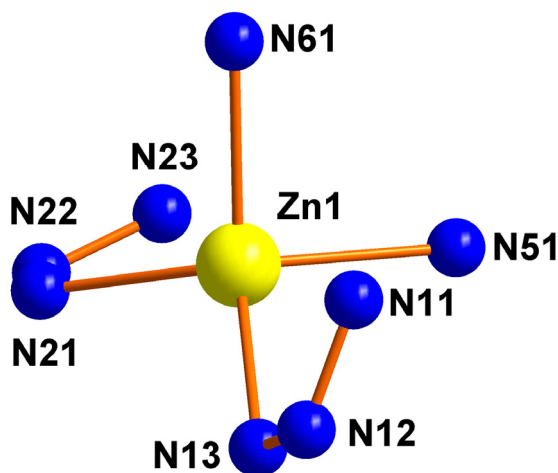


Figura 4.93 - Projeção da esfera de coordenação do íon de Zn(II) no complexo (17).

Os anéis piridínicos N51–C52–C53–C54–C55–C56 e N61–C62–C63–C64–C65–C66 do complexo (17) formam um ângulo interplanar de 69,25(0,14)° entre si e individualmente, não desviam apreciavelmente da planaridade (r.m.s = 0,0079Å) e (r.m.s. = 0,0094Å), respectivamente.

Analisando-se os ligantes triazenídicos $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{N}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3)]^-$ no complexo (17) parcialmente separado do ambiente de coordenação do íon $\text{Zn}(\text{II})$, nota-se um pequeno desvio da planaridade global entre os anéis fenílicos, $[\text{C}11\text{-C}16 / \text{C}21\text{-C}26 = 9,01(0,32)^\circ$ e $\text{C}31\text{-C}36 / \text{C}41\text{-C}46 = 2,58(0,28)^\circ]$ e um desvio maior da planaridade global entre os grupos fenílicos e as cadeias triazenídicas, $\text{C}11\text{-C}16/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 17,94(0,51)^\circ$; $\text{C}21\text{-C}26/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 22,26(0,47)^\circ$; $\text{C}31\text{-C}36/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 33,69(0,40)^\circ$ e $\text{C}41\text{-C}46/\text{N}11, \text{N}12, \text{N}13 = 33,22(0,41)^\circ$. Estes últimos valores confirmam o significativo desvio da coplanaridade global dos ligantes triazenídicos no complexo (17). Na Figura 4.94, mostra uma projeção do ligante triazenido isolado do ambiente de coordenação do íon $\text{Zn}(\text{II})$, demonstrando-se seu desvio da planaridade global.

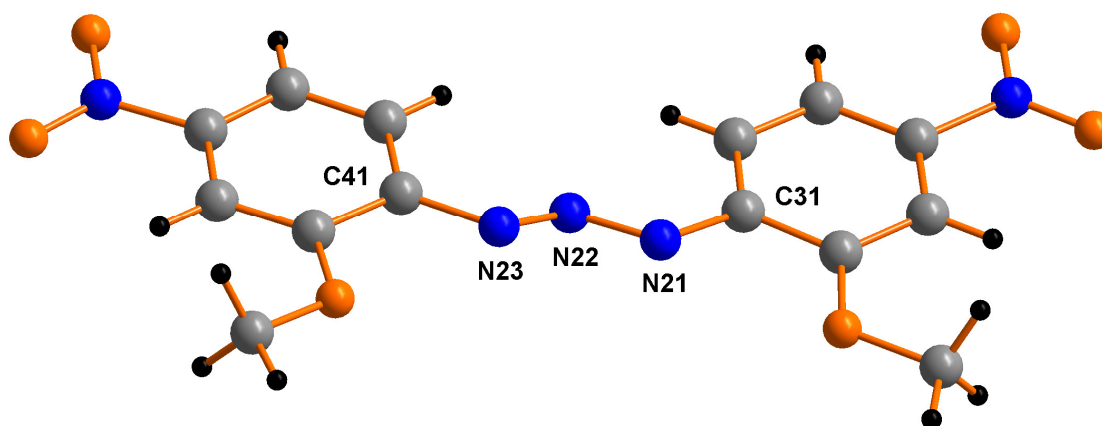


Figura 4.94 - Projeção isolada do íon ligante $[\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{N}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3)]^-$ no complexo (17), ressaltando-se o seu grau de distorção da planaridade global.

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do complexo (17) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intramoleculares e intermoleculares.

Na Tabela 4.45 estão reunidas as ligações de hidrogênio não-clássicas observadas no complexo (17).

Tabela 4.45 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (17). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	A
C56-H56	0,93	2,3426(0)	3,2443(1)	O5
C62-H62	0,93	2,3387(0)	3,2068(1)	O12
C62-H62	0,93	2,4940(0)	3,2358(1)	N23
C15''-H15''	0,93	2,4846(0)	3,2568(1)	O7
C53'-H53'	0,93	2,5257(1)	3,3525(1)	O1
C65-H65	0,93	2,5736(1)	3,3933(1)	O9'
C66-H66	0,93	2,5584(0)	3,2471(1)	O10'

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

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.95, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares C56-H56...O5 [2,3426(0)Å; 163,280(3)°], C62-H62...O12 [2,3387(0)Å; 155,217(3)°] e C62-H62...N23 [2,4940(0)Å; 136,874(2)°] no complexo (17).

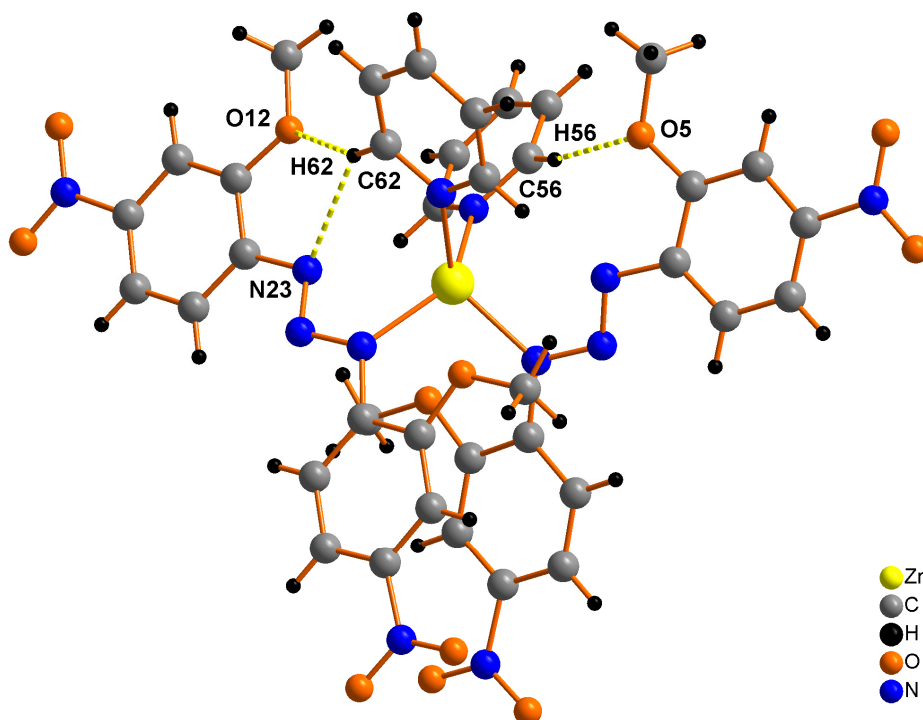


Figura 4.95 - Projeção das interações intramoleculares C56-H26...O5, C62-H62...O12 e C62-H62...N23 no complexo (17).

D.2 - Intermoleculares

O complexo (17) apresenta no estado sólido interações intermoleculares que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares unidimensionais, através das ligações de hidrogênios não-clássicas intermoleculares C15-H15 \cdots O7 [2,4846(0)Å; 140,555(2)°], C53-H53 \cdots O1 [2,5257(1)Å; 148,254(3)°], C65-H65 \cdots O9 [2,5736(1)Å; 147,251(3)°] e C66-H66 \cdots O10 [2,5584(0)Å; 131,173(3)°], conforme a Figura 4.96. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico *a*.

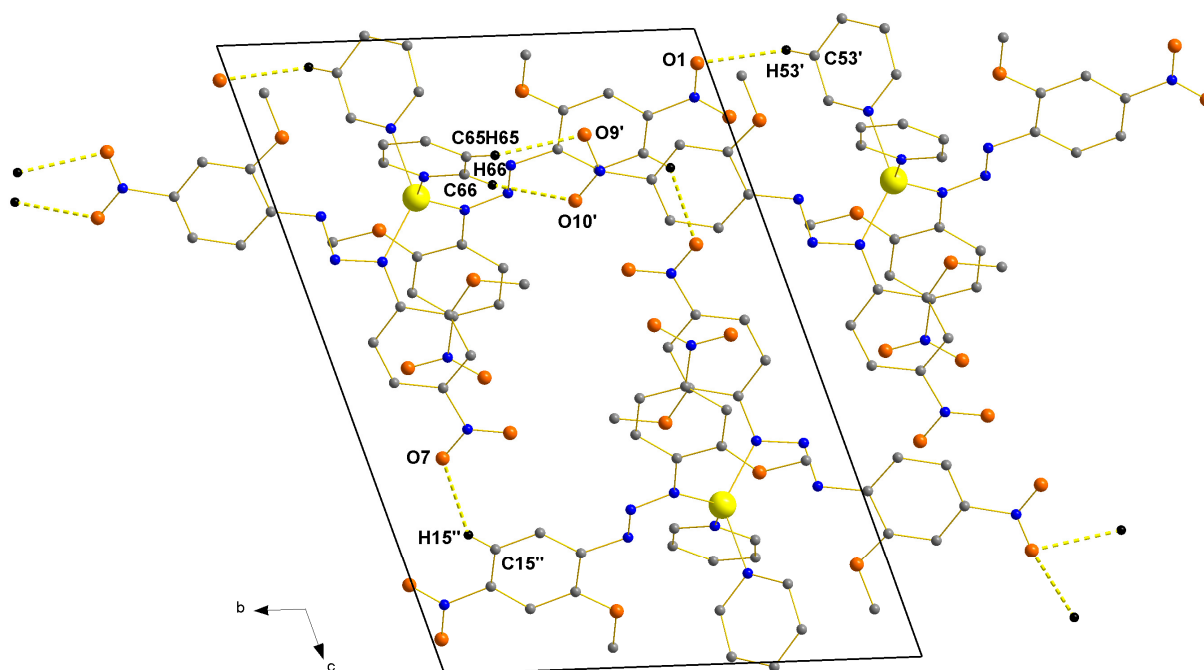


Figura 4.96 - Projeção do arranjo supramolecular do complexo (17) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C15-H15 \cdots O7, C53-H53 \cdots O1, C65-H65 \cdots O9 e C66-H66 \cdots O10, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico *a*.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula do complexo (17) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.46. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.46 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no complexo (17). Desvio padrão entre parênteses.

Zn1-N13	2,057(3)
Zn1-N21	2,045(3)
Zn1-N51	2,137(3)
Zn1-N61	2,086(3)
Zn1····N23	2,743(3)
Zn1····N11	2,816(3)
N11-N12	1,285(4)
N12-N13	1,310(4)
N21-N22	1,323(4)
N22-N23	1,284(4)
N11-N12-N13	111,949(2)
N21-N22-N23	110,532(2)
N13-Zn1-N21	103,97(2)
N21-Zn1-N61	100,93(3)
N61-Zn1-N51	91,29(2)
N51-Zn1-N13	100,52(2)

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.18 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do triazeno 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno etanol (18)

Cristais vermelhos, vítreos, com hábito prismático do composto (18) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de THF/H₃C(CO)CH₃. Detalhes adicionais referentes à síntese do composto (18), no Capítulo 3, pág. 90.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 1384 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,11 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.⁹⁰

O total de 24080 reflexões envolveu a rejeição de 6848, totalizando 17232 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP*⁹⁰ para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura⁹¹ cristalina e molecular do composto (18).

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do composto (18) estão listados na Tabela 3.18, pág. 84.

4.1.18.1 – Discussão da estrutura cristalina e molecular do composto (18)

A. Determinação do grupo espacial

O composto (18) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial *P2₁/c* (n.º14 - *International Tables for Crystallography*).⁹⁰ O tipo de Bravais *P* corresponde à inexistência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices *hkl*. As observações quanto às condições de extinção zonal *h0l* (*l* = 2*n*) e seriais *0k0* (*k* = 2*n*) e *0/0* (*l* = 2*n*), confirmaram juntamente com o tipo de Bravais *P* a descrição do

conteúdo da cela elementar através de um eixo de rotação-translação 2_1 , paralelo ao eixo cristalográfico b , por ser perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento c .

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 quatro (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da estrutura molecular do composto é:

$$N_{AM} = 1766,1(3) \text{ \AA}^3 / 4 \cdot 18$$

$$N_{AM} = 24,52 \sim 24 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental aproximado de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de uma molécula com a fórmula molecular empírica ($C_{16}N_5O_7$), ou seja, $(C_{14}N_5O_6) \cdot C_2O$, considerando-se portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do composto (**18**). A fórmula molecular resultante foi $[CO(NO_2)C_6NNN(H)C_6(NO_2)OC] \cdot H_5C_2OH$

B.1 Solução inicial da estrutura molecular

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas (17232) com exclusão das rejeitadas (6848) e o grupo espacial $P2_1/c$, decorreu *via* Métodos Diretos.⁷⁸

B.2 Refinamento final da estrutura molecular

Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula (**18**) 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 1384 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 256 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 $R_1(\text{dados observados}) = 6,10\%$;
- Ponderado $wR_2 = 18,84\%$;
- $R_1(\text{todos os dados}) = 15,36\%$.

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 1384 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, a equação de ponderação, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1218P)^2 + 0,0000P]$ 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 composto (**18**) encontra-se inseridos na Tabela 4.47.

Tabela 4.47 - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (18).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [$I > 2\sigma(I)$]	Reflexões Observadas	R_1 (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	114	1384	13,84%
Anisotrópicos Sem H	254	1384	8,51%
Anisotrópicos Com H	256	1384	6,10%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto (18) encontram-se reunidos na Tabela 3.18, pág. 84.

C. A estrutura cristalina e molecular do composto (18)

A estrutura cristalina de (18) é constituída de átomos de uma molécula orgânica com o grupo funcional diazoamínico N13=N12-N11 caracterizando um triazeno assimétrico, com uma molécula de etanol como solvato de cristalização. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação molecular e estrutural do composto (18). A molécula é formada por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais (N11 e N13). Estes anéis fenílicos estão com as posições *para* e *orto* ocupadas com grupos distintos. Ambos os anéis fenílicos do triazeno, apresentam substituintes *o*-OCH₃ e grupos *p*-NO₂. O caráter das hibridizações para a cadeia dos nitrogênios N=N-N pode ser analisado através dos comprimentos e ângulos de ligação observados em (18).

Na Figura 4.97 é representada a projeção estrutural do composto (18) incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.

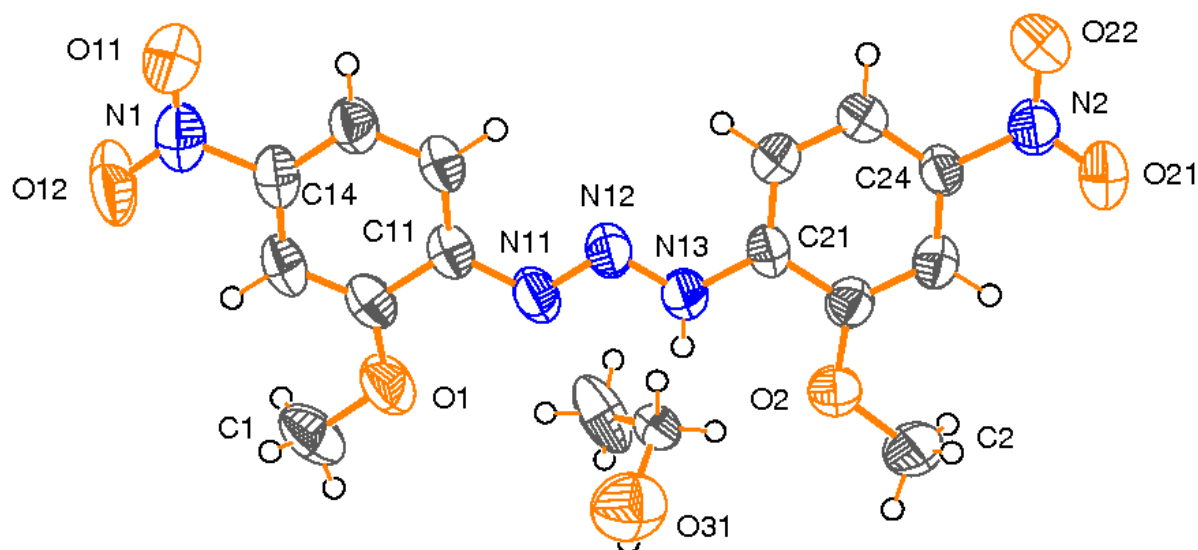


Figura 4.97 - Projeção da estrutura molecular do composto (**18**). Elipsóides térmicos representado com um nível de probabilidade de 50%.

O comprimento da ligação N12-N13 [1,303(3)Å] é menor que o valor característico para uma ligação simples N-N (1,44Å)⁹⁰, enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,288(3)Å] é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla N=N (1,24Å)⁹⁰. Já as ligações N11-C11 [N11-C11 = 1,419(4); N12-N11-C11 = 114,557(6)°] e N13-C21 [N13-C21 = 1,387(4); N13-N12-C21 = 117,155(6)°] são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C_{aril} (1,452Å para aminas secundárias, NHR₂, com R envolvendo carbono *sp*²). Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π nas cadeias triazênídicas N11-N12=N13 desprotonadas, na direção dos substituintes 2-metoxi-4-nitrofenila terminais. Estes valores estão condizentes com o composto 1,3-*bis*(2-metoxifenil)triazeno encontrado na literatura. [N1-N2 = 1,2700(15)Å; N2-N3 = 1,3234(16)Å; N1-N2-N3 = 112,467(5)°].³⁶

Devido à presença de um grupo NO₂ (efeito de ressonância -M e -I) e de um grupo metóxido H₃CO⁻ (efeito +I do fragmento metoxila) ligado aos anéis fenílicos, estruturas de ressonância se formam por conjugação com os anéis fenílicos. Estes substituintes aromáticos contribuem para a estabilidade da molécula, através de

efeitos eletrônicos indutivos e mesoméricos. A desprotonação do triazeno torna o íon triazenido um nucleófilo mais forte.

Mesmo diante da significativa acidez π do substituinte nitro ($p\text{-NO}_2$) no composto (**18**) 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 fenilas, C11-C16(r.m.s. = 0,0032)/C21-C26(r.m.s. = 0,0026) = 8,79(0,14)° e entre os grupos fenila e a cadeia triazenídica, C11-C16/N11, N12, N13 = 4,69(0,32)° e C21-C26/N11, N12, N13 = 11,02(0,29)°. Em contrapartida, a ausência da acidez π do substituinte $o\text{-OCH}_3$, contribuiu efetivamente para a planaridade global do composto (**18**).

Na Tabela 4.48 encontram os dados geométricos relativos à análise da planaridade global do ligante triazenido (**18**).

Tabela 4.48 – Ângulos interplanares selecionados entre os principais fragmentos do composto (18).

Fragmentos	Ângulo interplanar (°)	r.m.s. global (Å)
C11-C16 / C21-C26	8,79(0,14)	0,0032 / 0,0026
C11-C16 / N11-N12-N13	4,69(0,32)	0,0032 / 0,0000
C21-C26 / N11-N12-N13	11,02(0,29)	0,0026 / 0,0000
C2-O2-C22 / C1-O1-C12	10,15(0,41)	0,0000 / 0,0000
C2-O2-C22 / N11-N12-N13	13,73(0,43)	0,0000 / 0,0000
C1-O1-C12 / N11-N12-N13	3,58(0,38)	0,0000 / 0,0000
C1-O1-C12 / C11 – C16	4,17(0,25)	0,0000 / 0,0032
C2-O2-C22 / C21-C26	3,53(0,38)	0,0000 / 0,0026

D. Arranjo Supramolecular: ligações de hidrogênio

As moléculas do composto (**18**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênios intramoleculares e intermoleculares.

Na Tabela 4.49 estão reunidas as ligações de hidrogênio não-clássicas observadas no composto (**18**).

Tabela 4.49 - Ligações de hidrogênio (Å) observadas em (18). (D=átomo doador A=átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H	d(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	A
N13-H1	0,86	2,3077(2)	2,618(3)	O2
C26-H26	0,93	2,4041(2)	3,258(4)	O21(')

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

D.1 - Intramoleculares

Para ilustrar este arranjo, na Figura 4.98, observa-se ligações de hidrogênio não-clássicas intramoleculares N13-H1...O2 [2,3077(2)Å; 101,470(8)°] no composto (**18**).

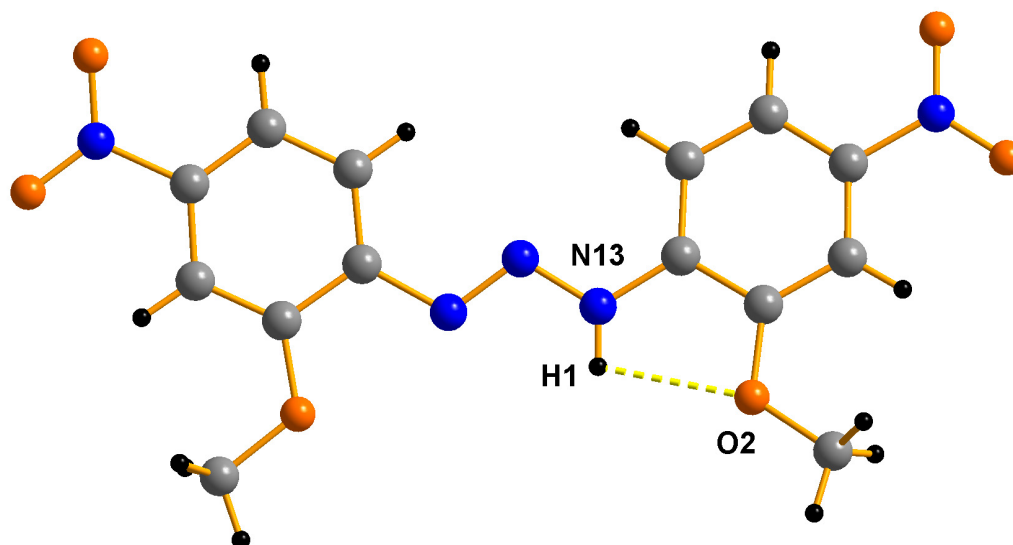


Figura 4.98 - Projeção das ligações de hidrogênios não-clássicas intramoleculares N13-H1...O2 no composto (**18**).

D.2 - Intermoleculares

As moléculas do composto (**18**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular unidimensional ao longo da direção cristalográfica [0 1 0], em função

das ligações de hidrogênio não-clássica intermolecular, C26-H26····O21' [2,4041(2)Å, 152,439(9)°] (código de simetria ('):2-x,-1/2+y, 1/2-z), conforme a Figura 4.99. A cela unitária encontra-se com o seu conteúdo parcial inclinado na direção do eixo cristalográfico c.

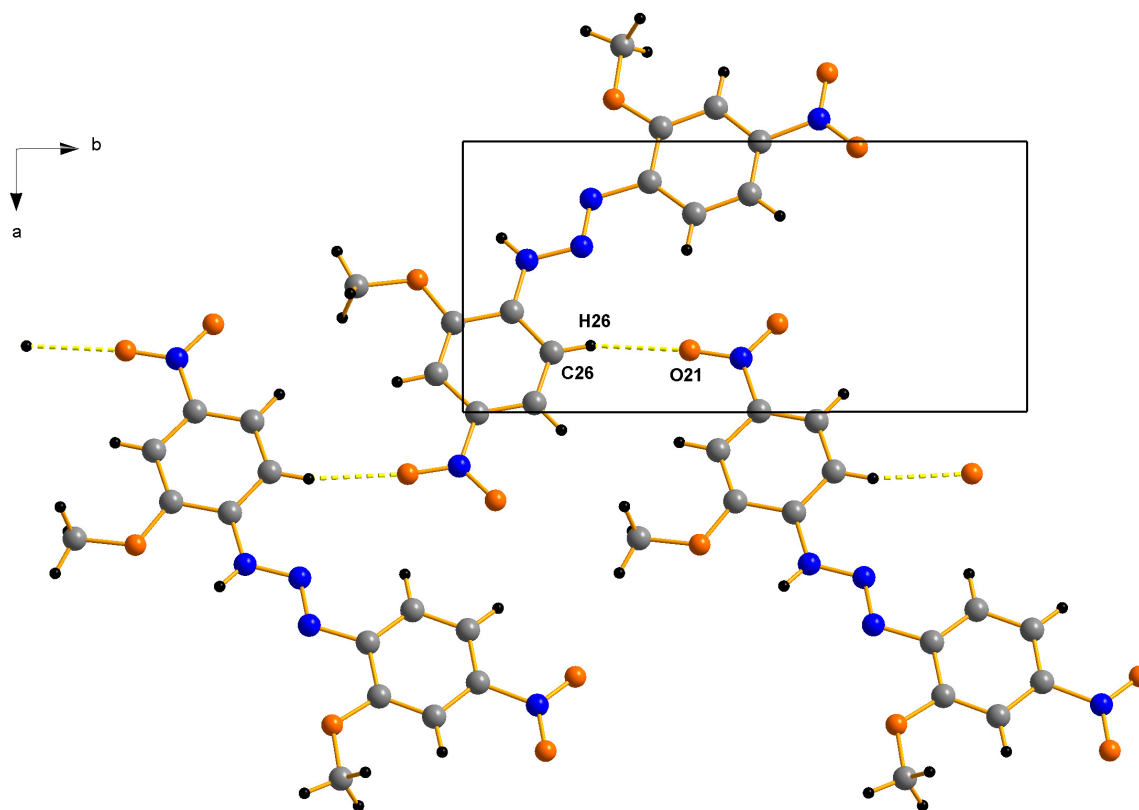


Figura 4.99 - Projeção do arranjo supramolecular 1D do composto (**18**) ao longo da direção cristalográfica [010] em função das interações intermoleculares C26-H26····O21, representando o conteúdo parcial da cela unitária na direção do eixo cristalográfico c.

Detalhes adicionais a respeito da geometria da molécula (**18**) podem ser obtidos a partir da Tabela 4.50. (distâncias de ligação e ângulos selecionados).

Tabela 4.50 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação selecionados (°) no composto (**18**). Desvio padrão entre parênteses.

N11-N12	1,288(3)
N12-N13	1,303(3)
N11-C11	1,419(4)
N13-C21	1,387(4)
O1-C12	1,348(3)
C1-O1	1,423(4)
C2-O2	1,438(4)

Continuação da Tabela 4.50.

O2-C22	1,363(3)
N1-C14	1,467(4)
N2-C24	1,450(4)
N1-O12	1,221(3)
N1-O11	1,214(4)
N2-O21	1,217(3)
N2-O22	1,228(3)
N11-N12-N13	111,966(6)
N12-N11-C11	114,557(6)
N13-N12-C21	117,155(6)

E – Análises e Caracterizações Complementares

O espectro eletrônico de dezenove triazenos, derivados do 1,3-*bis*(fenil)triazeno foi estudado por *Day et al.* (1951, pág. 4687)¹⁰⁷, na tentativa de elucidar a estrutura dos compostos triazenídicos em solução. O espectro eletrônico de todos os compostos estudados (excetos os compostos com substituintes do grupo NO₂ e CF₃) apresenta muita semelhança, quanto à posição e intensidade das bandas máximas. Em geral, os triazenos se observam três bandas máximas de absorção, aproximadamente em 350, 290 e 238nm. Recentemente, *Masoud et al.* (2005, pág. 3102)¹⁰⁸ definiram que os triazenos podem apresentar absorções características dos seus grupos cromóforos relativas às transições $n \rightarrow \pi^*$, atribuída a grupo diazoamínico (N=N), $n \rightarrow \pi^*$ atribuída a grupo nitro (NO₂), $\pi \rightarrow \sigma^*$ atribuída ao nitrogênio imínico (N-H) e $\pi \rightarrow \pi^*$ atribuída aos anéis aromáticos (Ar).

O composto (**18**) apresenta três bandas de absorção, uma banda larga em 425nm com um ombro em 468nm, uma banda larga em 239nm e outra banda pouco intensa em 277nm.

O espectro eletrônico do composto (**18**) obtido das soluções em THF (5×10^{-4} mol.L⁻¹) são apresentados na Figura 4.112. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.51.

Tabela 4.51 - Dados de espectroscopia eletrônica do composto (18).

Composto	Transição	λ (nm)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)
(18)	$n \rightarrow \pi^*$ N=N	-----	425
	$n \rightarrow \pi^*$ NO ₂	277	-----
	$\pi \rightarrow \sigma^*$ N-H	-----	-----
	$\pi \rightarrow \pi^*$ C=C _{Ar.}	239	-----

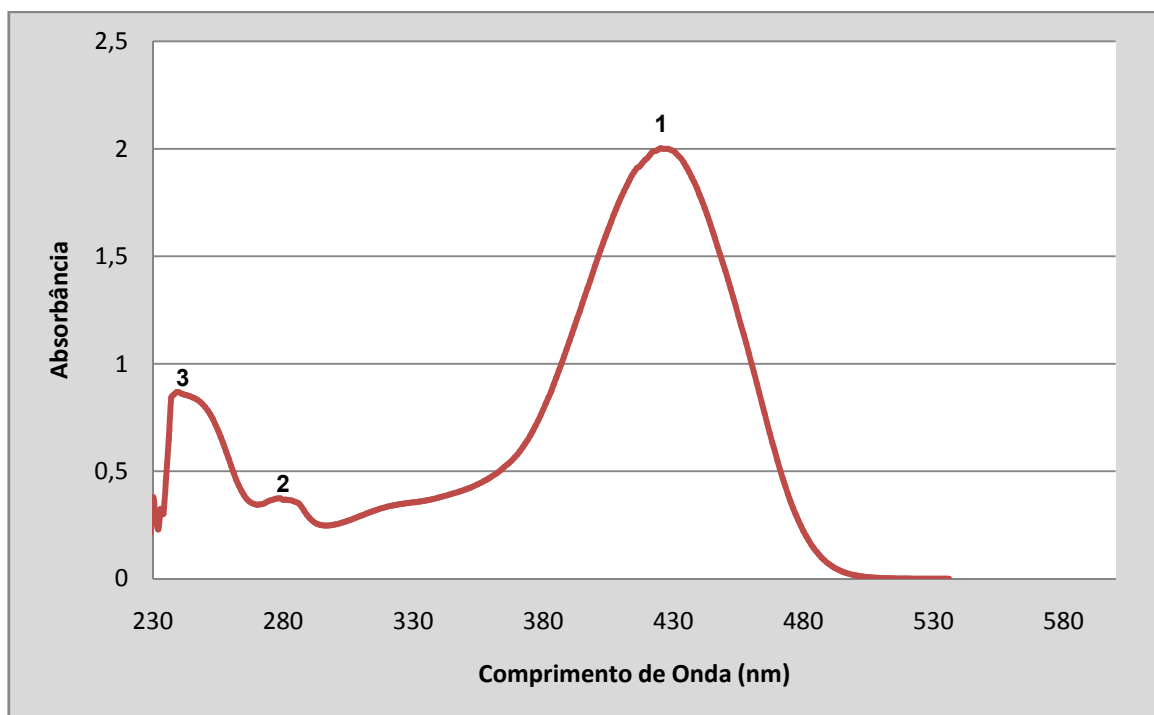


Figura 4.112 - Espectro eletrônico do composto (18) em THF ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$): (1) - 425nm, (2) - 277nm e (3) - 239nm.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO

4.2.1 - Discussão do espectro de infravermelho dos pré-ligantes LH, LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7, LH8 e dos complexos (1) a (17)

Os espectros de infravermelho dos pré-ligantes contêm bandas de absorção que são consideradas características dos grupos funcionais que determinam esta espécie química e, portanto, condizentes com os dados da literatura.¹⁰⁹ Compostos triazenos apresentam bandas características na região do infravermelho relativas a cadeia diazoamínica e seus substituintes N-terminal. Neste trabalho, as principais bandas de absorção que caracterizam os pré-ligantes triazenídicos sintetizados são: $\nu(\text{N-N})$, $\nu(\text{N=N})$, $\nu(\text{N-H})$, $\delta(\text{N-H})$, $\nu_s(\text{NO}_2)$, $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C-Cl})$ e $\nu(\text{C-N})$.

É interessante destacar que a banda referente ao $\nu(\text{N-H})$ no espectro de infravermelho dos pré-ligantes desaparece quando o mesmo coordena-se a íons metálicos, indicando assim, a desprotonação do grupo diazoamínico, como constatado também pela análise de difração de Raios-X em monocristal. Também é importante salientar, que as bandas características $\nu(\text{N-N})$ e $\nu(\text{N=N})$ no espectro de infravermelho do pré-ligante deslocam-se nos triazenidos complexos para uma banda com intensidade muito forte, de frequência intermediária, surgindo assim, a banda $\nu_{as}(\text{N-N-N})$ devido ao enfraquecimento da ligação N-N e N=N e deslocalização da carga na cadeia triazenídica, indicando a formação dos complexos.

No espectro de infravermelho de LH2 e LH3 é observada uma banda forte característica do $\nu(\text{C=O})$ de ésteres arílicos em 1716 cm^{-1} e 1713 cm^{-1} . Em LH4 e LH6, aparece uma banda forte característica do $\nu(\text{C-Cl})$ em 1393 cm^{-1} e 1328 cm^{-1} . No espectro de infravermelho de LH8, a banda correspondente a cadeia pirimidínica aparece entre $1580\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$. Já no LH é observada uma banda muito forte, característica do $\nu_s(\text{C-O-C})$ em 1086 cm^{-1} , indicando a presença do grupo *o*-OCH₃. O aparecimento destas bandas nos espectros de infravermelho foi essencial para a caracterização dos pré-ligantes.

No complexo (**3**) é observada uma banda correspondente a $\nu_{as}(N_3)$ em 2046cm^{-1} , referente ao íon N_3^- , como ligante no ambiente de coordenação do íon Cu(II).

As atribuições das principais bandas de absorção características dos grupos funcionais e detalhes adicionais referentes aos pré-ligantes LH, LH1 a LH8 e complexos (**1**) a (**17**), estão reunidas na Tabela 4.54 e 4.55.⁸²

Tabela 4.54 - Frequências dos espectros de infravermelho mais significativo (cm^{-1}) para os pré-ligantes LH ou (18**), LH1, LH2, LH3, LH4, LH5, LH6, LH7 e LH8.**

Pré- Ligantes	$\nu(\text{N-H})$ MF	$\nu(\text{N=N})$ F	$\nu(\text{N-N})$ MF	$\nu(\text{C=C})$ F	$\nu(\text{C=O})$ F	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ MF	$\nu(\text{C-Cl})$ F	$\nu(\text{C-N})$ f	$\delta(\text{N-H})$ F
LH	3324	1467	1164	1593	----	1519	----	863	1467
LH1	3282	1416	1172	1578	----	1529	----	808	1455
LH2	3224	1408	1169	1609	1716	----	----	854	1435
LH3	3230	1447	1164	1529	1713	----	----	860	1446
LH4	3195	1439	1174	1600	----	----	1393	827	1484
LH5	3270	1408	1247	1597	----	1520	----	847	1479
LH6	3288	1428	1167	1594	----	1508	1328	846	1481
LH7	3283	1410	1172	1577	----	1520	----	861	1490
LH8	3274	1408	1169	1595	----	1523	----	860	1480

Intensidades: MF – muito forte, F – forte e f – fraco.

Onde:

LH = 1,3-*bis*(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (**18**)

LH1 = 1,3-*bis*(3-nitrofenil)triazeno

LH2 = 1,3-*bis*(4-metoxicarbonilfenil)triazeno

LH3 = 1,3-*bis*(4-etoxicarbonilfenil)triazeno

LH4 = 1,3-*bis*(4-clorofenil)triazeno

LH5 = 1-(fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

LH6 = 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

LH7 = 1-(2-metoxi-4-nitrofenil)-3-(2,4-dibromofenil)triazeno

LH8 = 1-(4-nitrofenil)-3-(2-pirimidinil)triazeno

Tabela 4.55 - Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para os complexos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) e (17).

Complexos	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{N-N-N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N}_3^-)$	$\nu(\text{C-N})$
				MF	F	MF	f
(1)	----	----	----	1247	1584	----	865
(2)	----	----	----	1256	1566	----	888
(3)	----	----	----	1268	1578	2046	861
(4)	----	----	----	1264	1578	----	872
(5)	----	----	----	1292	1588	----	840
(6)	----	----	----	1247	1574	----	864
(7)	----	----	----	1273	1446	----	847
(8)	----	----	----	1272	1564	----	858
(9)	----	----	----	1268	1598	----	860
(10)	----	----	----	1270	1598	----	859
(11)	----	----	----	1255	1578	----	864
(12)	----	----	----	1298	1586	----	841
(13)	----	----	----	1260	1582	----	834
(14)	----	----	----	1257	1591	----	862
(15)	----	----	----	1278	1580	----	860
(16)	----	----	----	1281	1589	----	868
(17)	----	----	----	1232	1578	----	861

Intensidades: MF – muito forte, F – forte e f - fraco

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

As considerações finais, abaixo relacionadas, estão de acordo com os objetivos traçados e com os resultados alcançados, observando-se o conjunto de experimentos, os estudos realizados e a cristalquímica de complexos triazenídicos. São elas:

- Todos os complexos descritos neste trabalho são inéditos, tendo suas sínteses e estruturas descritas pela primeira vez na literatura;
- Os pré-ligantes investigados neste trabalho foram desprotonados, que os tornam nucleófilos fortes, muito versáteis para reagirem com centros deficientes de elétrons;
- Realizou-se a caracterização estrutural e molecular de dezessete novos complexos de Cu(I), Cu(II), Tl(I), Hg(II), Ag(I), Ni(II) e Zn(II); além da caracterização molecular de nove pré-ligantes triazenídicos;
- Os triazenos confirmam a versatilidade na formação de sistemas polinucleares [complexos (1), (8) e (15)], de arranjos supramoleculares 1D [complexos (1), (2), (4), (5), (12), (13), (14), (17) e composto (18)] e 2D [complexos (3), (6), (8)] e envolvendo unidades dímeras [complexos (8), (9) e (10)] observadas neste trabalho;
- No complexo (7) observou-se a co-cristalização de isômeros, um com os ligantes piridínicos em configuração *cis* e outro, com os ligantes piridínicos em configuração *trans*. É raro acontecer, pois ambos independentemente apresentam constante de cela unitária idêntica, razão pelo qual co-cristalizaram, incluindo o mesmo grupo espacial;
- Uma desordem posicional observada nos íons metálicos (Ag1 e Ag1') no complexo (16), resulta das interações polarizadas entre os íons metálicos e o átomo de bromo e de oxigênio do grupo metóxi (*o*-CH₃), ambos localizados nas posições *orto* dos substituintes arila terminais da cadeia diazoamínica;

- Os grupamentos substituintes da cadeia triazenídica na posição *orto* exercem efeitos sobre o centro metálico. Estes efeitos também podem ser observados no complexo (**11**), onde os íons metálicos (Hg1 e Hg1') se encontram em desordem posicional atribuído a influência da densidade eletrônica dos átomos de oxigênio nas proximidades do ambiente de coordenação dos íons Hg(II);
- Possivelmente a geometria octaédrica observada nos íons Ni(II) do complexo (**14**) seja consequência das interações de hidrogênios não-clássica intramoleculares [C22'-H22'...N3. *Código de simetria* ('): -x, -y, -z]. Duas moléculas de piridinas em configuração *trans* uma em relação à outra, na esfera de coordenação dos íons Ni(II), também podem ser consequência destas mesmas interações;
- Os índices finais de discordâncias ponderados e não-ponderados, verificados nas análises de difração de Raios-X em monocristal, apresentam valores baixos, indicando uma ótima correlação entre as estruturas teoricamente previstas e aquelas refinadas experimentalmente.

A contribuição desta Tese de Doutorado está no melhor entendimento da química de coordenação e supramolecular dos complexos triazenídicos. A difração de Raios-X em monocristal foi o instrumento essencial para a elucidação estrutural e avaliação das auto-associações moleculares presentes nas estruturas cristalinas dos compostos sintetizados.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MOORE, D.S.; ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Radiochem.*; 30, 1-68, **1986**.
- 2 – OLENSKY, R.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **1993**.
- 3- GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*, 9: 594, **1859**.
- 4- GLADKOVA, V. F.; KONDRASHEV, Y. D., 17: 33, **1972**.
- 5 – BENSON, F. A.; *The Hight Nitrogen Compounds*, Wiley, New York, **1984**.
- 6 – MELDOLA, R.; STREATFEILD, F. W.; *J. Chem. Soc.*, 51: 434, **1887**.
- 7 – LEMAN, J. T. et al.; *Inorg. Chem.*, 32: 20, 4324-4336, **1993**.
- 8- SILVA, A.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2007**.
- 9- DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36: 909, **1903**.
- 10 - DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 39: 3905, **1906**.
- 11- MCCONNAUGHIE, A.; JENKINS, T.; *J. Med. Chem.*, 38, 3488, **1995**.
- 12 - CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC. Banco de Dados. Disponível em: <www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>. Acesso em: 20 ago, **2007**.
- 13- NISHIWAKI, K.; OGAWA, T. et al.; *Tetrahedron*, 62: 7034–7042, **2006**.
- 14 - DHAMER, M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2002**.
- 15 – KIMBALL, D. B.; HALEY, M. M.; *Angew. Chem. Int.* 41: 3338 – 3351, **2002**.
- 16 - HÖRNER, M.; CRESPIAN, E.R.; BEHN, M. B.; GIGLIO, V. F.; Síntese e Estrutura Cristalina do Complexo de Hg(II) com o ligante 1-(3-trifluormetilfenil)-3-(3-nitrofenil)triazenido; 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ; **2006**.
- 17 - ALMEIDA, V. L.; *Química Nova*; 28:118-129; **2005**.
- 18 – BAIRD, G. M.; WILLOUGHBY, M. L. N., *Lancet*, 681, **1978**.
- 19 – LOW, J. W.; SING H, R.; *Biochem. Pharm.*; 31: 7, 1257-1266, **1982**.
- 20 – FARREL, N. et al.; *Inorg. Chem.*; 26: 9, 1426-1429, **1987**.

- 21 – RACHID, Z. et al.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13: 2297-3300, **2003**.
- 22 – NISHIWAKI, K. et al.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15: 2856–2859, **2007**.
- 23 – CRESPIAN, E. R.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2002**.
- 24 - GIGLIO, V. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
- 25 – PAYEHGHADR, M. et al.; *Inorganica Chimica Acta*, 360, 6: 1792-1798, **2007**.
- 26 – KONDRASHEV, Y. A.; *Kristallografiya (Russ.) Crystallogr. Rep.*, 6: 515, **1961**.
- 27 - OMEL'CHENKO, Y. A.; KONDRASHEV, Y. A.; *Kristallografiya (Russ.) Crystallogr. Rep.*, 10: 822, **1965**.
- 28 – KONDRASHEV, Y. A.; *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) J. Struct. Chem.*, 15: 517, **1974**.
- 29 - WALTON, A.R.; JENKINS, T.C.; NEIDLE, S.; *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 47: 771, **1991**.
- 30 - ZHANG, DE-CHUN; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C55: 102-104, **1999**.
- 31 - RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M.; *Polyhedron*, 18, 23, 3051-3055, **1999**.
- 32 - ZHANG, DE-CHUN; *J. Struct. Chem.*, 19: 19, **2000**.
- 33 - HORNER, M., BRESOLIN, L.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 59: 426, **2003**.
- 34 – HORNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 58, 3, o193-o194, **2002**.
- 35 – SAEKI, T.; EUN-CHEOL, S., TAMAO, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78: 1654, **2005**.
- 36 - ROFOUEI, M. K.; SHAMSIPUR, M.; PAYEHGHADR, M.; *X-Ray Struct. Anal. Online*, 22: x79, **2006**.
- 37 - CORBETT, M.; *Aust. J. Chem.*, 28: 2377, **1975**.
- 38 - HORNER, M.; FENNER, H.; *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, 43: 1174, **1988**.
- 39 - PEREGUDOV, A.S.; *J. Organomet. Chem.*, 597, 1 e 2, 164-174, **2000**.

- 40 – VILLIS, P. C. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2003**.
- 41 - BEHM, M. B.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
- 42 – BROWN, I. D.; DUNITZ, J. D.; *Acta Crystallogr.*, 14: 480, **1961**.
- 43 - CORBETT, M.; HOSKINS, B. F.; *Aust. J. Chem.*, 28: 2377, **1975**.
- 44 - HORNER, M.; BORDINHAO, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620: 107, **1994**.
- 45 - FALVELLO, L. R.; URRIO LABEITIA, E.P.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 55: 170, **1995**.
- 46 – HARTMANN, E.; STRAHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 43b: 818, **1988**.
- 47 - HORNER, M.; FENNER, H.; *Acta Crystallogr. Sect. C : Cryst. Struct. Commun.*, 45: 204, **1989**.
- 48 - HARTMANN, E.; STRAHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 583: 31, **1990**.
- 49 - RAO, V. M.; SATHYANARAYANA, D. N.; MANOHAR, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2167 – 2173, **1983**.
- 50 - PATTANAYAK, S.; CHAKRABORTY, P.; *Polyhedron*, 15: 1121, **1996**.
- 51 – LEDESMA, G. N.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2000**.
- 52 - RIOS-MORENO, G.; AGUIRRE, G.; *Polyhedron*, 22, 4, 563-568, **2003**.
- 53 – BRESOLIN, L.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2003**.
- 54 - HORNER, M.; BONINI, J. S.; *Analytical Sciences. The Society for Analytical Chemistry*, 22: x129-x130, **2006**.
- 55 - HORNER, M.; OLIVEIRA, G. M. DE; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632: 537, **2006**.
- 56 - BECK, J.; STRAHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 41: 4, **1986**.
- 57 – HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRAHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 44b: 778, **1989**.
- 58 – HARTMANN, E.; STRAHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 43: 525, **1988**.
- 59 - HORNER, M.; PEDROSO, A. G.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 45, 689, **1990**.

- 60 - HORNER, M.; PEDROSO, A. G.; Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 51, 686, **1996**.
- 61 – DA SILVA, C.F.B.; SCHWARZ, S.; MESTRES, M. G.; Z. Anorg. Allg. Chem., 630: 2231, **2004**.
- 62- CHAKRABORTY, P.; CHANDRA, S. K.; CHAKRAVORTY, A.; Inorgânica Chimica, 229: 477-481, **1995**.
- 63 - HORNER, M.; BORTOLUZZI, A. J.; BECK, J.; SERAFIN, M.; Z. Anorg. Allg. Chem., 628: 1104, **2002**.
- 64 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; VISENTIN, L. DO C.; CEZAR, R. S.; Inorg. Chim. Acta, 359, 14, 4667-4671, **2006**.
- 65 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; Inorg. Chim. Acta, 359, 7, 2309-2313, **2006**.
- 66 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER, H.; J. Organomet. Chem., 691, 4, 655-658, **2006**.
- 67 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J. A.; J. Organomet. Chem., 691, 5, 1051-1054, **2006**.
- 68 – HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; J. Organomet. Chem., 691, 6, 1311-1314, **2006**.
- 69 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; Z. Anorg. Allg. Chem., 632, 4, 615-618, **2006**.
- 70 - BECK, J.; STRAHLE, J.; Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 41: 1381, **1996**.
- 71 - HORNER, M.; FENNER, H.; Z. Anorg. Allg. Chem., 571: 69, **1989**.
- 72 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; Z. Anorg. Allg. Chem., 623: 65, **1997**.
- 73 - HORNER, M.; DE OLIVEIRA, A. B.; BRESOLIN, L.; Inorg. Chim. Acta, 359, 14, 4631-4634, **2006**.
- 74- Bruker. *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2004**.
- 75 – ENRAF-NONIUS CAD-4 EXPRESS. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1994**.
- 76 - SHELDRIK, G. M.; *SADABS*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.

- 77 - BURLA, M. C.; CALIANDRO, R. et al.; SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 381, **2005**.
- 78 - SHELDRICK, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 79 - FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04., **1999**.
- 80 - Brandenburg. *DIAMOND.*, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2005**.
- 81- *Ortep-3 for Windows*: L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **30**: 565, **1997**.
- 82 – SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., **1991**.
- 83 - HARTMAN, W. W; DICKEY, J. B.; *Organic Syntheses*, Coll. II, 163, **1943**.
- 84 – SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, **1996**.
- 85 – VISENTIN, L. DO C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.
- 86 – VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*, 691, **1977**.
- 87 - VOGEL, A. I.; *Análise Orgânica; Ao Livro Técnico S.A.*; 3^a ed.; Vol. 1, 2, 3; **1984**.
- 88 - VOGEL, A. I.; *A Textbook of Practical Organic Chemistry*; 3^a ed; Longmann; Londres; **1978**.
- 89 - COPPINGER, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4687, **1951**.
- 90 - HAHN, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A *Space-Group Symmetry*, 2^d. Ed., *The International Union of Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- 91 - TEATUM, E., GSCHNEIDNER, K., & WABER, J., *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems*, LA-2345, Los Alamos Scientific Laboratory, **1960**.
- 92 – COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5 ed., Wiley Interscience, USA, **1988**.

- 93 - SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; Química Inorgânica. 3º ed. – Porto Alegre: Bookman, **2003**.
- 94 - ADAMS, H.; BAILEY, N. A.; BARBARIN, C. O. R. de; FENTON, D. E.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2323, **1995**.
- 95 – FENNER, H.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2001**.
- 96– JAMESON, R. F.; IN: *Metal ions in biological systems*; H. Sigel, Ed.; Dekker, New York, 12, 1-30, **1981**.
- 97 - ROMANOWSKI, S. M. DE M.; MANGRICH, A. S.; Química Nova, 24: 5, 592-598, **2001**.
- 98 - LEVER, A. B. P.; Inorganic Electronic Spectroscopy. 2. Ed. New York: Elsevier, **1986**.
- 99 - BRANCHER, A.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, **2002**.
- 100 - HALASYAMANI, P.; WILLIS, M. J.; Pöppelmeier, K. R.; Inorg. Chem.; 35: 5, 1367, **1996**.
- 101 – ORPEN, A.G.; BRAMMER, L.; ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D.G.; TAYLOR, R.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., S1-83, **1989**.
- 102 – BONINI, J. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2005**.
- 103 - ORPEN, A. G.; KENNARD, O.; J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, S1, **1987**.
- 104 - HÖRNER, M.; BROCH, F.; VISENTIN, L.; Z. Anorg. Allg. Chem., 633, 1779-1782, **2007**.
- 105 - CARRATU, V. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, **2000**.
- 106 - MUKHERJEE, A. K.; SAMANTA, C.; *Acta Crystallographica Section C*, C56, 952 – 954, **2000**.
- 107 - DAY, B. F.; CAMPBELL, T. W. e COPPINGER, G. M.; J. Chem. Soc., 73: 4687-4688, **1951**.
- 108 - MASOUD, M.S.; ALI, A.E.; SHAKER, M. A.; GHANI, M.A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61: 3102-3107, **2005**.
- 109 - HARTMANN, E.; Tese de Doutorado, Universität Tübingen – Alemanha, **1989**.

110 - EJSMONT, K.; DOMAN'SKI, A. A.; KYZIO, J. B.; ZALESKI, J.; *Journal of Molecular Structure*, 753, 92–98, **2005**.

111 – GUSHIKEM, Y.; *Química Nova*, 28, 1: 153-156, **2005**.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

7.1 – Publicações derivadas desta tese

I - Supramolecular Self-assembling of $[Hg^{II}(RC_6H_4NNNC_6H_4R)_2Py]$ [R = EtOC(O)] through Reciprocal Metal- η^2 -arene π -Interactions and non classical C-H...O Bonding: Synthesis and X-ray Characterization of a Bis Diaryl Symmetric-substituted Triazenide Complex Polymer of Hg(II)

*Manfredo Hörner**, *Gelson Manzoni de Oliveira**, *Paulo Cesar Mendes Villis*, *Lorenzo do Canto Visentin*
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria - 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil

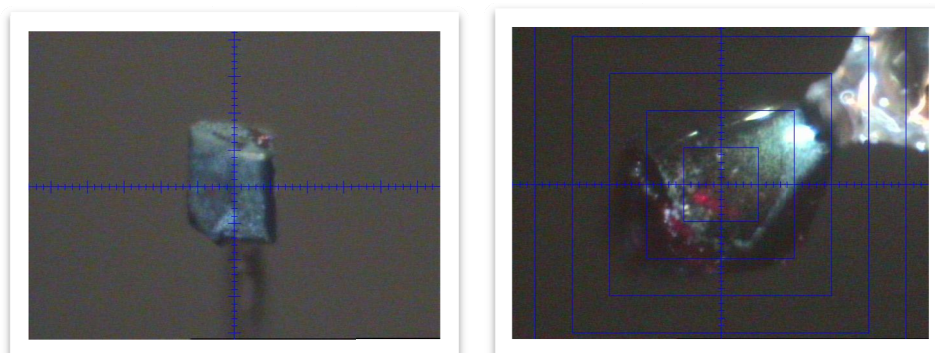
II - Crystal Structure of 1,3–Bis(2–methoxy–4–nitrophenyl)triazene Ethanol

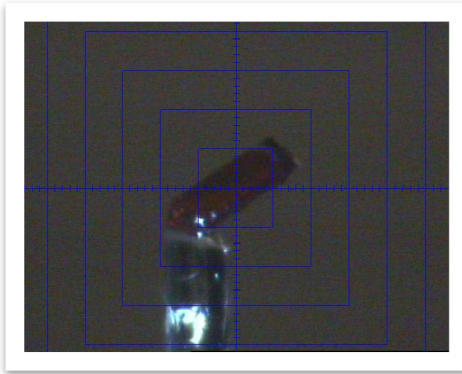
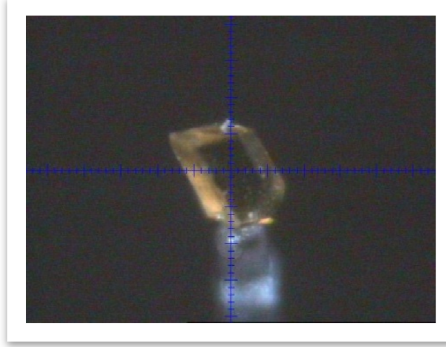
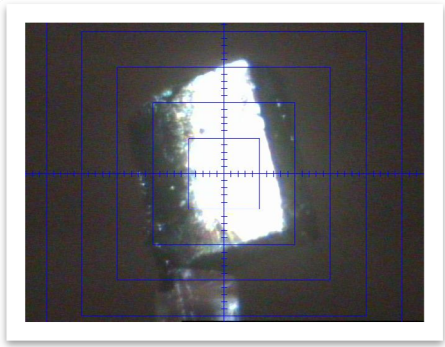
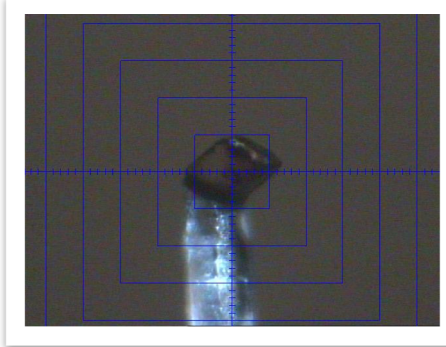
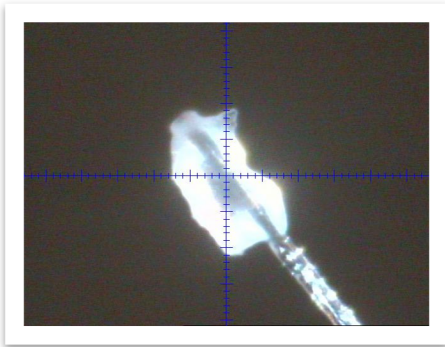
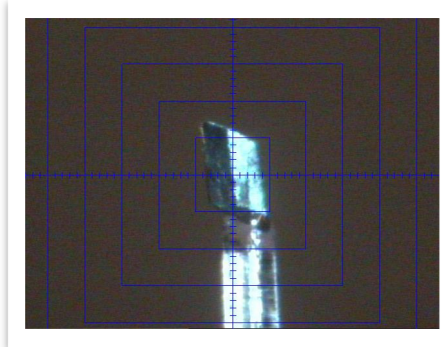
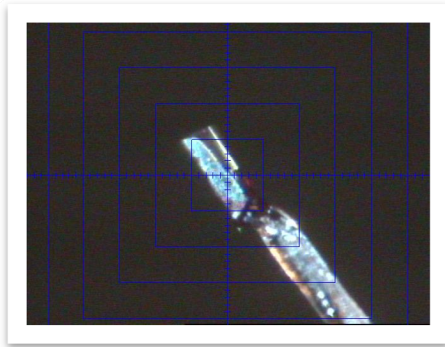
Manfredo Hörner,^{*†} Paulo Cesar Mendes Villis*, Leandro Renato Simon de Camargo and Flávia Cavalieri Machado^{}**

**Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Cx. Postal 5031, 97110–900 Santa Maria, RS, Brazil*

***Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036–330 Juiz de Fora, MG, Brazil*

7.2 – Fotos de monocristais adequados para análise da estrutura cristalina e molecular





© **2007**

Todos os direitos autorais reservados a Paulo Cesar Mendes Villis. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Borges do Canto, Nº 74, Vila Dirceu – Cruz Alta, RS, 98050-270

Fone (0xx)55 3322 3509; 55 81111602; End. Eletr: paulowillis@yahoo.com.br
