

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA – UFSM
CENTRO DE CIÊNCIA NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE E ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE
COMPLEXOS *BIS*(TRIAZENIDO) MACROCÍCLICOS
E TRIAZENIDO 1-ÓXIDO COM OS CÁTIOS
 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , K^+ .**

TESE DE DOUTORADO

Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos

**Santa Maria, RS, Brasil
2010**

**SÍNTESE E ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE
COMPLEXOS *BIS*(TRIAZENIDO) MACROCÍCLICOS E
TRIAZENIDO 1-ÓXIDO COM OS CÁTIOS
 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , K^+ .**

por

Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos

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

Doutor em Ciências

**Orientador Prof. Dr. Manfredo Hörner
Santa Maria, RS, Brasil**

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SÍNTESE E ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE COMPLEXOS
BIS(TRIAZENIDO) MACROCÍCLICOS E TRIAZENIDO 1-ÓXIDO
COM OS CÁTIOS Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , K^+ .**

elaborada por
Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Johannes Beck (Universität Bonn)

Prof^a. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande (UFRGS)

Prof. Dr. Robert Alan Burrow (UFSM)

Prof. Dr. Davi Fernando Back (UFSM)

Santa Maria, 09 de junho de 2010.

TENTE OUTRA VEZ

Veja, não diga que a canção está perdida
tenha fé em Deus tenha fé na vida.
Tente outra vez.

Beba, pois a água viva ainda está na fonte
(tente outra vez), você tem dois pés para cruzar a ponte,
nada acabou, não, não, não.

Tente, levante sua mão sedenta e recomece a andar
não pense que a cabeça agüenta se você parar,
não, não, não, não, não, não.

Há uma voz que canta, uma voz que dança,
uma voz que gira bailando no ar.

Queira (queira), não basta ser sincero e desejar
profundo, você será capaz de sacudir o mundo.

Vai, tente outra vez (tente), e não diga
que a vitória está perdida,
se é de batalhas que se vive a vida.

Tente outra vez.

(Raul Seixas / Paulo Coelho / Marcelo Motta)

Dedico este trabalho aos meus pais João e Reni e
irmão Lucas e demais familiares que
apoiaram e incentivaram a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Às pessoas que apoiaram, acreditaram e ajudaram na realização deste trabalho, em particular:

- * Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner pela generosidade, competência e auxílio na realização deste trabalho.
- * Ao Prof. Dr. Johannes Beck pela maravilhosa e atenciosa co-orientação nos dois anos de pesquisa na Alemanha.
- * Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow e Prof. Dr. Davi Fernando Back pela participação, não somente na banca de defesa de tese, mas também na banca de qualificação, e pelas ótimas sugestões que contribuíram para uma estruturação mais dinâmica e objetiva desta tese.
- * A Profa. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande pela participação na banca de defesa desta tese.
- * Aos colegas de trabalho na Universität Bonn, especialmente Dra. Petra Beck e Gertrud Dittmann pela ajuda na realização das sínteses e nas análises dos resultados e pelas conversas e bom humor que proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho.
- * Ao Dr. Jörg Daniels pela análise das estruturas por difração de raios-x em monocristal, e demais colegas da Universität Bonn, que colaboraram com as análises através de outros métodos de caracterização.
- * Aos colegas de laboratório na UFSM que acompanharam o desenvolvimento da parte inicial e final deste trabalho.
- * Aos colegas de trabalho no Dep. de Microbiologia e Parasitologia.
- * Ao Thomas pelo apoio e correções dos textos em inglês e alemão.
- * Aos familiares e amigos que, distantes ou próximos, sempre torceram por mim.
- * Ao apoio financeiro fornecido por DAAD, SFB 624, CAPES, CNPq.

RESUMO

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

SÍNTESE E ARRANJOS SUPRAMOLECULARES DE COMPLEXOS *BIS*(TRIAZENIDO) MACROCÍCLICOS E TRIAZENIDO 1-ÓXIDO COM OS CÁTIONS Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , K^+ .

AUTORA: ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS
ORIENTADOR: PROF. DR. MANFREDO HÖRNER

Santa Maria, 09 de junho de 2010.

Este trabalho apresenta as determinações das estruturas cristalinas/moleculares de quatro pró-ligantes, enfatizando *bis*(triazenos), triazeno 1-óxido e a nova classe de *bis*(triazenos) macrocíclicos, e oito complexos envolvendo os cátions Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} e K^+ .

Pró-ligantes triazenos 1-óxido são moléculas relativamente pequenas e simples, que quando desprotonadas apresentam elevada capacidade de formação de arranjos supramoleculares, sejam pelo fato de serem planares e facilitarem a aproximação metal-metal e a formação de interações $\pi \cdots \pi$, como no caso do complexo (2), ou pelo fato de apresentarem substituintes capazes de atuarem como complexantes secundários, formando estruturas policatiónicas complexas, como no caso do complexo (3).

Pró-ligantes *bis*(triazenos) são agentes duplos de complexação. O *bis*(triazeno) (4) mostrou-se capaz de complexar o íon cobre(I) formando um complexo binuclear (5). O mesmo ligante, ainda, originou complexos binucleares de cobre(II), através do efeito quelato e macrocíclico, formando dois tipos de estruturas cristalinas, uma não-centrossimétrica (6) e outra centrossimétrica (7).

O pró-ligante *bis*(triazeno) macrocíclico (8) apresenta uma cavidade com tamanho ideal para a complexação de metais de transição, originando, por exemplo, o complexo (9) com o cátion níquel(II). O ligante neste complexo apresenta substituintes em posição *para* e estes substituintes, adicionados às moléculas de piridina que completam a esfera de coordenação do metal e às moléculas de piridina como solvato de cristalização, formam o arranjo supramolecular, através de interações eletrostáticas fracas.

O pró-ligante *bis*(triazeno) macrocíclico (10) apresenta uma cavidade central maior que o pró-ligante *bis*(triazeno) macrocíclico (8), possibilitando a complexação de moléculas ou cátions maiores. A difração de raios-x em monocristal de (10) revelou a presença de moléculas de água desordenadas no interior da cavidade, formando uma cadeia perpendicular às moléculas empacotadas do pró-ligante macrocíclico.

Quando o composto (10) é desprotonado com base fraca, como piridina, a desprotonação ocorre de maneira parcial, originando um complexo binuclear de cobre(II) unido por pontes $\mu_2\text{-OH}$ (11), onde duas moléculas de ligante coordenam os dois íons cobre(II) e a esfera de coordenação quadrática é completada por duas moléculas de piridina axiais. Quando o composto (10) é desprotonado com base forte, como etóxido de sódio ou potássio, a desprotonação ocorre de maneira total, originando um complexo binuclear de cobre(II) unido por pontes $\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ (12), onde uma molécula de ligante coordena os dois íons cobre(II) e a esfera de coordenação quadrática também é completada por duas moléculas de piridina axiais.

A síntese de mais representantes da nova classe de triazenos macrocíclicos foi realizada com sucesso neste trabalho, bem como a síntese de complexos, envolvendo triazenidos macrocíclicos. A caracterização de suas estruturas e arranjos supramoleculares foi realizada através de difração de raios-x em monocristal e outros métodos secundários.

Palavras-chaves: triazeno 1-óxido, *bis*(triazenos), *bis*(triazenos) macrocíclicos, arranjos supramoleculares, complexos de Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , K^+ .

ABSTRACT

Doctoral Thesis in Chemistry
Postgraduate Programme in Chemistry
Federal University of Santa Maria

SYNTHESIS AND SUPRAMOLECULAR ARRANGEMENTS OF *BIS*(TRIAZENIDE) MACROCYCLIC AND TRIAZENIDE 1-OXIDE COMPLEXES WITH Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , K^+ CATIONS.

AUTHOR: ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS
ACADEMIC SUPERVISOR: PROF. DR. MANFREDO HÖRNER

Santa Maria, Juni 09th, 2010.

This work elaborates on the determination of crystal and molecular structures of four pro-ligands, emphasizing *bis*(triazenes), triazene 1-oxide and a new class of *bis*(triazenes) macrocyclic, and eight complexes involving Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} and K^+ .

Pro-ligands triazenes 1-oxide are relatively small and simple molecules. When they are deprotonated they present a high ability to form supramolecular assemblies, either because they are planar and facilitate the metal-metal approach and the formation of $\pi\cdots\pi$ interactions - as in the case of complex (2) -, or because they have substituents with capacity to act as agent of secondary complexation forming polycationic structures - as in the case of complex (3).

Pro-ligand *bis*(triazenes) are double agents of complexation. The *bis*(triazene) (4) complexed Copper(I) forming a binuclear complex (5). The same ligand also led to binuclear complexes of Copper(II) through the chelate and macrocyclic effect, forming two types of crystal structures, one non-centrosymmetric (6), the other centrosymmetric (7).

The pro-ligand *bis*(triazene) macrocyclic (8) has a cavity with ideal size for the complexation of transition metals, resulting, for example, in complex (9) with the cation Nickel(II). The ligand in this complex has substituents in *para* position. These substituents, two pyridine molecules (in the coordination sphere of the metal) and two pyridine molecules (as solvate of crystallization) form weak electrostatic interactions in the supramolecular arrangement.

The *bis*(triazene) macrocyclic (10) has a central cavity larger than the *bis*(triazene) macrocyclic (8), allowing the complexation of larger molecules or ions.

The analysis by X-ray diffraction on single crystal for the compound (10) revealed the presence of disordered water molecules inside the cavity, forming a chain of water molecules perpendicular to the stacked molecules of (10).

When the compound (10) is deprotonated with a weak base such as pyridine, the deprotonation occurs partially, leading to a binuclear complex with Copper(II)-bridged μ_2 -OH (11). Two molecules of the ligand coordinate the two Copper(II) cations, and the coordination sphere is completed by two axial pyridine molecules.

When the compound (10) is deprotonated with a strong base such as sodium or potassium ethanolate, the deprotonation occurs totally, leading to a binuclear complex with Copper(II)-bridged μ_2 -OCH₂CH₃ (12). One molecule ligand coordinates two Copper(II) cations and the coordination sphere is also supplemented by two axial pyridine molecules.

The synthesis of a new class of macrocyclic triazenes has been successfully performed as well as the synthesis of their metallic complexes. The characterization of their structures and supramolecular assemblies was performed using the analysis by X-ray diffraction on single crystal and other secondary methods.

Keywords: triazene 1-oxide, *bis*(triazenes), *bis*(triazenes) macrocyclic, supramolecular assemblies, complexes of Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , K^+ .

ABREVIATURAS

kJ mol^{-1}	Kilojoule/mol
DNA	Ácido desoxirribonucléico
θ	Ângulo de ligação
P	Cela primitiva ou simples na qual os pontos reticulares são só os vértices do paralelepípedo
β	Ângulo beta
Å	Angstroms
$\mu\text{g/mL}$	Microgramas/mililitros
mg/Kg	Miligramas/kilograma
DM-COOK	4-(3,3-dimetil-1-triazeno) ácido benzóico
UV-VIS	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
BPTTBP	4,4'-bis[3-(4-feniltiazol-2-il)triazenil]bifenil
C	Cela primitiva com eixos iguais e ângulos iguais ou hexagonal duplamente centrada no corpo, além dos vértices
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
AE	Análise elementar
+I	Efeito indutivo positivo
CIM	Concentração inibitória mínima
ATCC	American Type Culture Collection
MAO	Monoamina oxidase
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DAAD	Deutscher Akademischer Austausch Dienst
Tolano	Difenilacetileno
Butadiinotolano	Difenilbutadiino
KBr	Brometo de potássio
MHz	Megahertz
ESI-TOF	Espectrometria por tempo de voo, ionização por electrospray
HPLC	Cromatografia líquida de alta frequência
EI	Espectrometria de ionização por impacto de elétrons

RPE	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada (sensor para captação de imagens formado por um circuito integrado contendo uma matriz de capacitores ligados/ acoplados)
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ O	Água destilada
NaNO ₂	Nitrito de sódio
mL	Mililitros
g	Gramas
M	Molar
mmol	Milimol
°C	Graus Celsius
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
K	Kelvin
δ	Deslocamento
v	Deformação axial
δ	Deformação angular
v _{max} cm ⁻¹	Deformação máxima/centímetros
eV	Elétron-volt (1 elétron-volt = 1,60217646 × 10 ⁻¹⁹ joules)
CaCl ₂	Cloreto de cálcio anidro
KCH ₃ O	Metóxido de potássio
CuCl ₂ · 2H ₂ O	Cloreto de cobre(II) dihidratado
CH ₃ OH	Metanol
KCl	Cloreto de potássio
N	Nitrogênio
C	Carbono
H	Hidrogênio
m/z	massa/carga
M ⁺	Mol – 1 próton
S	Spin
μ _{eff}	Momento magnético do spin e contribuição do orbital de primeira ordem
B.M.	Magnétons de Bohr

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de níquel(II) hexahidratado
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
\geq	Maior e igual a
NaN_3	Azida de sódio
N_2	Gás nitrogênio
Mg^0	Magnésio metálico
Na^0	Sódio metálico
$(d^8)\text{THF}$	Tetrahidrofurano deuterado
$(d^5)\text{Py}$	Piridina deuterada
$\text{KCH}_3\text{CH}_2\text{O}$	Etóxido de potássio
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol
CO_2	Gás carbônico
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Acetato de cobre(II) dihidratado
mM	Milimolar
GHz	Gigahertz
mW	Miliwatt
mT	Militesla
$ J $	Acoplamento (também chamado de dipolo-dipolo acoplamento indireto)
$>$	Maior que
g	Parâmetro que caracteriza o ambiente de coordenação em que o centro metálico está inserido
g_{\perp}	g perpendicular
g_{\parallel}	g paralelo
A	Constante de interação hiperfina de natureza dipolar magnética entre o spin do elétron e o spin do núcleo a que esse elétron pertence. Fornece uma medida de grandeza dessa interação (covalência da interação).
A_{\parallel}	Constante de interação hiperfina paralela.
$\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$	Etóxido de sódio
NaCl	Cloreto de sódio

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
ABREVIATURAS.....	9
SUMÁRIO.....	12
INTRODUÇÃO.....	14
Arranjos Supramoleculares.....	16
OBJETIVOS.....	20
DESENVOLVIMENTO.....	21
1. Revisão Bibliográfica	21
1.1 Triazenos	21
1.2 Aplicações dos Triazenos	26
1.3 <i>Bis</i> (triazenos).....	30
1.4 Aplicações dos <i>Bis</i> (triazenos).....	33
1.5 <i>Bis</i> (triazenos) Macrocíclicos	33
1.6 Triazenos 1-Óxido	37
1.7 Aplicações dos Triazenos 1-Óxidos	41
2. Parte Experimental	44
2.1 Materiais e Métodos	44
2.2 Síntese dos Compostos	45
2.2.1 Síntese de 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (1).....	45
2.2.2 Síntese de <i>bis</i> -[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II) (2).....	47
2.2.3 Síntese de $\{[(\text{Ni}^{\text{II}})(1\text{-metil-3-(}p\text{-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido)}_2]$ $[(\text{K})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ (dimetilsulfóxido)}]\}$ (3)	48
2.2.4 Síntese de 2,2' - <i>bis</i> (feniltriazeno)tolano = 2,2' - <i>bis</i> (feniltriazeno)difenilacetileno (4)	49
2.2.5 Síntese de $\{(\text{Cu}^{\text{I}})_2(2,2'\text{-bis(feniltriazenido)tolano)}\}$ (5).....	51
2.2.6 Síntese de $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bis(feniltriazenido)tolano})_2]$ (6) - não-centrossimétrica	52
2.2.7 Síntese de $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bis(feniltriazenido)tolano})_2]$ (7) - centrossimétrica	52

2.2.8 Síntese de 6,15,23,32-tetraetoxicarbonil-2,2'-bis(triazenotolano) = 4,4'-dietiléster-2,2'-bis(triazeno)ditolano) (8)	54
2.2.9 Síntese de $\{Ni^{II}[4,4'-(diethyl\ ester)-2,2'-bis(triazenido)ditolano](py)_2\} \cdot py_2$ (9).....	55
2.2.10 Síntese de 2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano = 2,2'-bis(triazeno)di-difenilbutadiino (10).....	56
2.2.11 Síntese de $\{[(Cu-\mu_2OH)-2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano](py)_2\} \cdot C_6H_{14}$ (11)	58
2.2.12 Síntese de $[(Cu-\mu_2OEt)_2-2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano](py)_2$ (12).....	59
3. Resultados e Discussão.....	61
3.1 Pró-ligante 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (1)	61
3.2 Complexo <i>bis</i> -[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre (II) (2)	69
3.3 Complexo de $\{[(Ni^{II})(1-metil-3-(p-carboxilato\ fenil)triazenido\ 1-óxido)_2][(K)_2$ (H_2O) ₂ (dimetilsulfóxido)]\} (3)	81
3.4 Pró-ligante 2,2'-bis(feniltriazeno)tolano = 2,2'-bis(feniltriazeno)difenilacetileno (4)	89
3.5. Complexo binuclear $[(Cu^I)_2(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]$ (5).....	94
3.6 Complexo binuclear $[Cu^{II}(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]_2$ (6) - estrutura não-centrossimétrica.....	102
3.7 Complexo binuclear $[Cu^{II}(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]_2$ (7) - estrutura centrossimétrica.....	102
3.8 Pró-ligante macrocíclico 6,15,23,32-tetraetoxicarbonil-2,2'-bis(triazenotolano) = 4,4'-dietiléster-2,2'-bis(triazeno)ditolano) (8)	116
3.9 Complexo $\{Ni^{II}[4,4'-(diethyl\ ester)-2,2'-bis(triazenido)ditolano](py)_2\} \cdot py_2$ (9)	121
3.10 Triazeno macrocíclico $[2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano \cdot H_2O] =$ $[2,2'-bis(triazeno)di-difenilbutadiino \cdot H_2O]$ (10).....	130
3.11 Complexo binuclear $\{[(Cu-\mu_2OH)-2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano]$ $(py)_2 \cdot C_6H_{14}\}$ (11).....	141
3.12 Complexo binuclear $[(Cu-\mu_2EtOH)_2-2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano(py)_2]$ (12)	155
CONCLUSÕES	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169

INTRODUÇÃO

Diorganiltriazenos são compostos ácidos N–H fracos e compõem a única classe de poliazos compostos contendo três átomos de nitrogênio consecutivos em uma cadeia acíclica. Historicamente, eles vêm sendo utilizados, por exemplo, na terapia antitumoral, antitripanossômica, como grupo protetor de aminas e sais de diazônio, precursores para compostos de importância na medicina, como grupos facilitadores do acoplamento de arenos à superfícies de silício para aplicação na química de semi-condutores e nano-eletrônicos, como agentes complexantes e como reagentes espectrofotométricos na determinação de íons metálicos.

A classe dos *bis*(triazenos) foi desenvolvida com o intuito de explorar as funções dos triazenos, mas desta vez, de maneira dupla, como por exemplo, dupla capacidade de sofrerem decomposição proteolítica e formarem íons alquildiazônio, com reconhecido potencial biológico como agente alquilante ou dupla complexação de íons metálicos.

O relato histórico da primeira síntese envolvendo triazenos, mais precisamente, 1,3-difeniltriázeno, provém do ano de 1859.¹ Desde então, os métodos de síntese vêm sendo aprimorados, sendo que dois métodos se destacam.

O primeiro método de síntese de triazenos consiste num processo de catálise ácido-base em condições equimolares. Arilamina é diazotada, a partir da protonação do nitrito de sódio, sob condições muito ácidas, seguido do acoplamento do sal de diazônio formado à outra molécula de arilamina, à baixa temperatura. A reatividade do sal de diazônio aumenta com o aumento da basicidade.

O segundo método de síntese de triazenos envolve o uso de reagente de Grignard e arilazida, em presença de éter etílico seco, refluxo e condições inertes. A síntese de fenilazida foi relatada pela primeira vez na literatura em 1866.²

Existe ainda uma classe de triazenos conhecida como hidroxitriazenos. Eles apresentam um grupo –OH ligado a cadeia triazenídica, são sintetizados através de métodos de síntese semelhantes aos dos triazenos, e sofrem efeitos de tautomeria entre 3-hidroxitriazenos e triazenos 1-óxido. A primeira síntese de um representante desta classe foi relatada em 1896.³ Dentre suas aplicações, destacam-se sua capacidade como agente anticonvulsivante, como reagente espectrofotométrico, agente anti-corrosivo e como inseticida.

Os triazenos, *bis*(triazenos) e triazenos 1-óxidos são destaque na química de coordenação devido a sua capacidade de formar complexos mono e multinucleares, e na química supramolecular devido a sua versatilidade em formar estruturas poliméricas. Com estas mesmas propriedades, destacam-se, ainda, os *bis*(triazenos) macrocíclicos.

A classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos, que será explorada neste trabalho, é inédita, existe apenas um representante devidamente caracterizado na literatura.

O primeiro representante da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos foi descrito na literatura em 1972,⁴ no entanto sua estrutura molecular é bastante improvável, não está devidamente caracterizada e sua síntese não é reproduzível.

Um segundo *bis*(triazeno) macrocíclico foi descrito em 2009⁵, sua estrutura foi comprovada através de diversos métodos de caracterização, a molécula é planar e sua síntese reproduzível. Este composto é considerado como o primeiro representante da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos. A parte experimental da presente tese está baseada na descrição de síntese deste composto inédito.

A complexação de ligantes *bis*(triazenidos) macrocíclicos e, também *bis*(triazenidos), com metais como cobre(I) e cobre(II) pode ser interessante, pois a esfera de coordenação de íons Cu^{2+} pode ser modulada e apresenta relativa flexibilidade,⁶ e os complexos com estado de alto-spin podem atuar como super-paramagnéticos e nanomagnéticos, podendo exibir comportamento de spin-transição ou podem, ainda, manifestar atividade catalítica.⁷

Como exemplos de complexos multinucleares, com atividade catalítica, em sistemas biológicos, citam-se a ferritina e enzimas catecol oxidases.⁷ As catecol oxidases são enzimas encontradas em plantas e pertencem à classe das oxi-redutases. O centro ativo destas enzimas é formado por cobre dinuclear, com capacidade de catalisar oxidativamente, através de dois elétrons, compostos *o*-difenois (catecóis como adrenalina, noradrenalina e dopamina) em quinonas, acompanhado da redução de O_2 a H_2O .⁸

Assim, complexos de cobre(II), enfatizando complexos binucleares de cobre(II) têm sido explorados não somente com o propósito espectral e estereoquímico, mas também devido as suas aplicações, como a capacidade de se ligar ao DNA, clivando-o e mimetizando a função de uma enzima nuclease, ou de oxidar catecóis, mimetizando a função das enzimas catecol oxidases.⁸

Arranjos Supramoleculares

A química supramolecular apresenta diversas definições, como química dos arranjos moleculares e ligações intermoleculares, química das ligações não-covalentes e química não-molecular. Um grande avanço da química supramolecular foi o desenvolvimento da química dos macrociclos, no final da década de 60, particularmente o desenvolvimento de ligantes macrocíclicos para complexação de cátions metálicos.⁹

Os trabalhos mais recentes estão focalizados nas associações entre moléculas formando arranjos supramoleculares, através de ligações não-covalentes, como ligações de hidrogênio, ou ligações covalentes, como interações metal-ligante. Estes arranjos formados entre receptor e substrato são chamados supramoléculas, e isto dá origem à química de inclusão. O receptor é uma molécula grande ou um aglomerado de moléculas, como enzimas ou compostos sintéticos macrocíclicos que possuam um tamanho ideal ou uma cavidade central. O substrato pode ser um cátion monoatômico, um ânion inorgânico simples,¹⁰ ou moléculas mais complexas como hormônios, feromônios ou neurotransmissores.⁹

A química molecular apresenta aplicações na natureza química, forma, propriedades redox, polaridade, vibração, rotação, magnetismo e quiralidade da molécula covalente. Já a química supramolecular apresenta aplicações na capacidade de reconhecimento, catálise e transporte do substrato pelo receptor, além do estudo do grau de ordem, interações entre subunidades, sistema de empacotamento e interações intermoleculares entre supramoléculas.⁹

Uma subdivisão, na química supramolecular, pode ser feita de acordo com a força de ligação entre receptor e substrato. Se a ligação entre ambos ocorre através de forças eletrostáticas (íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, etc), a supramolécula é chamada de complexo. Caso as forças sejam menos específicas, fracas e não-direcionais (interações hidrofóbicas, forças de van der Waals, efeito do empacotamento cristalino, etc) os termos *cavitate* (o substrato localiza-se na cavidade intramolecular do receptor, e esta estrutura existe em estado sólido e em solução) e *clathrate* (o substrato localiza-se na cavidade extramolecular formada pelo agrupamento dos receptores, e esta estrutura existe somente no estado sólido) são mais apropriados para designar a supramolécula.⁹

Assim, nos arranjos supramoleculares a relação espacial, seja na supramolécula ou *cavitate* e *clathrate* se dá através de diversos tipos de interações, que podem agir individualmente ou de maneira somatória na formação da supramolécula.

As interações íon-íon são comparáveis em comprimento a uma ligação covalente, apresentam energia de ligação entre 100 – 350 Kilojoule/mol (kJ mol^{-1}) e são estáveis somente no estado sólido. Um típico exemplo são as interações entre sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-) em cloreto de sódio.⁹

As interações íon-dipolo apresentam energia de ligação entre 50 – 200 kJ mol^{-1} , são estáveis tanto no estado sólido quanto em solução e são formadas pela ligação de um íon, como Na^+ , com uma molécula polar, como água ou pela ligação coordenada dativa entre um cátion metálico não-polarizável e uma base dura.⁹

As interações dipolo-dipolo apresentam energia de ligação entre 5 – 50 kJ mol^{-1} e estão presentes em compostos carbonil, como acetona. Estas interações são relativamente fracas em solução.⁹

As ligações de hidrogênio são um tipo particular de interações dipolo-dipolo, na qual um átomo de hidrogênio ligado a um elemento eletronegativo é atraído por um dipolo vizinho.⁹ Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares ($\text{D-H}\cdots\text{A}$) são formadas entre um grupo doador (D-H) e um grupo aceptor (A) de prótons, são mais estáveis quando o ângulo de ligação entre os átomos de aproxima de 180° , e apresentam um comprimento igual ou menor a soma dos raios de van der Waals dos átomos D e A.¹¹ São ligações relativamente fortes, apresentam energia de ligação entre 4 – 120 kJ mol^{-1} e são altamente direcionais, e por isso são consideradas como as ligações mais importantes na química supramolecular. As ligações de hidrogênio são responsáveis pela forma de muitas proteínas, pelo reconhecimento de substrato por inúmeras enzimas, pela estrutura dupla-hélice do ácido desoxirribonucléico (DNA) e pela ligação de inúmeros medicamentos nos seus respectivos receptores fisiológicos.⁹

De acordo com a energia de ligação, comprimento de ligação e ângulo de ligação, as ligações de hidrogênio são classificadas em fortes (praticamente covalente, 60 – 120 kJ mol^{-1} ; $\text{H}\cdots\text{A} = 1,2 - 1,5 \text{ \AA}$; $\text{D}\cdots\text{A} = 2,2 - 2,5 \text{ \AA}$; ângulo de ligação (θ) = $175 - 180^\circ$), moderadas (praticamente eletrostática, 16–60 kJ mol^{-1} ; $\text{H}\cdots\text{A} = 1,5 - 2,2 \text{ \AA}$; $\text{D}\cdots\text{A} = 2,5 - 3,2 \text{ \AA}$; $\theta = 130 - 180^\circ$) e fracas (eletrostáticas, <12 kJ mol^{-1} , $\text{H}\cdots\text{A} = 2,2 - 3,2 \text{ \AA}$; $\text{D}\cdots\text{A} = 3,2 - 4,0 \text{ \AA}$; $\theta = 90 - 150^\circ$).⁹

Outro tipo de interação que pode estar presente nas estruturas supramoleculares são as interações cátion- π apresentam energia de ligação entre 5 – 80 kJ mol^{-1} e estão presentes, por

exemplo, no ferroceno e em sistemas biológicos (interação entre metais alcalinos e alcalino-terrosos com alcenos).⁹

As interações $\pi \cdots \pi$ apresentam energia de ligação entre $0 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, são interações eletrostáticas fracas e ocorrem entre anéis aromáticos, principalmente quando um é rico em elétrons e o outro pobre em elétrons. Existem dois tipos de interações $\pi \cdots \pi$, uma ocorre entre anéis adjacentes (face-face) e a outra entre anéis perpendiculares (extremidade-face). A interação face-face ocorre no grafite e entre os anéis aromáticos das nucleobases pareadas no DNA dupla hélice. A interação extremidade-face é responsável pelo empacotamento zig-zague na estrutura cristalina do benzeno, e pode ser considerada como uma ligação de hidrogênio fraca entre um átomo de hidrogênio deficiente em elétrons de um anel aromático com a nuvem de elétrons π de outro anel aromático.⁹ As interações $\pi \cdots \pi$ influenciam fortemente a conformação de moléculas durante o processo de cristalização¹², podendo ser responsáveis, por exemplo, pela perda de planaridade,¹³ alterações nas propriedades ópticas (menor foto e eletroluminescência) e propriedades eletrônicas (maior condutividade) dos compostos orgânicos.¹⁴

As forças de van der Waals são atrações eletrostáticas fracas, apresentam energia de ligação variável e menor que 5 kJ mol^{-1} e são originadas através da polarização de uma nuvem de elétrons pela aproximação de um núcleo adjacente. Estas interações são não-direcionais e por isso, possuem limitada participação na seleção de um específico substrato para um específico receptor, e estão presentes nos gases nobres e são importantes na formação de compostos de inclusão, nos quais pequenas moléculas orgânicas são livremente incorporadas no interior de celas cristalinas ou cavidades moleculares. As forças de van der Waals podem ser divididas em dispersão e troca-repulsão. A dispersão é resultante da interação atrativa entre multipolos em moléculas adjacentes e diminui rapidamente com o aumento da distância entre estes multipolos. A troca-repulsão define a forma e equilibra a dispersão em espaços pequenos, diminuindo o poder de separação interatômico.⁹

Os efeitos hidrofóbicos são relatados como a exclusão de grandes partículas ou partículas fracamente solvatadas de um meio polar, particularmente aquoso, através de, por exemplo, ligações de hidrogênio ou interações dipolares. O efeito gerado chama-se imiscibilidade, como por exemplo, o que ocorre quando água e óleo são misturados. As moléculas de água são atraídas fortemente umas pelas outras, resultando na aglomeração do óleo. As moléculas de óleo são atraídas entre si pelos efeitos aditivos de van der Waals e interações $\pi \cdots \pi$. Efeitos hidrofóbicos são muito importantes nas ligações entre um substrato orgânico e um receptor macrocíclico como, por exemplo, ciclofano em meio aquoso. Estes

efeitos podem ser divididos em efeitos hidrofóbicos de entalpia e de entropia. A entalpia envolve a estabilização de moléculas de água no interior de cavidades receptoras. As cavidades dos receptores são freqüentemente hidrofóbicas, portanto, a água não interage com as “paredes” do receptor, resultando em alta energia. Este efeito é estabilizado pela interação das moléculas de água entre si. A entropia baseia-se no fato de que duas moléculas, freqüentemente orgânicas, (receptor e substrato), quando em solução criam “duas cavidades” na estrutura do solvente aquoso. Quando ocorre a formação da supramolécula, ocorre um pequeno distúrbio na estrutura do solvente e conseqüente ganho de entropia (diminuição da energia livre).⁹

Na química biológica, os receptores são os sítios receptores em enzimas, genes, porfirinas, anticorpos do sistema imune e ionóforos (moléculas orgânicas capazes de transportar íons através de membranas lipídicas). E os substratos são, por exemplo, inibidores, cofatores de drogas, cátions metálicos, pequenas moléculas orgânicas como O₂ ou antígenos. Todos estes componentes demonstram propriedades supramoleculares de reconhecimento, organização, empacotamento e complementaridade termodinâmica e cinética. Por isso, uma das teorias, que embasam a origem da química supramolecular, relata que ela surgiu a partir do estudo dos sistemas biológicos.⁹

Assim, o grande objetivo da química supramolecular tem sido modelar ou mimetizar processos biológicos.⁹

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- avaliar a capacidade de complexação entre derivados triazenidos 1-óxido duros e metais duros, de transição e representativos, na formação de estruturas poliméricas
- sintetizar *bis*(triazenos) que apresentem grupos acetileno e que favoreçam a formação de interações metal...alquino π , e que sejam versáteis e flexíveis na complexação de cátions de diferentes tamanhos
- sintetizar novos representantes da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos, a partir da derivatização da estrutura original do único representante devidamente descrito e caracterizado na literatura
- avaliar a capacidade de complexação de íons, moléculas pequenas e grupos de átomos, por parte dos compostos *bis*(triazenos) macrocíclicos planares com cavidades internas de diferentes tamanhos
- sintetizar complexos que, devido sua estrutura, flexibilidade de coordenação do ligante e capacidade de formarem interações covalentes ou eletrostáticas, poderiam apresentar atividade catalítica.

DESENVOLVIMENTO

1. Revisão Bibliográfica

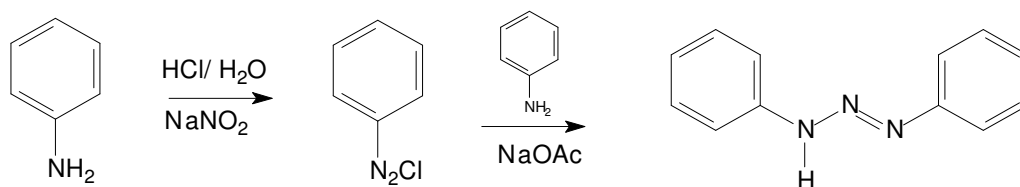
1.1 Triazenos

A primeira síntese de triazeno foi descrita por Griess (1859). Esta síntese foi realizada em presença de ácido nítrico. O composto formado era solúvel em álcool, insolúvel em água e apresentava propriedades básicas.¹

Griess, em 1862, descreveu detalhadamente a síntese de 1,3-difeniltriazeno ou diazoaminobenzeno a partir de duas moléculas de anilina em solução alcoólica gelada e em presença de ácido nítrico. O ponto final da síntese foi indicado pela total solubilidade da anilina no meio de reação, isto indicou que a adição de ácido nítrico pôde ser cessada. O 1,3-difeniltriazeno foi extraído com éter. Neste mesmo artigo, Griess também relatou a síntese de complexos de 1,3-difeniltriazeno com nitrato de prata e cloreto de platina, e a presença de um subproduto resultante da síntese de 1,3-difeniltriazeno.¹⁵ Este subproduto foi identificado mais tarde, também por Griess (1866), e correspondia à fenilazida.²

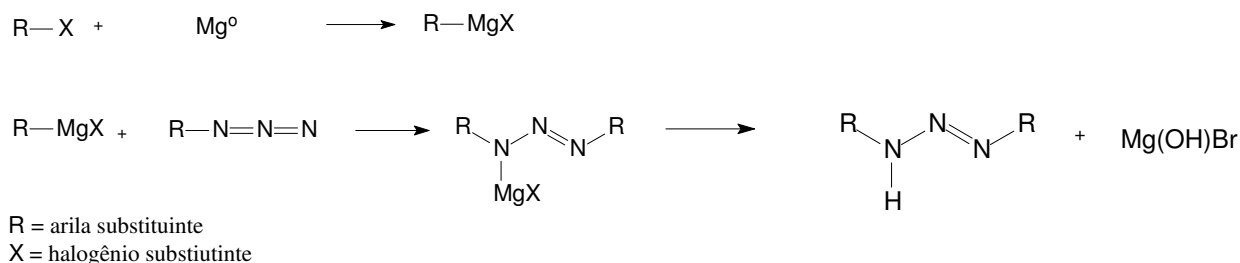
Historicamente a síntese de 1,3-difeniltriazeno foi descrita na literatura através dos diferentes métodos:¹⁶ ação do nitrito de sódio sobre a anilina sulfato,¹⁷ ação do nitrito de sódio sobre a anilina hidrocloreídrica,¹⁸ ação do nitrito de sódio e acetato de sódio sobre a amina hidrocloreídrica,¹⁹ pela reação entre nitrito de amila (3-metil-1-nitrosooxibutano) e anilina,²⁰ pela ação do gás ácido nitroso sobre a anilina em álcool,¹⁵ e pela ação da nitrosifeniluréia, formada por ácido nitroso e feniluréia, sobre a anilina em álcool metílico.²¹

Dentre os métodos de síntese citados acima, a ação do nitrito de sódio sobre a amina hidrocloreídrica, é considerado um dos mais satisfatórios e continua sendo utilizado atualmente, Esquema 1.1.1.¹⁶



Esquema 1.1.1 – Síntese do 1,3-difeniltriazeno, utilizando o método de diazotação da anilina em ácido clorídrico, entre 0-5 °C e posterior neutralização com acetado de sódio.¹⁶

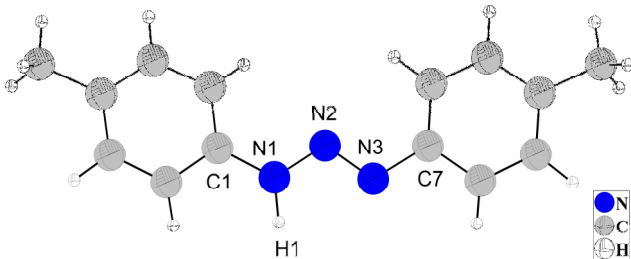
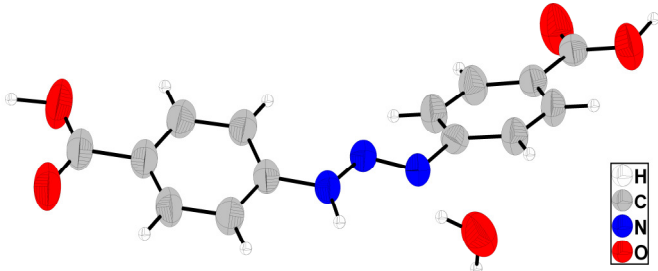
Outro método muito satisfatório de síntese de triazenos envolve o uso de reagente de Grignard e arilazida. A primeira síntese de triazenos, envolvendo este método, foi descrita por Dimroth (1903). O composto 1,3-difeniltriazeno foi sintetizado a partir de fenilazida e reagente de Grignard, que por sua vez, foi preparado a partir de Mg^0 e bromobenzol em presença de éter seco. 1-metil(3-fenil)triazeno também foi sintetizado através deste método,²² Esquema 1.1.2.²³



Esquema 1.1.2 – Reação genérica de síntese de triazenos utilizando reagente de Grignard e arilazida.²³

A partir do aprimoramento dos métodos de síntese, vários aril e alquiltriazenos foram sintetizados e caracterizados, como por exemplo os dois triazenos descritos na Tabela 1.1.1, escolhidos para esta revisão pelo fato de serem planares e apresentarem o substituinte 4-carboxil no anel fenila.

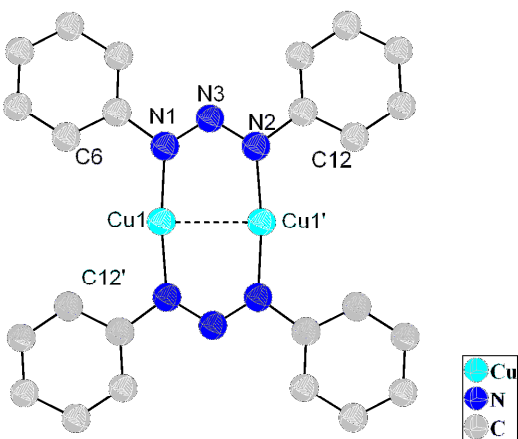
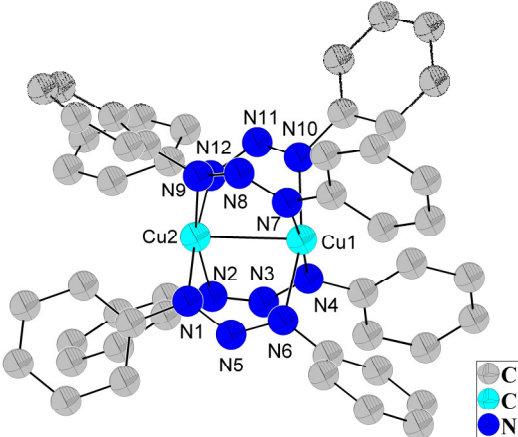
Tabela 1.1.1 – Revisão da literatura para triazenos.

Ano ^{Ref.}	Representação Estrutural	Considerações importantes
2005 ²⁴	<p>1,3-bis(4-metilfenil)triazeno</p> 	<p>N2–N3 1,277(2) Å N1–N2 1,331(2) Å C1–N1 1,393(4) Å C7–N3 1,430(2) Å</p> <p>Molécula planar</p>
2005 ²⁵	<p>1-(4-etoxifenil)-3-(4-carboxifenil)triazeno</p> 	<p>N–H 0,97(4)Å O–H (carboxil) 1,082(2) e 1,101(2)Å O–H (água) 1,077(3) e 0,936(3)Å</p> <p>Há presença de uma molécula de água como solvato de cristalização.</p>

Bases fortes atuam como agentes desprotonantes, transformando os diorganiltriazenos nos respectivos ânions diorganiltriazenidos. Na forma aniônica, os triazenidos são excelentes ligantes complexantes de cátions de metais de transição, dando origem a complexos.

A revisão da literatura para complexos triazenidos de cobre(I) e cobre(II) torna-se importante para a posterior comparação com os complexos relatados na presente tese. Os complexos relatados na Tabela 1.1.2 foram selecionados para a revisão, pelo fato de serem complexos multinucleares de cobre(I) e cobre(II), nos quais o ligante complexa em ponte os cátions e a distância Cu...Cu é aproximadamente 2,4Å e 2,6Å. Um complexo que apresenta ponte metoxi ligando dois cátions cobre(II) também é descrito.

Tabela 1.1.2 – Revisão da literatura para complexos triazenidos de cobre(I) e cobre(II).

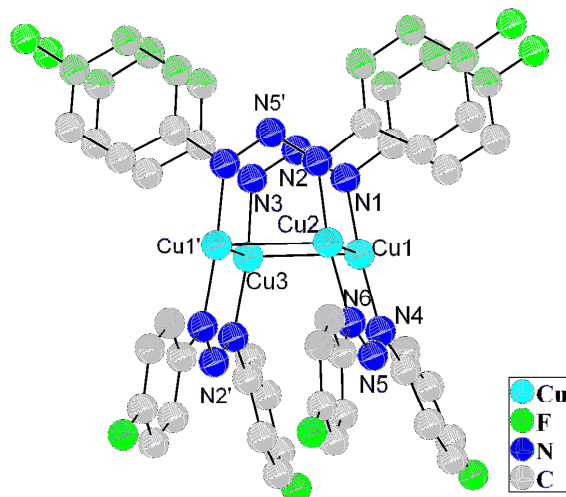
Ano ^{Ref}	Representação Estrutural	Considerações importantes
1961 ²⁶	<p data-bbox="539 495 783 526">Complexo de cobre(I)</p> 	<p data-bbox="986 495 1209 526">Grupo espacial C2/c</p> <p data-bbox="986 584 1449 667">Cu...Cu 2,441(2) Å (é mais curta que a distância no cobre metálico 2,56 Å)</p> <p data-bbox="986 725 1348 757">N–Cu de 1,896(3) a 1,9(3) Å</p> <p data-bbox="986 770 1377 801">N–N de 1,298(2) a 1,302(2) Å</p> <p data-bbox="986 815 1437 846">Distância entre C6 e C12 é de 4,262(3) Å</p> <p data-bbox="986 913 1206 945">N–N–N 116,6(3)°</p>
1975 ²⁷	<p data-bbox="539 1234 783 1265">Complexo de cobre(II)</p> 	<p data-bbox="986 1234 1246 1265">Cu...Cu 2,441(2) Å</p> <p data-bbox="986 1279 1396 1310">N–Cu de 1,984 (2) a 2,088(2) Å</p> <p data-bbox="986 1323 1377 1355">N–N de 1,291(2) a 1,30(2) Å</p> <p data-bbox="986 1422 1377 1453">N–N–N de 116,2(4) a 117,7(3)°</p> <p data-bbox="986 1520 1449 1601">Geometria de coordenação do íons cobre(II) é quadrática plana.</p>

Continuação da Tabela 1.2.1 na próxima página.

Tabela 1.1.2 – Revisão da literatura para complexos triazenidos de cobre(I) e cobre(II).

1990²⁸

Complexo de cobre(I)

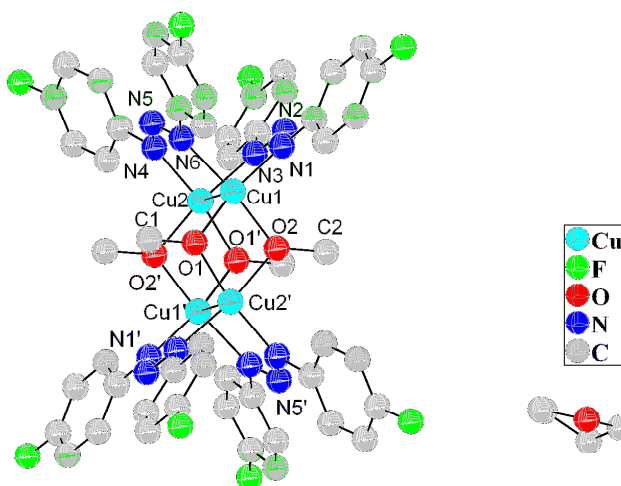


Cu...Cu de 2,609(3) e 2,607(3) Å
 N–N de 1,288(2) a 1,302(2) Å
 N–Cu de 1,880(2) a 1,889(2) Å

Cu1–Cu2–Cu3 116,7(3)°
 Cu3–Cu2–Cu1 63,31(2)°
 N1–N2–N3 115,9(2)°
 N4–N5–N6 115,6(2)°

1990²⁸

Complexo de cobre(II)



Cu...Cu 2,675(3) Å
 O–Cu de 1,919(2) a 1,925(2) Å
 N–N de 1,291(2) a 1,297(2) Å
 O–C 1,426(4) e 1,417(4) Å
 N–Cu de 1,977(2) a 1,984(2) Å
 Cu–O–Cu 102(3)°
 O–Cu–O 75,29(3)°
 N–N–N 115,4(2) e 116,3(2)°

Geometria de coordenação dos íons cobre(II) é quadrática plana.
 Tetrahydrofurano (THF) como solvato de cristalização.

1.2 Aplicações dos Triazenos

Os triazenos apresentam ampla aplicação terapêutica, com propriedades antitumorais,²⁹⁻³⁵ antimetastáticas,³⁶ antitripanossômicas^{37,38,40-44} e antiinflamatórias.^{45,46} Mas podem, também, ser agressivos às células, sendo relatados pela literatura como mutagênicos²⁹, teratogênicos⁴⁷ e carcinogênicos.^{29,39}

A empresa Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft patenteou em 1975, uma série de triazenos com atividade contra bactérias e protozoários,⁴⁸ incluindo o composto que mais tarde seria conhecido como o antitripanossômico Berenil[®], Figura 1.2.1.⁴⁰

O Berenil[®] é uma droga antitripanossômica utilizada atualmente, no nordeste da Nigéria, no tratamento contra *Trypanosoma brucei*, em uma espécie de gazela (*Gazella rufifrons*).⁴³

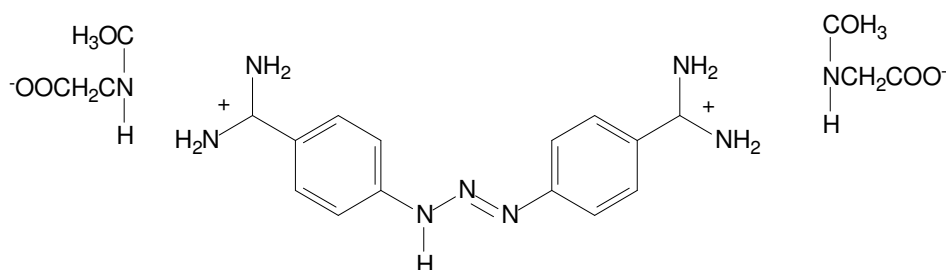


Figura 1.2.1 - Fórmula estrutural do Berenil[®] [4,4'-(1-triazeno-1,3-diil)dibenzamina-bis (N-acetilglicinato)].⁴⁰

A estrutura cristalina da droga Berenil[®] foi determinada por Pearl e colaboradores (1987), na forma de sal N-acetilglicina, através de difração de raios-x em monocristal. O sistema é monoclínico, grupo espacial $P2/c$, $a = 14,434(3)\text{Å}$; $b = 12,857(2)\text{Å}$; $c = 8,690(2)\text{Å}$ e $\beta = 98,95(2)^\circ$. O ângulo de torção entre os anéis fenila é de $9,6^\circ$. Os grupos amidina estão protonados, foram encontradas duas moléculas de N-acetilglicina e o pró-ligante apresenta carga +2.⁴¹

A seletividade de drogas que se ligam ao DNA, como por exemplo o Berenil[®], é resultante da combinação estérica, eletrostática e de fatores que favorecem ligações de hidrogênio entre a droga e o DNA.^{37,38,40,42}

González e colaboradores (1996) sintetizaram um complexo envolvendo os precursores com atividade biológica comprovada, Berenil[®] (antitripanossômico) e

Cisplatina[®] (antineoplásico). O complexo $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{berenil})_2](\text{HCl})_4 (\text{H}_2\text{O})_4$, Figura 1.2.2, apresenta, *in vitro*, elevada atividade antitumoral.⁴⁹

Bielawski e colaboradores (2008) testaram, *in vitro*, a capacidade antiproliferativa deste complexo contra células do câncer de mama. A ação citotóxica manifestada foi maior que a da Cisplatina[®] e o mecanismo de ação envolve a inibição das enzimas topoisomerases I e II, que regulam a replicação e transcrição do DNA.⁵⁰

Shealy e colaboradores (1962) relataram a síntese e caracterização, através de análise elementar e ponto de fusão, do composto [5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida], conhecido como Dacarbazina[®].³² A atividade antitumoral deste composto, testada em ratos, foi descrita ainda no mesmo ano, também por Shealy e colaboradores (1962).³³ Atualmente a Dacarbazina[®] é prescrita como quimioterápico para o tratamento de melanoma maligno metastático, tumores no cérebro, leucemias e doença de Hodgkin's.^{29, 51}

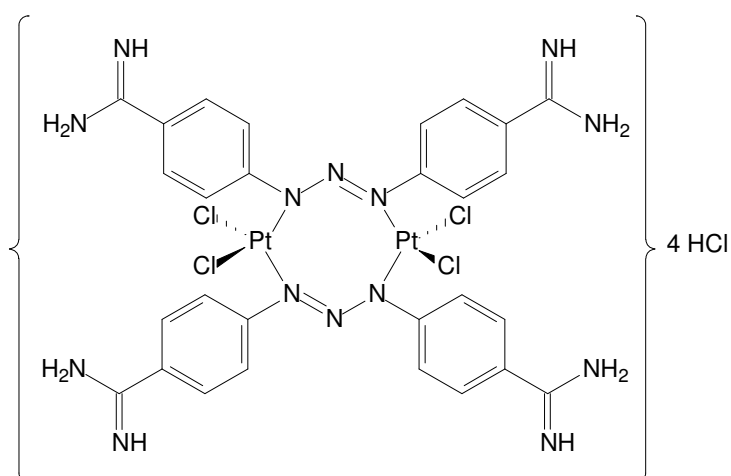


Figura 1.2.2 - Fórmula estrutural do complexo $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{berenil})_2](\text{HCl})_4$.⁴⁹

A estrutura cristalina da droga Dacarbazina[®] foi determinada através de difração de raios-x em monocristal por Edwards e colaboradores (1974), na forma de sal hidroclorídrico monohidratado, em um sistema monoclinico $P2_1/n$.³⁴ Alguns anos mais tarde, Freeman e colaboradores (1979) obtiveram a estrutura cristalina da Dacarbazina[®] livre, em um sistema monoclinico $P2_1/n$, dimensões de cela $a = 14,042(2)\text{Å}$, $b = 10,661(2)\text{Å}$, $c = 11,914(4)\text{Å}$ e $\beta = 91,49(8)^\circ$, Figura 1.2.3.³⁵

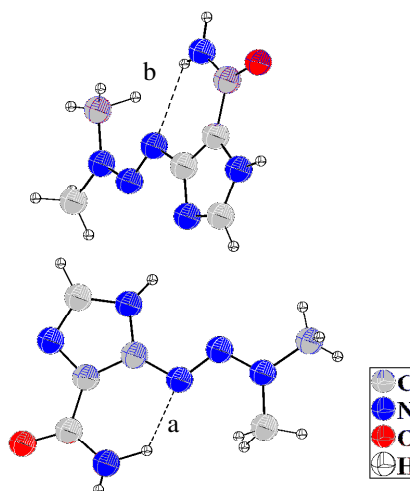
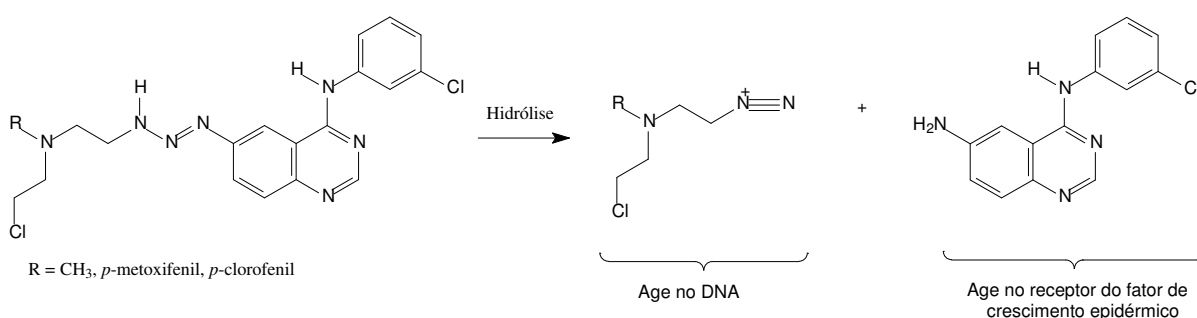


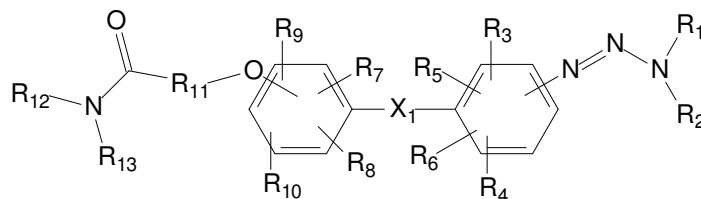
Figura 1.2.3 – Projeção da estrutura molecular da Dacarbazina®, mostra ligações de hidrogênio intramoleculares, N–H···N ($a = 2,868(2) \text{ \AA}$ e $b = 2,908(2) \text{ \AA}$).³⁵

Aproveitando-se da reconhecida capacidade que os triazenos possuem de alquilar o DNA, Rachid e colaboradores (2007) sintetizaram uma única molécula que apresenta múltiplos mecanismos de ação antiproliferativos, constituindo um mecanismo de ação sinérgico que confere ao composto sintetizado maior eficácia. A molécula sintetizada foi capaz de interagir com o receptor do fator de crescimento epidérmico de células e ao mesmo tempo, capaz de ligar-se ao DNA, inibindo ou prejudicando suas funções. Esta molécula inibiu duplamente o crescimento e proliferação de tumores após sofrer uma decomposição em pH fisiológico, Esquema 1.2.1.⁵²



Esquema 1.2.1 - Hidrólise do composto que apresenta dois mecanismos de ação sinérgicos contra o crescimento e proliferação de tumores.⁵²

A empresa TriN Pharma GmbH patenteou em 2009 uma série de triazenos para o tratamento do câncer humano, com comprovada eficácia, menores efeitos colaterais e menor toxicidade, Figura 1.2.4.⁵³



R_1, R_2 = grupos substituídos alquil, alquenil, aril, alquilaril
 R_3 a R_{10} = H, halogênio, ciano, nitro, carboxil, aminocarbonil, $-\text{SO}_3\text{H}$, aminosulfonil, grupos substituídos alquil, aril, alcoxi, alquenil, alquilaril
 R_{12}, R_{13} = H, hidroxil, grupo substituído alquil, heterociclos de 5 a 8 átomos com N
 X_1 = ligação simples, carbonil, S, O, sulfoxil, azo, substituído alifático com 1 a 6 carbonos

Figura 1.2.4 – Série de triazenos patenteadas em 2009 para o tratamento do câncer humano.⁵³

Sava e colaboradores (1985) testaram a atividade anti-inflamatória de três arildimetiltriazenos hidrossolúveis, em porquinhos-da-índia. O sal potássico 4-(3,3-dimetil-1-triazeno) ácido benzóico (DM-COOK) apresentou atividade anti-inflamatória equivalente a 200 miligramas/kilograma (mg/Kg) de massa corporal de Fenilbutazona® e 5 mg/Kg de massa corporal de Indometacina®.⁴⁶ Mais tarde a ação antimetastática de DM-COOK foi testada, e Kazemkaite e colaboradores (2003), relataram DM-COOK como um possível sucessor da Dacarbazina® no tratamento anti-tumoral, Figura 1.2.5.⁴⁵

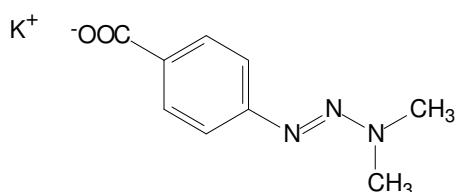
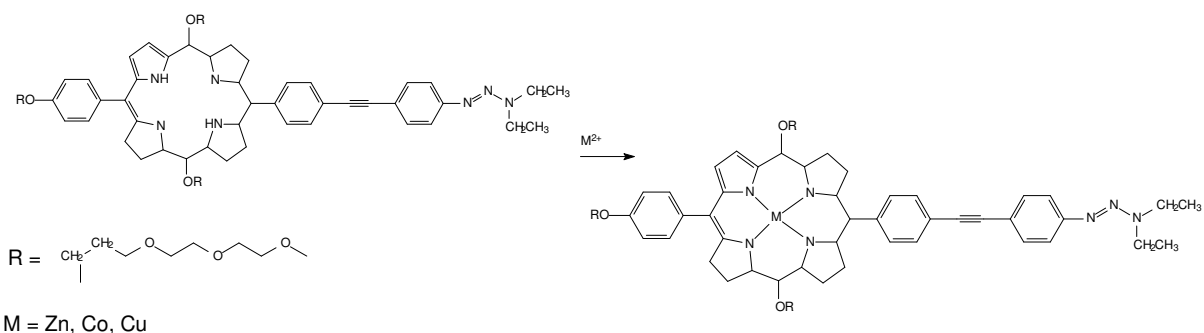


Figura 1.2.5 – Fórmula estrutural do sal potássico 4-(3,3-dimetil-1-triazeno) ácido benzóico (DM-COOK).⁴⁶

Recentemente os triazenos vêm sendo utilizados como grupos facilitadores do acoplamento de arenos às superfícies de silício para aplicação na química de semi-condutores e nano-eletrônicos.^{54,55}

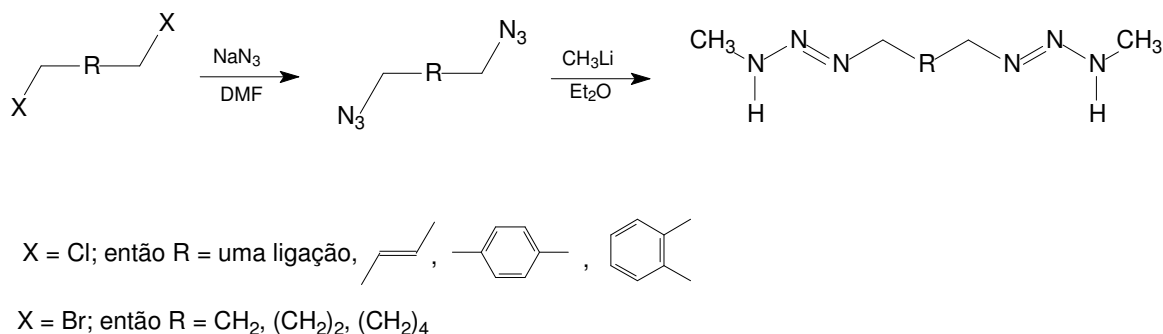
Lu e colaboradores (2007) sintetizaram uma porfirina com um grupo triazeno na extremidade. O triazeno, em meio ácido, é convertido à sal de diazônio, que por sua vez, liga-se à superfície de silício. Complexos de cobalto(II), cobre(II) e zinco(II) também foram sintetizados para explorar a área complementar de condutores metálicos, Esquema 1.2.3.⁵⁴



Esquema 1.2.3 – Complexação de ligante porfirina, contendo dialquiltriazeno, com zinco(II), cobalto(II), cobre(II).⁵⁴

1.3 Bis(triazenos)

Devido à capacidade dos triazenos de sofrerem decomposição proteolítica e formarem íons alquildiazônio, com reconhecido potencial biológico como agente alquilante, com propriedades mutagênicas, carcinogênicas e citotóxicas, uma nova classe de dialquiltriazenos multifuncionais foi proposta por Blumenstein e colaboradores (1991), Esquema 1.3.1.⁵⁶



Esquema 1.3.1 – Esquema de síntese de uma série de *bis*(triazenos).⁵⁶

Hörner e colaboradores sintetizaram uma série de *bis*(triazenos), que dependendo do padrão de substituição no anel de benzeno central, formam *orto*, *meta* e *para* variantes, Figura 1.3.1.^{57,58,6}

A classe dos *bis*(triazenos) mostrou-se versátil na formação de complexos multinucleares, Tabela 1.3.1. A revisão da literatura para *bis*(triazenidos) de cobre(I) e cobre(II) torna-se necessária para a comparação com os resultados obtidos nesta tese, principalmente em relação a distância Cu...Cu.

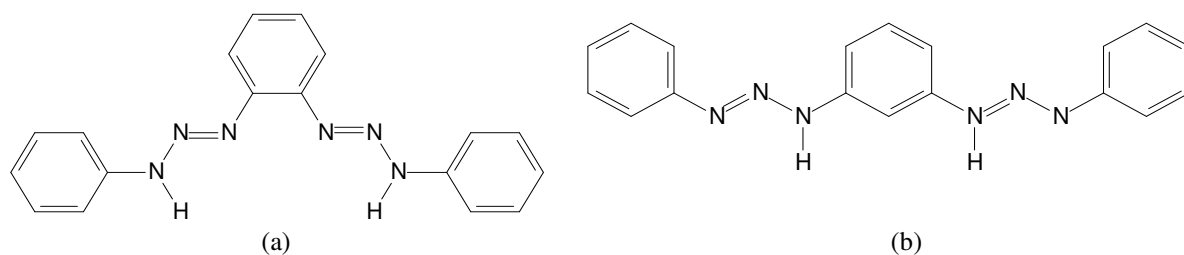
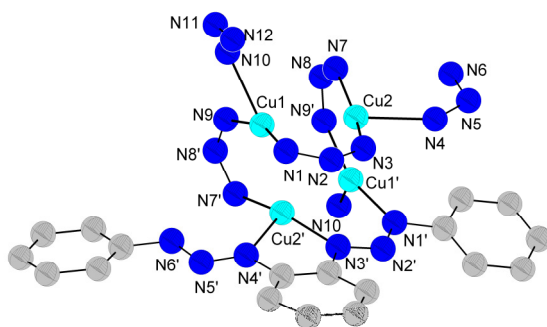
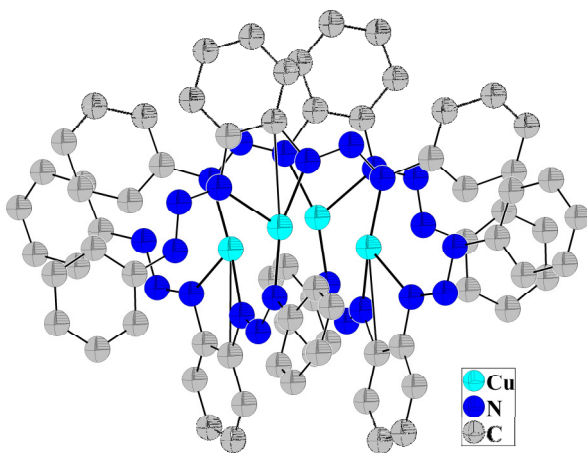


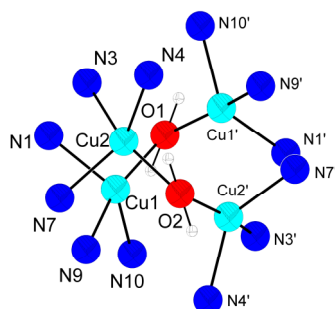
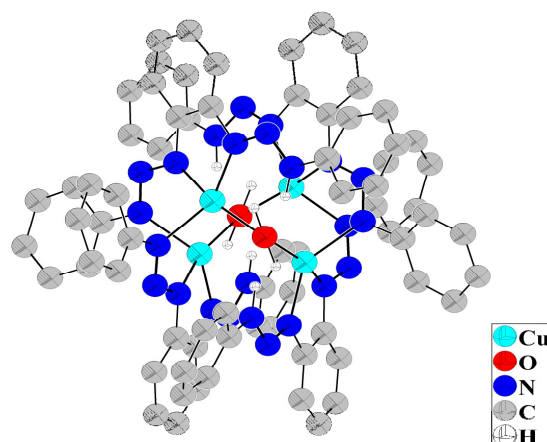
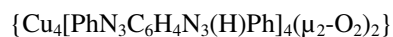
Figura 1.3.1 – Fórmula estrutural de (a) 1,2-*bis*(feniltriazeno)benzeno^{57,58} e de (b) 1,3-*bis*(feniltriazeno)benzeno⁶.

Tabela 1.3.1 – Revisão da literatura para complexos *bis*(triazenidos) de cobre(I) e cobre(II).

Ano ^{Ref}	Representação estrutural	Considerações importantes
1989 ⁵⁷	Tetrakis{[1-(feniltriazeno-1,3-diil)-2-(feniltriazeno)benzeno]Cobre(I)}	<p>Cu1(N1)⋯Cu2(N4) 2,650(2) Å Cu1(N10)⋯Cu2(N7) 2,684(2) Å</p> <p>Os átomos de cobre(I) interagem entre si, formando um dímero tetranuclear.</p>



Continuação da Tabela 1.3.1 na próxima página.

Tabela 1.3.1 – Revisão da literatura para complexos *bis*(triazenidos) de cobre(I) e cobre(II).1993⁵⁸

Cu...Cu 2,986(2) Å

O–Cu 1,899(3) e 1,925(3) Å

N – Cu de 1,911(2) a 2,040(3) Å

N–N de 1,272(4) a 1,307(3) Å

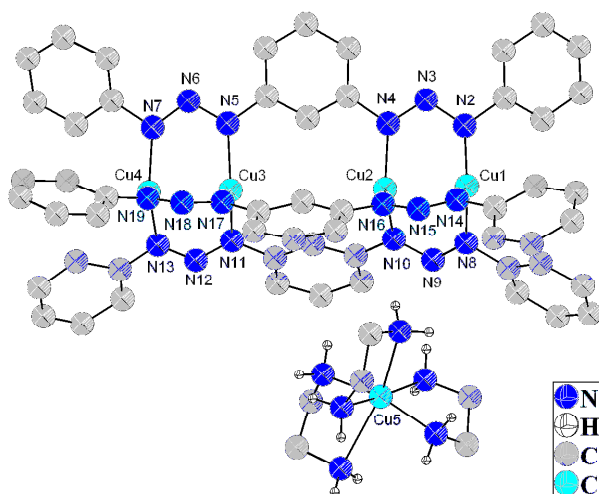
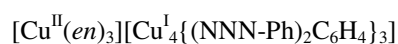
Cu–O–Cu 114,3(3) e 110,8(3)°

N–N–N de 113,9(3) a 114,7(2)°

Ligante bidentado 1-feniltriazenido-2-feniltriazenobenzol.

Os átomos de cobre(II) estão unidos através de pontes aquo, formando um tetrâmero.

Geometria de coordenação tetraédrica dos íons cobre(II).

2005⁶

Cu...Cu 2,405(3) e 2,399(2) Å

N–Cu de 1,917(3) a 2,025(4) Å

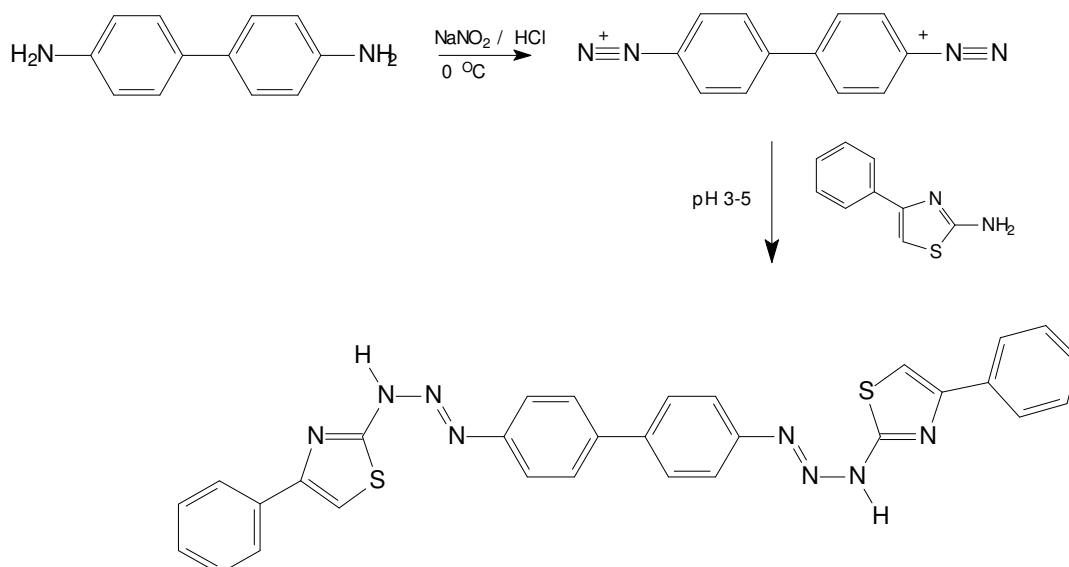
N–N de 1,274(3) a 1,366(2) Å

N–N–N de 112,9(3) a 115,1(3)°

Os átomos de cobre(I) apresentam geometria de coordenação pirâmide trigonal.

1.4 Aplicações dos *Bis*(triazenos)

He e colaboradores (2006) sintetizaram *bis*(triazenos) para atuarem na determinação espectrofotométrica de mercúrio em amostra aquosas, levando-se em conta a alta capacidade e sensibilidade dos triazenos de alterarem a coloração em presença de íons metálicos. Uma desvantagem seria a interferência do próprio ligante, ocasionando uma sobreposição de bandas no espectro de ultravioleta-visível (UV-VIS) e diminuindo a sensibilidade do método. A ação do 4,4'-*bis*[3-(4-feniltiazol-2-il)triazenil]bifenil (BPTTBP), Esquema 1.4.1, como reagente espectrofotométrico na determinação de Hg^{+2} em amostras aquosas foi demonstrada com sucesso.⁵⁹



Esquema 1.4.1 – Rota de síntese do 4,4'-*bis*[3-(4-feniltiazol-2-il)triazenil]bifenil (BPTTBP).⁵⁹

1.5 *Bis*(triazenos) Macrocíclicos

Os *bis*(triazenos) macrocíclicos são uma classe de triazenos que desperta interesse, pelo fato de que existem apenas dois representantes descritos na literatura, sendo que apenas um deles apresenta a estrutura devidamente elucidada.

A síntese do primeiro *bis*(triazeno) macrocíclico {9,20-dihidotetrabenzo [d,f,k,m][1,2,3,8,9,10]-hexa-azaciclodecino} foi descrito na literatura por Gait e

colaboradores (1972), Figura 1.5.1.^{4,60} A montagem de um modelo mecânico desta molécula, mostra que sua existência somente seria possível mediante a não-planaridade da molécula e uma forte tensão interna de ligação, devido ao contato tão próximo entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio das duas cadeias de triazenos opostas. Tentativas de reprodução de síntese desta molécula foram realizadas sem sucesso.⁵

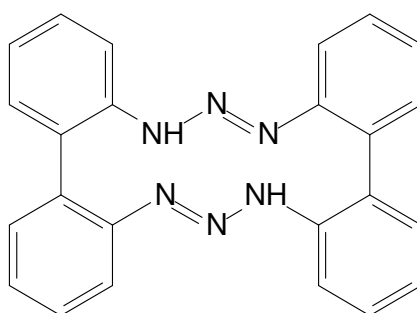


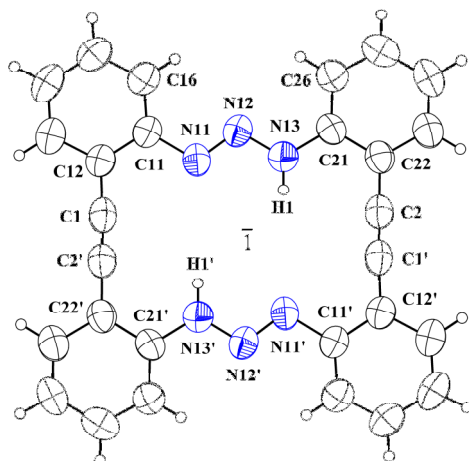
Figura 1.5.1 – Fórmula estrutural de 9,20-dihidotetrabenzo[d,f,k,m][1,2,3,8,9,10]-hexa-azaciclotetradecino.⁴

Beck, Hörner e colaboradores (2009) relataram a síntese do *bis*(triazeno) macrocíclico 9,26-Dihidro-*bis*-10,27-ilidino-tetra-azabenzodiazepino-[1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecino, Tabela 1.5.1, a partir da diazotação de 2,2'-diaminotolano com nitrito de sódio em uma solução de ácido clorídrico 6 Molar (M), à 0 °C, seguido do acoplamento do sal de diazônio formado com quantidades equimolares de 2,2'-diaminotolano.⁵

Esta molécula, sintetizada por Beck, Hörner e colaboradores⁵ apresenta em relação à molécula sintetizada por Gait e colaboradores⁴, um grupo de expansão ligando os anéis aromáticos, e é a única molécula da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos descrita na literatura com estrutura devidamente comprovada. O grupo de expansão entre os anéis aromáticos escolhido foi o etinil, porque ele preserva a planaridade e afasta os dois grupos triazenos em 2,6 Å. O modelo mecânico mostrou que esta molécula seria planar, sem nenhuma tensão intramolecular e a análise por difração de raios-x em monocristal comprovou a planaridade da molécula. A distância entre dois nitrogênios opostos nas duas cadeias de triazeno é cerca 4,5 Å, o que corresponde ao comprimento de duas ligações simples metal-nitrogênio.^{5, 61}

Tabela 1.5.1 – Único representante da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos com estrutura comprovada.

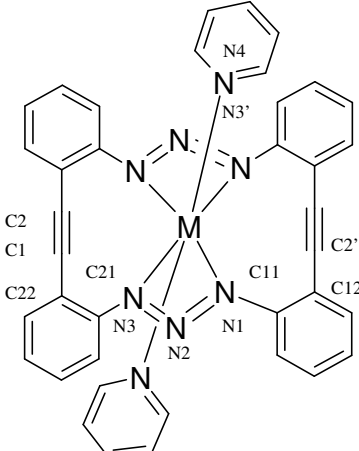
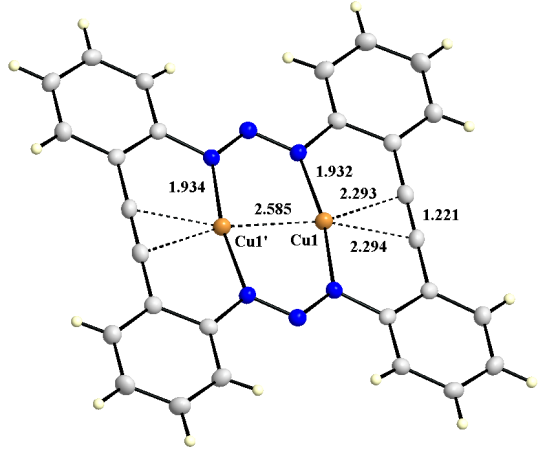
Ano ^{Ref}	Representação estrutural	Considerações importantes	
2009 ⁵	9,26-Dihidro- <i>bis</i> -10,27-ilidino-tetrabenzo[d,h,m,q] – [1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecino	C1–C2	1,197(3) Å
		N1–N2 = N2–N3	1,299(3) Å
		N1–C11	1,418(3) Å
		N3–C21	1,414(3) Å
		C1–C22	1,433(4) Å
		C2'–C12	1,434(4) Å
		C11–N1–N2	113,5(2)°
		N1–N2–N3	114,2(2)°
		N2–N3–C21	115,1(2)°
		C2–C1–C22	179,0(3)°
		Sistema cristalino é monoclinico	
		Grupo espacial $P2_1/n$.	



Moléculas cíclicas, com este tipo de estrutura, são inéditas e, por isso pouco exploradas. Estas moléculas, no entanto, são muito interessantes, pelo fato de, a princípio, serem planares e bifuncionais na complexação de metais. Elas apresentam ligações polares N–H, e esta polaridade positiva dos hidrogênios poderia conduzir a ligações com ânions, já no estado desprotonado, elas podem complexar cátions no interior da sua cavidade central, já que o tamanho da cavidade é ideal para a complexação de cátion de metal de transição.⁵

Como na literatura apenas uma molécula da classe dos *bis*(triazenos) macrocíclicos apresenta estrutura comprovada, apenas três complexos envolvendo os metais de transição cobalto(II), níquel(II) e cobre(I) são conhecidos, Tabela 1.5.2.^{5,61}

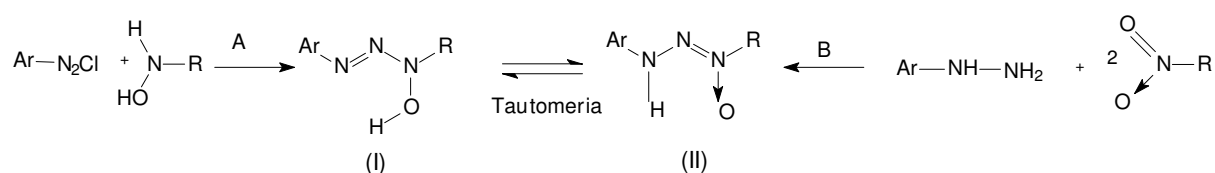
Tabela 1.5.2 – Revisão da literatura para complexos *bis*(triazenidos) macrocíclicos.

Ano ^{Ref}	Representação estrutural	Considerações importantes
2009 ⁵	<p>M = cobre(II) e níquel(II)</p> 	<p>Ni–N_{py} 2,08(2) Å Ni–N_{triazenido} 2,18(2) Å Co–N_{triazenido} 2,2092(1) e 2,2150(1) Å Co–N_{py} 2,1447(2) e 2,2115(1) Å</p> <p>N1–N2–N3 109,70(17)° C11–N1–N2 112,08(17)° N2–N3–C21 112,11(17)° C2–C1–C22 178,5(3)° C1'–C2'–C12 177,8(2)°</p> <p>Sistema cristalino monoclinico e grupo espacial <i>C2/c</i>. Íon metálico central apresenta coordenação octaédrica distorcida. As ligações metal-nitrogênio são mais alongadas devido a rigidez da estrutura do ligante macrocíclico planar.</p>
2006 ⁶¹	<p>Complexo de cobre(I)</p> 	<p>Cu(I)⋯Cu(I) menor que 2,6 Å</p> <p>O complexo dinuclear de cobre(I) é planar.</p> <p>Interações metal⋯alquinoπ entre os átomos de cobre(I) e ambas ligações triplas C≡C.</p>

As funções desta classe inédita de compostos, seja na forma de pró-ligantes *bis*(triazeno) macrocíclicos ou na forma de complexos *bis*(triazenido) macrocíclicos ainda não foi explorada, mas suas estruturas indicam que elas podem ser promissoras tanto na área da química quanto da biologia.

1.6 Trizenos 1-Óxido

Os trizenos 1-óxido são sintetizados, principalmente, por duas rotas de síntese, e sofrem efeitos de tautomeria entre trizeno 1-óxido (I) e 3-hidroxitriazeno (II), Esquema 1.6.1.⁶² No estado sólido adquirem preferencialmente a forma tautômera (I) de trizenos 1-óxido e em solução podem adquirir a forma tautômera (II) de 3-hidroxitrizenos. Estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho (IV) e análise elementar demonstraram que a presença de grupos com efeito indutivo -I nas posições *orto* e *para* no grupo arila favorecem a forma (II).⁶³



Esquema 1.6.1 – Rotas de síntese para 3-hidroxitrizenos genéricos. (A) Acoplamento do sal de diazônio com a hidroxilamina em meio ácido. (B) Ação de 2 moles do composto nitroso sobre a arilhidrazina.⁶²

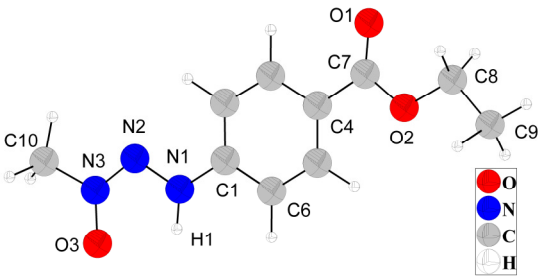
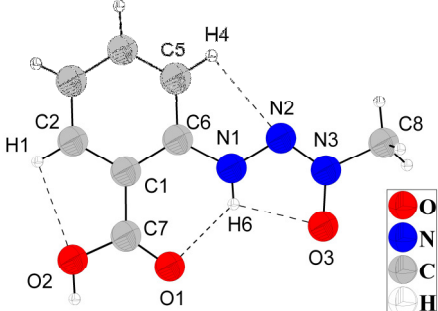
O primeiro trizeno 1-óxido (1,3-difenil-3-hidroxitriazeno) foi sintetizado, através da rota de síntese B, por Bamberger (1896). O composto nitroso age como agente oxidante frente a bases orgânicas e reduz-se à hidroxilamina.³ Logo no ano seguinte, Bamberger e colaboradores (1897) utilizaram a rota de síntese A para sintetizar tanto 1,3-difenil-3-hidroxitriazeno, quanto outros trizenos 1-óxido, como por exemplo: 1-fenil-3-metil-3-hidroxitriazeno e 1-nitrofenil-3-metil-3-hidroxitriazeno. Foi relatada, também, a síntese do primeiro complexo de cobre, a partir de 1-fenil-3-metil-3-hidroxitriazeno e acetato de cobre, em solução alcoólica, como prismas vermelhos escuros.⁶⁴

Atualmente, o método de síntese de trizenos 1-óxido mais empregado é o método A, partindo de aril ou alquilhidroxilamina, que é acoplada ao sal de diazônio, obtido pela

diazotação de uma arilamina com uma solução aquosa de nitrito de sódio em meio ácido e temperatura entre 0-5° C. O meio é neutralizado com uma solução aquosa de acetato de sódio, e por último o produto formado é filtrado.^{65,63}

A revisão da literatura para triazenos 1-óxido, caracterizados por difração de raios-x em monocristal, encontra-se na Tabela 1.6.1, e mostra compostos que apresentam substituintes carboxil e etoxicarbonil no anel aromático, e grupo metil diretamente ligado a cadeia triazenídica.

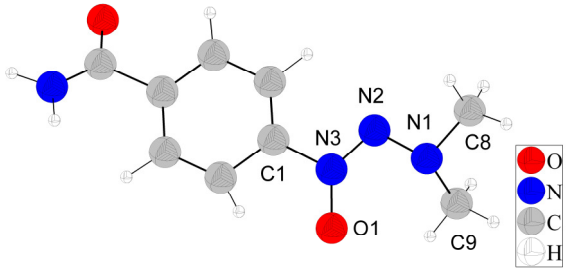
Tabela 1.6.1 – Revisão da literatura para triazenos 1-óxido.

Ano ^{Ref}	Representação estrutural	Considerações importantes
1992 ⁶⁶	<p>3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido</p> 	<p>N1–N2 1,354(2) Å N2–N3 1,279(3) Å N1–H1 0,94(1) Å N3–O3 1,273(3) Å N3–C10 1,467(3) Å N1–C1 1,352(4) Å C4–C7 1,474(3) Å C7–O1 1,214(4) Å C7–O2 1,351(3) Å O2–C8 1,455(2) Å C8–C9 1,504(2) Å</p> <p>N–N–N 111,6(2)° N1–C1–C6 118,8(4)° C4–C7–O1 124,7(2)° O1–C7–O2 122,6(4)° C4–C7–O2 112,5(3)° C7–O2–C8 115,9(3)° O2–C8–C9 106,5(4)°</p>
1997 ⁶⁷	<p>3-(2-carboxifenil)-1-metiltriazeno 1-óxido</p> 	<p>N2–N3 1,263(2) Å N1–N2 1,323(2) Å N1–H6 0,89(3) Å N3–O3 1,288(3) Å N3–C8 1,459(2) Å N1–C6 1,390(2) Å</p> <p>N1–H6...O3 2,471(2) Å N1–H6...O1 2,645(2) Å C2–H1...O2 2,710(2) Å C5–H4...N2 2,756(2) Å</p>

Continuação da Tabela 1.6.1 na próxima página.

Tabela 1.6.1 – Revisão da literatura para triazenos 1-óxido.

1990 ⁶⁸	1-(4-carbamoilfenil)-3,3-dimetiltriazeno-1-óxido	N1–N2	1,343(2) Å
		N2–N3	1,292(4) Å
		O1–N3	1,286(2) Å
		N3–C1	1,484(4) Å
		N1–C8	1,452(3) Å
		N1–C9	1,472(3) Å
		N–N–N	111,8(3)°



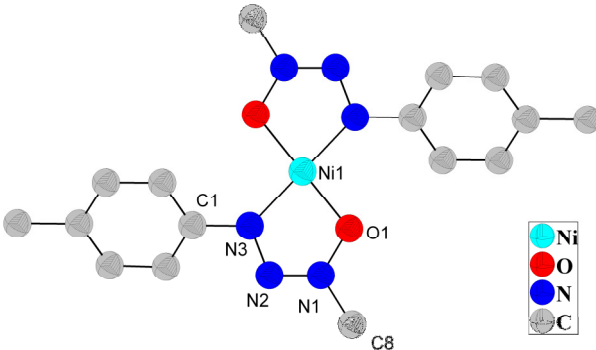
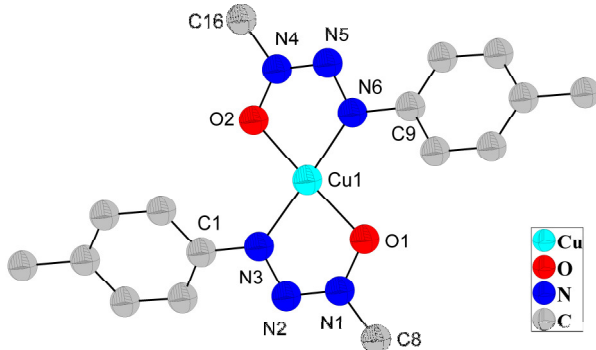
Dois grupos metil ligados a N1 e um grupo *p*-carboxamida estão presentes também no antitumoral Dacarbaziana[®].

A complexação de metais por triazenos 1-óxido forma anéis quelato de cinco membros mais estáveis e menos tensionados que os anéis quelato de quatro membros formados por triazenos.

Purohit e colaboradores (1964) avaliaram a estabilidade de anéis quelato envolvendo ligantes 3-hidroxitriazenidos. A ordem decrescente de estabilidade corresponde a: paládio > cobre > níquel > zinco > magnésio. Foi também observado que 3-hidroxitriazenos que apresentam grupos *o*-metil formam quelatos mais estáveis, pelo fato do grupo metil apresentar efeito indutivo positivo (+I) e estar localizado próximo ao grupo hidroxila (OH), quando comparado a 3-hidroxitriazenos *p*-substituídos.⁶⁹

A revisão da literatura de complexos triazenidos 1-óxido com os cátions cobre(II), níquel(II) e potássio(I) está listada na Tabela 1.6.2, e torna-se necessária para a comparação com os complexos obtidos neste trabalho.

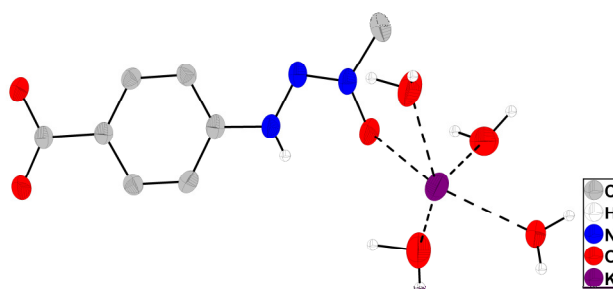
Tabela 1.6.2 – Revisão da literatura para complexos triazenidos 1-óxido de cobre(II), níquel(II) e potássio(I).

Ano ^{Ref}	Representação estrutural	Considerações importantes
1993 ⁷⁰	<p>Complexo de níquel(II)</p> 	<p>N1–N2 1,279(2) Å N2–N3 1,327(2) Å N3–C1 1,434(3) Å N1–C8 1,456(2) Å O1–Ni 1,846(3) Å N3–Ni 1,875(2) Å</p> <p>N–N–N 111,9(3)° N3–Cu1–O1 82,96(3)°</p> <p>Geometria de coordenação quadrática plana para o íon níquel(II).</p>
1995 ⁷¹	<p>Complexo de cobre(II)</p> 	<p>N1–N2 1,279(3) Å N1–C8 1,437(2) Å N2–N3 1,319(3) Å O1–Cu1 1,914(3) Å N1–O1 1,328(3) Å N3–Cu1 1,936(3) Å N3–C1 1,409(3) Å</p> <p>N–N–N 112,1(2) e 113,2(2)° N6–Cu1–O2 80,37(2)° N3–Cu1–O1 81,07(3)° N6–Cu1–O1 100,4(4)° N3–Cu1–O2 98,93(2)°</p> <p>A geometria de coordenação do íon cobre(II) é tetraédrica distorcida.</p>

Continuação da tabela 1.6.2 na próxima página.

Tabela 1.6.2 – Revisão da literatura para complexos triazenidos 1-óxido de cobre(II), níquel(II) e potássio(I).

2007⁷² Potássio 3-(4-carboxilafenil)-1-metiltriazenoN-óxido-hidrato $K \cdots O$ de 2,700(2) a 3,304(3) Å
 $\{ \{ K[O_2C-C_6H_4-N(H)NN(CH_3)O] \cdot 4H_2O \}_n \}$



Os cátions potássio interagem com o oxigênio terminal (N–O) dos ânions $[C_8H_8N_3O_3]^-$ e moléculas de água totalizando número de coordenação 8.

1.7 Aplicações dos Trizenos 1-Óxidos

O composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido,^{25,73} Figura 1.7.1, foi testado em relação a sua atividade antibacteriana frente a diversas bactérias gram-positivas e gram-negativas, para determinação da concentração inibitória mínima (CIM). Este composto foi capaz de inibir o crescimento de *Streptococcus agalactiae* na concentração CIM = 16 microgramas/mililitros ($\mu\text{g/mL}$). Esse resultado foi promissor, apontando os trizenos como uma classe de compostos bacteriostáticos emergente.⁷⁴

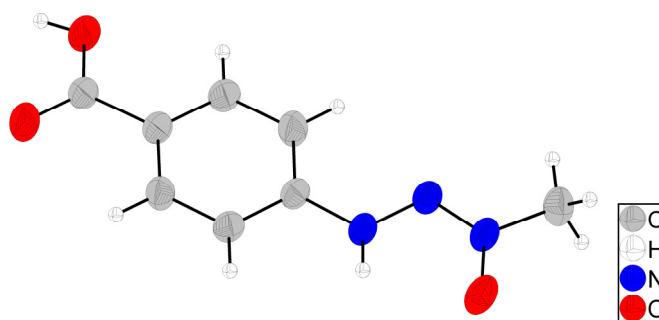


Figura 1.7.1 – Projeção da estrutura molecular de 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido.^{25,73,74}

Em 2007, a síntese e estrutura cristalina composto de 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido foi publicada,⁷⁵ Figura 1.7.2. A atividade antibacteriana deste pró-ligante foi publicada em 2008, sendo que o composto foi capaz de inibir o crescimento bacteriano de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e de *Acinetobacter lwoffii* na concentração de CIM $\geq 128 \mu\text{g/mL}$.⁷⁴

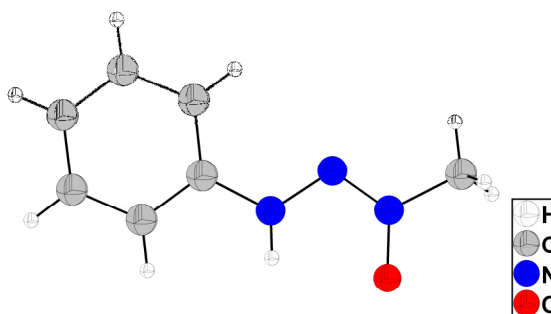


Figura 1.7.2 – Projeção da estrutura molecular de 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido. Os átomos de hidrogênio do anel aromático e do grupo metila foram omitidos.⁷⁵

Uma série de triazenos *N*-óxido foi testada por Kumar e colaboradores (1984), em relação a sua capacidade de inibirem a enzima monoamina oxidase (MAO). O mecanismo de ação de alguns agentes anticonvulsivantes baseia-se na inibição desta enzima. Os testes revelaram que o 3-hidroxi-3-metil-1-*p*-clorofeniltriazeno apresenta uma satisfatória ação anticonvulsivante em ratos com uma larga margem de segurança.⁶⁵

Além de aplicações biológicas, os triazenos 1-óxido também podem atuar como reagentes espectrofotométricos. O 3-hidroxi-1-*p*-sulfonatofenil-3-feniltriazeno foi sintetizado, como reagente espectrofotométrico na determinação de paládio, ferro, molibdênio, oxalato, fosfato e citrato, por Gao e colaboradores (1990), Figura 1.7.3.⁷⁶

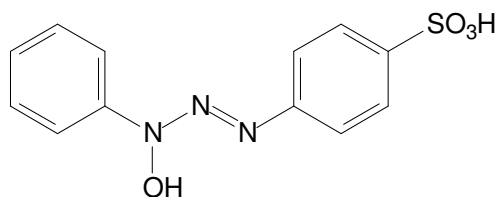
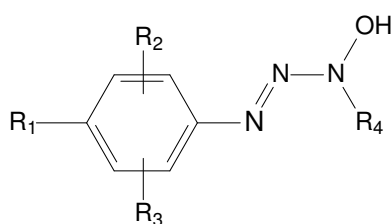


Figura 1.7.3 – Projeção da estrutura molecular de 3-hidroxi-1-*p*-sulfonatofenil-3-feniltriazeno sintetizado para o uso na determinação espectrofotométrica de íons.⁷⁶

Outra aplicação para triazenos 1-óxido foi relatada na literatura por Kumar e colaboradores (2009). Os autores, com base na literatura, descobriram que moléculas que contêm um ou mais átomos polares, tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre, ou moléculas

que formam ligações de hidrogênio, oferecem proteção contra corrosão de metais. A partir destes dados, os autores investigaram a ação anti-corrosiva de três compostos 3-hidroxitriazenos: 3-hidroxi-3-*p*-toluil-1-*p*-sulfonato(sal sódico)feniltriazeno; 3-hidroxi-3-fenil-1-*p*-sulfonato(sal sódico)feniltriazeno e 3-hidroxi-3-metil-1-(*p*-sulfonamido) feniltriazeno. Os resultados foram promissores na inibição da corrosão do bronze pela amônia.⁷⁷

Triazenos *N*-óxido apresentam ainda uma outra aplicação, cuja patente foi requerida pela empresa AGRIPAT (1970), para uso como agentes de combate a insetos e aranhas, sem ser tóxico para plantas e flores, Figura 1.7.4.⁷⁸



R₁ = hidrogênio, halogênio, nitro, alquil, enxofre, oxigênio, aril
 R₂ e R₃ = hidrogênio, halogênio, alquil, oxigênio, enxofre, aril
 R₄ = aril, alquil, halogênio, aril

Figura 1.7.4 – Fórmula estrutural dos triazenos *N*-óxido patenteados pela empresa AGRIPAT.⁷⁸

Kumar e colaboradores (2009) também testaram a atividade inseticida de uma série de hidroxitriazenos contra a *Drosophila melanogaster* Meig, conhecida como mosca das frutas. O composto 3-hidroxi-3-*n*-propil-1-*m*-clorofeniltriazeno mostrou-se como o mais ativo.⁷⁹

2. Parte Experimental

2.1 Materiais e Métodos

O pró-ligante (1) e os complexos (2) e (3) foram sintetizados na Universidade Federal de Santa Maria e caracterizados na mesma universidade ou em colaboração com outras universidades brasileiras. Os demais pró-ligantes e complexos foram sintetizados e caracterizados na Rheinische Friedrich-Wilhelms - Universität Bonn na Alemanha, de acordo com o trabalho colaborativo entre estas duas Universidades, no qual esta tese está incluída, decorrente do programa de Doutorado-Sanduiche financiado pela CAPES-DAAD.

Os composto obtidos foram caracterizados por diferentes métodos, principalmente por difração de raios-x em monocristal. A solução das estruturas cristalinas através deste método foi realizada com uso do programa SIR2004⁸⁰ ou SHELXS97⁸¹, o refinamento dos dados através do programa SHELXL97⁸², as tabelas com parâmetros cristalográficos e demais detalhes referentes à coleta de dados foram obtidas através do programa WinGX 1.70.01.⁸¹. As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais foram obtidas com os programas DIAMOND 2.1C⁸³ e 3.0⁸⁴ para Windows. Os dados cristalográficos obtidos foram comparados com a literatura.⁸⁵

Universidade Federal de Santa Maria

Os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

Equipamentos utilizados na caracterização das amostras: determinação do ponto de fusão em um aparelho do tipo MEL-TEMP II; difração de raios-x em monocristal em um difratômetro BRUKER APEX II-CCD; espectroscopia de infravermelho (IV) em um equipamento Bruker Tensor-27, em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com janela espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} ; e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C em um aparelho multinuclear BRUKER DPX-400 Megahertz (MHz), em colaboração com a Universidade Federal de Juiz de Fora.

As análises foram realizadas em amostras purificadas, através de recristalização e devidamente secas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, sob vácuo.

Rheinische Friedrich-Wilhelms - Universität Bonn - Alemanha

Os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção do éter etílico.

Equipamentos utilizados na caracterização das amostras: ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C em um espectrômetro Bruker DPX-300 MHz; análise elementar (AE) em um equipamento Elementar Vario microanalyzer; espectroscopia de infravermelho (IV) em um equipamento Bruker IFS100, em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com janela espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} ; espectroscopia Raman em um espectrômetro RFS100 (Nd: YAG laser, 1064 nm, modo de varredura); espectroscopia de massa ESI-TOF (Espectrometria por tempo de voo, ionização por electrospray) em um espectrômetro Bruker Daltonik microTOF-Q com HPLC acoplado (metanol, calibração com formiato de sódio); espectrometria de massa EI (ionização por impacto de elétrons) foram realizados em um espectrômetro Thermo Finnigan MAT 95 XL (determinação do espectro de massa: 0.2 Da), 70 eV, 250-280 °C; determinação do ponto de fusão e decomposição em um equipamento Büchi SMP-20; medida da suscetibilidade magnética em balança Faraday (ímã com pulso gradiente Bruker B-E 15 B8, fonte de energia Bruker B-MN-C5, balança Sartorius e criostato Cryo Vac); espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em um espectrômetro Bruker ESP300E com uma cavidade retangular 4102ST e criostato Oxford ESR910, colaboração com o Instituto de Físico-Química da Universität Bonn; e difração de raios-x em monocristal em um difratômetro Nonius kappa CCD, detector de área, radiação Molibdênio- $K\alpha$.

As análises foram realizadas em amostras purificadas, através de recristalização ou coluna cromatográfica e devidamente secas em dessecador, sob vácuo.

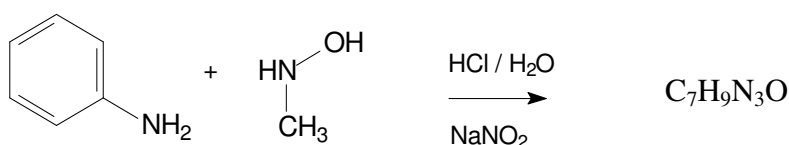
2.2 Síntese dos Compostos

2.2.1 Síntese de 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (**1**)⁷⁵

Massa Molar = 151,17 g/mol – $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$

A 10 mililitros (mL) de uma solução aquosa de ácido clorídrico 6 Molar (M), entre 0–5 graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), foram adicionados 1,2 mL (12,0 milimol (mmol)) de anilina e 1,0 g (15,0 mol) de nitrito de sódio dissolvido em 1,0 mL de água destilada. O meio de reação foi diazotado por 40 minutos, sob agitação, mantendo-se a temperatura entre 0–5 $^{\circ}\text{C}$. Em seguida, 2,0 mL de uma solução aquosa contendo 1,0 g (0,012 mol) de n-metil hidroxilamina foi adicionada. Depois de 20 minutos, o meio de reação foi lentamente basificado até pH 6,0 com uma solução aquosa saturada de acetato de sódio, Esquema 2.2.1.1 O precipitado amarelo formado foi filtrado, recristalizado em metanol e seco em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), sob vácuo. O rendimento de síntese, na forma de um pó amarelo, a partir da N-metil hidroxilamina, foi de 45 %.⁷⁵

Monocristais de coloração levemente amarelada e adequados à difração de raios-x foram obtidos após a evaporação lenta de uma solução concentrada do composto (1) em metanol. O ponto de decomposição do cristal corresponde a 64 $^{\circ}\text{C}$ e o ponto de fusão, também, do cristal corresponde a 67 – 68 $^{\circ}\text{C}$.



(1)

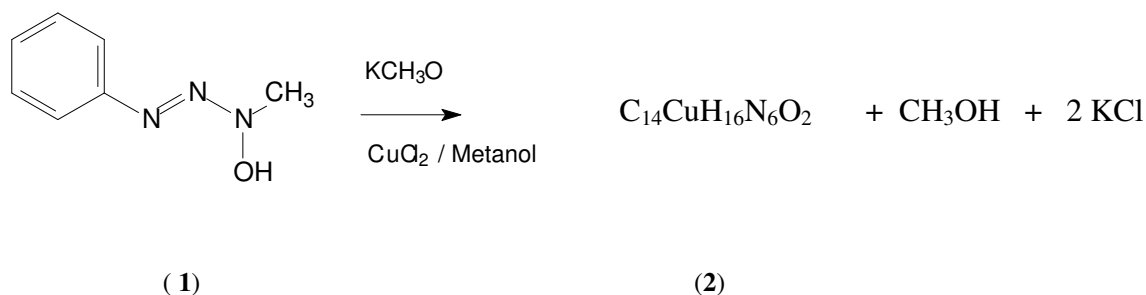
Esquema 2.2.1.1 – Síntese de 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (1).⁷⁵

O composto (1) foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (^1H RMN e ^{13}C RMN), espectroscopia de infravermelho (IV) e difração de raios-x em monocristal. $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (151,17): ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 293 Kelvin(K)): $\delta = 10,14$ (NH); 3,97 (CH_3); 7,32; 7,13; 7,32 (C-H_{arom}) ppm. ^{13}C RMN (75,53 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta = 139,99$; 129,63; 122,83; 114,48 (C_{arom}) 50,14 (CH_3) ppm. IV (KBr): estiramento máximo/centímetro ($\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$) = 3219 [muito forte, ($\nu\text{N-H}$)], 3048 [fraco, ($\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$)], 2947 [fraco, ($\nu\text{C-H}_{\text{metila}}$)], 1598 [muito forte, ($\nu\text{C=C}$)], 1517 [muito forte, ($\delta\text{N-H}$)], 1351 [forte, ($\nu_{\text{as}}\text{N=N}$)], 1205 [muito forte($\nu\text{N=N}\rightarrow\text{O}$)], 757, 686 [muito forte ($\delta\text{C-H}_{\text{arom}}$)].

2.2.2 Síntese de *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II) (2)

Massa Molar = 363,54 g/mol - $C_{14}CuH_{16}N_6O_2$

A 5,0 mL de uma solução metanólica contendo 0,045 g (0,3 mmol) do pró-ligante (1) foram adicionadas duas gotas de uma solução concentrada de metóxido de potássio (KCH_3O). Logo em seguida, adicionou-se 5,0 mL de uma solução metanólica contendo 0,02 g (0,15 mmol) de cloreto de cobre(II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$). Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de monocristais com coloração vermelha escura, adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão dos cristais corresponde a 149 – 150 °C. O rendimento de síntese a partir do pró-ligante (1) foi de 70 %, Esquema 2.2.2.1.⁸⁶



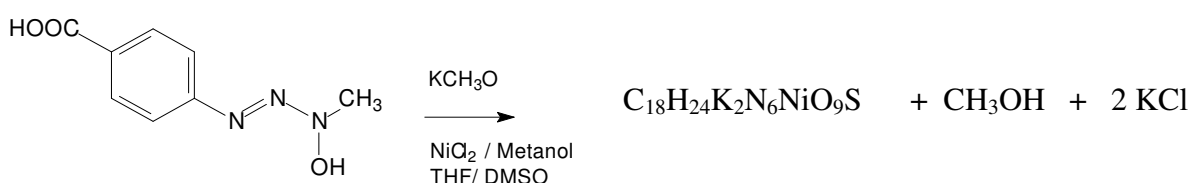
Esquema 2.2.2.1 – Síntese do complexo *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II) (2) e dos subprodutos metanol (CH_3OH) e cloreto de potássio (KCl).⁸⁶

O composto (2) foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massa, medida da suscetibilidade magnética e difração de raios-x em monocristal. $C_{14}CuH_{16}N_6O_2$ (363,54): calculado (%): N 23,14; C 46,28; H 4,4; encontrado(%): N 22,74; C 46,17; H 4,13. IV (KBr): ν_{\max} cm^{-1} = 3053 [fraco ($\nu C-H_{\text{arom}}$)], 2937 [forte ($\nu C-H_{\text{metila}}$)], 1593 [muito forte ($\nu C=C$)], 1497 [muito forte (νNNN)], 1205 [muito forte, ($\nu N=N \rightarrow O$)], 762, 686 [muito forte ($\delta C-H_{\text{arom}}$)] cm^{-1} . Massa (ESI-TOF positivo, metanol): massa/carga (m/z) (%) = 279,1 [pico base, $M^+ - 2N_2 - 2CH_3 + H^+$], 386,1 [$M^+ + Na^+$], 301,1 [$M^+ - 2N_2 - 2CH_3 + Na^+ + H^+$]. Cobre(II) ($S=1/2$), constante de Weiss de -16 Kelvin (K), momento magnético μ_{eff} é 2,2 Magnétons de Bohr (B.M.).

2.2.3 Síntese de $\{[(\text{Ni}^{\text{II}})(1\text{-metil-3-(}p\text{-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido})_2][(\text{K})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dimetilsulfóxido})]\}$ (**3**)

Massa Molar = 637,40 g/mol - $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{K}_2\text{N}_6\text{NiO}_9\text{S}$

A uma solução de 3,0 mL de metanol, 2,0 mL de tetrahydrofurano (THF) e 1,0 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) contendo 0,05 g (0,26 mmol) de 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido,^{25,72} foram adicionadas duas gotas de uma solução concentrada de metóxido de potássio (KCH_3O). Logo em seguida, adicionou-se 5,0 mL de uma solução metanólica contendo 0,015 g (0,13 mmol) de cloreto de níquel(II) hexahidratado. O precipitado amarelo esverdeado formado foi recristalizado em 1,0 mL de metanol, 2,0 mL de piridina e 1,0 mL de dimetilsulfóxido. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a formação de monocristais com coloração amarela, adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão e de decomposição dos cristais é ≥ 250 °C, Esquema 2.2.3.1.⁸⁷



(3)

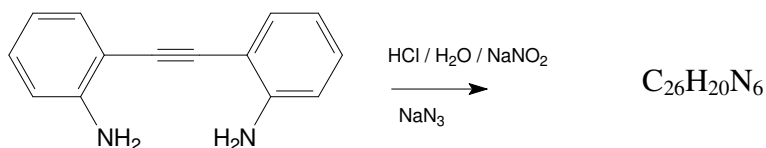
Esquema 2.2.3.1 – Síntese do composto (**3**).⁸⁷

O composto (**3**) foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-x em monocristal. IV (KBr): $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1} = 3420$ [forte(H_2O)], 1598 [muito forte ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1551 [forte (νCOO^-)], 1391 [muito forte (νNNN)], 1243 [forte ($\nu\text{S}=\text{O}$)], 794 [forte($\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$)].

2.2.4 Síntese de 2,2'-bis(feniltriazeno)tolano = 2,2'-bis(feniltriazeno)difenilacetileno (4)

Massa Molar = 416,17 g/mol - C₂₆H₂₀N₆

A síntese do composto (4) consiste de três etapas. A primeira etapa consiste na síntese de 2,2'-bis(azida)tolano⁸⁸, a partir uma solução contendo 0,23 g (3,33 mmol) de nitrito de sódio (NaNO₂) e 2,0 mL de água destilada, foi lentamente adicionada a uma solução gelada, contendo 0,3 g (1,44 mmol) de 2,2'-diaminotolano⁸⁹⁻⁹¹ e 10,0 mL de ácido clorídrico 6 M. O meio de reação foi agitado por 1 h, mantendo a temperatura entre 0–5 °C. Depois de passado este tempo, adicionou-se uma solução gelada contendo 0,36 g (5,5 mmol) de azida de sódio (NaN₃) e 10,0 mL de água destilada. O meio de reação foi agitado por mais 1 h e depois aquecido, lentamente, até temperatura ambiente, para a liberação de gás nitrogênio (N₂), Esquema 2.2.4.1.



Esquema 2.2.4.1 – Síntese de 2,2'-bis(azida)tolano.⁸⁸

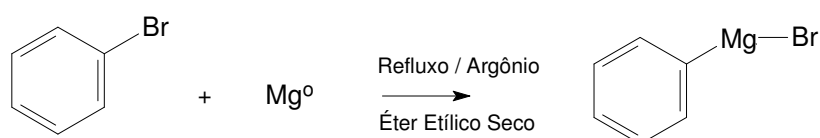
Houve a formação de precipitado marrom, que foi filtrado, lavado com água destilada e seco à vácuo. O produto obtido (2,2'-bis(azida)tolano) foi recristalizado em metanol e os monocristais amarelos claros obtidos foram adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal corresponde a 90-92 °C. O rendimento de síntese na forma de monocristais amarelos claros, a partir de 2,2'-diaminotolano⁸⁹⁻⁹¹, foi de 33 %.

A 2,2'-bis(azida)tolano⁸⁸ foi caracterizada através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa e difração de raios-x em monocristal. As caracterizações conferem com a literatura.⁸⁸

A segunda etapa consiste na síntese do reagente de Grignard (C₆H₅MgBr – Massa Molar = 181,4 g/mol), uma solução contendo 0,016 g (0,65 mmol) de magnésio metálico (Mg⁰) e 50,0 mL de éter etílico seco foi agitada e refluxada a 50 °C, sob atmosfera de argônio.

A esta solução foi gotejado lentamente 1,0 mL (9,5 mmol) de bromobenzeno. O bromobenzeno é adicionado em excesso, pois ele também atua como solvente nesta reação.

O meio de reação permaneceu sob agitação, refluxo à 50 °C e atmosfera inerte por 30 minutos, até a completa dissolução do Mg⁰. A solução adquiriu uma coloração amarela, indicando o ponto final da reação, e formação do reagente de Grignard, Figura 2.2.4.2.



Esquema 2.2.4.2 – Síntese do reagente de Grignard⁹², como uma etapa na síntese do composto (4).

O éter etílico foi seco, através do refluxo com sódio metálico (Na⁰) e benzofenona, seguido de destilação sob atmosfera de argônio.

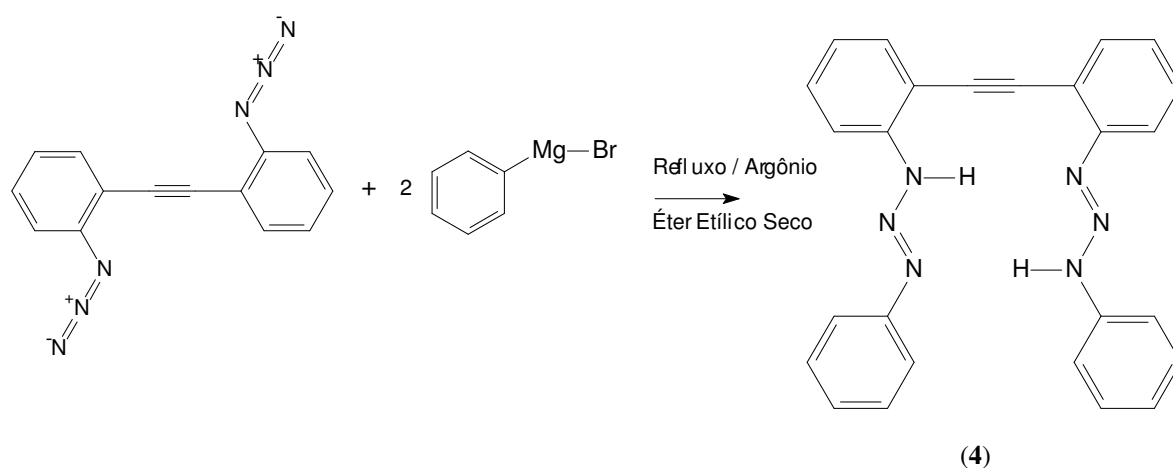
A terceira e última etapa consiste na síntese do composto (4), partindo do reagente de Grignard e 2,2'-bis(azida)tolano, sintetizados anteriormente.

Ao reagente de Grignard foi adicionada gota-a-gota, sob argônio, refluxo a 50 °C e agitação constante, uma solução contendo 0,07 g (0,27 mmol) de 2,2'-bis(azida)tolano⁸⁸ em éter etílico seco. O refluxo a 50 °C, sob atmosfera de argônio, foi mantido durante 3 a 4 h. Depois deste tempo, o meio de reação foi agitado à temperatura ambiente durante 18 h, Esquema 2.2.4.3. Após, adicionou-se água destilada e neutralizou-se a solução com uma solução saturada de acetato de sódio.

Houve a formação de um precipitado amarelo/marrom extremamente fino. A solução foi filtrada e o filtrado foi extraído com duas porções de 50,0 mL de éter etílico, rotavaporado. O pó amarelo foi recristalizado em 10,0 mL de hexano, os monocristais amarelos obtidos foram inadequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal corresponde a 162-164 °C. O rendimento de síntese de (4), a partir da 2,2'-bis(azida)tolano⁸⁸, foi de 80 %.

O pró-ligante (4) foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman e espectrometria de massa. C₂₆H₂₀N₆ (416,17): calculado (%): N 20,2; C 75,0; H 4,8; encontrado (%): N 20,1; C 71,5; H 5,2. ¹H RMN (75,53 MHz, [d⁸]THF, 293 K): δ = 13,89; 13,43 (2 s, 2 H, N–H); 9,65; 9,40 (2 d, 1 H e 2 H, C–H_{arom}); 9,22 (t, 2 H, C–H_{arom}); 9,16; 9,07 (m, 2 H, 2 H, C–H_{arom}) ppm. ¹³C RMN (300 MHz, [d⁸]THF,

293 K): $\delta = 117,8; 121,5; 127,1; 127,4; 130,3; 131,4; 131,8; 132,3; 135,7; 136; 139,6$ e $143,4$ (C-H_{arom}); $92,97$ (C≡C) ppm. IV (KBr): $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1} = 3220$ [forte, (νN-H)]; 2960 [forte, (νC-H)]; 1606 [muito forte, (νC=C)]; 1489 [forte, (νN=N)]; 1260 para [forte, (νN-N)], $818, 759, 676$ [forte, (δC-H)]. Raman IV: $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1} = 3063$ [médio, (νC-H_{arom})], 2219 [muito forte, $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$], 1558 [forte, (νC=C)], 1468 [forte, $\nu_{as}(\text{N}=\text{N})$], 1294 [forte, (νN-N)]. Massa (EI, 70 eV, 220 °C inlet): m/z (%) = $77,1$ (pico base, C₆H₅), $416,2$ (M⁺).

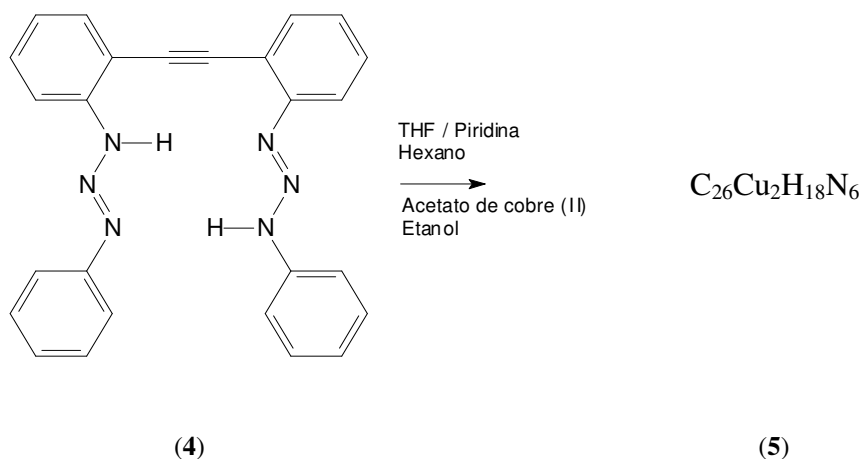


Esquema 2.2.4.3 – Síntese do composto (4).

2.2.5 Síntese de $\{(\text{Cu}^{\text{I}}_2(2,2'\text{-bis}(\text{feniltriazenido)\text{tolano}}))\}$ (5)

Massa Molar = $540,02 \text{ g/mol} - \text{C}_{26}\text{Cu}_2\text{H}_{18}\text{N}_6$

A uma solução de $3,0 \text{ mL}$ de tetrahydrofurano (THF) e $2,0 \text{ mL}$ de piridina contendo $0,05 \text{ g}$ ($0,12 \text{ mmol}$) do pró-ligante (4) foi adicionada uma sobrecamada de $5,0 \text{ mL}$ de hexano. Sobre a camada de hexano foram adicionados lentamente $2,0 \text{ mL}$ de uma solução etanólica contendo $0,044 \text{ g}$ ($0,24 \text{ mmol}$) de acetato de cobre(II) dihidratado, Esquema 2.2.5.1. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de monocristais com coloração laranja adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal é $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema 2.2.5.1 – Síntese do composto **(5)** contendo cobre monovalente, os átomos de hidrogênio foram omitidos na representação dos anéis aromáticos.

O complexo **(5)** foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massa e difração de raios-x em monocristal. $C_{26}Cu_2H_{18}N_6$ (540,02): calculado (%): N 15,5; C 57,7; H 3,3; encontrado (%): N 14,2; C 56,1; H 3,8. IV (KBr): $\nu_{max} \text{ cm}^{-1} = 3060, 3017 \text{ e } 2964$ [médio, ($\nu C-H$)], 1590 [forte, ($\nu C=C$)], 1481 [forte, ($\nu N=N$)], 1353 [forte, ($\nu_{as} NNN$)], 757 [forte, ($\delta C-H$)]. Massa (EI, 70 eV, 280 °C inlet): m/z (%) = 540 [M^+ e pico base].

2.2.6 Síntese de $[Cu^I(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]_2$ **(6)**

Massa Molar = 954,18 g/mol – $C_{52}Cu_2H_{36}N_{12}$ – não-centrossimétrica

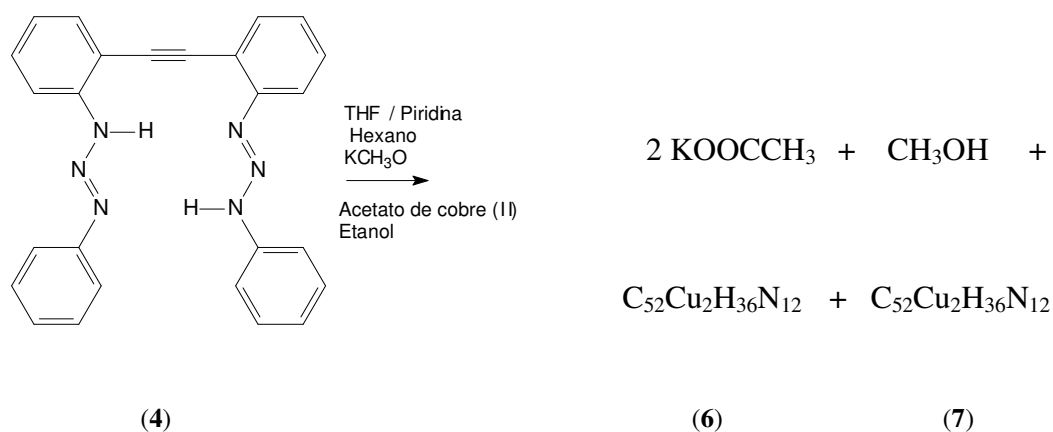
2.2.7 Síntese de $[Cu^I(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]_2$ **(7)**

Massa Molar = 954,18 g/mol – $C_{52}Cu_2H_{36}N_{12}$ - centrossimétrica

Os complexos **(6)** e **(7)** foram obtidos a partir do mesmo meio de reação, não foram separados, apenas diferenciados pela forma, já que a coloração era a mesma, no ato da coleta de um monocristal adequado à difração de raios-x.

A uma solução de 3,0 mL de THF e 2,0 mL de piridina (este último solvente foi adicionado para melhorar a solubilidade do pró-ligante) contendo 0,05 g (0,12 mmol) do pró-

ligante (4) foram adicionadas duas gotas de uma solução concentrada de metóxido de potássio (KCH_3O) e uma sobrecamada de 5,0 mL de hexano. Sobre a camada de hexano foram adicionados lentamente 2,0 mL de uma solução etanólica contendo 0,044 g (0,24 mmol) de acetato de cobre (II) dihidratado, Esquema 2.2.6.1. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de monocristais com coloração vermelha escura, adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal é ≥ 300 °C.



Esquema 2.2.6.1 – Síntese dos complexos binucleares (6) e (7) contendo cobre divalente. Os átomos de hidrogênio foram omitidos na representação dos anéis aromáticos (6) e (7).

Os complexos (6) e (7) foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massa e difração de raios-x em monocristal. A diferenciação entre (6) e (7) somente pôde ser determinada através do estudo cristalográfico dos dados obtidos a partir da difração de raios-x em monocristal. $\text{C}_{52}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{N}_{12}$ (954,18): calculado N 17,58; C 65,33; H 3,79; encontrado N 15,77; C 64,13; H 4,94. IV (KBr): $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1} = 3061$ [médio, ($\nu\text{C-H}$)], 1588 [muito forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1478 [muito forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1380 [muito forte (νNNN)], 803, 750, 692 [muito forte, ($\delta\text{C-H}$)] . Massa (ESI-TOF positivo, metanol): m/z (%) = 742,5 [pico base], 954,2 [$\text{M}^+ = \text{A}; \text{A}+1, \text{A}+2, \text{A}+3, \text{A}+4, \text{A}+5$].

2.2.8 Síntese de 6,15,23,32-tetraetoxicarbonil-2,2'-bis(triazenotolano) = 4,4'-dietiléster-2,2'-bis(triazeno)ditolano) (**8**)⁹⁶

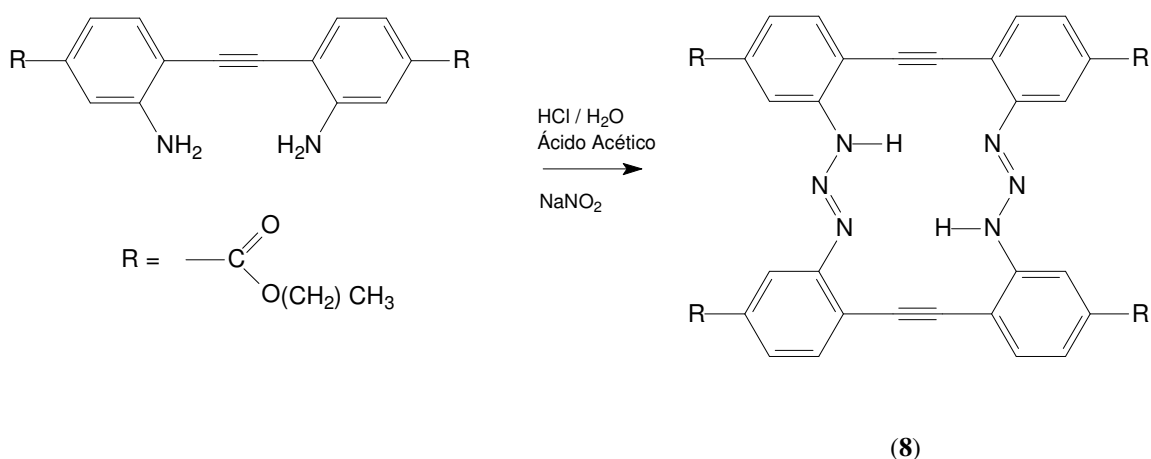
Massa Molar = 726,24 g/mol - C₄₀H₃₄N₆O₈

A uma solução de 10 mL de ácido clorídrico 6 M, entre 0-5 °C, foram adicionadas, sob agitação, 0,2 g (0,57 mmol) de 4,4'-dietiléster-2,2'-diaminotolano^{91,93-95} e 0,094 g (1,36 mmol) de nitrito de sódio, esse último, solubilizado em 2 mL de água destilada. Após 30 minutos adicionou-se 0,2 g (0,57 mmol) de 4,4'-dietiléster-2,2'-diaminotolano solubilizada em 10 mL de ácido acético glacial, agita-se o meio de reação por mais 30 minutos, mantendo-se a temperatura entre 0-5 °C. Neutraliza-se o meio de reação lentamente com uma solução aquosa saturada de acetato de sódio até pH 7. O pó fino amarelo formado foi filtrado e lavado com 50 mL de água destilada e seco sob vácuo.⁹⁶

O produto formado foi purificado, primeiramente, com um 20 mL de éter etílico. A fração solubilizada em éter etílico foi desprezada. A segunda etapa de purificação foi realizada através de coluna cromatográfica Kieselgel 60 utilizando como eluente soluções de tetraidrofurano:hexano de polaridade crescente de 1:10 a 1:2. A primeira fração, de coloração amarela clara, corresponde ao pró-ligante (**8**). O ponto de fusão corresponde a 203-204 °C, Esquema 2.2.8.1. O rendimento de síntese, na forma de um pó amarelo, a partir da 4,4'-dietiléster-2,2'-diaminotolano, foi de 10 %.⁹⁶

O composto (**8**) foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman e espectrometria de massa. C₄₀H₃₄N₆O₈ (726,24): calculado (%) N 11,6; C 66,1; H 4,7; encontrado (%) N 8,3; C 54,4; H 4,9. ¹H RMN (300 MHz, [d⁵]piridina, 293 K): δ = 2,46 (m, 6 H, CH₃) 5,57 (m, 4 H, CH₂) 8,87; 9,07; 9,22; 9,54; 9,65; 9,76 (6 d, 6 H, C-H_{arom}) 10,15; 10,35 (2 s, 2 H, N-H). ¹³C RMN (75,53 MHz, [d⁵]piridina, 293 K): δ = 15,88; 16,01 (CH₃) 63,16; 63,59 (CH₂) 80,95 (C≡C) 115,32; 120; 122,38; 127,97; 129,13; 129,70; 131,53; 131,62; 132,61; 134,0; 135,1; 137,8 (C-H_{arom}) 166,50; 167,86 (C=O) ppm. IV (KBr): ν_{max} /cm⁻¹ = 3434 [fraco, (νN-H)], 3101 [médio, (νC-H_{arom})], 2980; 2899 [forte, (νC-H)], 1706 [muito forte, (νC=O)], 1613 [muito forte, (νC=C)], 1111, 1015 [muito forte, (ν_sN-N)], 801 [muito forte, (δC-H)]. Raman IV: ν_{max} cm⁻¹ = 3075 [médio, (νC-H)], 2968, 2933, 2903 [forte, (νC-H)], 2213 [médio, (ν_sC≡C)], 1726 [forte, (νC=O)], 1614 [muito forte,

($\nu\text{C}=\text{C}$), 1584 [muito forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)]. Massa (EI, 70 eV, 280 °C inlet): m/z (%) = 44 [pico base, CO_2], 363,2 [$\text{M}^+/2$], 697,3 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$].



Esquema 2.2.8.1 – Síntese do composto (8).⁹⁶

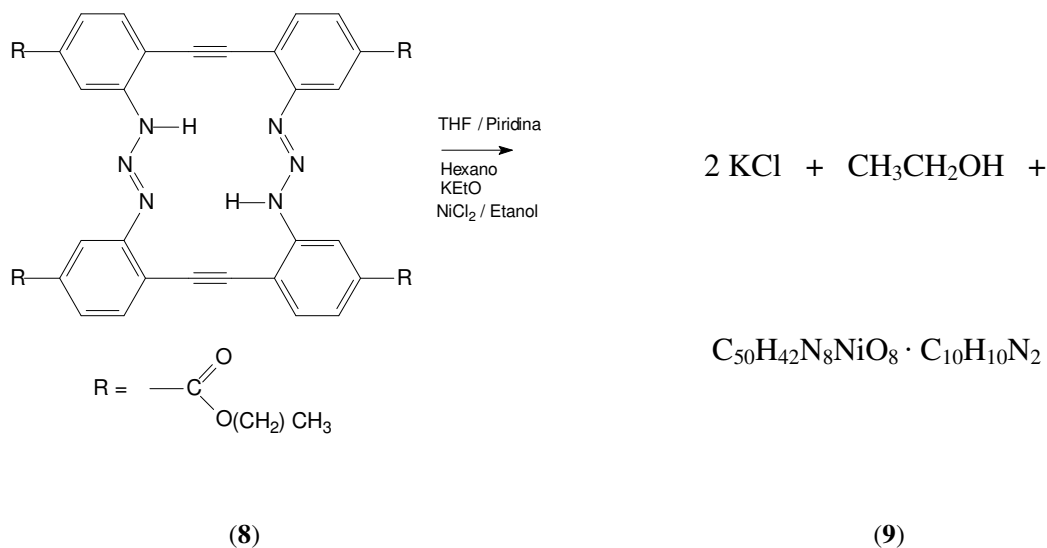
2.2.9 Síntese de $\{\text{Ni}^{\text{II}}[4,4'-(\text{diéster})-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{ditolano}(\text{py})_2]\} \cdot \text{py}_2$ (9)

Massa Molar = 1099,73 g/mol – $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{NiO}_8 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$

A uma solução de 5,0 mL de tetrahydrofurano (THF) e 2,0 mL de piridina, contendo 0,05 g (0,07 mmol) do pró-ligante (8) foram adicionadas duas gotas de uma solução concentrada de etóxido de potássio ($\text{KCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Sobre esta solução foi adicionada uma sobrecamada de 3,0 mL de hexano. Sobre a camada de hexano, adicionou-se 2,0 mL de uma solução etanólica contendo 0,009 g (0,07 mmol) de cloreto de níquel(II) hexahidratado, Esquema 2.2.9.1. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de monocristais com coloração vermelha escura adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal é ≥ 300 °C.⁹⁶

O complexo (9) foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa e difração de raios-x em monocristal. IV (KBr): ν_{max} cm^{-1} = 2987 [médio, ($\nu\text{C}-\text{H}$)], 1714 [muito forte, ($\nu\text{C}=\text{O}$)], 1602 [médio, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1264 [muito forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 761 [muito forte, ($\delta\text{C}-\text{H}$)]. Raman IV: ν_{max} cm^{-1} = 2225 [muito forte, ($\nu_s\text{C}=\text{C}$)], 1709 [médio, ($\nu\text{C}=\text{O}$)], 1595 [muito forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1556 [forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1216 [médio, ($\nu\text{N}=\text{N}$)]. Massa (ESI-TOF positivo, etanol): m/z (%) = 805,15 $\{[2 \text{M}^+ - 4 \text{piridinas}]^{2+} + \text{Na}^+\}$,

1589,3 {[4 M⁺ – 8 piridinas]²⁺ +Na⁺ +2 H⁺}, 783,17 {[M⁺ – 2 piridinas] + H⁺}, 727,16 {[M⁺ – Ni(II) – 2 piridinas] + 3 H⁺}.



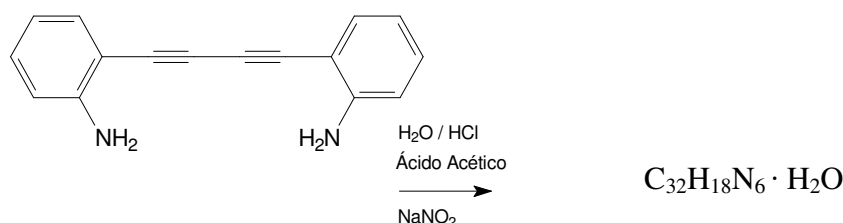
Esquema 2.2.9.1 – Síntese do complexo (9) contendo níquel divalente e subprodutos cloreto de potássio (KCl) e etanol (CH₃CHOH).⁹⁶

2.2.10 Síntese de 2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano = 2,2'-bis(triazeno)di-difenilbutadiino (10)

Massa Molar = 504,15 g/mol - C₃₂H₁₈N₆ · H₂O

Uma solução contendo 0,5 g (2,1 mmol) de 2,2'-diamino-butadiinotolano^{97,98} em 20,0 mL ácido clorídrico 6 M e 10,0 ml de ácido acético glacial, foi preparada e resfriada entre 0 – 5 °C. A esta solução, sob agitação, foram adicionadas 0,36g (5,2 mmol) de nitrito de sódio solubilizadas em 2,0 mL de água destilada. Manteve-se a temperatura entre 0 – 5 °C durante 1 hora. Passado este tempo, foram adicionadas 0,5 g de 2,2'-diamino-butadiinotolano^{109, 109a} solubilizadas em 10,0 mL de ácido acético glacial, agitou-se a solução por mais 1 hora. Neutralizou-se o meio de reação com uma solução aquosa saturada de acetato de sódio, até pH 7,0. O pó marrom formado foi filtrado, lavado com 50,0 mL de água destilada e seco sob vácuo.⁹⁹⁻¹⁰¹

O produto marrom formado foi purificado através de coluna cromatográfica Kieselgel 60. Os eluentes utilizados foram soluções de polaridade crescente de hexano:tetraidrofurano em concentrações de 4:1 a 1:1. A primeira fração, de coloração amarela clara, corresponde ao pró-ligante (**10**) puro. O rendimento final da síntese, na forma de um pó amarelo, a partir da 2,2'-diamino-butadiinotolano^{97,98}, foi de 40 %, Esquema 2.2.10.1. Monocristais amarelos adequados à difração de raios-x foram obtidos a partir da evaporação lenta de uma solução de 2,0 mL de tetrahidrofurano e 2,0 mL de piridina contendo 0,05 g (0,21 mmol) do composto (**10**). O ponto de decomposição da amostra cristalina é ≥ 170 °C. O ponto de fusão da amostra cristalina corresponde a 213 °C, seguido de explosão da amostra no interior do capilar de vidro.⁹⁹⁻¹⁰¹



(**10**)

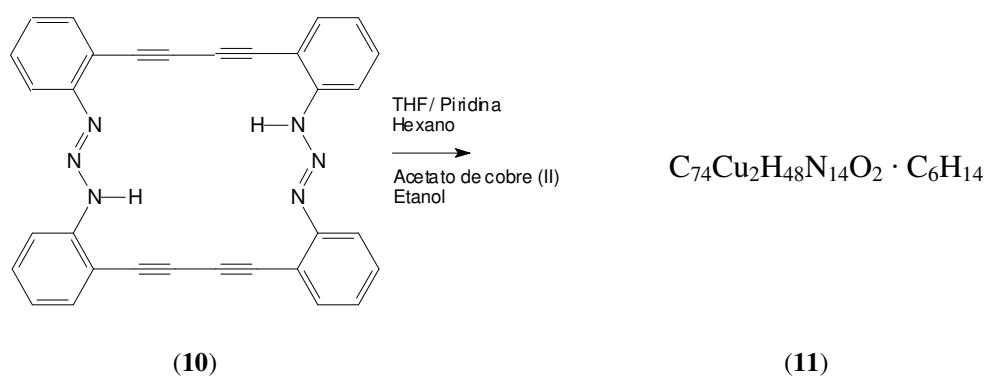
Esquema 2.2.10.1 – Síntese do *bis*(triazeno) macrocíclico (**10**).⁹⁹⁻¹⁰¹

O composto (**10**) foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa e difração de raio-x em monocristal. C₃₂H₁₈N₆ · H₂O (504,15): calculado (%) N 16,7; C 76,2; H 4,0, encontrado (%) N 15,0; C 76,7; H 4,2. ¹H RMN (300 MHz, [d⁵]piridina, 293 K): δ 12,8 (s, 1 H, N–H) δ 7,52; 7,27 (2 d, 2 H, C–H) δ 7,06; 6,77 (2 t, 2 H, C–H) ppm. ¹³C RMN (75,53 MHz, [d⁵]piridina, 293 K): δ 148,18; 133,43; 130,29; 124,95; 116,02; 113,18 (C–H) δ 79,60; 79,85 (C≡C) ppm. IV (KBr): ν_{max} cm⁻¹ = 3349 [fraco, (νN–H)], 3182, 3061, 2968 [fraco, (νC–H)], 2210 [médio, (νC≡C)], 1579 [muito forte, (νC=C)], 1510 [muito forte, (νN=N)], 744 [muito forte, (δC–H)]. Raman IV: ν_{max} cm⁻¹ = 3068 [médio, (νC–H)], 2212 [muito forte, (ν_sC≡C)], 1554 [forte, (νC=C)], 1487 [médio, (νN=N)]. ¹H RMN (400 MHz, amostra sólida): δ 5,1 (H₂O). Massa (EI, 70 eV, 180 °C inlet) *m/z* (%) = 486,1 [M⁺], 457,1 [M⁺ – N₂ + H⁺, pico base], 243 [M⁺/2], 232 [2,2'-diamino-butadiinotolano], 200 [grupo butadiinotolano], 44 [CO₂].

2.11 Síntese de $\{[(\text{Cu}-\mu_2\text{OH})-2,2'\text{-bis}(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}(\text{py})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\}$ (**11**)

Massa Molar = 1376,5 g/mol – $\text{C}_{74}\text{Cu}_2\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$

A uma solução de 3,0 mL de tetrahidrofurano (THF) e 3,0 mL de piridina contendo 0,05 g (0,1 mmol) do pró-ligante (**10**) foi adicionada uma sobrecamada de hexano. Sobre a camada de hexano foram adicionados lentamente 2,0 mL de uma solução etanólica contendo 0,018 g (0,1 mmol) de acetato de cobre(II) dihidratado, Esquema 2.2.10.1. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de monocristais com coloração vermelha escura, adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal é ≥ 300 °C.⁹⁹⁻¹⁰¹



Esquema 2.2.10.1 – Síntese do complexo binuclear (**11**) contendo cobre divalente.⁹⁹⁻¹⁰¹

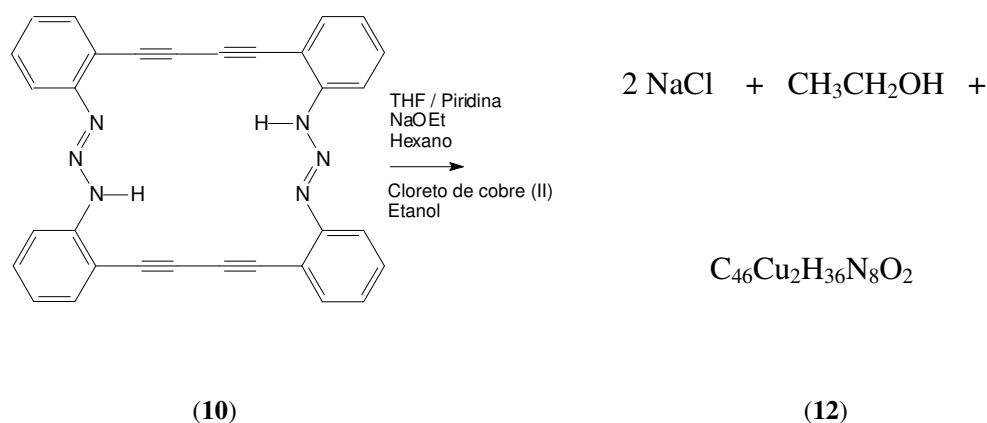
O complexo (**11**) foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e difração de raios-x em monocristal. $\text{C}_{54}\text{Cu}_2\text{H}_{44}\text{N}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (1133,1): calculado (%) N 14,2; C 69,7; H 4,2; encontrado (%): N 13,9; C 68,0; H 4,2. IV (KBr): ν_{max} cm^{-1} = 3460 [médio, ($\nu\text{N-H}$), ($\nu\text{O-H}$)], 3064 [forte, ($\nu\text{C-H}$)], 2942, 2846 [médio, ($\nu\text{C-H}$)], 2208 [médio, ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)], 1603 [forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1582 [forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1366 [muito forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 738, 696 [muito forte, ($\delta\text{C-H}$)]. Raman IV: ν_{max} cm^{-1} = 2214 [muito forte, ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)], 1590 [forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1483 [forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1359 [médio, ($\nu\text{N}=\text{N}$)]. Massa (ESI-TOF positivo, metanol): m/z (%) = 641,0 [pico base = A; sinais A, A+1, A+2, A+3, A+4, A+5, A+6, A+7, A+8, A+9,], 642,0 [uma molécula de ligante duplamente desprotonada e dois íons cobre(II) ligados entre si por uma ponte metoxo], 125,9 [2 íons cobre = A; sinais A, A+2, A+4]. RPE (solução em piridina com concentração de aproximadamente 1 milimolar (mM), frequência de microondas de 9,46 gigahertz (GHz), potência de 2 miliwatts (mW),

variação de temperatura entre 14 e 170 Kelvin (K), modulação de amplitude de 0,5 militesla (mT): $|J|$ Acoplamento $> 120 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\perp} = 2,05$ e $g_{\parallel} = 2,25$; $A_{\parallel} = 13 \text{ mT}$ (cobre) e 330 mT (^{14}N).

2.2.12 Síntese de $[(\text{Cu}-\mu_2\text{OEt})_2-2,2'-bis(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}](\text{py})_2$ (**12**)

Massa Molar = $859,91 \text{ g/mol} - \text{C}_{46}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2$

A uma solução de 3,0 mL de tetrahydrofurano (THF) e 3,0 mL de piridina contendo 0,05 g (0,1 mmol) do pró-ligante (**10**) foram adicionadas duas gotas de solução de etóxido de sódio ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) e uma sobrecamada de hexano. Sobre a camada de hexano foram adicionados lentamente 2,0 mL de uma solução etanólica contendo 0,027 g (0,2 mmol) de cloreto de cobre (II)dihidratado, Esquema 2.2.12.1. Após a evaporação lenta dos solventes, houve a cristalização de cristais com coloração vermelha escura, adequados à difração de raios-x. O ponto de fusão do cristal é $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$.⁹⁹⁻¹⁰¹



Esquema 2.2.12.1 – Síntese do complexo binuclear (**12**) contendo cobre divalente e subprodutos cloreto de sódio (NaCl) e etanol.⁹⁹⁻¹⁰¹

O complexo (**12**) foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e difração de raios-x em monocristal. $\text{C}_{46}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2$ (859,91): calculado (%): N 13,0; C 64,3; H 4,2; encontrado (%): N 13,7; C 65,5; H 4,6. IV (KBr): $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1} = 3064$ [forte($\nu\text{C-H}$)], 2951, 2846 [forte, ($\nu\text{C-H}$)], 2209 [forte, ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)],

1603 [forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1582 [forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1365 [muito forte, ($\nu\text{N}\text{N}\text{N}$)], 738, 696 [muito forte, ($\delta\text{C}-\text{H}$)]. Raman IV: $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1} = 3067$ [fraco, ($\nu\text{C}-\text{H}$)], 2210 [muito forte, ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)], 1589 [forte, ($\nu\text{C}=\text{C}$)], 1484 [forte, ($\nu\text{N}=\text{N}$)], 1348 [forte, ($\nu\text{N}\text{N}\text{N}$)]. Massa (ESI-TOF positivo, metanol): m/z (%) = 487,2 [pico base, mol do pró-ligante + H^+], 459,2 [mol do pró-ligante - N_2], 430,1 [mol do pró-ligante - N_2]. RPE (solução de piridina, na concentração de aproximadamente 1 mM, frequência de microondas de 9,46 GHz, potência de 2 mW, variação de temperatura entre 14 e 170 K, modulação de amplitude de 0,5 mT): $|J| > 120 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\perp} = 2,05$ e $g_{\parallel} = 2,25$; $A_{\parallel} = 13 \text{ mT}$ (cobre) e 330 mT (^{14}N).

3. Resultados e Discussão

Este capítulo visa a apresentação e discussão dos métodos de caracterização utilizados para determinar as estruturas dos pró-ligantes e complexos, incluindo a caracterização das estruturas cristalinas obtidas através de difração de raios-x em monocristal.

3.1 Pró-ligante 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (1)

Massa Molar = 151,17 g/mol – C₇H₉N₃O

O composto (1) foi sintetizado a partir da diazotação da anilina, seguido do acoplamento do sal de diazônio formado com a n-metil hidroxilamina, em condições estequiométricas.

A estrutura do composto (1) foi caracterizada através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN) e espectroscopia de infravermelho. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{25,102,103} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do pró-ligante (1) foram realizados em clorofórmio deuterado (CDCl₃). O espectro de RMN de ¹H (300 MHz), na Figura 3.1.1, mostra que o deslocamento em δ 10,14 ppm correspondente a um hidrogênio do grupo NH do triazeno, o que indica a presença do composto (1) na forma de triazeno 1-óxido. A tautomeria entre triazenos 1-óxido e hidroxitriazenos, não pode ser observada. Observam-se ainda os deslocamentos dos hidrogênios aromáticos e o singlete em δ 3,97 ppm referente aos três hidrogênios do grupo CH₃. Esse deslocamento aparece em frequência alta devido ao fato do grupo metila estar ligado diretamente ao nitrogênio do triazeno.

A expansão do espectro de RMN de ¹H do pró-ligante (1) na região dos hidrogênios aromáticos, na Figura 3.1.2, permite visualizar o deslocamento de baixa intensidade em δ 7,26 ppm correspondente ao CHCl₃ e o perfil dos sinais padrão para anel aromático

monosubstituído, um tripleto em δ 7,32 ppm (2H, H3 e H5), um dubleto em δ 7,13 ppm (2H, H2 e H6) e um tripleto em δ 7,32 ppm (1H, H4).

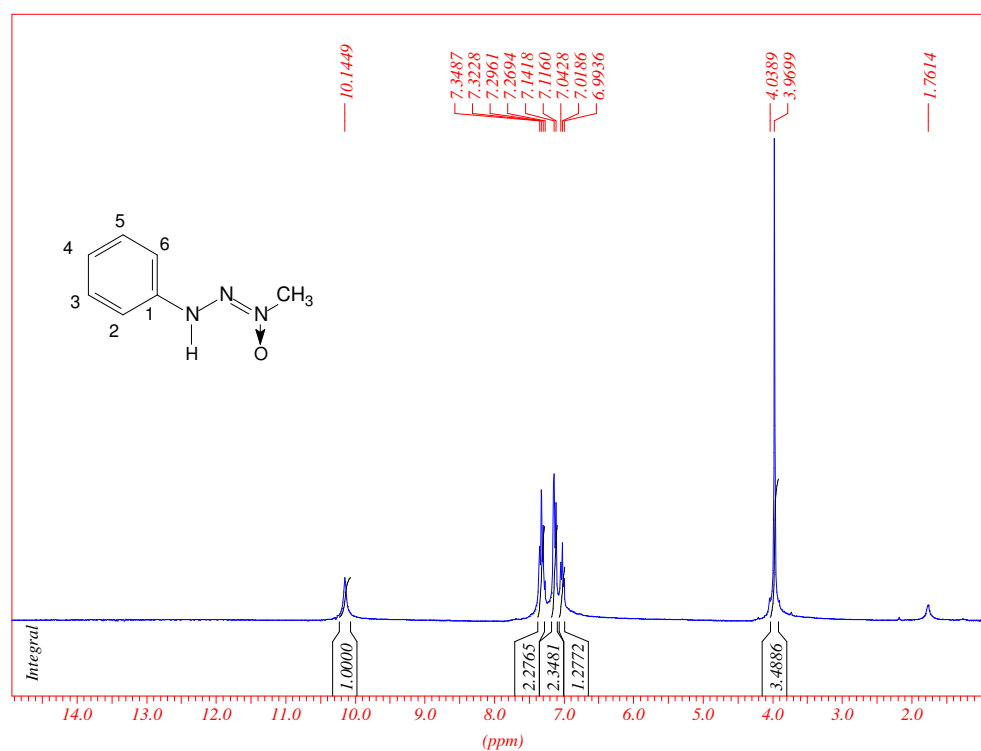


Figura 3.1.1 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto (1) em CDCl_3 .

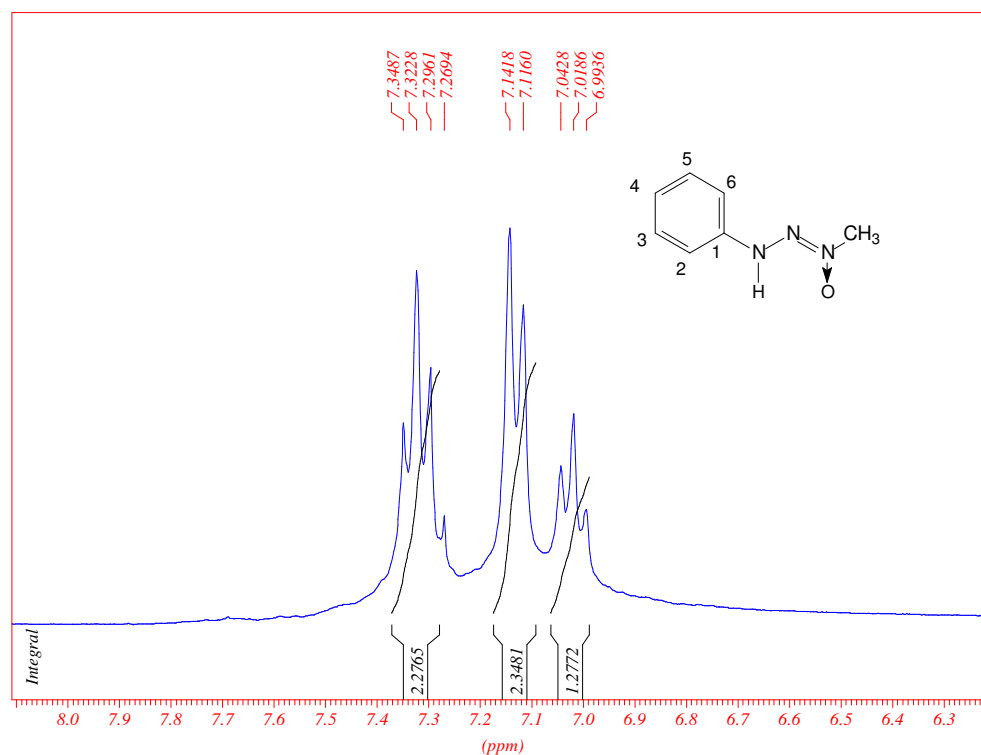


Figura 3.1.2 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto (1) na região dos hidrogênios aromáticos.

O espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do pró-ligante (**1**) em CDCl_3 , na Figura 3.1.3, mostra um deslocamento em δ 77,23 ppm do solvente e quatro deslocamentos correspondentes ao anel aromático. O deslocamento de baixa intensidade em δ 139,99 ppm corresponde ao carbono quaternário C1, ligado ao triazeno. Os deslocamentos em δ 129,63 ppm, 122,83 ppm e 114,48 ppm foram atribuídos aos carbonos (C3,C5), C4 e (C2,C6), respectivamente. Em δ 50,14 ppm, destaca-se o deslocamento do carbono do grupo metila.

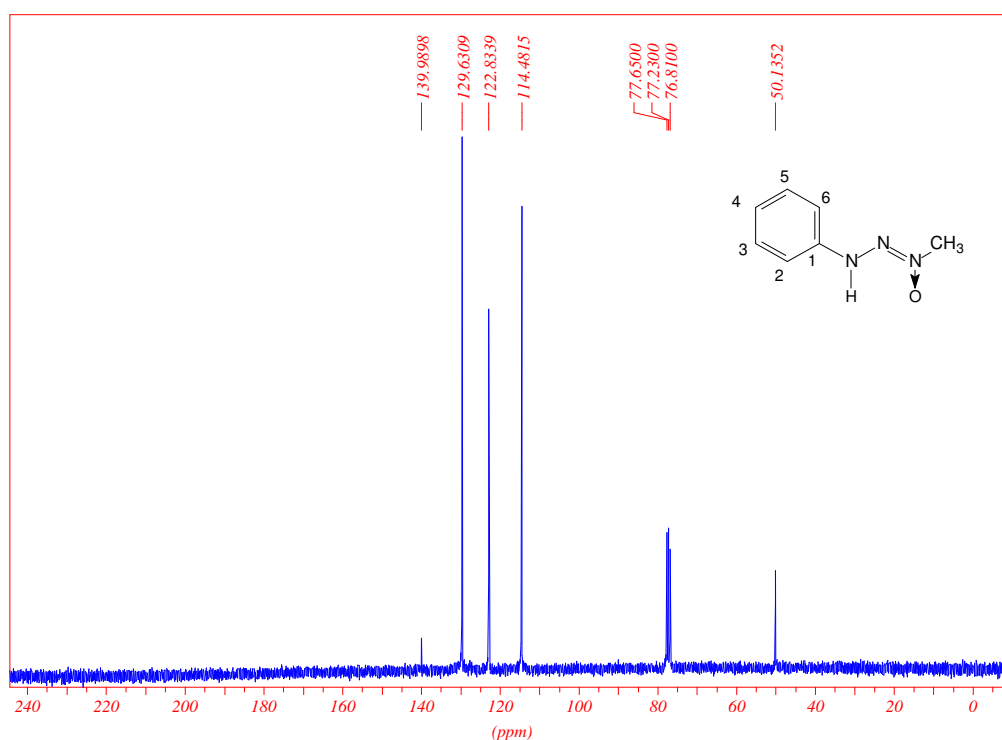


Figura 3.1.3 - Espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (**1**) em CDCl_3 .

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.1.4, evidencia o estiramento assimétrico $\nu(\text{N-H})$ deformação axial (muito forte) na frequência de 3219cm^{-1} , e isto sugere que o composto (**1**), existe preferencialmente na forma tautômera de triazeno 1-óxido. As demais atribuições são: 3048cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (aromático) deformação axial (fraco), 2947cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (metila) deformação axial (fraco), 1598cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ deformação axial (muito forte), 1517cm^{-1} para $\delta(\text{N-H})$ deformação angular no plano (muito forte), 1351cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{N=N})$ (forte), 1205cm^{-1} para $\nu(\text{N=N}\rightarrow\text{O})$ (muito forte) e $757, 686\text{cm}^{-1}$ para $\delta(\text{C-H}_{\text{arom}})$ deformação angular fora do plano (muito forte). A amostra de composto (**1**) utilizada nesta caracterização foi seca à vácuo, no entanto, ao manipulá-la para preparar a pastilha de KBr, o

composto (**1**) absorve água do ar, mostrando um comportamento higroscópico, evidente nos espectros de infravermelho.

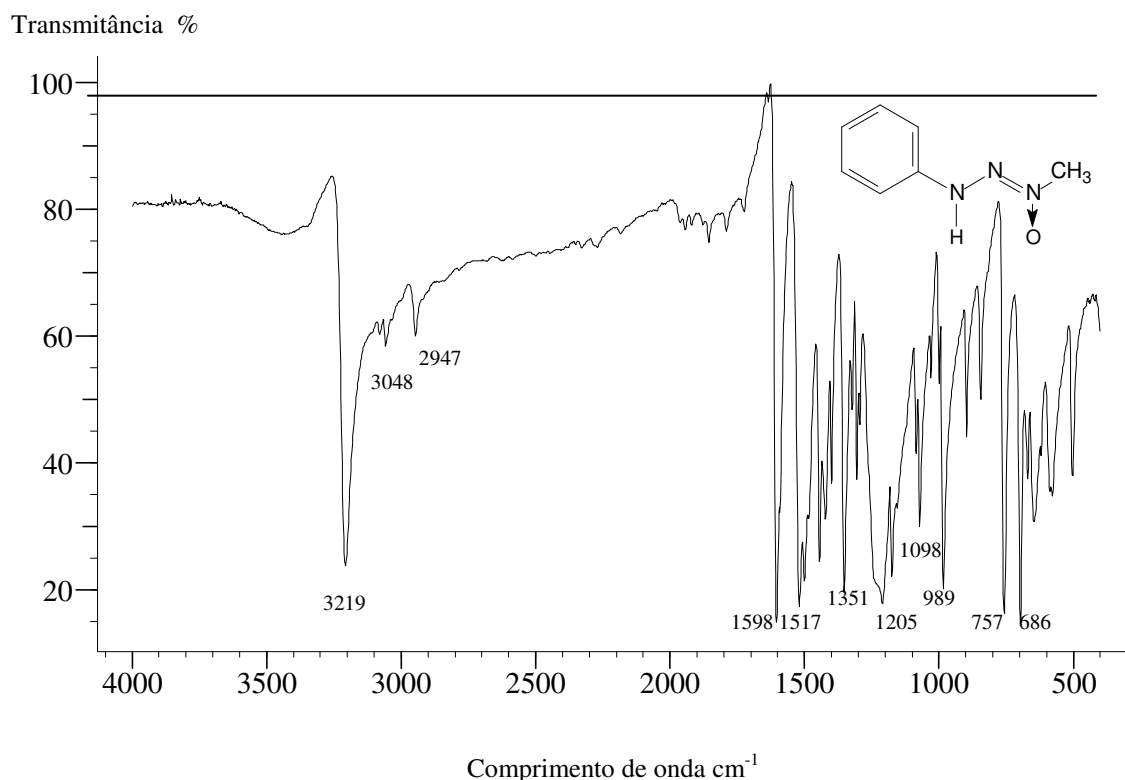


Figura 3.1.4 – Espectro do composto (**1**), na região do infravermelho, em pastilha de KBr.

A atividade antibacteriana do composto (**1**) foi testada frente a várias bactérias gram positivas e gram negativas, e apresentou moderada atividade contra a bactéria gram-positiva *Micrococcus* spp., com concentração inibitória mínima (CIM) correspondente a 128 µg/mL.⁷⁵

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (**1**), através de difração de raios-x em monocristal

A cristalização do composto (**1**) em metanol, resultou na formação de cristais levemente amarelados adequados à difração de raios-x em monocristal.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do pró-ligante 1-metil-3-fenil triazeno-1-óxido (**1**) estão listados na Tabela 3.1.1. Os átomos não-hidrogenóides e o hidrogênio H1 do composto (**1**)

foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças. Os demais hidrogênios foram localizados geometricamente.

Tabela 3.1.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (1). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido	
Fórmula empírica	C ₇ H ₉ N ₃ O	
Peso molecular	151,17 g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo K α)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /n (n ^o 14)	
Parâmetros de cela	$a = 7,8875(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5,8883(2)$ Å	$\beta = 93,270(2)^\circ$
	$c = 17,2298(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	798,92(4) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	4	
Densidade calculada	1,257 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	0,089 mm ⁻¹	
F(000)	320	
Dimensões do cristal	0,63 x 0,35 x 0,09 mm	
Região de varredura θ	2,37 a 26,47 °	
Região de índices	$-9 \leq h \leq 9, -7 \leq k \leq 7, -21 \leq l \leq 21$	
Número de reflexões coletadas	7385	
Número de reflexões independentes	1651 [$R_{int} = 0,0241$]	
Região de varredura alcançada 2θ	26,47 °, 99,8 %	
Correções na absorção	Analítico	
Transmissão max.e mín.	0,9920 e 0,9462	
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2	
Dados / restrições / parâmetros finais	1651 / 0 / 105	
Goodness-of-fit on F^2	1,096	
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0879, wR_2 = 0,2657$	
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,1048, wR_2 = 0,2867$	
Densidade eletrônica residual	0,743 e -0,304 e.Å ⁻³	

A estrutura molecular do pró-ligante 1-metil-3-fenil(triazeno)1-óxido (**1**) é representada na Figura 3.1.5 e mostra a forma tautômera de *N*-óxido, como esperado para o estado sólido.

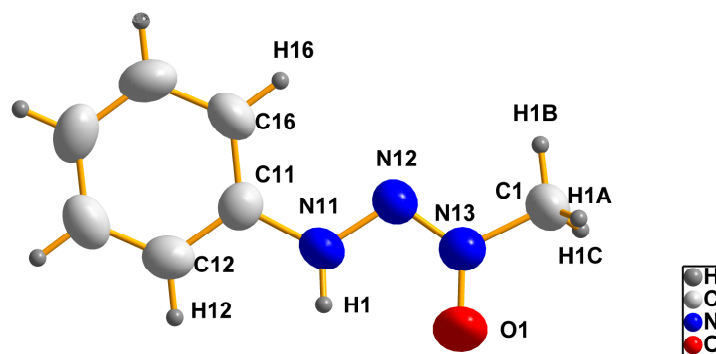


Figura 3.1.5 – Projeção da estrutura molecular do composto (**1**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Somente o H1 foi encontrado através de Fourier-diferenças.

Os comprimentos de ligação do composto (**1**) conferem com os descritos na literatura, Tabela 3.1.2. O comprimento de ligação entre N–N e N – C_{aril} do composto (**1**) é resultado do efeito de ressonância com o anel aromático e apresenta valores intermediários entre ligações duplas (1,236 Å) e simples (1,404 Å). Estes e outros valores selecionados para o composto (**1**) estão descritos na Tabela 3.1.3.

Tabela 3.1.2 – Comparação entre os comprimentos de ligação obtidos para o pró-ligante 1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido (**1**) e os já descritos na literatura.

Átomos	Pró-ligante (1)	literatura ⁶⁶	literatura ⁶⁷
N11–C11	1,404(4)	1,352(2)	1,390(2)
N13–C1	1,463(4)	1,467(3)	1,459(2)
N13–O1	1,244(4)	1,273(3)	1,288(3)
N11–H1	0,89(4)	0,94(1)	0,89(3)
N12–N11	1,332(4)	1,354(2)	1,323(2)
N12–N13	1,267(4)	1,279(3)	1,263(2)

O ângulo de ligação entre N13–N12–N11 do composto (**1**) corresponde a 112,1(3)^o e é semelhante ao ângulo já descritos na literatura (111,6^o)⁶⁶. Os demais ângulos de ligação selecionados para o composto (**1**) estão descritos na Tabela 3.1.3.

Tabela 3.1.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**1**) (C₇H₉N₃O). Desvio padrão entre parênteses.

C11–N11	1,404(4)	N13–C1	1,463(4)
N13–O1	1,244(4)	N11–H1	0,89(4)
N12–N11	1,332(4)	N12–N13	1,267(4)
C11–N11–H1	119(3)	O1–N13–N12	123,8(3)
O1–N13–C1	117,9(3)	N12–N13–C1	118,3(3)
N12–N11–H1	120(3)	N12–N11–C11	119,7(3)
N13–N12–N11	112,1(3)		

O composto (**1**) apresenta um pequeno desvio da planaridade, sendo que o desvio médio da planaridade dos átomos que compõem o anel aromático é de 0,0042 Å, dos átomos do grupo N1(H1)–N2–N3(O1) é de 0,0326(2) Å e dos átomos de toda a molécula é de 0,0505(2) Å. O plano formado pelo anel aromático desvia 7,1(3)^o e o plano formado por toda a molécula desvia 5,55(1)^o em relação ao plano formado pelo grupo N1(H1)–N2–N3(O1). O desvio da planaridade do composto (**1**) é pequeno devido a presença de ligação de hidrogênio intramolecular N11–H1...O1, Tabela 3.1.4. O comprimento da ligação de hidrogênio intramolecular N–H...O está de acordo com o valor de 2,471(2)^o relatado pela literatura.⁶⁷

A presença de ligações de hidrogênio clássicas e bifurcadas N11–H1...O1/O1' e não clássicas C12–H12...O1' faz com que as moléculas do composto (**1**) se organizem na forma de dímeros centrossimétricos, Figura 3.1.6. O ângulo de ligação entre O1...H1...O1' corresponde a 97,6(18)^o.

Tabela 3.1.4 – Ligações de hidrogênio observadas para o composto (**1**). (D = átomo doador, A = átomo aceptor).
Desvio padrão entre parênteses.

D–H···A	D–H (Å)	D–H···A (Å)	H···A (Å)	D–H···A (°)
N11–H1···O1	0,89(1)	2,467(5)	2,13(4)	101(3)
N11–H1···O1'	0,89(4)	2,954(5)	2,10(4)	160(3)
C12–H12···O1'	0,93	3,273(5)	2,54(4)	136(2)

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

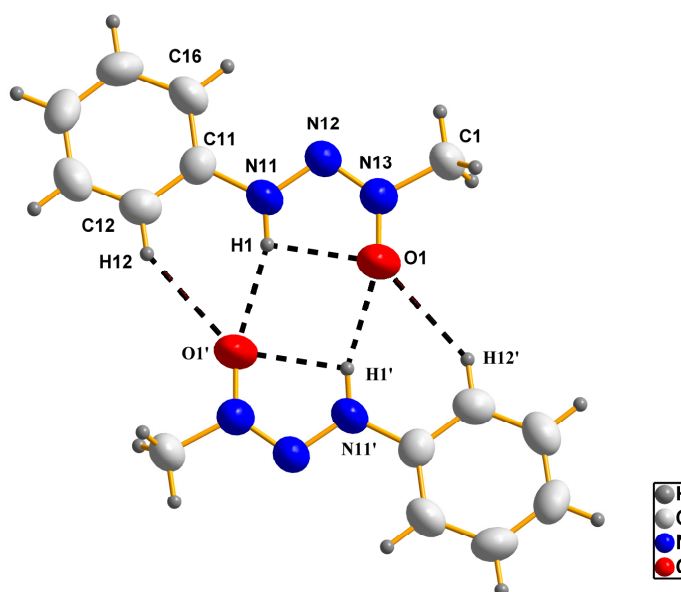


Figura 3.1.6 – Representação do dímero centrossimétrico formado por moléculas do composto (**1**), através de ligações de hidrogênio. ('): 1-x, -y, -z.

Os dímeros centrossimétricos relacionam-se entre si através de centros de inversão localizados nos vértices, centro das arestas e centro da cela unitária, e através de eixos de rotação-translação 2_1 , localizados em $\frac{1}{4}$ de c , Figura 3.1.7.

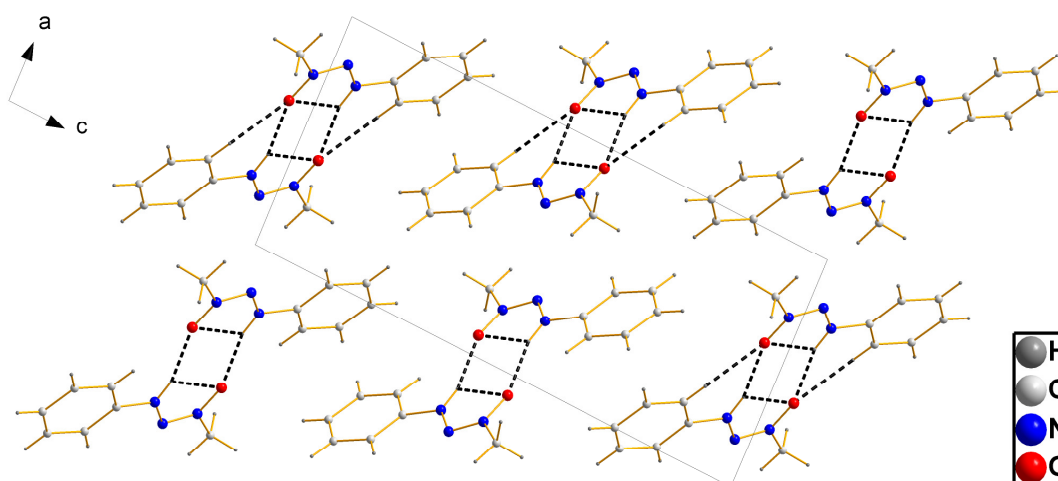


Figura 3.1.7 – Representação da cela unitária do composto (1), na direção cristalográfica [010].

3.2 Complexo *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre (II) (2)

Massa Molar = 363,54 g/mol - $C_{14}CuH_{16}N_6O_2$

O complexo (2) foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido desprotonado pela ação básica do metóxido de potássio, e cloreto de cobre(II) dihidratado, em condições estequiométrica, em uma solução metanólica. Este complexo foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massa e medida da suscetibilidade magnética. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura¹⁰²⁻¹⁰⁴ e estão, de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

A análise elementar do composto (2) evidencia a semelhança entre os valores calculados e os encontrados. Calculado (%): N = 23,1; C = 46,3; H = 4,4. Encontrado (%): N = 22,7; C = 46,2; H = 4,1.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.2.1, mostra uma banda larga na frequência de 3446 cm^{-1} , referente à presença de água na amostra, evidenciando que o composto (2) é higroscópico, pois a amostra havia passado por processos de secagem, com auxílio de vácuo e pentóxido de fósforo. As demais atribuições são: 3053 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (aromático)(fraco), 2937 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (metila) (forte), 1593 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$

deformação axial (muito forte), 1497 cm^{-1} para $\nu(\text{NNN})$ (muito forte), 1205 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$, $762, 686\text{ cm}^{-1}$ para $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$ deformação angular fora do plano (muito forte).

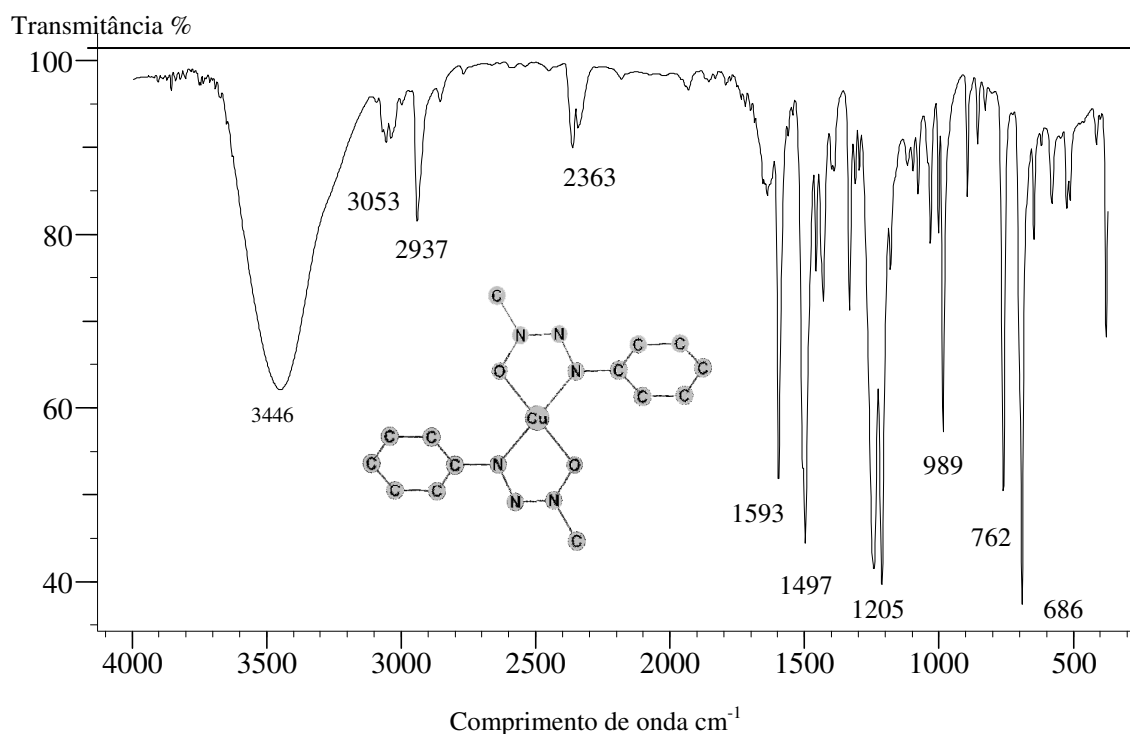


Figura 3.2.1 – Espectro do composto (2), na região do infravermelho, em pastilha de KBr.

A espectrometria de massa ESI-TOF positivo, em metanol, Figura 3.2.2, mostra o pico base em $279,1\text{ m/z}$, que indica a perda de duas moléculas de N_2 e de dois grupos metila e a presença de H^+ , em relação ao mol do composto (2). O pico molar é visto em $386,1\text{ m/z}$, que corresponde ao mol do complexo mais um mol de Na^+ , proveniente da calibração do equipamento com formiato de sódio. O pico em $301,1\text{ m/z}$ indica a perda de duas moléculas de N_2 e de dois grupos metila e a presença de Na^+ e H^+ , em relação ao mol do composto (2).

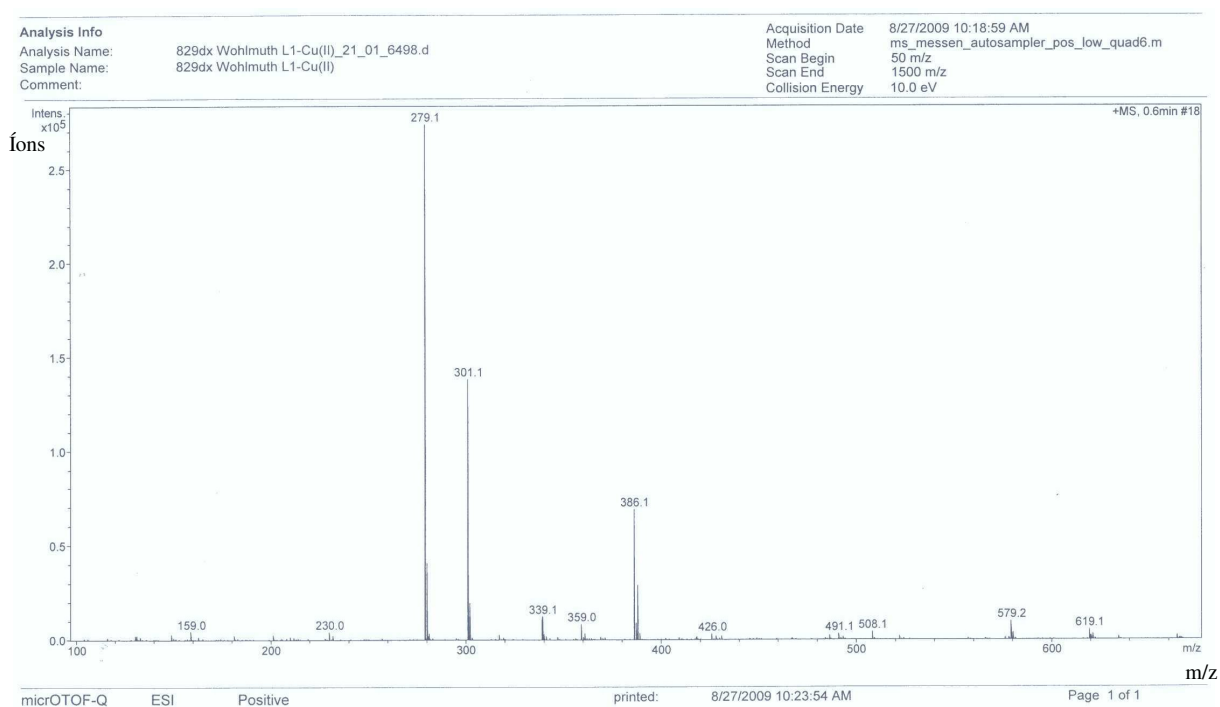


Figura 3.2.2 – Espectro de massa ESI-TOF positivo, em metanol, do composto (2).

A suscetibilidade magnética de (2) foi determinada com 5,3639 mg de amostra cristalina no intervalo de temperatura de 30 a 300 K usando balança de Faraday. A amostra foi colocada em um tubo de quartzo, que foi fechado por meio de aquecimento na chama. Os dados eram registrados a cada 10 K e oito diferentes magnitudes do campo magnético foram aplicados à amostra. Uma correção diamagnética foi aplicada, para os dados observados, de acordo com o método do cálculo dos incrementos para os átomos e grupos.¹⁰⁴ A correção diamagnética aplicada foi $-\chi_{\text{dia}} = 193,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Os valores no gráfico desviam um pouco da reta, e isto se deve as pequenas variações no peso da amostra a diferentes temperaturas, ao fato de que a reta de Curie não é válida para temperaturas muito baixas¹⁰⁴ e também, devido a uma possível e mínima contaminação por íons de níquel(II), que apresentam pequenos momentos magnéticos, através do manuseio de espátulas de níquel durante a síntese da amostra cristalina. Portanto, este pequeno desvio da reta não é causado por uma eventual dependência do campo magnético.

Para íon cobre(II) magneticamente diluído ($S=1/2$), o resultado esperado para o valor momento magnético do spin e contribuição do orbital de primeira ordem (μ_{eff}) varia entre 1,8 e 2,2 magnétons Bohr (B.M.)¹⁰⁴ A suscetibilidade magnética molar inversa em função da temperatura em Kelvin para o complexo (2) é demonstrada na Figura 3.2.3. Na região de temperatura entre 30 e 300 K, os dados de suscetibilidade permitem um ajuste linear,

indicando um comportamento paramagnético Curie-Weiss.¹⁰⁴ A extrapolação até $\chi^{-1} = 0$ resulta numa constante de Weiss de -16 K. O momento magnético μ_{eff} é 2,2 B.M.

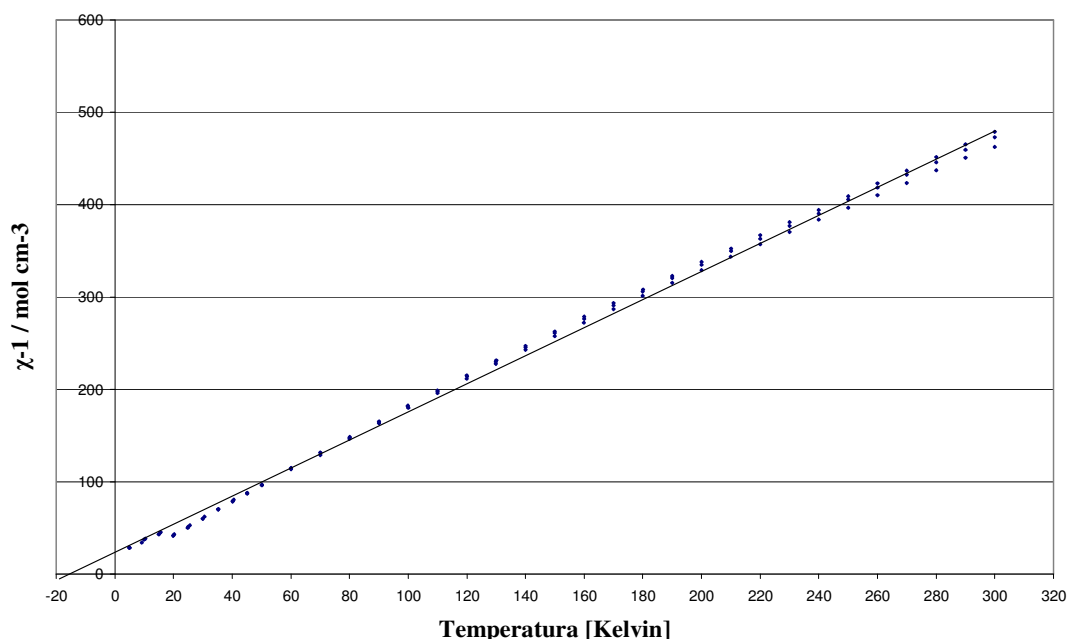


Figura 3.2.3 – A susceptibilidade recíproca $\chi \text{ mol}^{-1}$ do complexo (2) é mostrada como uma função da temperatura. Um ajuste linear é aplicado para os dados de χ^{-1} dando origem a uma constante de Curie-Weiss de -16 K, sendo $\chi \text{ mol}^{-1} = 0$.

O spin do íon cobre(II), na fase sólida, está isolado, isto é, não há interação antiferromagnética entre os íons cobre(II) na estrutura do complexo (2), na faixa de temperatura testada, entre 30 e 300 K.

O resultado obtido pode ser comparado a dois complexos quadráticos planos de cobre(II) descritos na literatura. Um dos complexos da literatura com distância Cu...Cu [3,78Å], apresenta estrutura unidimensional em zigue-zague e forte acoplamento antiferromagnético em temperaturas entre 20 e 5 K. O outro complexo apresenta fraco acoplamento antiferromagnético a baixas temperaturas (2 K), e isso sugere que a interação entre os íons Cu...Cu é muito fraca.¹⁰⁵

A medida da susceptibilidade magnética, neste trabalho, foi realizada entre 30 e 300 K, por isso não se pode excluir a possibilidade de que a baixas temperaturas (inferiores a 30 K) o complexo (2) possa apresentar acoplamento antiferromagnético.

Em seguida será discutida a estrutura cristalina do complexo (2), obtida através de difração de raios-x em monocristal. A estrutura cristalina polimérica está empacotada de tal maneira que a distância intermetálica Cu...Cu varia entre 3,667 Å e 3,705 Å.

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II) (2), através de difração de raios-x em monocristal.

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (2), adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta do solvente metanol do meio de reação que continha o ligante 1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido e cloreto de cobre(II) dihidratado.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II) (2) estão listados na Tabela 3.2.1. Os átomos não-hidrogenóides do composto (2) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças. Os hidrogênios foram localizados geometricamente.

Tabela 3.2.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	<i>bis</i> -[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre(II)	
Fórmula empírica	C ₄₂ Cu ₃ H ₄₈ N ₁₈ O ₆	
Peso molecular	1091,6 g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo K α)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n ^o 14)	
Parâmetros de cela	$a = 16,7152(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,4631(4)$ Å	$\beta = 105,789(2)^\circ$
	$c = 20,4242(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4751,3(3) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	4	
Densidade calculada	1,526 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	1,398 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	2244	
Dimensões do cristal	0,85 x 0,104 x 0,23 mm	
Região de varredura θ	1,4 a 25,5 ^o	

Continuação da Tabela 3.2.1 na próxima página.

Tabela 3.2.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

Região de índices	$-19 \leq h \leq 20, -16 \leq k \leq 17, -24 \leq l \leq 24$
Reflexões coletadas / independentes	35527 / 8840 [$R_{int} = 0,0905$]
Região de varredura alcançada 2θ	25,5 °, 99,9 %
Correções na absorção	Análítica
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros finais	8840 / 0 / 631
Goodness-of-fit on F^2	0,777
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0462, wR_2 = 0,1019$
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,1489, wR_2 = 0,1237$
Densidade eletrônica residual	0,960 e -0,331 e.Å ⁻³

A estrutura molecular do composto (2) é composta por dois íons cobre(II) (Cu1 e Cu3) e quatro moléculas de ligante, e dois íons cobre(II) (Cu2 e Cu4) com índice de ocupação de 50% em cada uma das posições e duas moléculas de ligante, que geram mais duas moléculas de ligante por meio de dois centros de inversão ($\bar{1}$), Figura 3.2.4 Há presença de ligações de hidrogênio intramoleculares (C–H...O). A fórmula empírica do composto (2) é $C_{42}Cu_3H_{48}N_{18}O_6$.

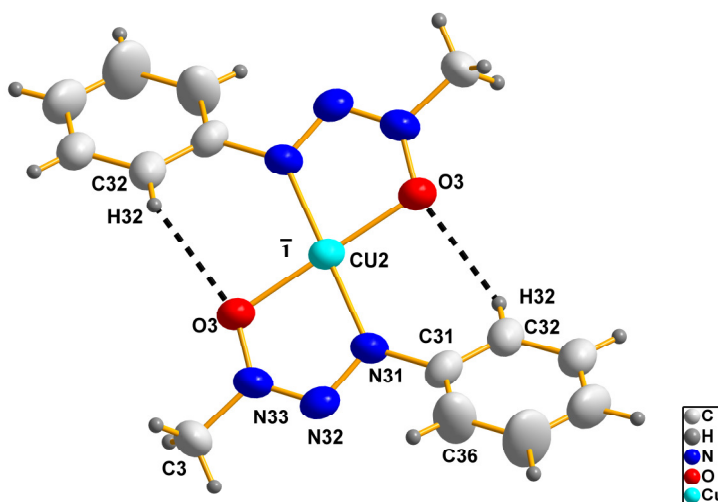


Figura 3.2.4 – Representação de uma parte do composto (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Os hidrogênios foram encontrados geometricamente.

A parte assimétrica do composto (**2**) é representado na Figura 3.2.5, sendo possível observar os íons cobre (Cu1, Cu2, Cu3, Cu4) e os dois centros de inversão ($\bar{1}$). A geometria de coordenação do íon central é quadrática. A estrutura polimérica composto (**2**) se relaciona com seu par centrossimétrico através de uma molécula isolada que contém o Cu4, no centro de inversão, com as coordenadas $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

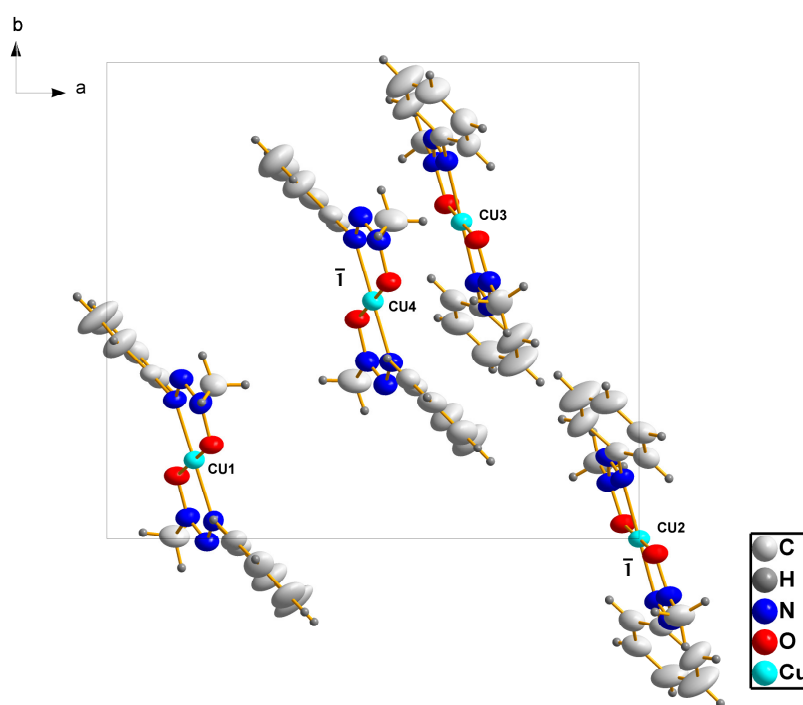


Figura 3.2.6 – Projeção da parte assimétrica do composto (**2**) na direção cristalográfica [001]. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %.

Os comprimentos de ligação no complexo (**2**) conferem com os descritos na literatura, e estão descritos na Tabela 3.2.2. Os comprimentos de ligação entre N–N apresentam valores intermediários entre ligação dupla (1,236 Å) e ligação simples (1,404 Å). Isto é resultado da ressonância entre o anel aromático e o triazeno *N*-óxido. Os comprimentos de ligação entre N–O e N–C_{aril} são um pouco maiores no complexo (**2**) do que no pró-ligante (**1**). Outros comprimentos de ligação selecionados para o complexo (**2**) estão descritos na Tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.2 – Comparação entre os comprimentos de ligação (Å) obtidos para o complexo *bis*-[1-metil-3-fenil(triazenido) 1-óxido]cobre (II) (**2**) e os descritos na literatura.

Átomos	Complexo (2) Geometria quadrática do íon central	Pró-ligante (1) ⁷⁵	Literatura ⁷¹ Geometria tetraédrica distorcida do íon central
N–C _{aril}	1,410(6) - 1,436(6)	1,404(4)	1,409(3) / 1,424(3)
N–C _{alquil}	1,439(6) - 1,465(5)	1,463(4)	1,437(2) / 1,449(2)
N–O	1,323(5) - 1,338(5)	1,244(4)	1,328(3) / 1,314(3)
O–Cu	1,912(3) - 1,923(3)	-----	1,914(3) / 1,919(3)
N–Cu	1,931(4) - 1,941(4)	-----	1,936(3) / 1,941(3)
N=N	1,319(5) - 1,338(5)	1,332(4)	1,319(3) / 1,307(3)
N–N	1,267(5) - 1,270(5)	1,267(4)	1,279(3) / 1,285(3)

Os ângulos de ligação entre NNN do complexo (**2**) variam de 111,6(4)^o a 112,5(4)^o, o que é semelhante ao ângulo NNN do pró-ligante (**1**)⁷⁵ e também semelhante ao ângulo descrito na literatura⁷¹ para complexos triazenidos 1-óxido de cobre(II). Os demais ângulos de ligação selecionados para o complexo (**2**) estão descritos na Tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**2**). Desvio padrão entre parênteses.

O3–Cu2	1,923(3)	O6–Cu4	1,915(3)
C6–N63	1,439(6)	N63–O6	1,328(5)
N62–N63	1,267(5)	C22–N21	1,428(6)
N61–Cu4	1,941(4)	N61–N62	1,319(5)
N12–N13	1,269(5)	N13–O1	1,334(5)
C3–N33	1,465(5)	N11–Cu1	1,934(4)
C1–N13	1,444(5)	N11–C11	1,414(6)
C2–N23	1,451(6)	N33–O3	1,330(5)
C4–N43	1,452(5)	N11–N12	1,322(5)
C5–N53	1,448(6)	N32–N33	1,270(5)

Continuação da Tabela 3.2.3 na próxima página.

Tabela 3.2.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

N31–Cu2	1,931(4)	N31–C31	1,436(6)
C61–N61	1,427(6)	N31–N32	1,326(5)
N23–O2	1,324(5)	N22–N23	1,268(5)
N21–Cu1	1,937(4)	N21–N22	1,338(5)
Cu2–O3#1	1,923(3)	Cu4–N61#2	1,941(4)
Cu2–N31#1	1,931(4)	Cu4–O6#2	1,915(3)
O2–Cu1	1,919(3)	O1–Cu1	1,914(3)
C41–N41	1,410(6)	N51–N52	1,325(5)
O5–Cu3	1,912(3)	N51–Cu3	1,932(4)
O4–Cu3	1,913(3)	N52–N53	1,268(5)
N43–O4	1,338(5)	N53–O5	1,323(5)
N42–N43	1,259(5)	N41–N42	1,324(5)
N41–Cu3	1,937(4)		
N62–N61–Cu4	114,2(3)	C61–N61–Cu4	132,7(4)
C21–C22–N21	119,2(5)	N63–N62–N61	112,3(4)
C23–C22–N21	121,4(5)	N62–N63–O6	123,4(4)
C66–C61–N61	122,0(5)	C62–C61–N61	119,4(5)
N22–N21–C22	111,9(4)	N22–N21–Cu1	114,2(3)
C22–N21–Cu1	133,1(3)	N23–N22–N21	111,9(4)
N22–N23–O2	123,3(4)	O2–N23–C2	117,9(4)
N22–N23–C2	118,7(4)	O3–Cu2–N31	80,80(1)
N2–N31–C31	111,5(4)	N31–Cu2–N31#1	180,0(3)
N32–N31–Cu2	115,0(3)	O6–Cu4–O6#2	180,0
C31–N31–Cu2	133,1(3)	O6–Cu4–N61	80,86(16)
N33–N32–N31	111,6(4)	O6–Cu4–N61#2	99,14(16)
N32–N33–O3	123,6(4)	O6#2–Cu4–N61#2	80,86(16)
N32–N33–C3	118,3(5)	N61–Cu4–N61#2	180,0
O3–N33–C3	118,0(4)	O6#2–Cu4–N61	99,14(16)
N12–N11–C11	111,9(4)	N12–N11–Cu1	114,3(3)
C11–N11–Cu1	133,3(3)	N62–N63–C6	120,3(5)
N13–N12–N11	112,5(4)	O6–N63–C6	116,3(4)
N12–N13–O1	122,8(4)	N33–O3–Cu2	109,0(3)
N12–N13–C1	119,9(4)	N63–O6–Cu4	109,2(3)

Continuação da Tabela 3.2.3 na próxima página.

Tabela 3.2.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (2). Desvio padrão entre parênteses.

O1–N13–C1	117,3(4)	O3–Cu2–O3#1	180,0(2)
N62–N61–C61	112,2(4)	O3#1–Cu2–N31	99,20(15)
O3–Cu2–N31#1	99,0(15)	O3#1–Cu2–N31#1	80,80(15)
C12–C11–N11	122,2(5)	C36–C31–N31	122,1(5)
C16–C11–N11	119,3(4)	C32–C31–N31	118,2(5)
N23–O2–Cu1	109,7(3)	N13–O1–Cu1	109,3(3)
O1–Cu1–O2	179,49(15)	O1–Cu1–N11	81,03(14)
O2–Cu1–N11	99,4(14)	O1–Cu1–N21	98,82(15)
O2–Cu1–N21	80,80(15)	N11–Cu1–N21	179,66(19)
C46–C41–N41	123,1(5)	C56–C51–N51	122,5(5)
C42–C41–N41	119,2(5)	C52–C51–N51	118,7(5)
N52–N51–C51	111,4(4)	N52–N51–Cu3	114,3(3)
C51–N51–Cu3	133,7(3)	N53–N52–N51	112,1(4)
N52–N53–O5	123,1(4)	N52–N53–C5	120,1(4)
O5–N53–C5	116,7(4)	N42–N41–C41	111,9(4)
N42–N41–Cu3	113,9(3)	C41–N41–Cu3	133,6(3)
N43–N42–N41	112,5(4)	N42–N43–O4	123,7(4)
N42–N43–C4	120,1(4)	O4–N43–C4	116,1(4)
N43–O4–Cu3	108,5(2)	N53–O5–Cu3	109,5(3)
O5–Cu3–O4	179,28(15)	O5–Cu3–N51	80,87(15)
O4–Cu3–N51	98,1(15)	O5–Cu3–N41	99,23(15)
O4–Cu3–N41	81,39(15)	N51–Cu3–N41	179,9(2)

Simetria de transformação para gerar os átomos equivalentes: #1 = $-x+2, -y, -z$ #2 = $-x+1, -y+1, -z$

O desvio médio da planaridade dos átomos que compõem os anéis aromáticos variam entre $0,0056^\circ$ a $0,0115^\circ$, sendo considerados, planares. Os átomos dos anéis quelatos N11–N12–N13–O1–Cu1–O2–N21–N22–N23, N31–N32–N33–O3–Cu2, N41–N42–N43–O4–Cu3–O5–N51–N52–N53 e N61–N62–N63–O6–Cu4 apresentam desvio da planaridade de $0,0108^\circ$, $0,0077^\circ$, $0,0109^\circ$, e $0,0118^\circ$, respectivamente, sendo considerados, também, planares.

Os planos dos anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 desviam, respectivamente,

34,33(2)^o e 32,19(2)^o do plano formado pelos anéis quelatos N11–N12–N13–O1–Cu1–O2–N21–N22–N23. O plano do anel aromático C31–C36 desvia 33,10(2)^o do plano formado pelo anel quelato N31–N32–N33–O3–Cu2. Os planos dos anéis aromáticos C41–C46 e C51–C56 desviam, respectivamente, 31,71(2)^o e 34,05(2)^o do plano formado pelos anel quelato N41–N42–N43–O4–Cu3–O5–N51–N52–N53. O plano do anel aromático C61–C66 desvia 34,03(2)^o do plano do anel quelato N61–N62–N63–O6–Cu4. Este desvio do plano dos anéis aromáticos em relação aos anéis quelatos, só não é maior devido a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares C–H \cdots O, Tabela 3.2.4.

Tabela 3.2.4 – Ligações de hidrogênio observadas para o complexo (2). (D = átomo doador, A = átomo aceptor).
Desvio padrão entre parênteses.

D–H \cdots A	D–H (Å)	D–H \cdots A (Å)	H \cdots A (Å)	D–H \cdots A (°)
C42 – H42 \cdots O5	0,93	3,027(6)	2,41(6)	124(2)
C16–H16 \cdots O2	0,93	3,065(5)	2,48(5)	121(3)
C26–H26 \cdots O1	0,93	3,015(6)	2,40(5)	123(3)
C32–H32 \cdots O3 _d	0,93	3,020(6)	2,42(6)	122(3)
C52–H52 \cdots O4	0,93	3,029(6)	2,43(6)	122(2)
C62–H62 \cdots O6 _c	0,93	3,048(6)	2,47(6)	121(2)
C4 _b –H4B _b \cdots centróide do anel fenil	0,96	4,353(6)	3,825(6)	117(3)
C11–C16 (intermolecular)				
C1 _a –H1B _a \cdots O4 (intermolecular)	0,96	3,313(8)	2,68(6)	123(4)

Operadores de simetria: (a): 1-x, 1-y, -z (b): 1/2-x, -1/2-y, -1/2-z (c): 1-x, 1-y, -z (d): 1-x, 1-y, 1-z

A presença de ligações de hidrogênio intermoleculares C1_a–H1B_a \cdots O4 (a), como linhas pontilhadas pretas, origina o arranjo supramolecular unidimensional do composto (2) ao longo da direção cristalográfica [110], Figura 3.2.7.

As moléculas do composto (2) se relacionam através de um eixo axial 2₁ paralelo ao eixo cristalográfico *b*, envolvendo a ligação de hidrogênio aromática não clássica C4_b–H4B_b \cdots M (b) (M = átomo centróide do anel fenila receptor C11–C16, Figura 3.2.8.

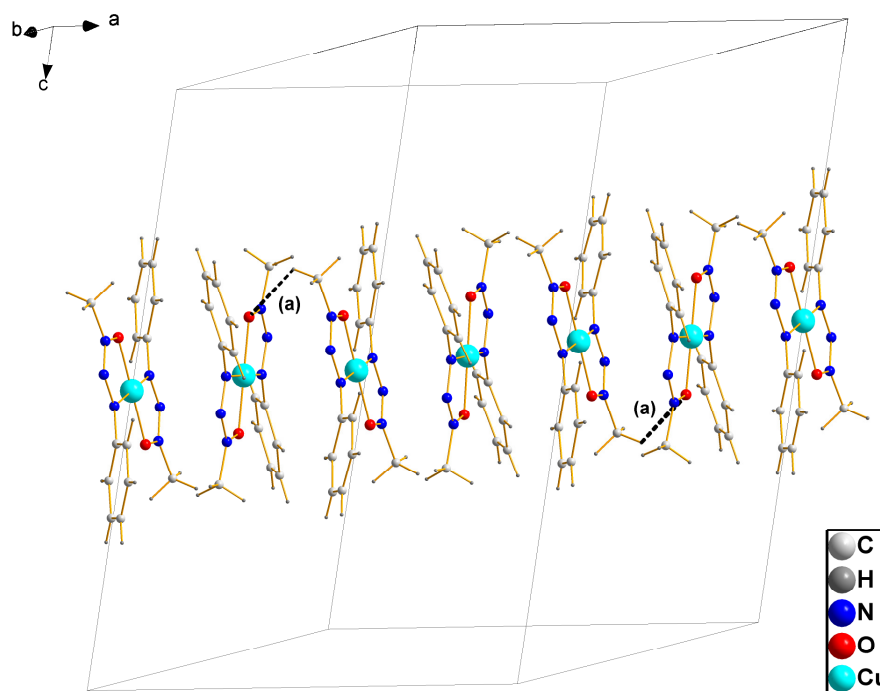


Figura 3.2.7 – Arranjo unidimensional do complexo (2), formado através de ligações de hidrogênio $C1_a-H1B_a \cdots O4$ (a).

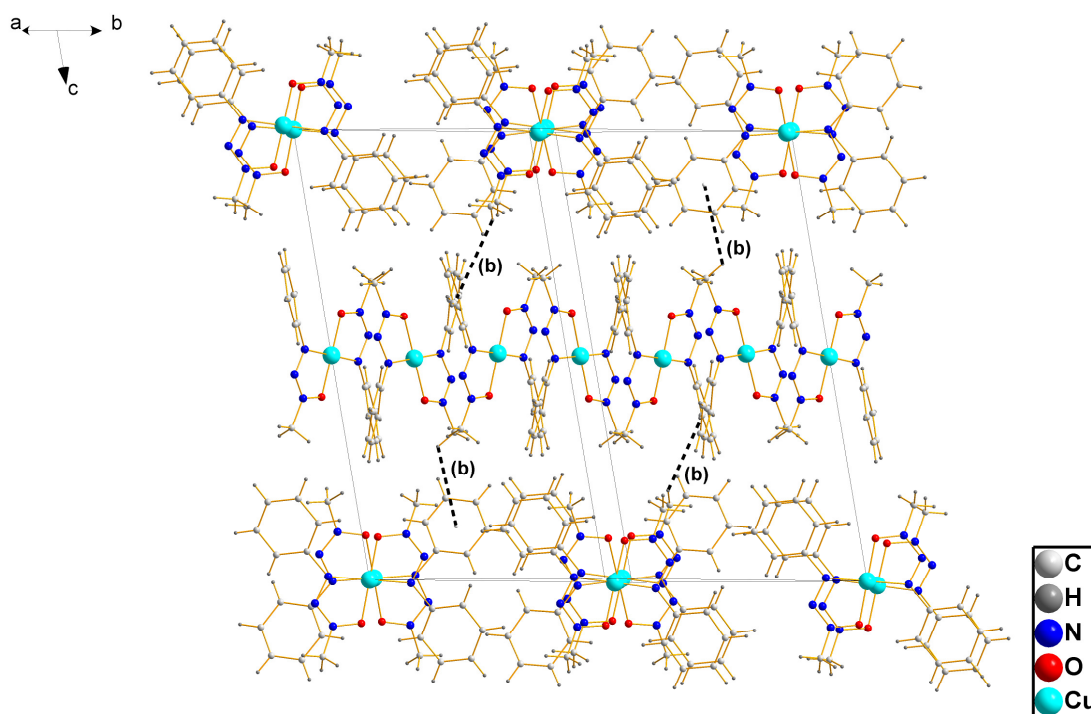


Figura 3.2.8 – Paralelo à direção cristalográfica [010] observa-se a presença de um eixo 2_1 , envolvendo as ligações de hidrogênio aromáticas não clássicas $C4b-H4Bb \cdots M$ (b) (M = átomo centróide do anel fenila receptor $C11-C16$).

Na direção cristalográfica [110] observa-se o empacotamento dos complexos planares, Figura 3.2.9. As distâncias intermetálicas Cu1...Cu2, Cu1...Cu3 e Cu3...Cu4 correspondem, respectivamente, a 3,667(3) Å, 3,705(2) Å e 3,692(4) Å. Os ângulos formados entre os íons cobre(II) Cu4_d...Cu3...Cu1, Cu3...Cu1...Cu2_c e Cu2_c...Cu1...Cu2 são 174,42(2)°, 174,42(2)° e 180°, respectivamente.

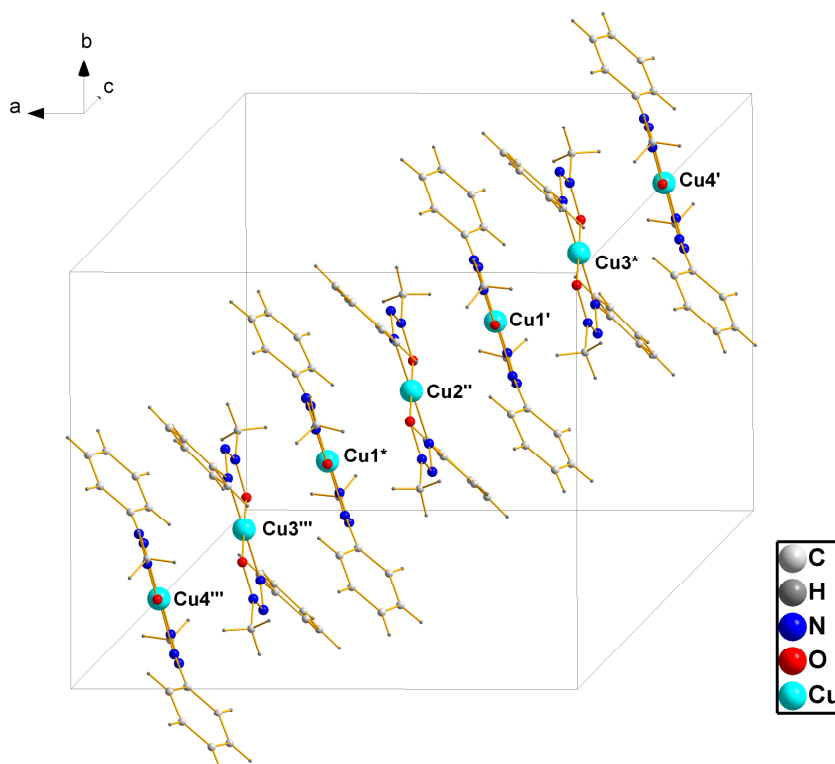


Figura 3.2.9 – A representação do arranjo supramolecular unidimensional do composto (2). Operadores de simetria: (') $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ (') $1,5-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ (''') $1,5-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ (*) $\frac{1}{2}+x, 1,5-y, \frac{1}{2}+z$ (***) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

3.3 Complexo de $\{[(\text{Ni}^{\text{II}})(1\text{-metil-3-(}p\text{-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido})_2][(\text{K})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dimetilsulfóxido})]\}$ (3)

Massa Molar = 637,40 g/mol - $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{K}_2\text{N}_6\text{NiO}_9\text{S}$

O complexo (3) foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 1-metil-3-(*p*-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido desprotonado pela ação básica do metóxido de potássio, e cloreto de níquel(II) hexahidratado, em condições estequiométrica, em uma solução de

metanol, tetrahidrofurano e dimetilsulfóxido. Este complexo foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho e confere com a literatura.^{102,103} A estrutura cristalina/molecular foi determinada através de difração de raios-x em monocristal.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.3.1, evidencia uma banda larga na frequência de 3420 cm^{-1} , referente às duas moléculas de água presentes na estrutura, e também ao fato de que compostos triazenos absorvem água facilmente quando expostos ao ar, no momento de confeccionar a pastilha de KBr. As demais atribuições são: 1598 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ deformação axial (muito forte), 1551 cm^{-1} para $\nu(\text{COO}^-)$ (forte), 1391 cm^{-1} $\nu(\text{NNN})$ (muito forte), 1243 cm^{-1} para $\nu(\text{S}=\text{O})$ (forte), 794 cm^{-1} para $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$ deformação fora do plano (forte).

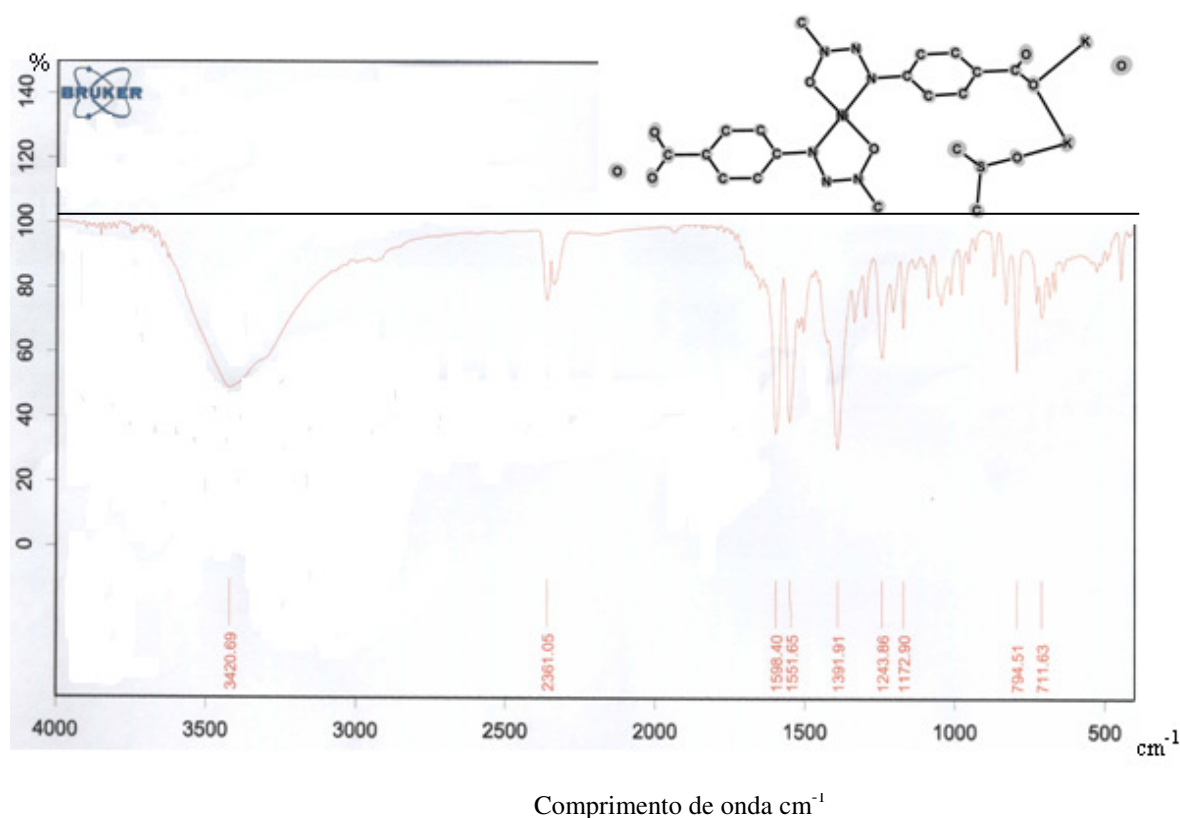


Figura 3.3.1 – Espectro do complexo policatiônico (3), na região do infravermelho, em pastilha de KBr.

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de $\{[(\text{Ni}^{\text{II}})(1\text{-metil-3-(p-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido})_2][(\text{K})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dimetilsulfóxido})]\}$ (3), através de difração de raios-x em monocristal.

A formação de cristais amarelos do composto (**3**), adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes metanol, tetrahydrofurano e dimetilsulfóxido do meio de reação que continha o ligante 1-metil-3-(*p*-carboxilatofenil)triazenido 1-óxido e cloreto de níquel(II) hexahidratado. A mistura de solventes nas reações de cristalização formam pares de imiscibilidade que resultam em uma cristalização mais eficiente.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (**3**) estão listados na Tabela 3.3.1. Os átomos não-hidrogenóides e parte dos átomos hidrogenóides do complexo (**3**) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças.

Tabela 3.3.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (**3**). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	[[Ni ^{II}] (1-metil-3-(<i>p</i> -carboxilatofenil)triazenido 1-óxido) ₂] [(K ^I) ₂ (H ₂ O) ₂ (dimetilsulfóxido)]]	
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₄ K ₂ N ₆ Ni O ₉ S	
Peso molecular	637,40 g	
Temperatura	295(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo Kα)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n°14)	
Parâmetros de cela	<i>a</i> = 20,0949(4) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 7,6591(2) Å	<i>β</i> = 114,9050(1) °
	<i>c</i> = 18,7107(4) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	2611,95(1) Å ³	
Número de fórmulas elementares (<i>Z</i>)	4	
Densidade calculada	1,621 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	1,2 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1312	
Dimensões do cristal	0,85 x 0,07 x 0,24 mm	
Região de varredura <i>θ</i>	2,88 a 21,23 °	
Região de índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	
Reflexões coletadas / independentes	38562 / 2877 [<i>R</i> _{int} = 0,0476]	
Região de varredura alcançada 2 <i>θ</i>	21,23 °, 99,3 %	

Continuação da Tabela 3.3.1 na próxima página.

Tabela 3.3.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

Correções na absorção	Análítica
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros finais	2877 / 0 / 354
Goodness-of-fit on F^2	1,058
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0236$, $wR_2 = 0,0586$
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,0311$, $wR_2 = 0,0621$
Densidade eletrônica residual	0,165 e -0,246 e.Å ⁻³

A parte assimétrica do complexo (3) é representada na Figura 3.3.2 e mostra um complexo policatiônico, no qual o cátion níquel(II) é complexado por dois ligantes triazenido bidentados, formando dois anéis quelatos de 5 membros com estereoquímica *trans* em relação a ligação N(\rightarrow O). Os grupos carboxílicos também estão desprotonados e interagem com dois cátions K⁺. A geometria de coordenação do íon níquel(II) é quadrática.

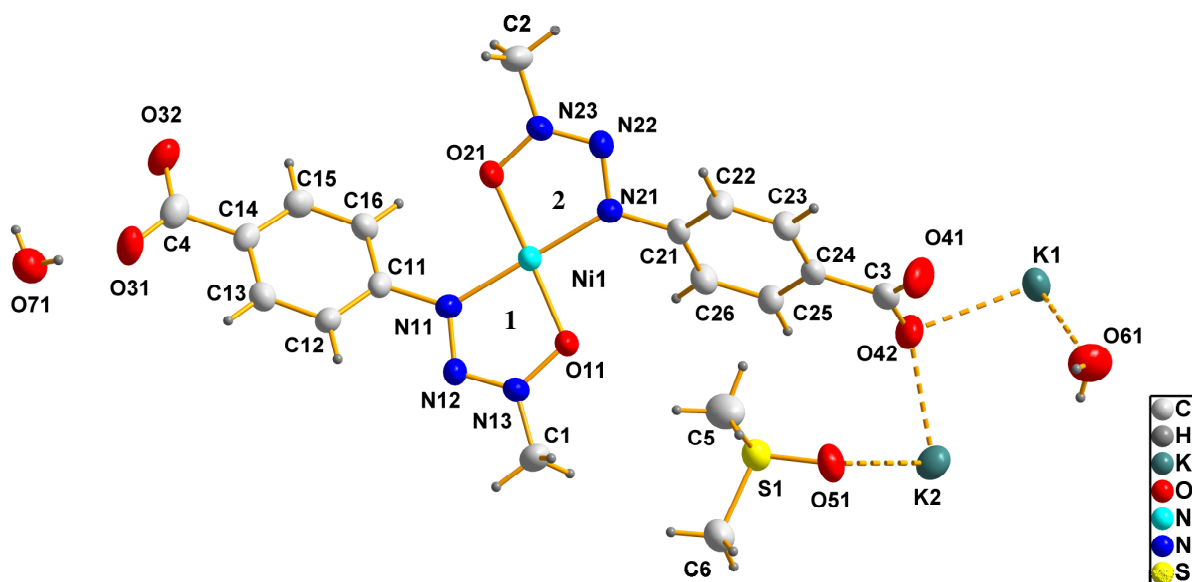


Figura 3.3.2 – Projeção da parte assimétrica do complexo (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Parte dos hidrogênios foi encontrada experimentalmente.

Segundo a literatura, a formação de estruturas mono, bi ou tridimensionais de ligantes que contêm grupos amino e carboxílico, é diretamente proporcional ao pH da solução. Ligantes com capacidade de coordenação multifuncional, cujos grupos são desprotonados em pHs diferentes, como é o caso do grupo carboxílico, que é mais facilmente desprotonado que o grupo amino, são importantes no estudo da influência do pH na formação do arranjo supramolecular. Em pH baixo, metais alcalinos-terrosos apresentam elevada tendência em coordenar-se a moléculas de água, portanto soluções com baixos pHs dão origem a estruturas de menor dimensionalidade.¹⁰⁶

O complexo (**3**) foi sintetizado em condições básicas e em solventes não previamente secos e estas condições deram origem a um complexo policatiônico bidimensional, no qual íons K^+ interagem não somente com moléculas de água, mas também com grupos carboxilatos e moléculas de dimetilsulfóxido.

Os átomos nos anéis quelato 1 e 2 N11–N12–N13–O11–Ni1–O21–N23–N22–N21 apresentam desvio da planaridade de $0,0922^\circ$. O desvio médio da planaridade dos átomos de carbono que compõem os anéis aromáticos variam entre $0,0071^\circ$ a $0,0076^\circ$. Os planos dos anéis aromáticos C11–C26 e C21–C26 desviam, respectivamente, $36,67(5)^\circ$ e $48,81(7)^\circ$ do plano formado pelos anéis quelatos 1 e 2.

Os comprimentos de ligação N13–O11, N13–N12, N12–N11, Ni1–O11, Ni1–N11 do anel quelato 1 correspondem, respectivamente, a 1,354(3), 1,267(3), 1,326(3), 1,845(2) e 1,869(2) Å. Os comprimentos de ligação N23–O21, N23–N22, N22–N21, Ni1–O21, Ni1–N21 do anel quelato 2 correspondem, respectivamente, a 1,348(3), 1,268(3), 1,329(3), 1,831(17) e 1,862(2) Å. Os valores descritos para o complexo (**3**) conferem com os comprimentos de ligação descritos na literatura⁷⁰ para um complexo triazenido 1-óxido contendo níquel(II).

Os comprimentos de ligação entre N–N apresentam valores intermediários entre ligação dupla (1,236 Å) e ligação simples (1,404 Å). Isto é resultado da ressonância entre o anel aromático e o triazenido *N*-óxido. Os comprimentos de ligação entre N–O e N–C_{aril} são um pouco maiores no complexo (**3**) do que no pró-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxilfenil)triazeno 1-óxido²⁵ e também apresentam valores intermediários entre ligações duplas e simples.

Os ângulos de ligação O11–Ni1–O21, N11–Ni1–N21, O11–Ni1–N21, N21–Ni1–O21 e O21–Ni1–N11 correspondem a $173,67(8)$; $177,39(9)$; $96,9(8)$; $83,23(8)$ e $96,33(8)^\circ$, respectivamente. O ângulo N–Ni–O para o complexo (**3**) confere com os valores descritos na literatura⁷⁰.

Os ângulos de ligação entre N–N–N no complexo (**3**) correspondem a $111,36(2)^\circ$ e $112,17(2)^\circ$, o que é semelhante ao ângulo N–N–N do pró-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxilfenil)triazeno 1-óxido²⁵ e também semelhante aos ângulos descritos na literatura^{70,96} para complexos triazenidos 1-óxido de níquel(II).

O arranjo supramolecular bidimensional, ao longo da direção cristalográfica [101], do complexo (**3**) é formado por cadeias, nas quais os íons K^+ se relacionam através de interações $K \cdots O$, ao longo da direção cristalográfica [001], com os grupos carboxilatos das moléculas de ligante triazenido 1-óxido complexadas ao íon níquel(II) e através de moléculas de água e dimetilsulfóxido, em pontes, Figura 3.3.3. A geometria de coordenação dos íons níquel(II) é quadrática.

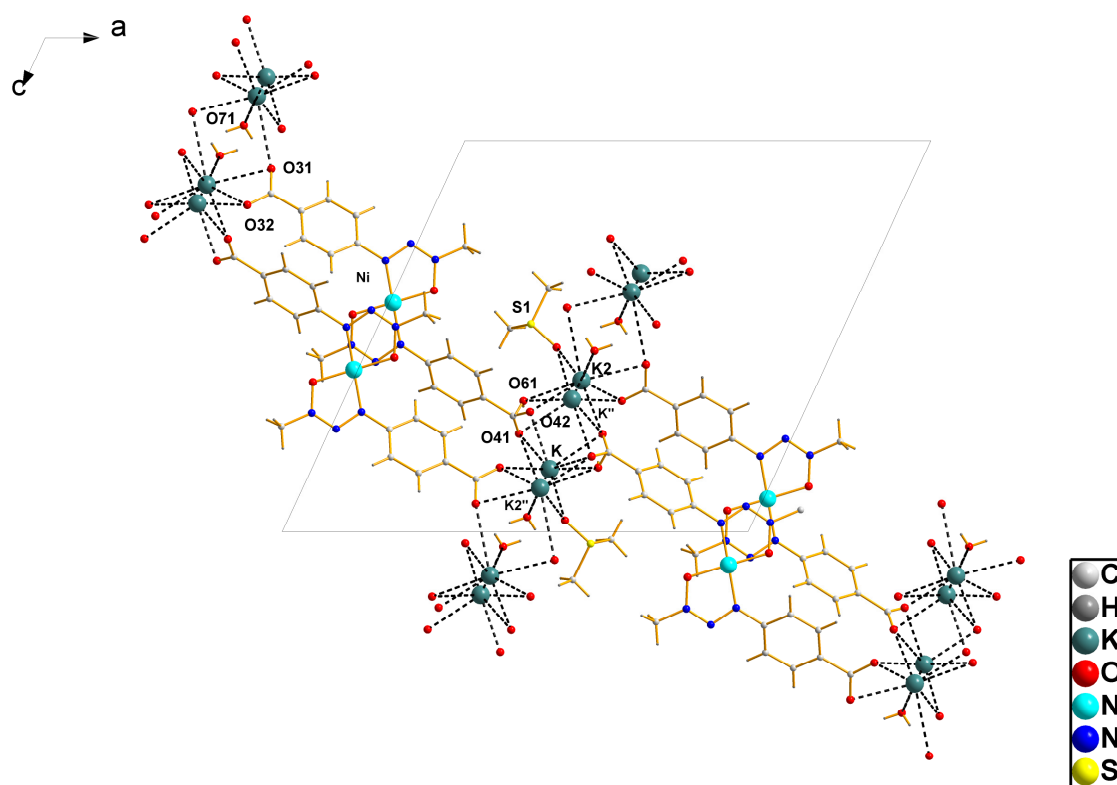


Figura 3.3.3 – Representação da célula unitária do composto (**3**), com arranjo supramolecular bidimensional.

Operador de simetria: (') $1-x, \frac{1}{2}+y, 1,5-z$.

As distâncias entre os íons K e K2 corresponde a 4,0804(9) Å, entre K e K2'' a 3,836(2) Å, entre K e K'' a 4,972(2) Å, e entre K2 e K2'' a 6,29(1) Å.

As moléculas se relacionam na cela unitária através de um eixo 2_1 de rotação-translação paralelo a direção cristalográfica b e localizado a $\frac{1}{4}$ de c , e através de centros de inversão paralelos a c , localizados nos vértices, centro das arestas e centro da cela unitária, Figura 3.3.4.

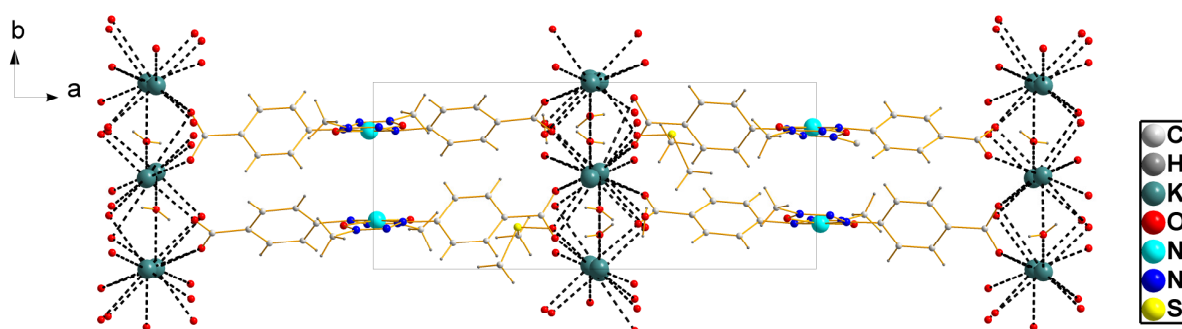


Figura 3.3.4 – Representação da bidimensionalidade do composto (3) e dos operadores de simetria que caracterizam um sistema cristalino monoclinico.

O número de coordenação de ambos íons potássio (K e K2) é 8 e isto infere a uma estrutura derivada de dodecaedro distorcido, Figura 3.3.5. Os comprimentos das interações $K \cdots O$ estão listados na Tabela 3.3.2.

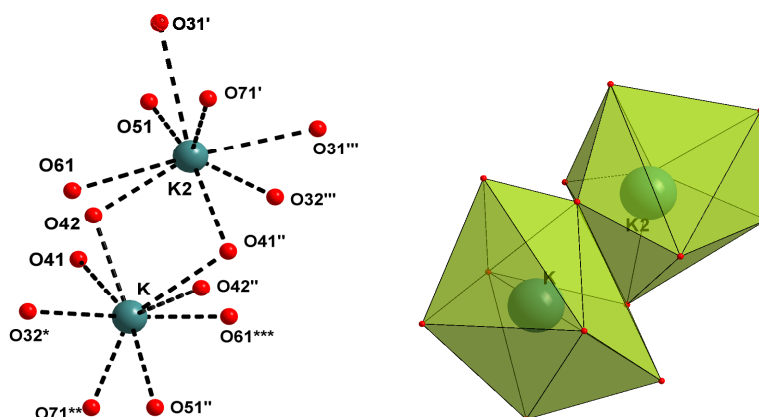


Figura 3.3.5 – Representação dos íons K^+ com número de coordenação 8, na estrutura cristalina do complexo (3).

Operadores de simetria: (') $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (')' $1-x, \frac{1}{2}+y, 1,5-z$; (')'' $1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (*) $-x, 1-y, 1-z$; (**)' $1+x, y, 1+z$; (**)' $1-x, -\frac{1}{2}+y, 1,5-z$.

Tabela 3.3.2 – Distância das interações K...O (Å) para os íons K e K2, com número de coordenação 8. Desvio padrão entre parênteses.

K...O42	2,7287 (2)	K2...O42	2,6878 (2)
K...O32*	2,7486 (2)	K2...O71'	2,7776 (3)
K...O71**	2,7587 (3)	K2...O41''	2,7926 (2)
K...O51'''	2,7779 (2)	K2...O32''''	2,8125 (2)
K...O61****	2,7788 (3)	K2...O51	2,8285 (2)
K...O41''	2,9527 (2)	K2...O31''''	2,9861 (2)
K...O41	3,3765 (2)	K2...O31'	3,2993 (2)
K...O42''	2,7287 (2)	K2...O61	3,3893 (4)

Operadores de simetria:	(') -x, 1/2+y, 1/2-z	('') 1-x, 1/2+y, 1,5-z	('''') 1+x, 1/2-y, 1/2+z
	(*) -x, 1-y, 1-z	(**) 1+x, y, 1+z	(****) 1-x, -1/2+ y, 1,5-z

Os valores descritos para os comprimentos de ligação K...O do complexo (**3**) são um pouco maiores que os valores K...O [2,700(2) a 3,304(3) Å]^{25,72} e [2,833(6) a 3,365(6) Å]¹⁰⁷ descritos da literatura. Demais comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (**3**) estão listados na Tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo (**3**). Desvio padrão entre parênteses.

C6-S1	1,786(3)	Ni1-O21	1,8314(17)
Ni1-O11	1,8451(2)	Ni1-N21	1,862(2)
Ni1-N11	1,869(2)	N12-N13	1,267(3)
N12-N11	1,326(3)	O11-N13	1,354(3)
N23-N22	1,268(3)	N23-O21	1,348(3)
N23-C2	1,453(3)	O42-C3	1,257(3)
C14-C4	1,516(4)	C4-O31	1,252(3)
C4-O32	1,255(3)	N13-C1	1,451(3)
C24-C3	1,521(4)	C25-H25	0,9300
C3-O41	1,247(3)	N11-C11	1,430(3)

Continuação da Tabela 3.3.3 na próxima página.

Tabela 3.3.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

N21–N22	1,329(3)	N21–C21	1,430(3)
S1–O51	1,506(2)		
O42–K1–O41	40,88(6)	O42–K2–O51	75,43(6)
O42–K2–O61	53,87(7)	O21–Ni1–O11	173,67(8)
O21–Ni1–N21	83,23(8)	O11–Ni1–N21	96,90(8)
O21–Ni1–N11	96,33(8)	O11–Ni1–N11	83,26(8)
N21–Ni1–N11	177,39(9)	N13–N12–N11	112,1(2)
N13–O11–Ni1	108,96(14)	N22–N23–C2	122,4(2)
O21–N23–C2	116,3(2)	O11–N13–C1	116,7(2)
N23–O21–Ni1	109,54(14)	K2–O42–K1	97,76(6)
O31–C4–O32	124,7(3)	N12–N13–C1	121,8(2)
K2#9–O31–K2#8	88,51(5)	O41–C3–O42	124,6(3)
O41–C3–C24	117,9(3)	O42–C3–C24	117,5(3)
O41–C3–K1	82,36(17)	N12–N11–C11	113,0(2)
N22–N21–C21	112,6(2)	K2#4–O41–K1#4	90,46(6)
K2#4–O41–K1	81,21(5)	K1#4–O41–K1	103,35(6)
N23–N22–N21	111,4(2)	K1#1–O32–K2#9	87,22(6)
S1–O51–K1#4	137,63(11)	S1–O51–K2	126,01(11)
K1#4–O51–K2	86,34(5)		

Operadores de simetria:	#1	$-x, -y+1, -z+1$	#2	$x+1, y, z+1$	#3	$-x+1, y+1/2, -z+1,5$
	#4	$-x+1, y-1/2, -z+1,5$	#5	$-x, y+1/2, -z+1/2$	#6	$x+1, -y+1/2, z+1/2$
	#7	$x-1, y, z-1$	#8	$-x, y-1/2, -z+1/2$	#9	$x-1, -y+1/2, z-1/2$

3.4 Pró-ligante 2,2'-bis(feniltriazeno)tolano = 2,2'-bis(feniltriazeno)difenilacetileno (4)

Massa Molar = 416,17 g/mol - C₂₆N₆H₂₀

O pró-ligante (4) foi sintetizado pela reação do reagente de Grignard com a 2,2'-bis(azida)tolano, em condições inertes, e foi caracterizado através de espectroscopia de

ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (^1H RMN e ^{13}C RMN), espectroscopia de infravermelho e Raman, análise elementar e espectrometria de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura.^{5,61,88102,103}

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do pró-ligante (**4**) foram realizados em tetrahidrofurano deuterado (THF d^8). O espectro de RMN de ^1H (300 MHz), na Figura 3.4.1, mostra os deslocamentos do solvente em baixa frequência e os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos e aos hidrogênios dos grupos amina (singletos, δ 13,89 e 13,43 ppm, 2H) em frequência alta.

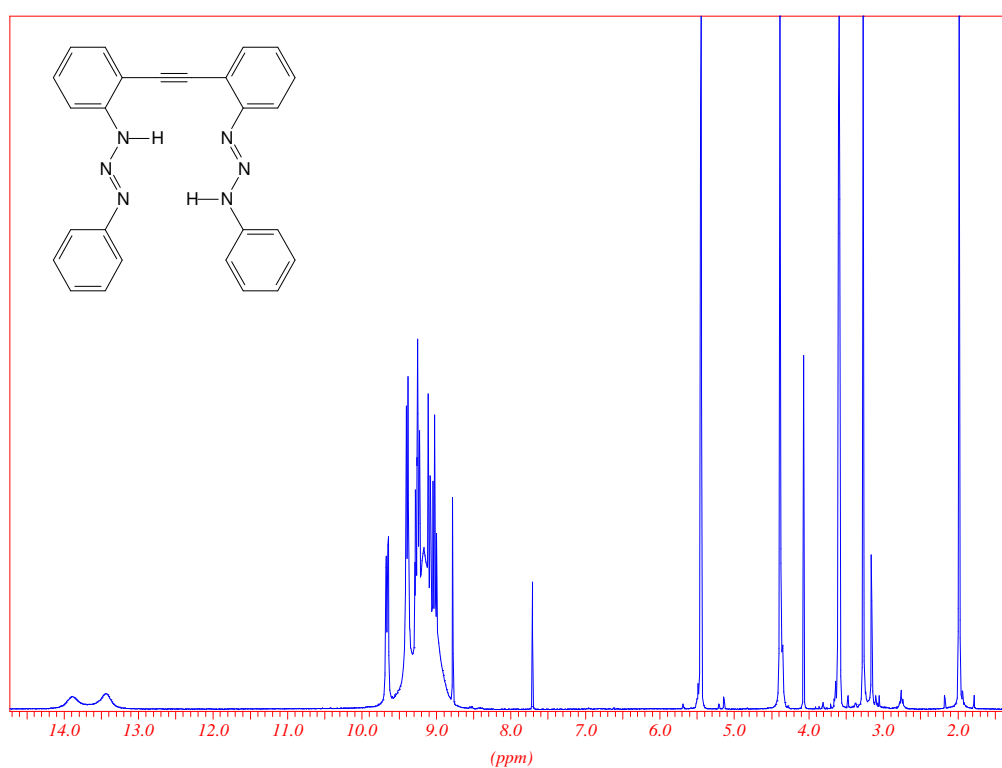


Figura 3.4.1 - Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto (**4**), em THF d^8 .

A expansão do espectro de RMN de ^1H na região dos hidrogênios aromáticos, na Figura 3.4.2, permite visualizar dubletos em δ 9,65 e 9,40 ppm (1H e 2H), triplete em δ 9,22 (2H) e multipletos em δ 9,16 e 9,07 ppm (2H, 2H).

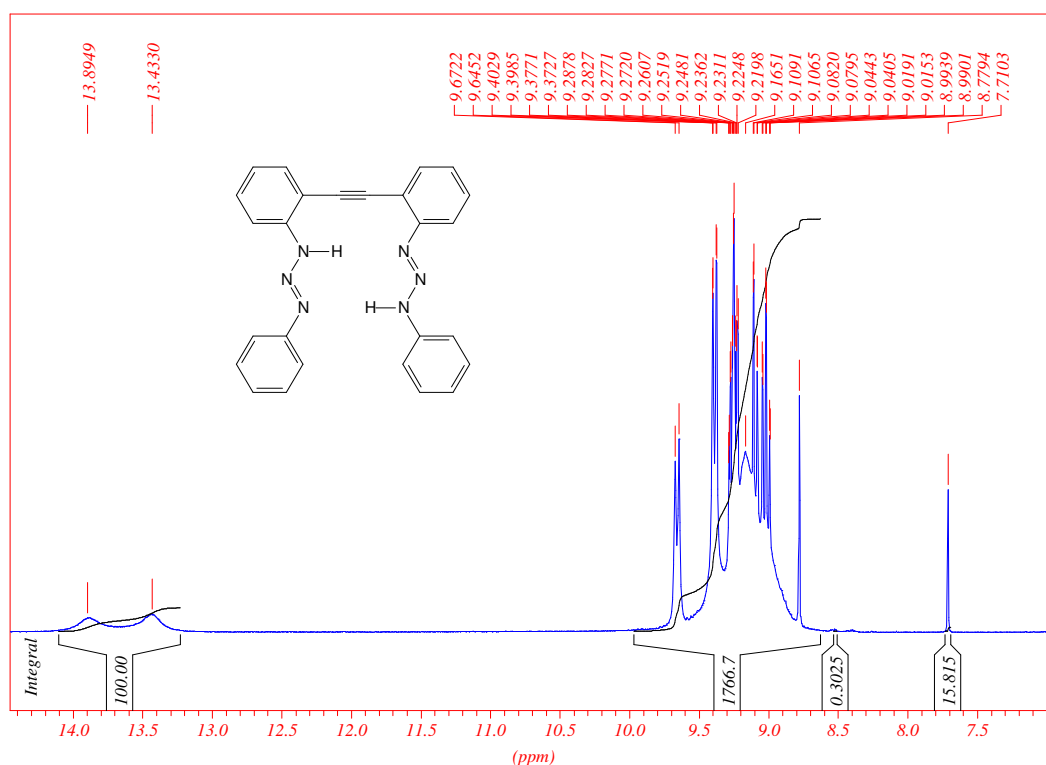


Figura 3.4.2 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto (**4**), na região dos hidrogênios aromáticos.

O espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (**4**) em tetraidrofurano deuterado (THF d^8), na Figura 3.4.3, mostra os deslocamentos dos carbonos aromáticos em δ 117,8; 121,5; 127,1; 127,4; 130,3; 131,4; 131,8; 132,3; 135,7; 136; 139,6 e 143,4 ppm e dos carbonos alquílicos em δ 92,97 ppm.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.4.4, evidencia as seguintes atribuições: 3220 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ (forte), 2960 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (arila) (forte), 2129 cm^{-1} para $\nu_s(\text{N=N=N})$ (médio) indica que a amostra está contaminada pelo precursor 2,2'-bis(azida)tolano, 1606 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ deformação axial (muito forte), 1489 cm^{-1} para $\nu_{as}(\text{N=N})$ (muito forte), 1260 cm^{-1} para $\nu(\text{N-N})$ (forte), 818, 759, 676 cm^{-1} para $\delta(\text{C-H})$ (arila) deformação angular fora do plano (forte).

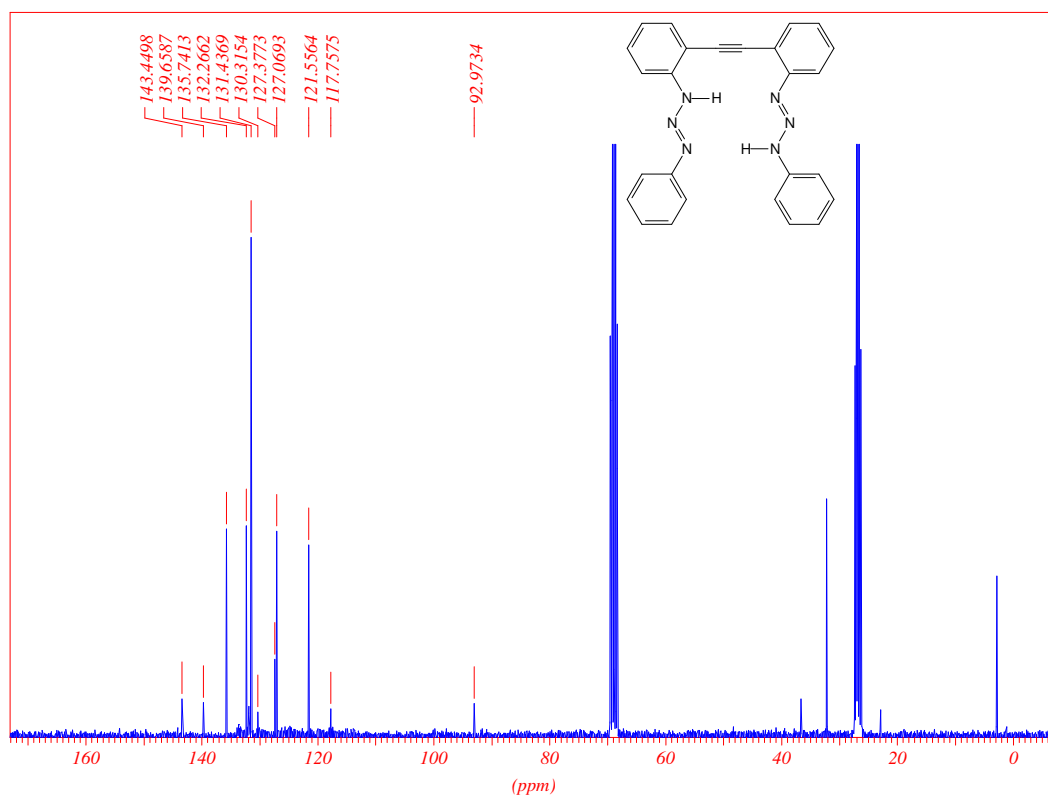


Figura 3.4.3 - Espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (4), em THF d^8 .

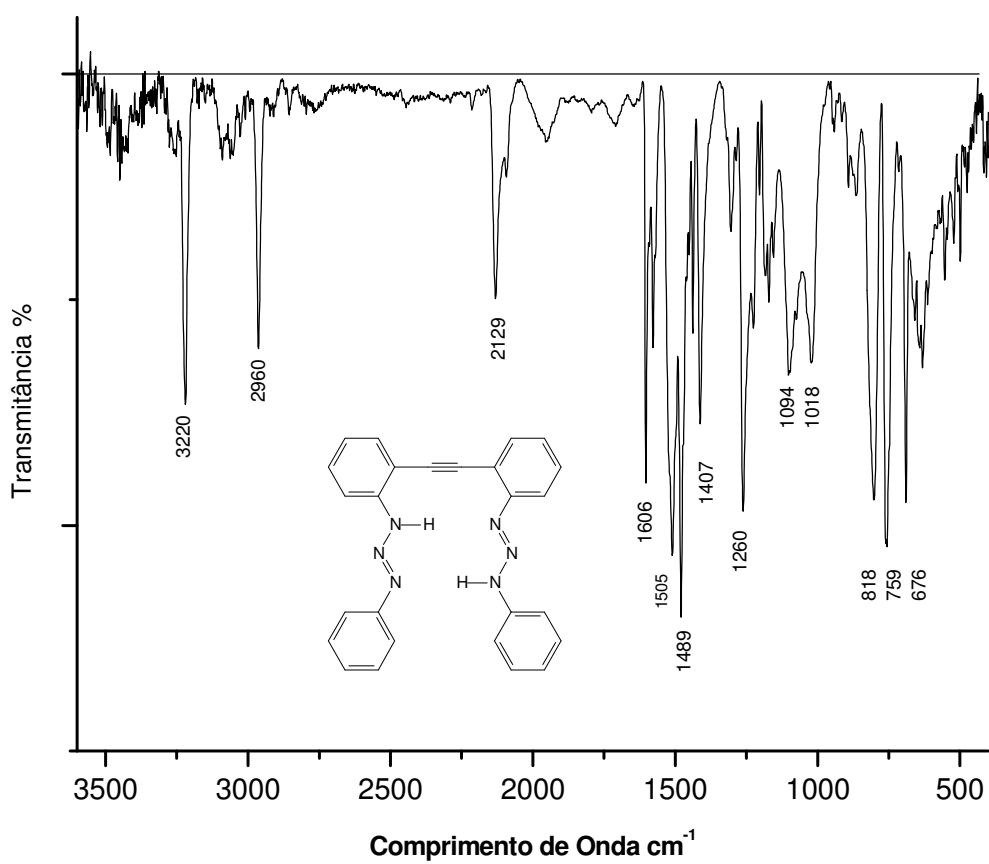


Figura 3.4.4 – Espectro na região do infravermelho do composto (4), em pastilha de KBr.

A espectroscopia Raman, Figura 3.4.5, evidencia as seguintes atribuições: 3063 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (médio), 2219 cm^{-1} para $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$ (muito forte), 2176 cm^{-1} para $\nu_s(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ (médio) indica que a amostra está contaminada pelo precursor 2,2'-bis(azida)tolano, 1558 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (forte), 1468 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte) do triazeno, 1294 cm^{-1} para $\nu(\text{N-N})$ (forte).

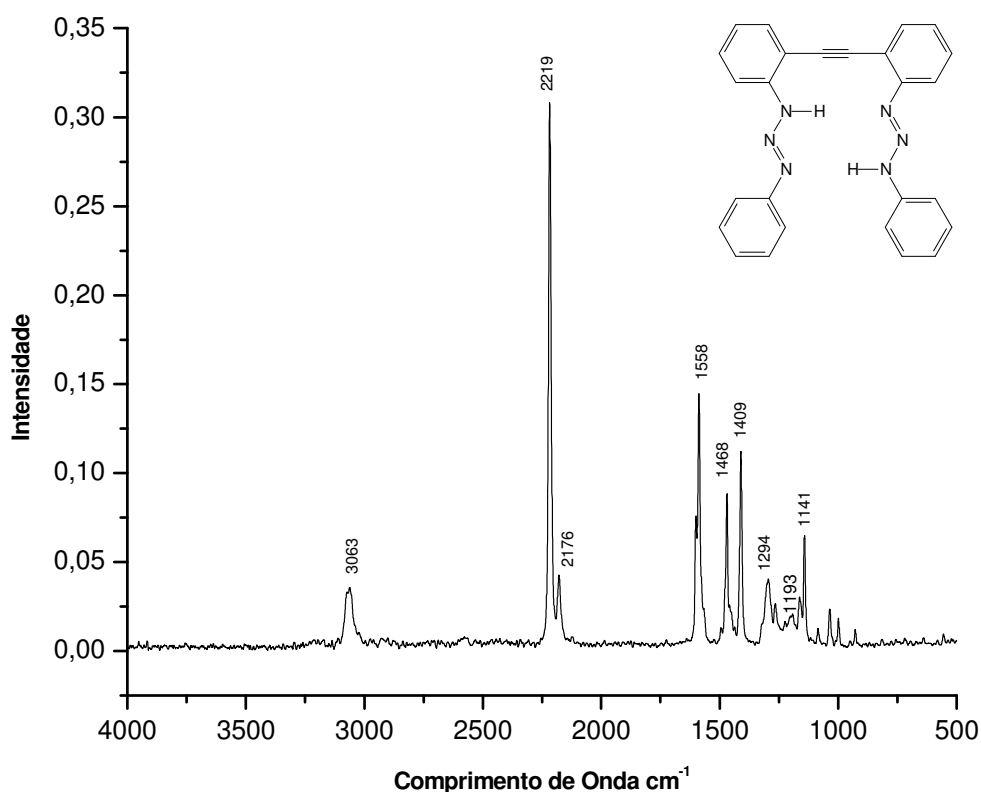


Figura 3.4.5 – Espectro Raman do composto (4).

A espectrometria de massa EI mostra o pico base em 77,1 m/z , que indica a presença do grupo fenil, e o pico molar em 416,2 m/z , figura 3.4.6.

A análise elemental do composto (4) evidencia diferenças nos valores calculados e encontrados para hidrogênio e carbono. Calculado (%): N = 20,19; C = 75; H = 4,8. Encontrado (%): N = 20,12; C = 71,47; H = 5,19.

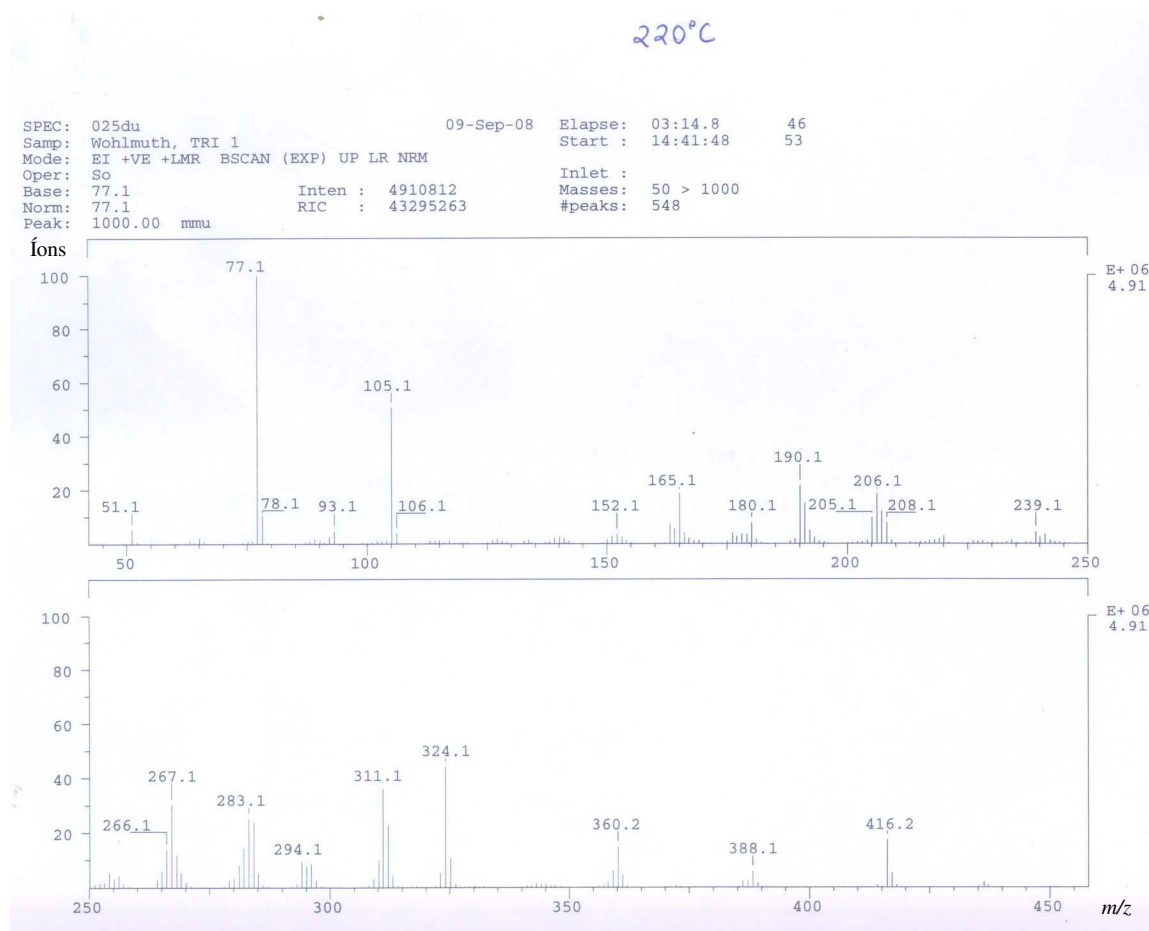


Figura 3.4.6 – Espectro de massa EI do composto (4).

3.5. Complexo binuclear $[(\text{Cu}^{\text{I}})_2(2,2'\text{-bis(feniltriazenido)tolano})]$ (5)

Massa Molar = 540,02 g/mol – $\text{C}_{26}\text{Cu}_2\text{H}_{18}\text{N}_6$

O complexo (5) foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano desprotonado pela ação básica da piridina, e acetato de cobre(II) dihidratado, em condições estequiométrica, em uma solução de tetrahydrofurano e etanol. O resultado foi a formação do complexo binuclear de cobre(I) (5), pela redução do sal de cobre(II) a cobre(I), em meio básico.

O composto (5) foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho, análise elementar e espectrometria de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a

literatura^{5,61,88102,103} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.5.1, evidencia as seguintes atribuições: 3060, 3017 e 2964 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (médio), 1590 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ deformação axial (forte), 1481 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte), 1353 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ (forte), 757 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$ (arila) (forte) deformação angular fora do plano.

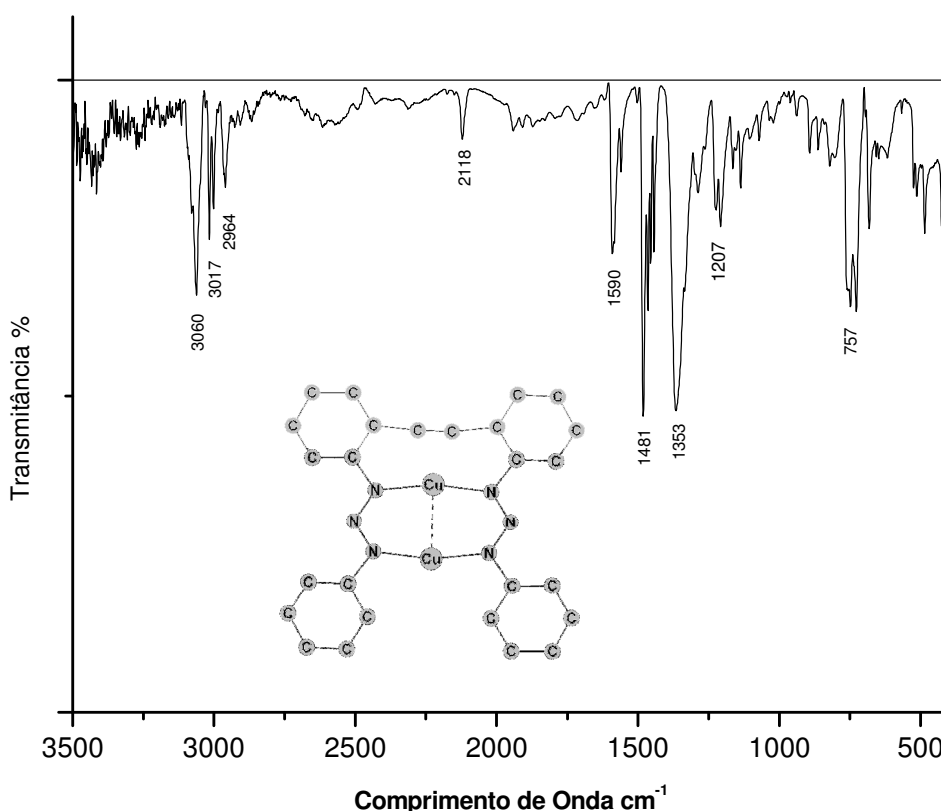


Figura 3.5.1 – Espectro na região do infravermelho do composto (5), em pastilha de KBr.

A análise elementar do complexo (5) evidencia diferença nos valores calculados e encontrados para nitrogênio. Calculado (%): N = 15,53; C = 57,67; H = 3,33. Encontrado (%): N = 14,18; C = 56,12; H = 3,77.

A espectrometria de massa EI mostra o pico base e molar em 540 m/z (A), seguido de uma seqüência de sinais A+1, A+2, A+3, A+4, A+5, correspondente à abundância natural dos isótopos dos elementos que constituem o composto (5), Figura 3.5.2.

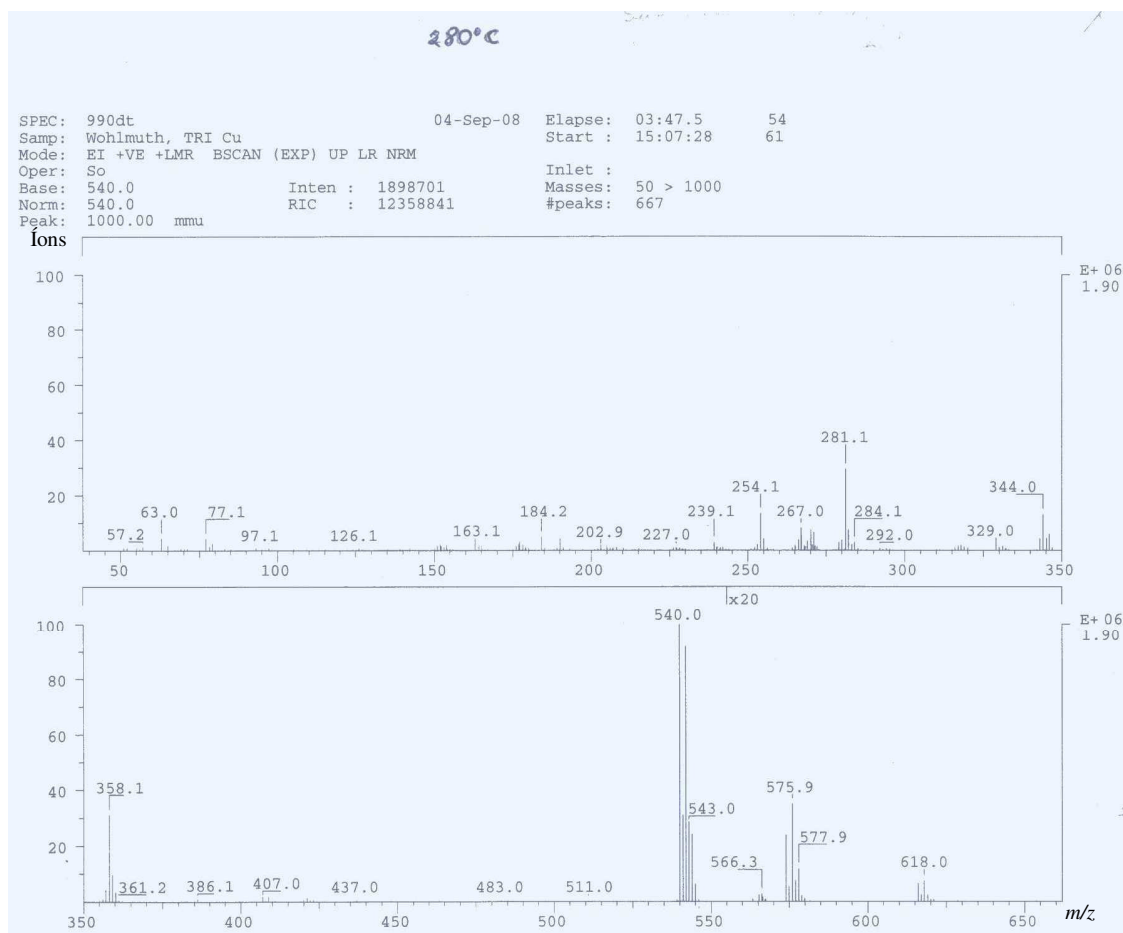


Figura 3.5.2 – Espectro de massa EI do composto (5).

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de $\{(Cu^I)_2(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)\}$ (5), através de difração de raios-x em monocristal.

A formação de cristais laranjas do composto (5) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahydrofurano e piridina do meio de reação que continha o ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano e acetato de cobre(II) dihidratado.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (5) estão listados na Tabela 3.5.1. Os átomos não-hidrogenóides do complexo (5) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças. Os hidrogênios foram localizados geometricamente.

Tabela 3.5.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	{(Cu ^I) ₂ (2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)}	
Fórmula empírica	C ₂₆ Cu ₂ H ₁₈ N ₆	
Peso molecular	540,1g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo K α)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c (n° 15)	
Parâmetros de cela	$a = 27,195(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5,4072(5)$ Å	$\beta = 118,717(5)^\circ$
	$c = 16,8037(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2167(4) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	4	
Densidade calculada	1,660 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	1,991 mm ⁻¹	
F(000)	1096	
Dimensões do cristal	0,325 x 0,037 x 0,009 mm	
Região de varredura θ	3,20 a 27,50°	
Região de índices	-34 ≤ h ≤ 34, -7 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas / independentes	10264 / 2418 [$R_{int} = 0,1481$]	
Região de varredura alcançada 2 θ	27,50; 98,1 %	
Correções na absorção	Analítica	
Transmissão máx. e mín.	0,9819 e 0,7458	
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2	
Dados / restrições / parâmetros finais	2418 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F^2	1,010	
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0737$, $wR_2 = 0,1789$	
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,1964$, $wR_2 = 0,2337$	
Densidade eletrônica residual	0,528 e -0,439 e.Å ⁻³	

A estrutura molecular do composto (5) é representada na Figura 3.5.3 e mostra um complexo binuclear de cobre(I) com estrutura planar, presença de centro de inversão ($\bar{1}$) e desordem de 50% na posição dos átomos C1 e C2, em relação a C1' e C2'.

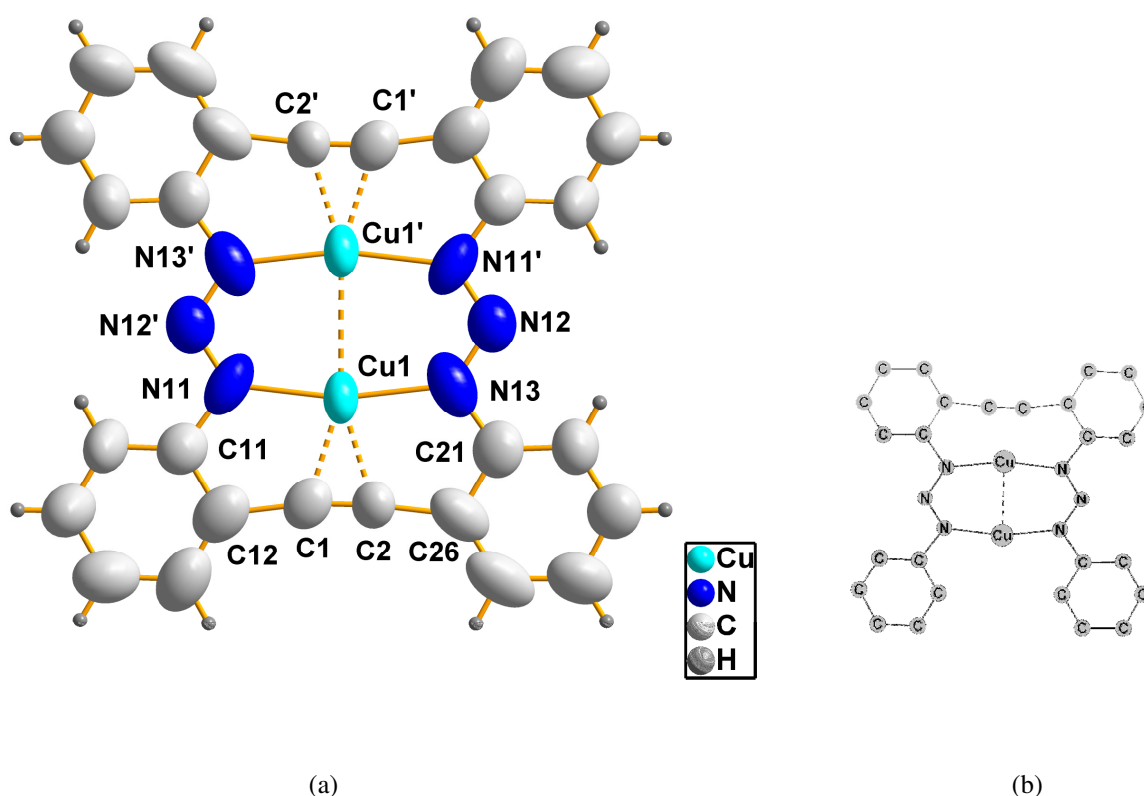


Figura 3.5.3 – (a) Projeção da estrutura molecular do composto (**5**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Operador de simetria: (') $-x,-y,-z$. Desordem de 50% na posição dos átomos C1 e C2 em relação a C1' e C2'. (b) Projeção da estrutura esperada para o composto (**5**), caso não houvesse a desordem de 50% entre os carbonos C1/C2 e C1'/C2'.

Os átomos N11–N12–N13–Cu1 desviam do plano do anel quelato em apenas $0,0009^\circ$. O desvio médio da planaridade dos anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 em relação ao plano de toda a molécula é de $1,35(5)^\circ$ e $1,48(5)^\circ$, respectivamente.

Os átomos C11–C16 e C21–C26 desviam do plano dos anéis aromáticos em somente $0,0093^\circ$ e $0,0102^\circ$, respectivamente.

A molécula como um todo é considerada planar, uma vez que o desvio médio da planaridade de todos os seus átomos equivale a $0,0295^\circ$.

A estrutura do complexo (**5**) mimetiza, através da desordem de 50% na posição dos átomos C1/C2 e C1'/C2', a estrutura do primeiro e único complexo *bis*(triazenido) macrocíclico de cobre(I), descrito na literatura⁶¹. A distância da ligação C1–C2 no complexo (**5**) corresponde a $1,20(2)\text{Å}$ e equivale a distância $\text{C}\equiv\text{C}$ descrita na literatura^{5,61}.

O complexo binuclear de cobre(I) envolvendo o ligante macrocíclico

9,26-Dihidro-*bis*-10,27-ilidino-tetrabenzo[d,h,m,q][1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecino, descrito na literatura⁶¹, apresenta em semelhança com o complexo (**5**), estrutura planar, distância Cu(I)⋯Cu(I), em torno de 2,6 Å e, também, interações do tipo Cu(I)⋯(C≡C)π.

A distância Cu(I)⋯Cu(I) no complexo (**5**) é de 2,687(7) Å. A literatura⁷⁵ descreve distâncias semelhantes como 2,650(2) e 2,684(2) Å, entre íons cobre(I) em complexos triazenidos binucleares.

A rigidez do ligante no composto (**5**), alonga as ligações N–Cu, o que favorece a formação de interações do tipo metal⋯(alquino)π. O metal cobre(I) age como um receptor de elétrons e interage com os grupos alquino (C≡C) ricos em elétrons π, de maneira bifurcada. Os comprimentos das interações Cu1⋯C1 e Cu1⋯C2 correspondem a 2,03(2) e 2,056(18) Å, respectivamente, o que está de acordo com os valores descritos na literatura^{108,109} para interações Cu(I)⋯arenoπ, com coordenação η². A literatura¹¹⁰ descreve que substituintes em posição *orto* em complexos triazenidos binucleares de cobre(I) podem interagir com os respectivos íons metálicos, desde que os mesmos possuam deficiência de elétrons.

Outro fator que contribui para a interação Cu(I)⋯(C≡C)π é a maior distância de ligação N–Cu, quando comparado à literatura. No complexo (**5**) as distâncias Cu1–N13 e Cu1–N11 correspondem a 2,047(9) e 2,059(9) Å, respectivamente. A literatura descreve ligações Cu–N entre 1,880(2) e 1,889(2) Å²⁸, e entre 1,896(3) e 1,9(3) Å²⁶ para complexos triazenidos. O maior comprimento de ligação N–Cu no composto (**5**) é devido à rigidez do ligante *bis*(triazenido).

Os ângulos de ligação entre NNN do complexo (**5**) corresponde a 114,2°, o que é semelhante aos ângulos descritos na literatura^{26,28} para complexos binucleares triazenidos de cobre(I). Os demais ângulos de ligação para o complexo (**5**) estão descritos na Tabela 3.5.2.

Os comprimentos de ligação entre N–N apresentam valores intermediários entre uma ligação dupla (1,236 Å) e uma ligação simples (1,404 Å). Isto é resultado da ressonância entre o anel aromático e o grupo triazenido. Estes e outros comprimentos de ligação estão descritos na Tabela 3.5.2.

Tabela 3.5.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo (5). Desvio padrão entre parênteses.

Cu1–C1	2,03(2)	Cu1–N13	2,047(9)
Cu1–C2	2,056(18)	Cu1–N11	2,059(9)
C12–C1	1,60(2)	N11–N12#1	1,300(11)
N13–N12	1,336(12)	N13–C21	1,448(14)
N12–N11#1	1,300(11)	C26–C2	1,59(2)
C1–C2	1,20(2)	N11–C11	1,457(14)
C1–Cu1–C2	34,2(6)	N11#1–N12–N13	114,2(10)
N13–Cu1–N11	166,7(4)	N12#1–N11–C11	111,2(9)
C1–Cu1–Cu1#1	162,9(6)	N12#1–N11–Cu1	129,7(9)
N13–Cu1–Cu1#1	83,3(3)	C2–Cu1–Cu1#1	163,0(5)
N11–Cu1–Cu1#1	83,4(3)	N12–N13–Cu1	129,4(8)

Simetria de transformação para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x,-y,-z

O arranjo supramolecular do complexo binuclear (5), mostra o empacotamento das moléculas do complexo, ao longo da direção cristalográfica [010], com presença de centros de inversão nos vértices, centro das arestas, centro da cela e perpendicular a $[\frac{1}{4},0,\frac{1}{2}]$, de eixos de rotação 2_1 perpendiculares a $[00\frac{1}{4}]$ e $[\frac{1}{2}0\frac{1}{4}]$, e de eixos 2_1 de rotação-translação perpendiculares a $[\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}]$, Figura 3.5.4.

O empacotamento das moléculas individuais na estrutura cristalina do composto (5) é resultado de interações $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos, e também, devido a interações fracas não covalentes C–H \cdots C, Tabela 3.5.3 e Figura 3.5.5.

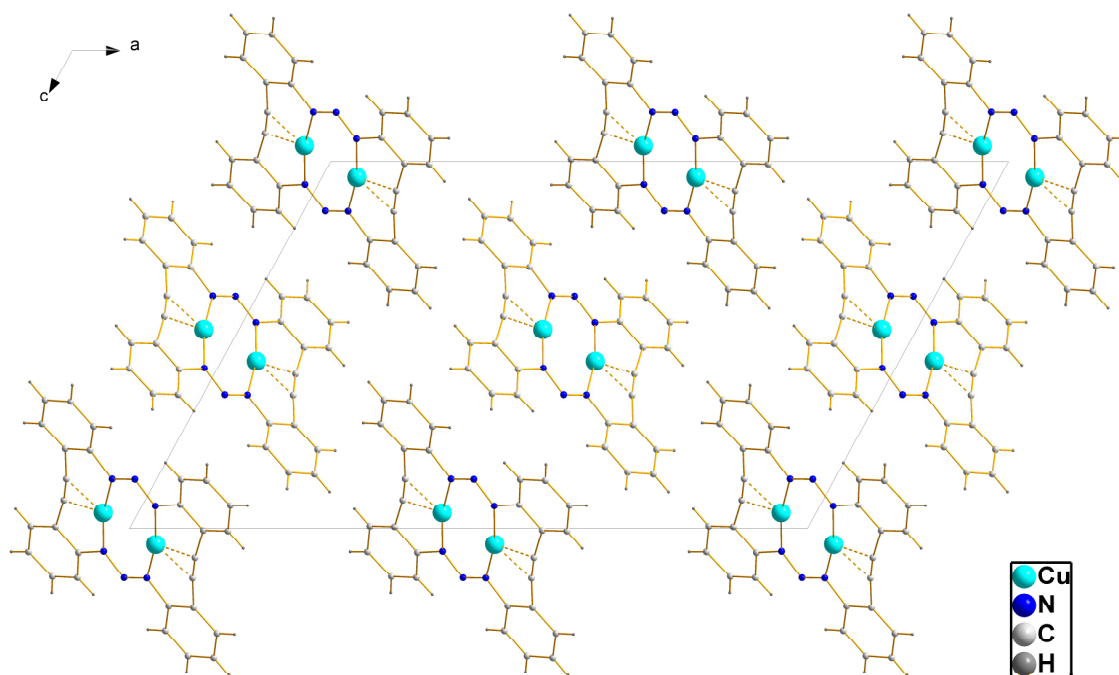


Figura 3.5.4 – Representação da célula unitária do complexo binuclear (**5**), evidenciando o empacotamento dos anéis aromáticos ao longo da direção cristalográfica [010].

Tabela 3.5.3 – Ligações de hidrogênio não-clássicas observadas na estrutura cristalina do composto (**5**). (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H...A	D-H (Å)	D-H...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
C22-H22''...C22'	0,99(4)	3,428(1)	2,793(5)	126,4(1)
C16-H16'''...C1	0,93	3,377(1)	3,263(2)	88,97(1)

Operadores de simetria:	(') $-x, -y, -z$	('') $x, -y, 1/2+z$	(''') $x, 1+y, z$
-------------------------	------------------	---------------------	-------------------

O ligante *2,2'-bis(feniltriazenido)tolano* é planar e apresenta uma cavidade no tamanho adequado para “abrigar” dois íons cobre(I), no complexo (**5**). Na química de inclusão, o efeito macrocíclico dá origem à supramolécula (**5**) com estrutura encapsulada, sendo que o ligante corresponde ao receptor, e os íons cobre(I) aos substratos.

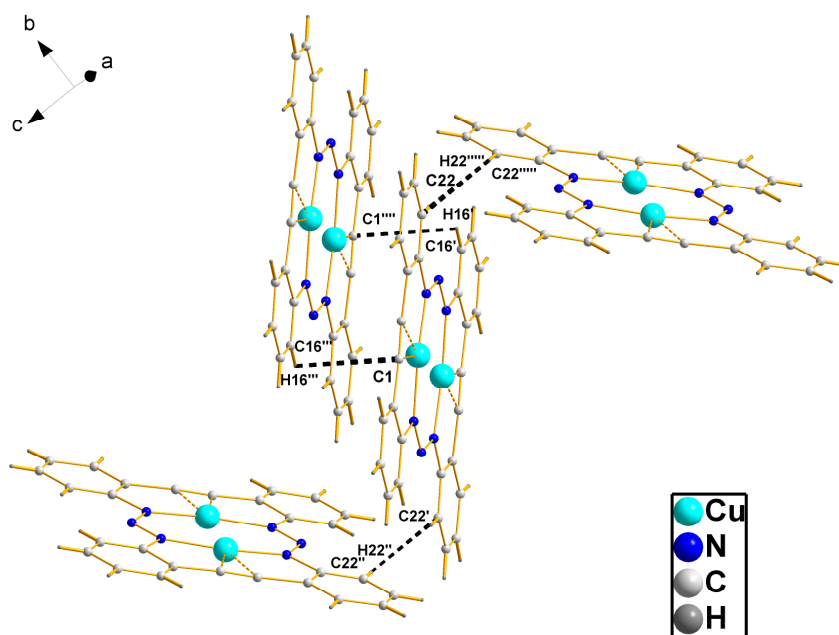


Figura 3.5.5 – Estrutura molecular do composto (5) com presença de interações não-covalentes do tipo C–H...C. Operadores de simetria: (''') $-x, 1-y, -z$; (''''') $-x, y, -1/2-z$.

3.6 Complexo binuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bis}(\text{feniltriazenido})\text{tolano})]_2$ (6) – estrutura não-centrossimétrica

Massa Molar = 954,18 g/mol – $\text{C}_{52}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{N}_{12}$

3.7 Complexo binuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bis}(\text{feniltriazenido})\text{tolano})]_2$ (7) – estrutura centrossimétrica

Massa Molar = 954,18 g/mol – $\text{C}_{52}\text{Cu}_2\text{H}_{36}\text{N}_{12}$

Os complexos (6) e (7) foram sintetizados a partir da reação entre o ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano desprotonado pela ação básica do etóxido de potássio, e acetato de cobre(II) dihidratado, em condições estequiométrica, em uma solução de tetrahydrofurano, piridina, hexano e etanol. O resultado foi a formação de duas estruturas, a partir do mesmo meio de reação, os complexos binucleares de cobre(II) (6) e (7). Estes complexos foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho, análise elementar e espectrometria

de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{5,61,102,103} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal. A diferenciação entre (6) e (7) pôde ser determinada, somente, através do estudo cristalográfico dos dados obtidos através de difração de raios-x.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.6.1, evidencia as seguintes atribuições: 3429 cm^{-1} para $\nu(\text{O-H})$ banda larga (forte) pode ser proveniente de etanol utilizado como solvente, 3061 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (médio), 2964 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (alquila) (médio) pode ser proveniente de etanol utilizado como solvente, 1588 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ (muito forte) deformação axial, 1478 cm^{-1} para $\nu(\text{N=N})$ (muito forte), 1380 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ (muito forte), 803, 750, 692 cm^{-1} para $\delta(\text{C-H})$ deformação angular fora do plano (muito forte).

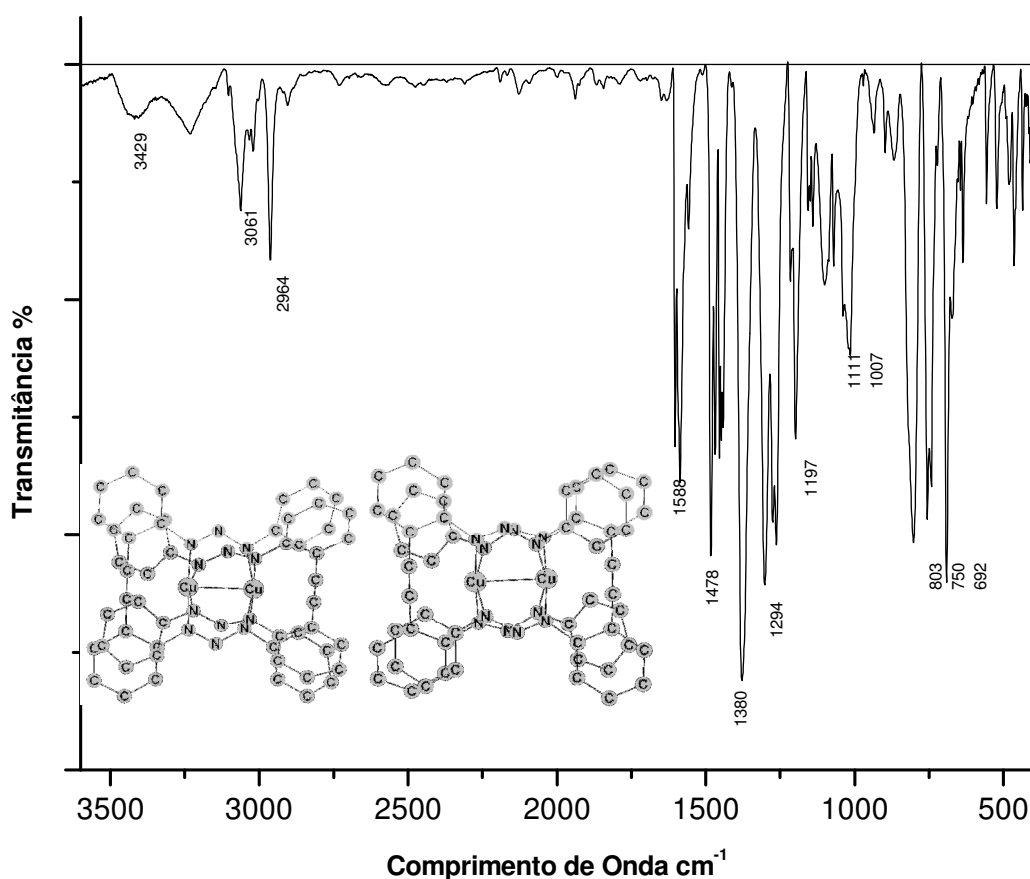


Figura 3.6.1 – Espectro na região do infravermelho dos complexos (6) e (7), em pastilha de KBr.

A análise elementar dos complexos (6) e (7) evidenciam diferenças, principalmente, entre os valores calculados e encontrados para nitrogênio. Calculado (%): N = 17,58; C = 65,33; H = 3,79. Encontrado (%): N = 15,77; C = 64,13; H = 4,94.

A espectrometria de massa ESI-TOF positivo mostra o pico base em 742,5 m/z , Figura 3.6.2. A expansão deste espectro na região do pico molar ($A = 954,2 m/z$) mostra a seqüência de sinais A, A+1, A+2, A+3, A+4, A+5, correspondente a abundância natural dos isótopos dos átomos que compõem os compostos (6) e (7), Figura 3.6.3.

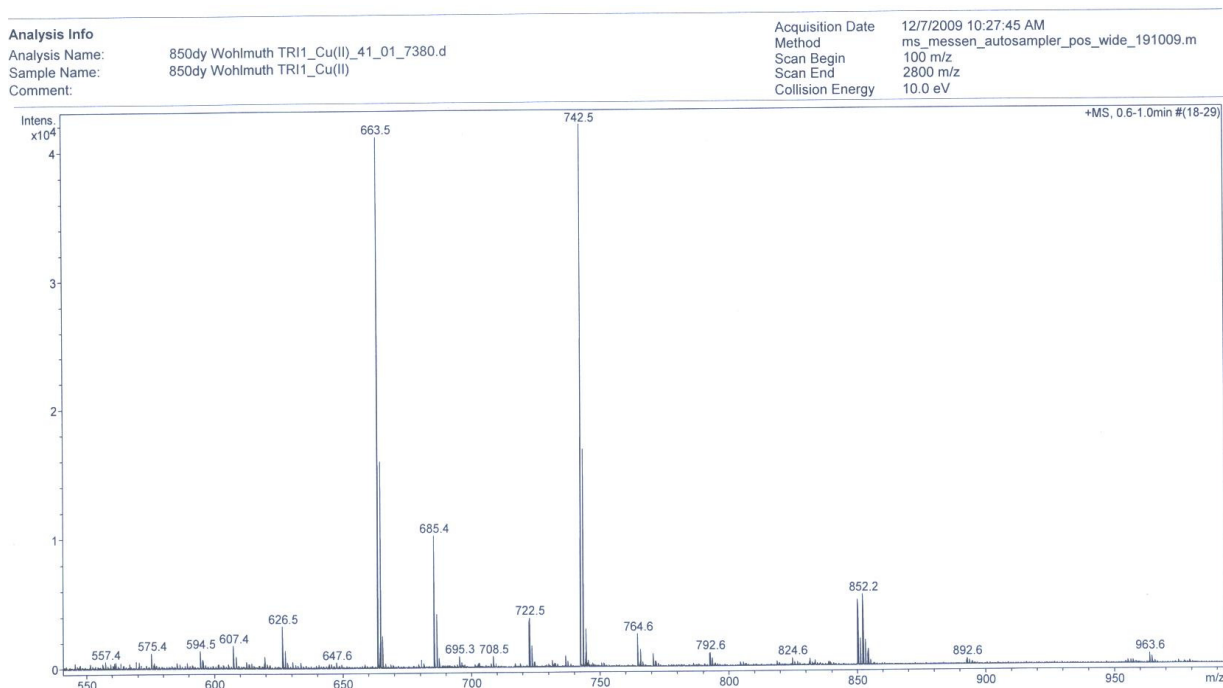


Figura 3.6.2 – Espectro de massa ESI-TOF positivo para os compostos (6) e (7).

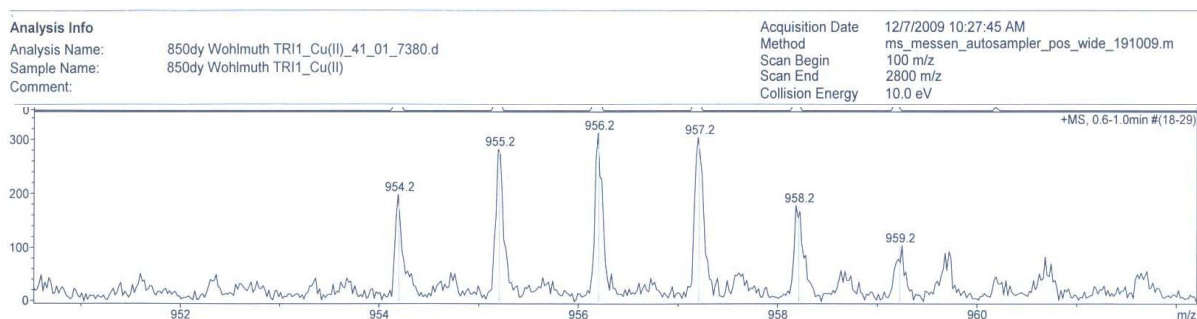


Figura 3.6.3 – Expansão do espectro de massa ESI-TOF positivo dos compostos (6) e (7), na região do pico molar.

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de [Cu^{II}(2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]₂ (6) - estrutura não-centrossimétrica, através de difração de raios-x em monocristal.

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (6) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahidrofurano, hexano e piridina do meio de reação que continha o ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano e acetato de cobre(II) dihidratado. Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (6) estão listados na Tabela 3.6.1. Os átomos não-hidrogenóides do complexo (6) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças. Os hidrogênios foram localizados geometricamente.

Tabela 3.6.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	[Cu ^{II} (2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)] ₂	
Fórmula empírica	C ₅₂ Cu ₂ H ₃₆ N ₁₂	
Peso molecular	956,01 g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo Kα)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ (n° 4)	
Parâmetros de cela	$a = 10,7435(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16,8162(2) \text{ \AA}$	$\beta = 102,561(6)^\circ$
	$c = 12,2864(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2166,6(3) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	2	
Densidade calculada	1,465 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	1,035 mm ⁻¹	
F(000)	980	
Dimensões do cristal	0,334 x 0,08 x 0,008 mm	
Região de varredura θ	2,96 a 27,47°	
Região de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -15 ≤ l ≤ 13	

Continuação da tabela 3.6.1 na próxima página.

Tabela 3.6.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (6). Desvio padrão entre parênteses.

Reflexões coletadas / independentes	17332 / 8725 [$R_{int} = 0,0847$]
Região de varredura alcançada 2θ	27,47; 91,1 %
Correções na absorção	Analítica
Transmissão máx. e mín.	0,9915 e 0,9051
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros finais	8725 / 1 / 595
Goodness-of-fit on F^2	1,066
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0712$, $wR_2 = 0,1075$
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,1157$, $wR_2 = 0,1211$
Parâmetro absoluto estrutural	0,004(2)
Densidade eletrônica residual	0,489 e - 0,689 $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$

A estrutura molecular do composto (6) é representada na Figura 3.6.4 e mostra um complexo binuclear de cobre(II) com duas moléculas do ligante (2,2'-bis(feniltriazenido)tolano) praticamente perpendiculares entre si, em uma estrutura não-centrossimétrica, com ausência de centro de inversão e ausência de eixo de rotação de 180° (C_2) paralelo a Cu1–Cu2.

Os átomos dos anéis quelatos Cu2–N11–N12–N13–Cu1–N21–N22–N23 e Cu2–N41–N42–N43–Cu1–N31–N32–N33 desviam do plano dos seus respectivos anéis em $0,1576^\circ$ e $0,1594^\circ$, respectivamente. Os anéis quelato são quase perpendiculares entre si, desviando em um ângulo de $86,79(1)^\circ$.

Os átomos C11–C16, C21–C26, C31–C36 e C41–C46 desviam do plano dos seus respectivos anéis aromáticos em somente $0,0122^\circ$, $0,0085^\circ$, $0,0081^\circ$ e $0,0077^\circ$, respectivamente. Os anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 desviam entre si em um ângulo de $44,59(2)^\circ$ e os anéis C31–C36 e C41–C46 em um ângulo de $45,46(2)^\circ$.

Os ângulos de ligação entre NNN do composto (6) variam entre $115,9(5)^\circ$ e $116,2(5)^\circ$, o que é semelhante aos ângulos descritos na literatura²⁷ para complexos binucleares triazenidos de cobre(II). Os demais ângulos de ligação selecionados para o composto (6) estão descritos na Tabela 3.6.2.

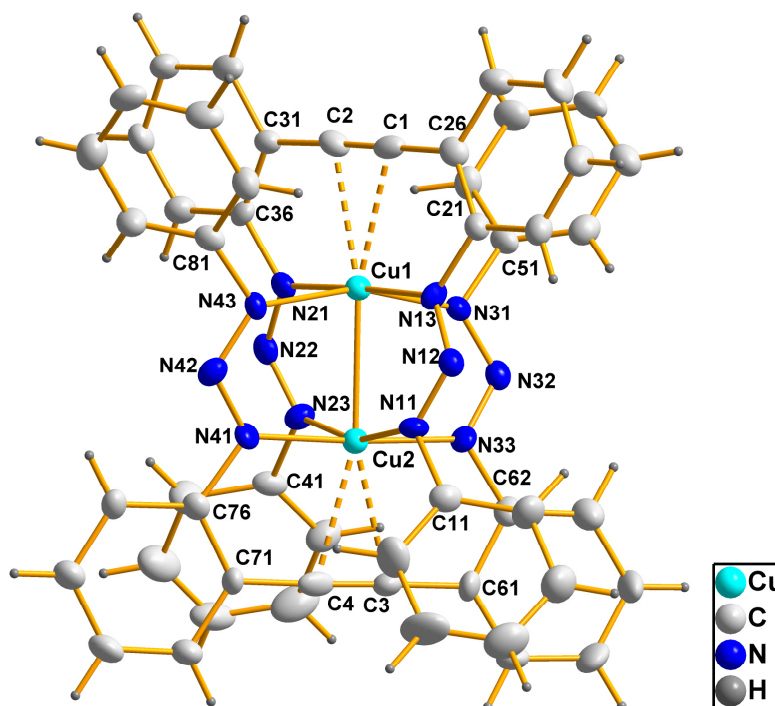


Figura 3.6.4 – Projeção da estrutura molecular do composto (6). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30 %.

A geometria de coordenação dos íons cobre(II) é quadrática distorcida, a distância $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ corresponde a $2,533(2)$ Å, o que é um pouco maior que a distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ descrita na literatura²⁷ para um complexo binuclear de cobre(II) com geometria de coordenação quadrática. A rigidez do ligante e o alongamento das ligações Cu-N favorecem a interação do íon metálico com os grupos alquino ($\text{C}\equiv\text{C}$) ricos em elétrons π , através de interações bifurcadas $\text{Cu(II)}\cdots(\text{C}\equiv\text{C})\pi$. O comprimento das interações $\text{Cu1}\cdots\text{C1}$, $\text{Cu1}\cdots\text{C2}$, $\text{Cu2}\cdots\text{C3}$ e $\text{Cu2}\cdots\text{C4}$, correspondem a $2,424(6)$, $2,437(7)$, $2,430(6)$ e $2,444(5)$ Å, respectivamente, e apresentam valores intermediários aos descritos pela literatura^{108,109,111,112} para interações do tipo $\text{metal}\cdots\text{areno}\pi$.

No composto (6) as distâncias Cu-N variam entre $1,948(2)$ Å e $2,120(1)$ Å, sendo que as menores distâncias correspondem aos átomos localizados mais próximos dos anéis aromáticos que são ligados entre si por uma tripla ligação. As ligações Cu-N mais próximas aos anéis fenila estão alongadas, quando comparadas com a literatura,²⁷ e este alongamento é resultado da distorção dos ligantes *2,2'-bis(feniltriazenido)tolano* no composto (6) sofrida para abrigar os dois íons cobre(II) na cavidade.

Os comprimentos de ligação N-N no composto (6) apresentam valores intermediários entre ligações duplas ($1,236$ Å) e ligações simples ($1,404$ Å). Estes e outros comprimentos de ligação selecionados para o composto (6) estão descritos na Tabela 3.6.2.

Tabela 3.6.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto (6). Desvio padrão entre parênteses.

Cu1–N21	1,948(6)	N12–N11	1,305(7)
Cu1–N13	1,955(5)	N12–N13	1,321(8)
Cu1–N31	2,116(6)	N22–N23	1,298(7)
Cu1–N43	2,120(5)	N22–N21	1,315(7)
Cu1–C1	2,424(6)	N33–N32	1,307(7)
Cu1–C2	2,437(7)	Cu2–N33	1,963(5)
Cu1–Cu2	2,5334(9)	Cu2–N41	1,965(5)
Cu2–N23	2,094(5)	Cu2–N11	2,103(5)
Cu2–C3	2,430(6)	Cu2–C4	2,444(5)
N31–N32	1,281(7)	N42–N43	1,295(7)
N42–N41	1,312(7)	C2–C1	1,197(8)
C26–C1	1,441(9)	C2–C31	1,445(9)
C3–C4	1,225(9)	C3–C61	1,411(9)
C4–C71	1,431(9)		
N21–Cu1–N13	177,1(2)	C4–C3–C61	178,6(7)
N21–Cu1–N31	91,5(2)	C4–C3–Cu2	76,1(4)
N13–Cu1–N31	87,6(2)	C61–C3–Cu2	105,0(4)
N21–Cu1–N43	87,4(2)	C3–C4–C71	178,2(6)
N13–Cu1–N43	92,6(2)	C3–C4–Cu2	74,8(4)
N31–Cu1–N43	162,5(2)	N41–Cu2–N23	87,7(2)
N11–N12–N13	115,9(5)	N23–N22–N21	116,2(5)
C1–Cu1–C2	28,50(19)	C2–Cu1–Cu2	166,17(16)
C1–Cu1–Cu2	165,32(17)	N33–Cu2–N41	176,8(2)
N33–Cu2–N23	91,5(2)	N23–Cu2–N11	163,0(2)
N33–Cu2–N11	87,3(2)	N41–Cu2–N11	92,6(2)
C3–Cu2–C4	29,1(2)	C3–Cu2–Cu1	165,69(16)
C4–Cu2–Cu1	165,20(16)	C1–C2–Cu1	75,1(4)
C2–C1–Cu1	76,4(4)	N31–N32–N33	116,2(5)
N43–N42–N41	116,2(5)		

O arranjo cristalino das moléculas do composto **(6)**, na direção cristalográfica [001], mostra o empacotamento das moléculas individuais e a posição praticamente perpendicular dos anéis quelatos entre si, em cada uma das moléculas, Figura 3.6.5.

Quando se compara a planaridade do ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano nos complexos binucleares **(6)** e **(5)**, observa-se que no complexo de cobre(I) **(5)**, o ligante é praticamente planar, já no complexo de cobre(II) **(6)** o ligante encontra-se distorcido. Esta flexibilidade de coordenação do ligante diminui o efeito de impedimento espacial, sendo, portanto, essencial para a formação da estrutura não-centrossimétrica do complexo **(6)**, com duas moléculas de ligante circundando totalmente os dois íons cobre(II), formando na química de inclusão, uma supramolécula, com efeito quelato duplo e estrutura encapsulada.

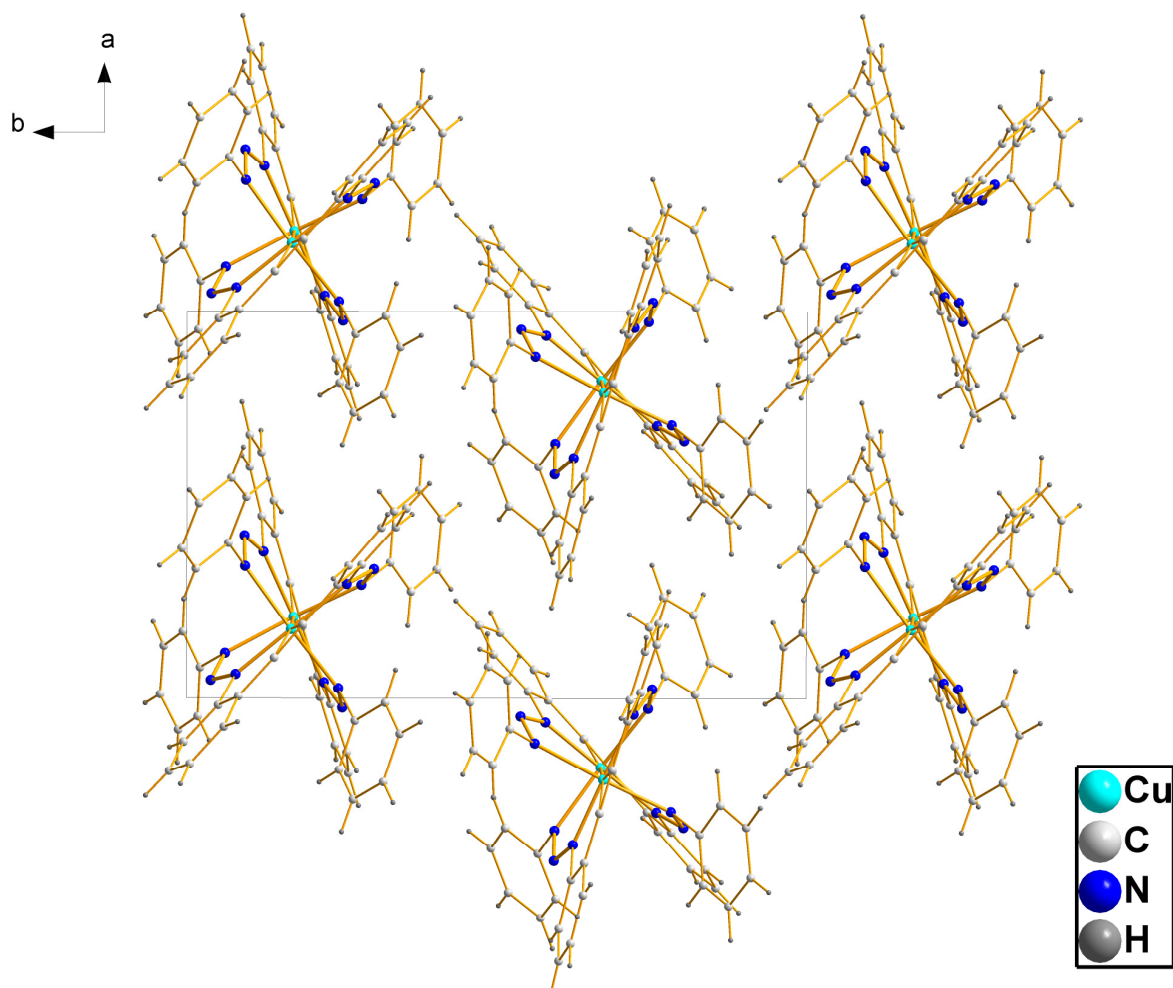


Figura 3.6.5 – Representação da cela unitária do composto **(6)**, na direção cristalográfica [001].

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de [Cu^{II} (2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)]₂ (7) - estrutura centrossimétrica, através de difração de raios-x em monocristal .

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (7) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahidrofurano, hexano e piridina do meio de reação que continha o ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano e acetato de cobre(II) dihidratado. Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo [Cu^{II}(2,2'- bis(feniltriazenido)tolano)]₂ (7) estão listados na Tabela 3.7.1. Os átomos não-hidrogenóides do complexo (7) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças. Os hidrogênios foram localizados geometricamente.

Tabela 3.7.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (7). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	[Cu ^{II} (2,2'-bis(feniltriazenido)tolano)] ₂	
Fórmula empírica	C ₅₂ Cu ₂ H ₃₆ N ₁₂	
Peso molecular	956,01 g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo Kα)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c (n° 15)	
Parâmetros de cela	$a = 16,4655(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18,2479(12) \text{ \AA}$	$\beta = 94,992(4)^\circ$
	$c = 14,4817(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4334,7(5) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	4	
Densidade calculada	1,465 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	1,035 mm ⁻¹	
F(000)	1960	
Dimensões do cristal	0,43 x 0,034 x 0,026 mm	
Região de varredura θ	3,19 a 27,57°	

Continuação da Tabela 3.7.1 na próxima página.

Tabela 3.7.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (7). Desvio padrão entre parênteses.

Região de índices	$-21 \leq h \leq 21, -23 \leq k \leq 23, -18 \leq l \leq 18$
Reflexões coletadas / independentes	71799 / 4978 [$R_{int} = 0,2719$]
Região de varredura alcançada 2θ	27,57; 99,3 %
Correções na absorção	Analítica
Transmissão máx. e mín.	0,9744 e 0,7887
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros finais	4978 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F^2	1,087
Índices de discordância finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0625, wR_2 = 0,1422$
Índice de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,1444, wR_2 = 0,1941$
Densidade eletrônica residual	0,556 e - 0,732 $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$

A estrutura molecular do composto (7) é representada na Figura 3.7.1 e mostra um complexo binuclear de cobre(II) com duas moléculas do ligante [2,2'-bis(feniltriazenido)tolano], em uma estrutura centrossimétrica.

Os átomos Cu1–N11–N12–N13–N21–N22–N23–Cu1' desviam do plano do anel quelato em $0,4031^\circ$ e do plano de toda molécula em $15,88(2)^\circ$. O dois anéis quelato Cu1–N11–N12–N13–N21–N22–N23–Cu1' e Cu1–N11'–N12'–N13'–N21'–N22'–N23'–Cu1' desviam entre si em um ângulo de $80,68(2)^\circ$. Os átomos de toda molécula desviam do plano da molécula em $1,488(1)^\circ$.

Os átomos C11–C16, C21–C26, C31–C36 e C41–C46 desviam do plano dos seus respectivos anéis aromáticos em somente $0,0051^\circ$, $0,0047^\circ$, $0,0099^\circ$ e $0,0071^\circ$, respectivamente. Os anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 desviam entre si em um ângulo de $17,46(2)^\circ$, os anéis C31–C36 e C41–C46 em um ângulo de $46,66(1)^\circ$ e os anéis C31–C36 e C21–C26 em um ângulo de $25,10(2)^\circ$.

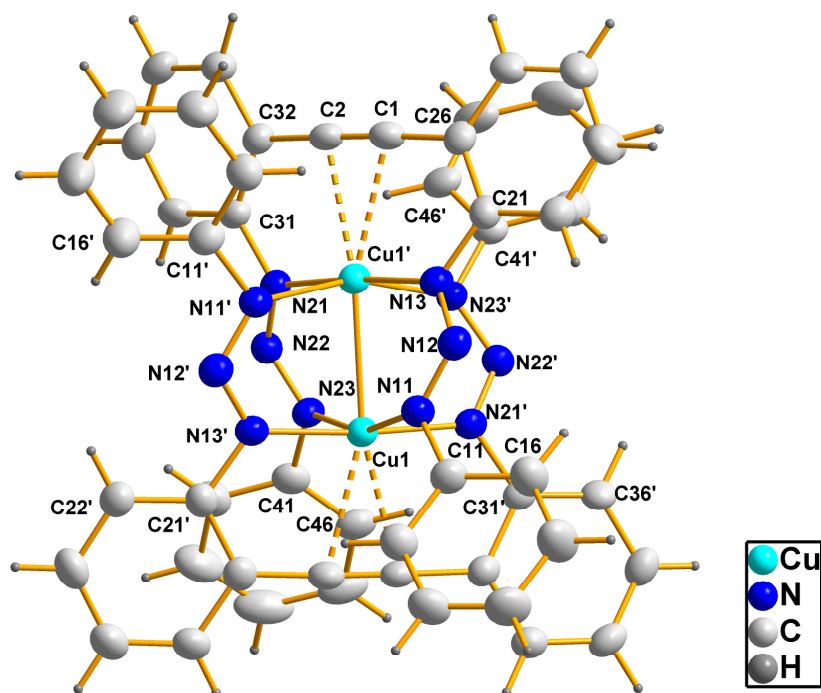


Figura 3.7.1 – Projeção da estrutura molecular do composto (7). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30 %. Operador de simetria (') $-x, y, -z + 1/2$.

Os ângulos de ligação entre NNN do complexo (7) variam entre $116,2(4)^\circ$ a $116,5(4)^\circ$, o que é semelhante aos ângulos descritos na literatura²⁷ para complexos binucleares triazenidos de cobre(II). Os demais ângulos de ligação selecionados para o complexo (7) estão descritos na Tabela 3.7.2.

A geometria de coordenação dos íons cobre(II) é quadrática distorcida, a distância $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}'$ corresponde a $2,520(4)$ Å, o que é um pouco maior que a distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ descrita na literatura²⁷ para um complexo binuclear de cobre(II) com geometria de coordenação quadrática. A distância entre os íons cobre(II) no complexo (7) favorece a interação do íon metálico, deficiente em elétrons, com substituintes laterais, neste caso grupos alquino ($\text{C}\equiv\text{C}$) rico em elétrons π , formando interações $\text{Cu(II)}\cdots(\text{C}\equiv\text{C})\pi$. O comprimento das interações $\text{Cu1}\cdots\text{C1}$ e $\text{Cu1}\cdots\text{C2}$ correspondem a $2,426(5)$ e $2,410(5)$ Å, respectivamente, e apresentam valores intermediários aos descritos pela literatura.^{108,109,111,112}

No complexo (7) as distâncias Cu-N variam entre $1,946(2)$ e $2,137(2)$ Å, sendo que as menores distâncias correspondem aos átomos localizados mais próximos dos anéis aromáticos que são ligados entre si por uma tripla ligação. As ligações Cu-N mais próximas aos anéis fenila estão alongadas, quando comparadas com a literatura,²⁷ e este alongamento ocorre devido à distorção sofrida pelo ligante *2,2'-bis(feniltriazenido)tolano* no complexo (7).

Os comprimentos de ligação entre, no complexo (7) são praticamente iguais, demonstrado um estado de ressonância do triazenido com os anéis aromáticos vizinhos. Estes e outros valores estão descritos na Tabela 3.7.2.

Tabela 3.7.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (7). Desvio padrão entre parênteses.

Cu1–N13#1	1,946(4)	Cu1–N21#1	1,952(4)
Cu1–N23	2,136(4)	Cu1–N11	2,137(4)
Cu1–C2#1	2,410(5)	Cu1–C1#1	2,426(5)
Cu1–Cu2#1	2,5204(12)	N11–N12	1,296(6)
N12–N13	1,297(6)	N13–Cu1#1	1,946(4)
N21–N22	1,294(5)	N22–N23	1,302(5)
N21–Cu1#1	1,952(4)	C1–C2	1,200(7)
C1–C26	1,431(7)	C1–Cu1#1	2,426(5)
C2–C32	1,449(7)	C2–Cu1#1	2,410(5)
N13#1–Cu1–N23	87,13(17)	N21#1–Cu1–N23	90,01(16)
N13#1–Cu1–N11	93,70(17)	N21#1–Cu1–N11	87,75(17)
C2#1–Cu1–C1#1	28,74(17)	N13–N12–N11	116,5(4)
N21–N22–N23	116,2(4)	C2–C1–C26	177,3(5)
C2–C1–Cu1#2	74,9(3)	C26–C1–Cu1#1	102,6(3)
C1–C2–C32	174,4(6)	C1–C2–Cu1#1	76,4(3)
N23–Cu2–N11	161,98(16)	N12–N11–C11	111,1(4)
N12–N13–C21	113,4(4)	N22–N21–C31	113,8(4)
N22–N23–C41	111,3(4)		

Simetria de transformação utilizada para gerar os átomos equivalentes: # 1 -x,y,-z+½

O arranjo supramolecular do complexo (7) é formado por ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···C entre os anéis aromáticos de moléculas vizinhas, o que resulta em uma estrutura polimérica ao longo da direção cristalográfica [001], Tabela 3.7.3 e Figura 3.7.2.

Tabela 3.7.3 – Ligações de hidrogênio observadas na estrutura supramolecular do complexo (7). (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D–H⋯A	D–H (Å)	D–H⋯A (Å)	H⋯A (Å)	D–H⋯A (°)
C35–H35⋯C35'	3,687(4)	3,026(2)	0,93	129,3(3)
C23–H23⋯C36''''	3,450(3)	2,831(1)	0,93	125(2)
C24–H24⋯C16''''	3,469(4)	3,118(2)	0,93	104,4(2)
C33–H33⋯C25'	3,342(1)	2,970(1)	0,93	105,5(4)
C16–H16⋯C24''''	3,469(4)	2,899(3)	0,93	120,9(3)
C14''''–H14''''⋯C44''''	3,714(5)	2,810(4)	0,93	164,5(3)

Operadores de Simetria:	([']) $-x, y, -\frac{1}{2}-z$	(^{''}) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$	(^{'''}) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
	(^{''''}) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$	(^{'''''}) $1+x, y, z$	

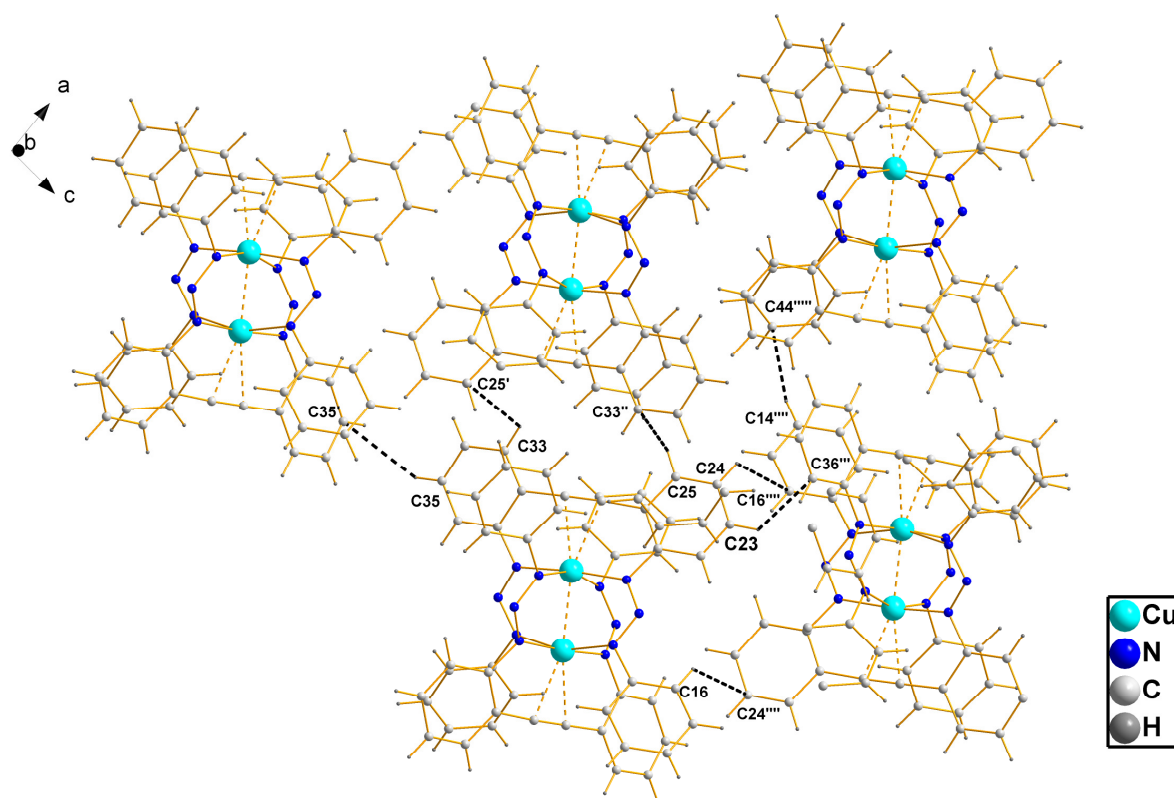


Figura 3.7.2 – O complexo (7) evidencia uma estrutura polimérica ao longo da direção cristalográfica [001], devido a presença de interações não-covalentes do tipo C–H⋯C.

A representação de cela unitária na direção cristalográfica [001], evidencia moléculas individuais que se relacionam através de centros de inversão nos vértices, nos centros das arestas e no centro da cela unitária, Figura 3.7.3.

Quando se compara a planaridade do ligante 2,2'-bis(feniltriazenido)tolano nos complexos binucleares (7) e (5), observa-se que no complexo de cobre(I) (5), o ligante é praticamente planar, já no complexo de cobre(II) (7) o ligante encontra-se distorcido. Esta flexibilidade do ligante diminui o efeito de impedimento espacial, sendo, essencial para a formação da estrutura centrossimétrica do complexo (7), bem como na formação da estrutura não-centrossimétrica do complexo (6).

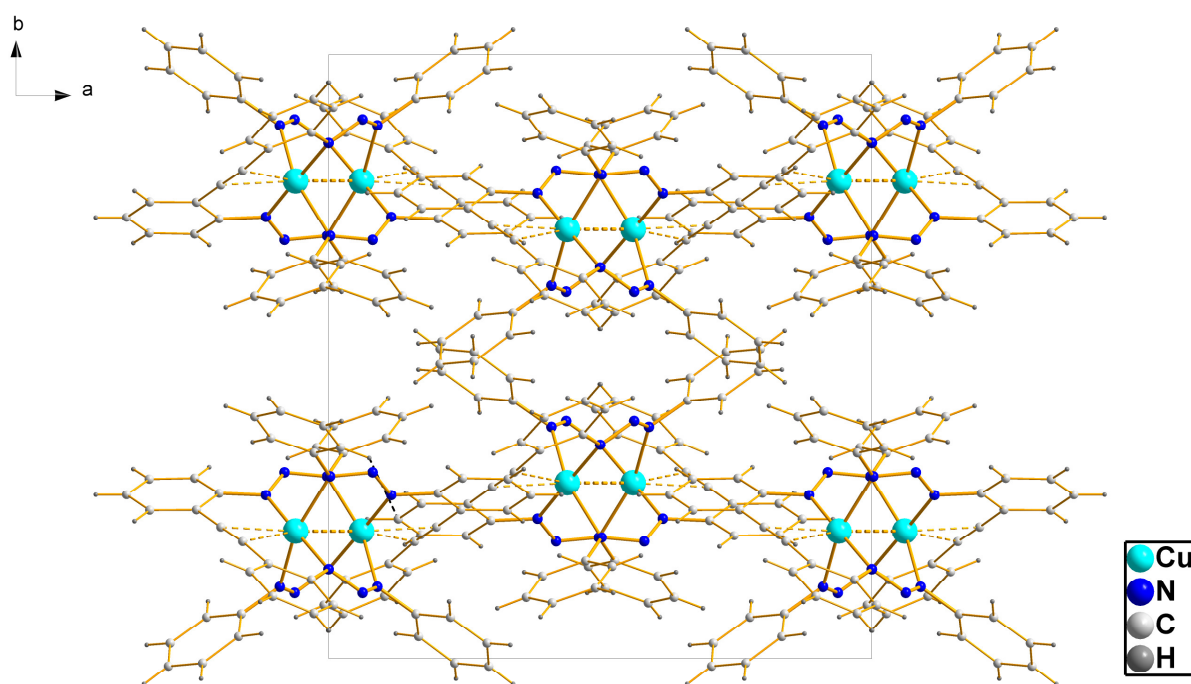


Figura 3.7.3 – Representação da cela unitária do composto (7), na direção cristalográfica [100].

3.8 Pró-ligante macrocíclico 6,15,23,32-tetraetoxicarbonil-2,2'-bis(triazenotolano) = 4,4'-dietiléster-2,2'-bis(triazeno)ditolano) (**8**)

Massa Molar = 726,24 g/mol - C₄₀H₃₄N₆O₈

O composto (**8**)⁹⁶ foi sintetizado a partir da diazotação de 4,4'-dietiléster-2,2'-diaminotolano^{91,93-95}, seguido do acoplamento do sal de diazônio formado com quantidades equimolares da mesma amina. Este composto foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), espectroscopia de infravermelho e Raman, análise elementar e espectrometria de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura.^{5,102,103}

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto (**8**) foram realizados em piridina deuterada (Py d⁵). O espectro de RMN de ¹H (300 MHz), na Figura 3.8.1, mostra os deslocamentos químicos do solvente superiores a 6 ppm e os deslocamentos dos hidrogênios alquílicos (multipletos em δ 2,46 e δ 5,57 ppm referentes a CH₃ (6H) e CH₂ (4H), respectivamente).

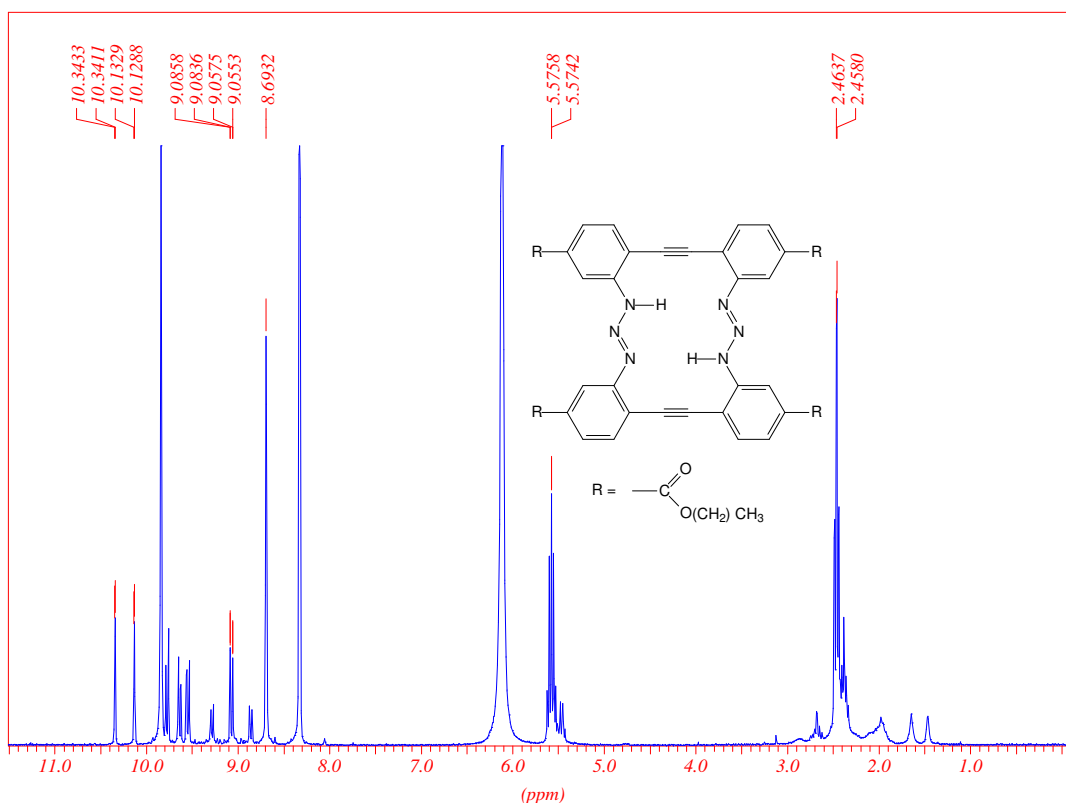


Figura 3.8.1 - Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto (**8**), em Py d⁵.

A expansão do espectro de RMN de ^1H na região de frequência alta, na Figura 3.8.2, permite visualizar dubletos em δ 8,87; 9,07; 9,22; 9,54; 9,65; 9,76 ppm (6H) referentes aos anéis aromáticos de uma metade da molécula e singletos em δ 10,15 e 10,35 ppm (2H) referentes aos dois grupos amina.

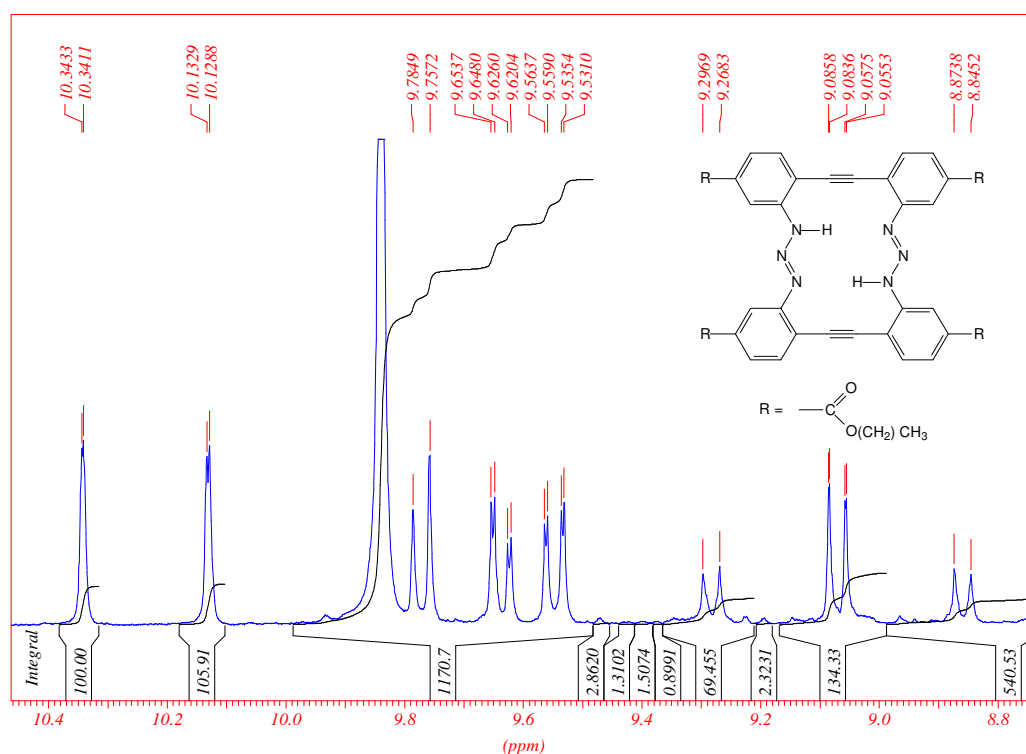


Figura 3.8.2 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto (**8**), na região de frequência alta.

O espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (**8**) em piridina deuterada (Py d^5), na Figura 3.8.3, mostra os deslocamentos dos carbonos alquílicos, em δ 15,88 e 16,01 ppm para os grupos CH_3 , e em δ 63,16; 63,59 ppm para os grupos CH_2 .

A expansão do espectro de RMN de ^{13}C , Figura 3.8.4, mostra o deslocamento em δ 80,95 ppm correspondente aos carbonos quaternários da ligação tripla. Os deslocamentos em δ 115,32; 120; 122,38; 127,97; 129,13; 129,70; 131,53; 131,62; 132,61; 134,0; 135,1 e 137,8 ppm foram atribuídos aos carbonos aromáticos. Os deslocamentos em δ 166,50 e 167,86 ppm correspondem aos carbonos dos grupos éster.

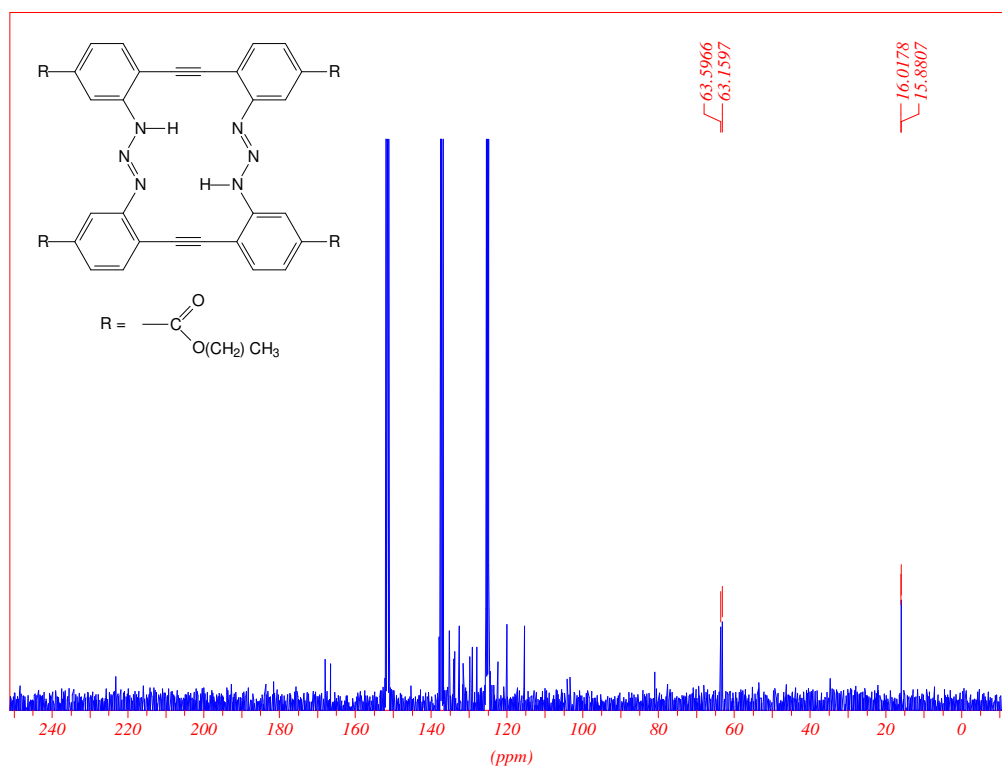


Figura 3.8.3 - Espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto **(8)**, em Py d^5 .

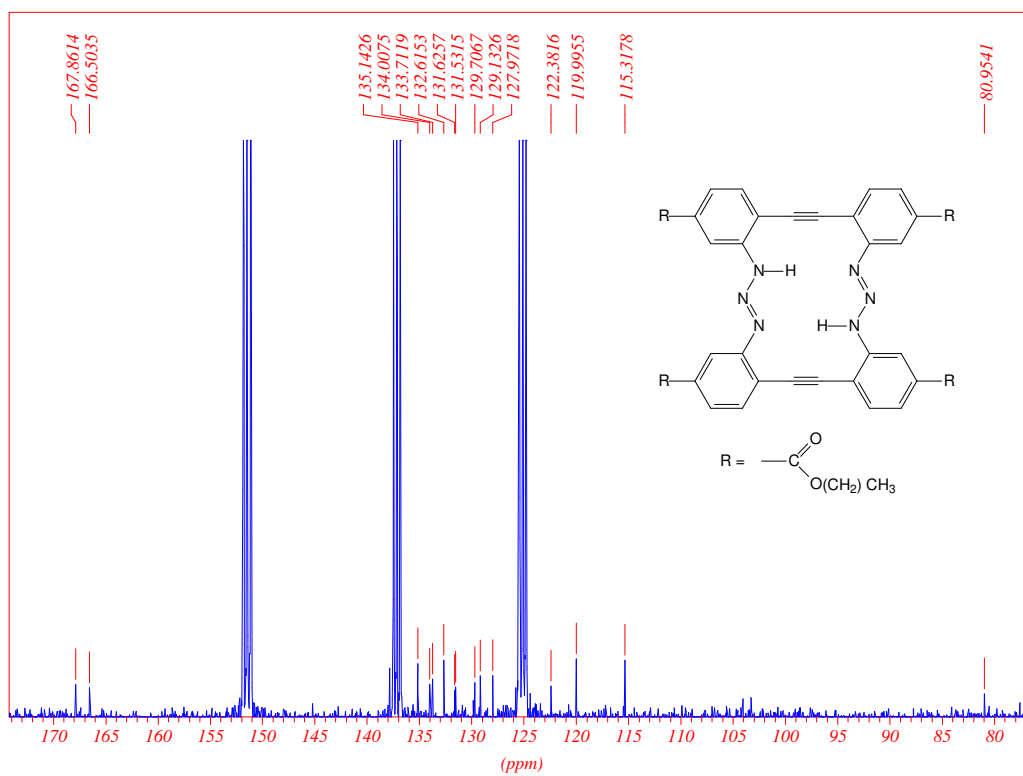


Figura 3.8.4 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto **(8)**.

O espectro de infravermelho, Figura 3.8.5, evidencia as seguintes atribuições: 3434 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ (fraco), 3101 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arla) (médio), 2980 e 2899 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Alquila) (forte), 1706 cm^{-1} para $\nu(\text{C=O})$ (muito forte), 1613 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ (Arla) deformação axial (muito forte), 1111, 1015 cm^{-1} para $\nu_s(\text{N-N})$ (muito forte), 801 cm^{-1} para $\delta(\text{C-H})$ deformação angular fora do plano (muito forte).

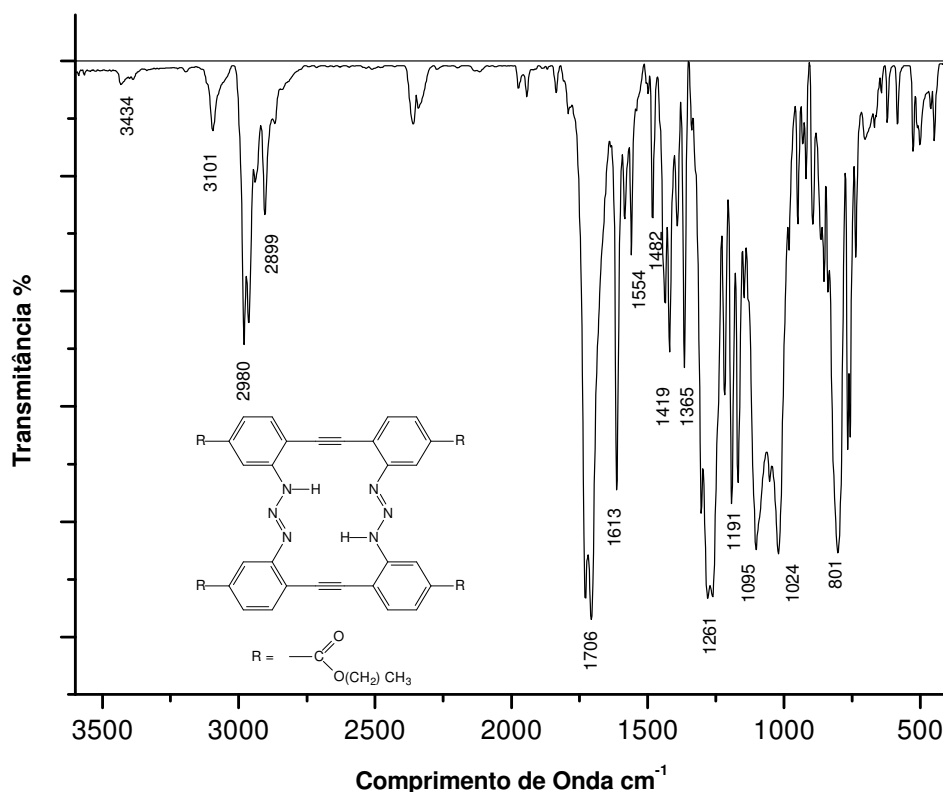


Figura 3.8.5 – Espectro na região do infravermelho do composto (8), em pastilha de KBr.

O espectro Raman mostra as seguintes atribuições: 3075 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arla) (médio), 2968, 2933 e 2903 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Alquila) (forte), 2213 cm^{-1} para $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$ (médio), 1726 cm^{-1} para $\nu(\text{C=O})$ (forte), 1614 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ (Arla) (muito forte), 1584 cm^{-1} $\nu(\text{N=N})$ (Arla) (muito forte), figura 3.8.6.

A análise elementar do composto (8) evidencia diferenças consideráveis entre os valores calculados e encontrados. Calculado (%): N = 11,57; C = 66,12; H = 4,68. Encontrado (%): N = 8,3; C = 54,4; H = 4,9.

A espectrometria de massa EI mostra o pico base em 44 m/z , que indica a presença de CO_2 , um pico em 363,2 m/z , que indica a metade do pró-ligante e um pico em 697,3 m/z , $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3]$, figura 3.8.7. O pico molar não é visível no espectro.

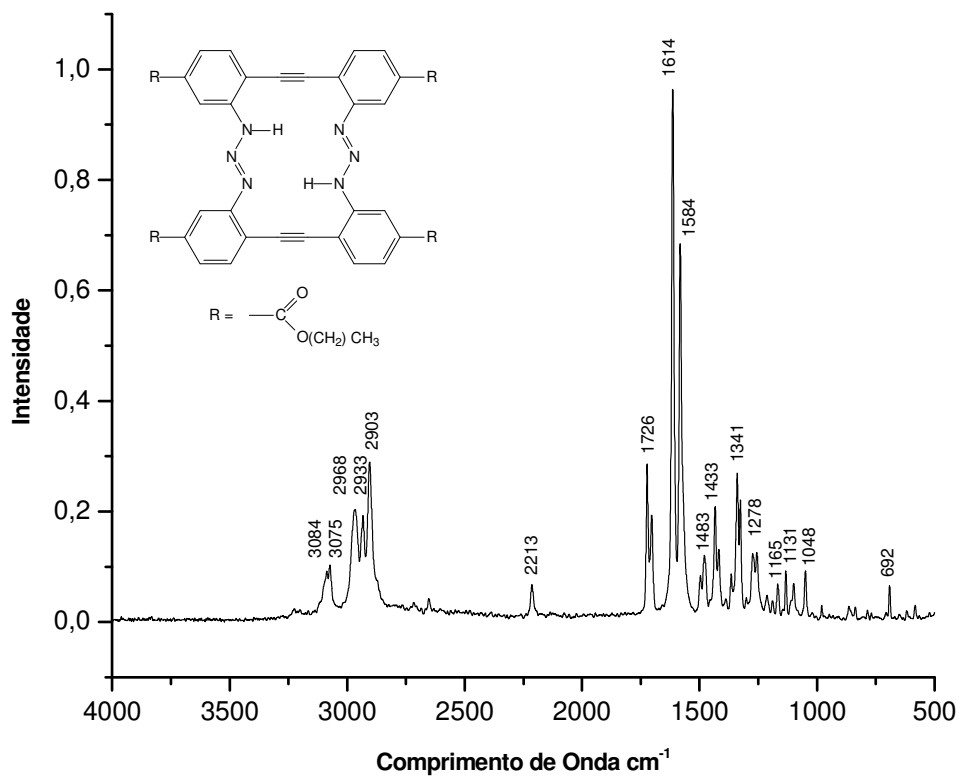


Figura 3.8.6 – Espectro Raman do composto (8).

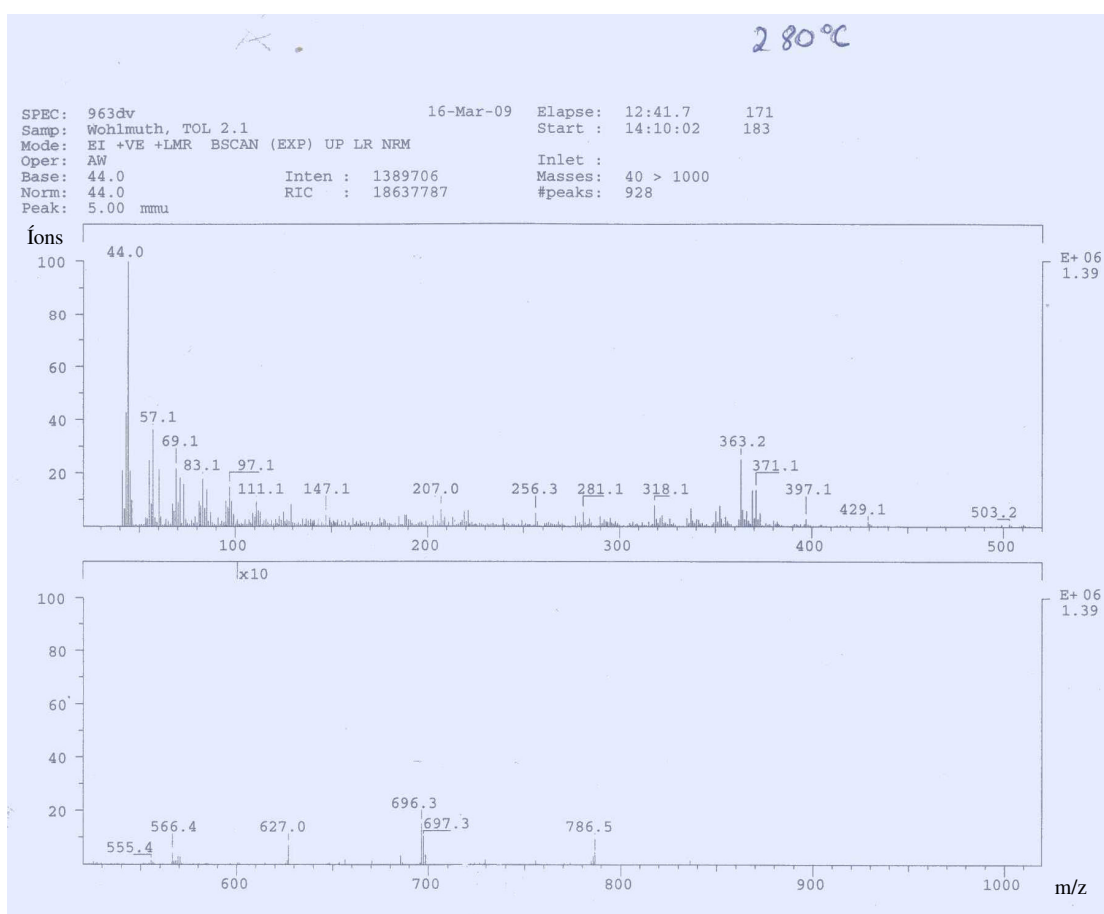


Figura 3.8.7 – Espectro de massa EI do composto (8).

3.9 Complexo $\{\text{Ni}^{\text{II}}[4,4'-(\text{dietiléster})-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{ditolano}](\text{py})_2\}\cdot\text{py}_2$ (**9**)

Massa Molar = 1099,73 g/mol – $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{NiO}_8 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$

O complexo (**9**)⁹⁶ foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 4,4'-(dietiléster)-2,2'-bis(triazenido)ditolano (**8**) desprotonado pela ação básica do etóxido de potássio, e cloreto de níquel(II) hexahidratado, em condições estequiométricas, em uma solução de tetrahydrofurano, piridina, hexano e etanol. Este complexo foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho e Raman e espectrometria de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{5,102,103} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

O espectro de infravermelho, figura 3.9.1, mostra as seguintes atribuições: 2987 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Alquila) (médio), 1714 cm^{-1} para $\nu(\text{C=O})$ (muito forte) e 1602 cm^{-1} para $\nu(\text{C=C})$ deformação axial (Arila) (médio), 1264 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ (muito forte), 761 cm^{-1} para $\delta(\text{C-H})$ deformação angular fora do plano (forte).

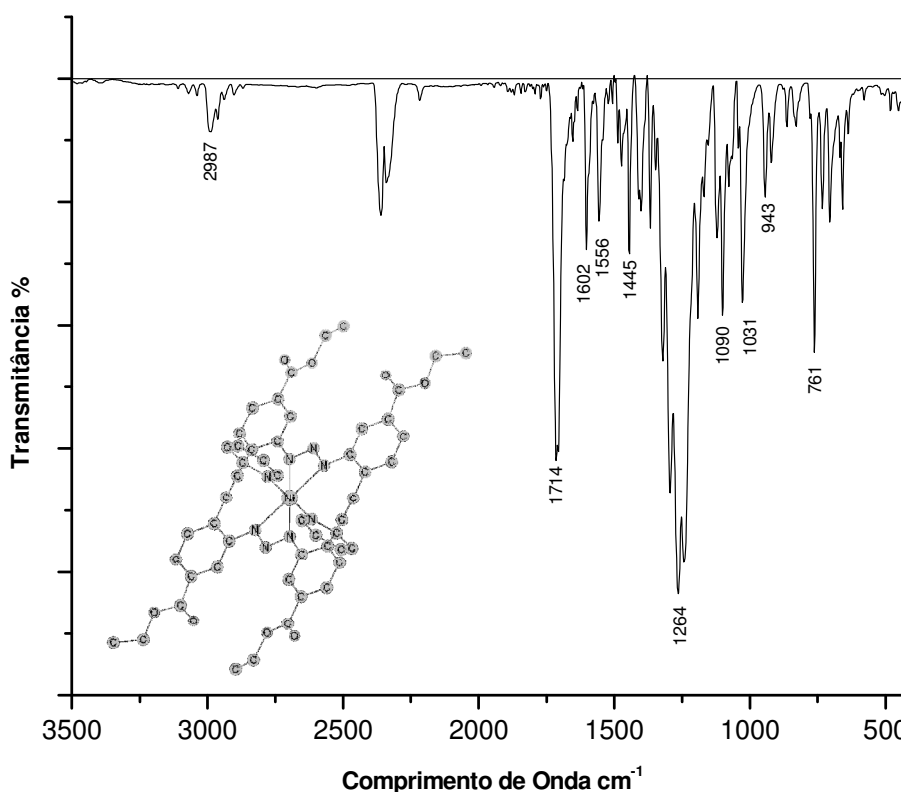


Figura 3.9.1 – Espectro na região do infravermelho do composto (**9**), em pastilha de KBr. As moléculas de piridina como solvato de cristalização foram omitidas na representação do composto (**9**).

O espectro Raman mostra as seguintes atribuições: 2225 cm^{-1} para $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$ (muito forte), 1709 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{O})$ (médio), 1595 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Arla) (muito forte), 1556 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte), 1216 cm^{-1} para $\nu_{as}(\text{NNN})$ (médio), Figura 3.9.2.

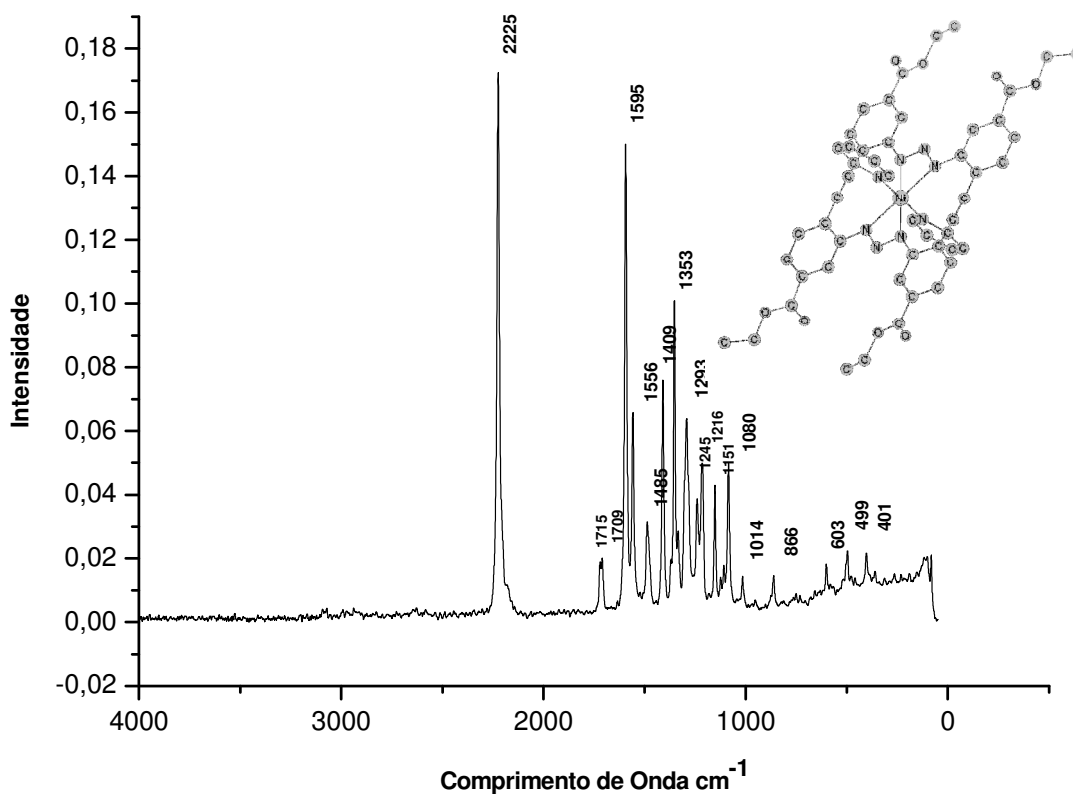


Figura 3.9.2 – Espectro Raman do composto (9). As moléculas de piridina como solvato de cristalização foram omitidas na representação do composto (9).

O espectro de massa ESI-TOF positivo mostra o pico base em 805,15 m/z (A), seguido de uma seqüência de picos, Figura 3.9.3. A seqüência A; A+0,5; A+1; A+1,5; A+2; A+2,5; A+3, A+3,5; A+4, A+4,5; A+5, observada, indica a presença de um cátion 2^+ . O valor 805,15 m/z corresponde a $[2 \text{ M}^+ - 4 \text{ piridinas}]^{2+}$ e presença de dois Na^+ , o valor em 1589,3 m/z corresponde a $[4 \text{ M}^+ - 8 \text{ piridinas}]^{2+}$ e a presença de um Na^+ e dois H^+ .

O sinal em 783,17 m/z (C) e a seqüência C+1, C+2 indicam $[\text{M}^+ - 2 \text{ piridinas}]$ e a presença de um próton H^+ . O sinal em 727,16 m/z (B) e a seqüência B+1, B+2 indicam $[\text{M}^+ - \text{níquel(II)} - 2 \text{ piridinas}]$ acrescido de três H^+ .

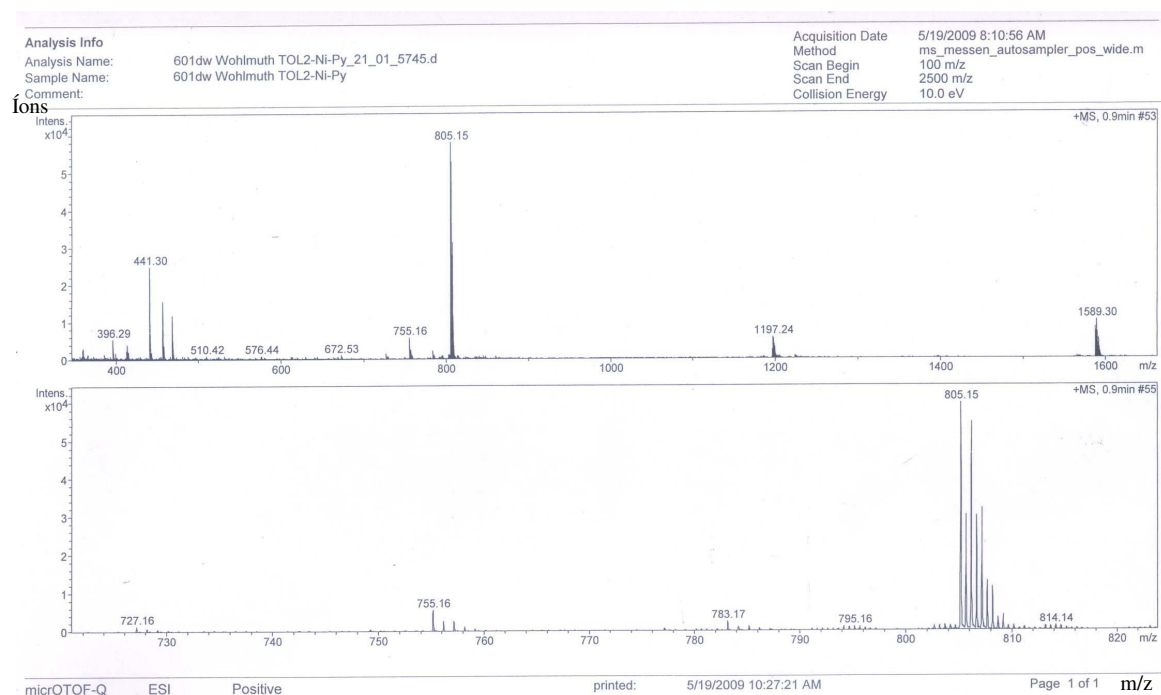


Figura 3.9.3 – Espectro de massa ESI-TOF positivo do composto (9).

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo $\{\text{Ni}^{\text{II}}[4,4'-(\text{dietiléster})-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{ditolano}(\text{py})_2]\} \cdot \text{py}_2$ (9), através de difração de raios-x em monocristal.

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (9) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahydrofurano, hexano e piridina do meio de reação que continha o ligante 4,4'-(dietiléster)-2,2'-bis(triazenido)ditolano e cloreto de níquel(II) hexahidratado. Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (9) estão listados na Tabela 3.9.1. Os átomos não-hidrogenóides e hidrogenóides do complexo (9) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças.

Tabela 3.9.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto (9). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	{Ni ^{II} [4,4'-(dieléster)-2,2'-bis(triazenido)ditolano](py) ₂]}·py ₂	
Fórmula empírica	C ₆₀ H ₅₂ N ₁₀ NiO ₈	
Peso molecular	1099,73 g	
Temperatura	293(2) K	
Radiação empregada	0,71073 Å (Mo Kα)	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1 (n° 2)	
Parâmetros de cela	$a = 9,3471(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 100,56(2)^\circ$
	$b = 9,378(2) \text{ \AA}$	$\beta = 95,745(15)^\circ$
	$c = 16,082(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 105,396(13)^\circ$
Volume	1319,6(7) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	1	
Densidade calculada	1,284 mg/m ³	
Coefficiente absorção linear	0,430 mm ⁻¹	
F(000)	532	
Dimensões do cristal	0,23 × 0,16 × 0,12 mm	
Região de varredura θ	2,29 a 27,50°	
Região de índices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas / independentes	33470 / 6033 [R _{int} = 0,1247]	
Região de varredura alcançada 2θ	27,50; 99,9 %	
Correções na absorção	Analítica	
Transmissão máx. e mín.	0,9503 e 0,9077	
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F ²	
Dados / restrições / parâmetros finais	6033 / 5 / 462	
Goodness-of-fit on F ²	1,036	
Índices de discordância finais [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0623, wR ₂ = 0,0949	
Índice de discordância (todos os dados)	R ₁ = 0,1446, wR ₂ = 0,1159	
Densidade eletrônica residual	0,360* e ⁻ - 0,421** e ⁻ ·Å ⁻³	

* 360 (e⁻ Å⁻³) para 0,4547; 0,2152; 0,1155 [0,89 Å do H18A].

** -0,421 (e⁻ Å⁻³) para 0,6225; 0,0180; 0,4938 [1,13 Å do Ni].

A representação da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo (9) é representada na Figura 3.9.4 e mostra um complexo de níquel(II), no qual o íon níquel(II) ocupa a posição centrossimétrica do ligante macrocíclico plano (doador de oito elétrons), coordenado por quatro átomos de nitrogênio das cadeias diazoamínicas desprotonadas. A geometria octaédrica distorcida do centro metálico é completada axialmente por dois ligantes piridina monodentados em posição *trans* entre si.

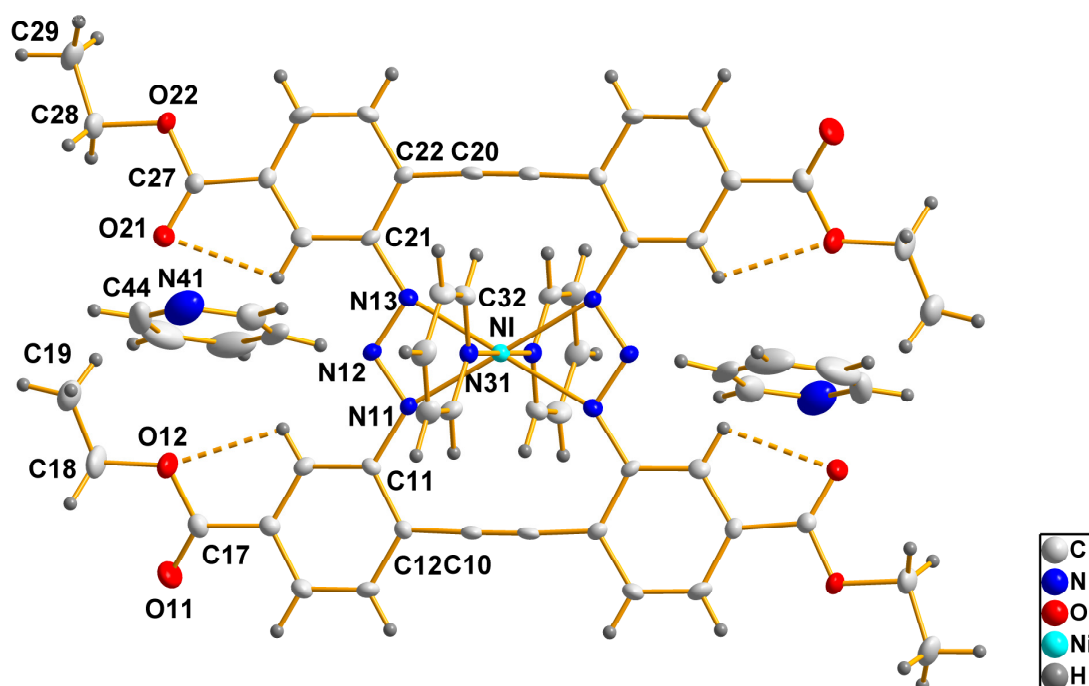


Figura 3.9.4 – Projeção da estrutura molecular do complexo (9). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Presença de ligações de hidrogênio intramoleculares.

Os dois grupos triazenidos no ligante *bis*(triazenido) macrocíclico atuam como ligantes quelato e formam anéis tensionados de quatro membros, quando coordenados ao metal. As ligações metal-nitrogênio são mais alongadas, quando comparadas a outros complexos da literatura. Este alongamento deve-se a rigidez da estrutura do ligante macrocíclico.

A cavidade do ligante [4,4'-(dietiléster)- 2,2'-*bis*(triazenido)ditolano apresenta 4,36 Å de distância transversal entre os átomos de nitrogênio, o que é adequado para a complexação de íons metálicos de transição.

Há presença de ligações de hidrogênio intramoleculares clássicas, Tabela 3.9.2.

Tabela 3.9.2 – Ligações de hidrogênio intramoleculares observadas para o composto (**9**) (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D–H···A	D–H (Å)	D–H···A (Å)	H···A (Å)	D–H···A (°)
C16–H16···O12	0,85(3)	2,756(4)	2,42(3)	104(2)
C26–H26···O21	0,93(3)	2,810(4)	2,45(3)	103(2)

Os átomos C11–C12–C10–C20–C22–C21–N13–N12–N11 desviam do plano formado pela cavidade do ligante em apenas 0,0261°. O anel quelato desvia do plano formado pela cavidade do ligante em 1,09(1)°.

Os anéis piridina ligados ao íon níquel(II) são praticamente planares e desviam do plano formado pela cavidade do ligante e pelo anel quelato em 89,99(1)° e 84,07(1)°.

Os átomos dos anéis C11–C16 e C21–C26 desviam do plano dos seus respectivos anéis aromáticos em somente 0,0043° e 0,0096°, respectivamente.

Os átomos nos grupos ésteres C17–O11–O12 e C27–O21–O22 não desviam do plano formado pelos respectivos grupos, já o plano formado pelo grupo éster C17–O11–O12 desvia 14,07(4)° do plano formado pelo anel aromático C11–C16, e o grupo éster C27–O21–O22 desvia apenas 3,09(5)° do plano formado pelo anel aromático C21–C26. O desvio dos grupos ésteres em relação aos anéis aromáticos do ligante é pequena devido a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares clássicas.

O ângulo de ligação entre NNN do composto (**9**) corresponde a 109,6(2)° o que é semelhante ao ângulo descritos na literatura⁵ para complexos *bis*(triazenidos) macrocíclicos de níquel(II) e cobalto(II) e menor que o ângulo descrito na literatura⁵ para um pró-ligante *bis*(triazeno) macrocíclico. O ângulo correspondente a uma hibridização sp² equivale a 120°, já o ângulo 109,6(2)° observado para o composto (**9**) está bem mais próximo de um hibridização sp³ (109,5°) do que uma hibridização sp². Os demais ângulos de ligação selecionados para o composto (**9**) estão descritos na tabela 3.9.3.

A distância Ni–N31 corresponde a 2,065(2) Å e as distâncias Ni–N11 e Ni–N13 correspondem a 2,18(2) e 2,19(2) Å, respectivamente. A literatura¹⁰⁵ descreve valores semelhantes, sendo Ni–N_{py} 2,08(2) Å e Ni–N_{triazenido} 2,18(2) Å.

Os comprimentos de ligação entre N11–N12 e N12–N13 no composto (**9**) são ambos iguais a 1,312(3) Å. Isto é resultado da forte ressonância entre o anel aromático e o grupo triazenido. Estes e outros valores estão descritos na tabela 3.9.3.

Tabela 3.9.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**9**). Desvio padrão entre parênteses.

C10–C20#1	1,193(4)	N11–N12	1,312(3)
C10–C12	1,434(4)	N11–Ni	2,180(2)
N12–N13	1,312(3)	Ni–N13#1	2,190(2)
C11–N11	1,425(3)	N13–Ni	2,190(2)
Ni–N11#1	2,180(2)	N31–Ni	2,065(2)
Ni–N31#1	2,065(2)	C17–O12	1,347(4)
C18–O12	1,460(4)	C18–C19	1,489(5)
C17–O11	1,208(3)	C20–C10#1	1,193(4)
C27–O21	1,212(3)	C27–O22	1,345(4)
C28–O22	1,466(4)		
C20#1–C10–C12	178,5(3)	N11–Ni–N13#1	121,22(9)
O11–C17–O12	122,7(3)	C10#1–C20–C22	176,7(3)
O21–C27–O22	123,0(3)	N12–N11–C11	111,3(2)
N12–N11–Ni	96,02(17)	C11–N11–Ni	152,64(19)
N11–N12–N13	109,6(2)	N12–N13–C21	111,3(2)
N12–N13–Ni	95,57(17)	N31–Ni–N11#1	90,91(9)
N31#1–Ni–N11#1	89,09(9)	N31–Ni–N11	89,09(9)
N31#1–Ni–N11	90,91(9)	N31–Ni–N13	90,43(9)
N31#1–Ni–N13	89,57(9)	N11#1–Ni–N13	121,22(9)
N11–Ni–N13	58,78(9)	N31–Ni–N13#1	89,57(9)
N31#1–Ni–N13#1	90,43(9)	N11#1–Ni–N13#1	58,78(9)

Simetria de transformação para gerar os átomos equivalentes: #1 -x+1,-y,-z+1

A estrutura cristalina mostra moléculas do complexo (**9**) relacionadas entre si por translação ao longo da direção cristalográfica [010] originando cadeias através de interações C–H⋯(O)COEt envolvendo o grupamento *para* C–H do ligante axial piridina e o oxigênio

carbonílico de um substituinte *para*-EtO(C=O)C₆H₃ da molécula do complexo adjacente. Estas cadeias formadas, relacionam-se entre si, por translação ao longo da direção cristalográfica [111] na cela elementar, através de interações C–H...py envolvendo o grupamento C–H (metileno) de um substituinte *para*-EtO(C=O)C₆H₃ de uma molécula do complexo (9) e o ponto centróide do solvato de cristalização piridina e, através de interações C_{py}–H...py envolvendo o grupamento *meta*-C–H do solvato de cristalização piridina e o ponto centróide do ligante piridina axial da molécula do complexo adjacente. Isto resulta em um arranjo cristalino supramolecular (2-D) estendido e paralelo ao plano cristalográfico (100), ver figura 3.9.5.

Adicionalmente são observadas interações de van der Waals C–H...H–C ao longo da direção cristalográfica [010] a partir do grupamento *meta*-C–H da piridina do solvato de cristalização e o grupamento C–H (metila) de um substituinte *para*-EtO(C=O)C₆H₃ da molécula do complexo adjacente, e a partir do grupamento *para*-C–H do ligante axial piridina e o grupamento *meta*-C–H de um fragmento fenila da unidade molecular do complexo (9) adjacente.

Os arranjos supramoleculares gerais são formados através de ligações não-covalentes e ligações covalentes. A química supramolecular se torna importante para o estudo da capacidade de reconhecimento do substrato pelo receptor, para o estudo do grau de ordem e interações entre subunidades, sistema de empacotamento e interações intermoleculares entre as supramoléculas.

A estrutura do complexo (9) é um ótimo exemplo para o estudo da química supramolecular. Na estrutura (9) há a presença de forças eletrostáticas fortes na formação da supramolécula ou complexo e, também, há a presença de interações menos específicas como forças de van der Waals e forças eletrostáticas fracas, que dão origem no estado sólido ao *clathrate*.

O *clathrate* é formado pela presença de duas moléculas de piridina como solvatos de cristalização preenchendo as cavidades formadas entre as supramoléculas (9).

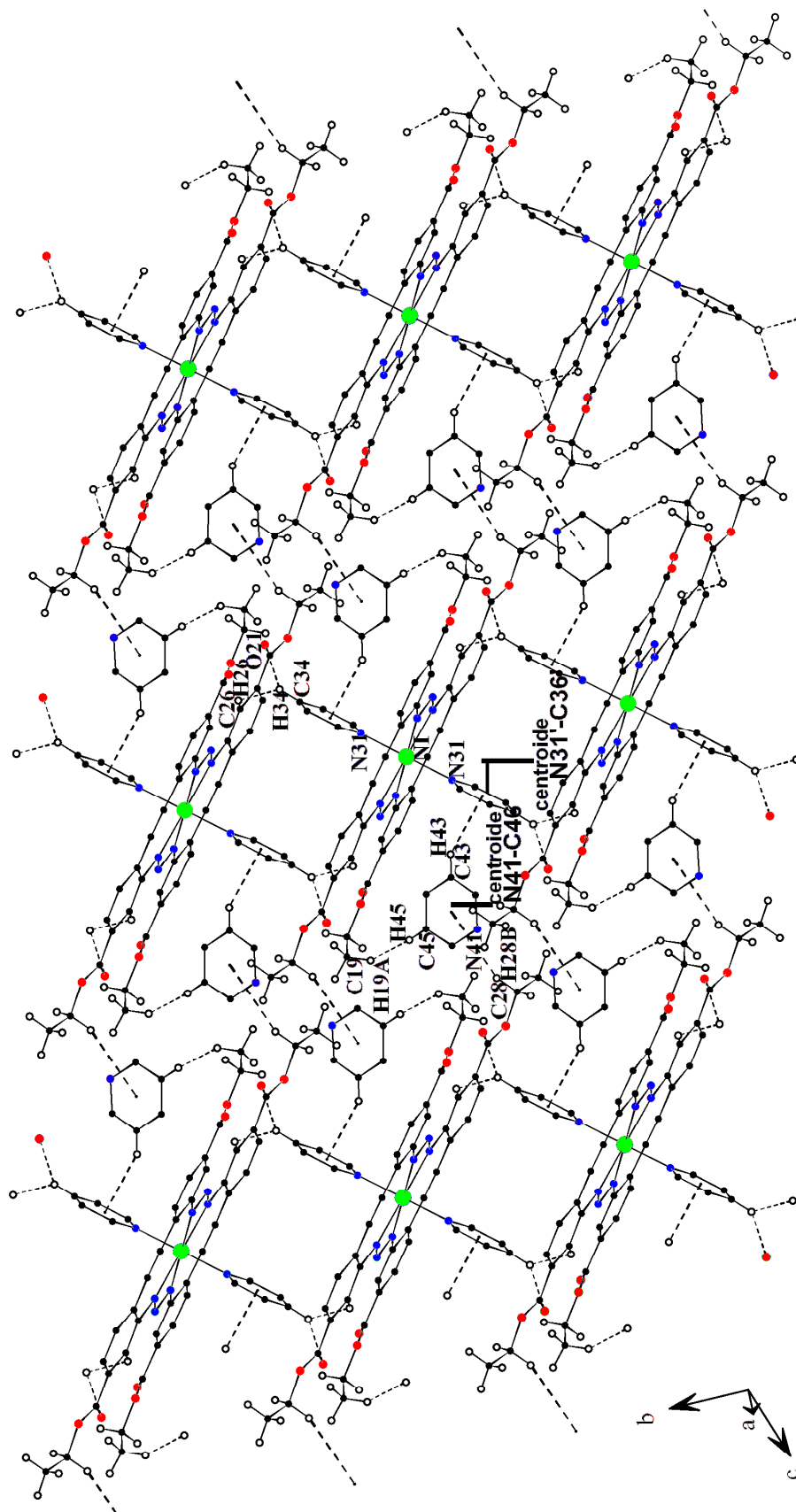


Figura 3.10.11 – Associação bidimensional do complexo (9) e molécula de piridina do solvato de cristalização. Interações intermoleculares são representadas com linhas pontilhadas. (') 1-x, -y, 1-z; (") 1-x, 1-z, 1-z; ("") 2-x, 1-y, 2-z.

3.10 Triazeno macrocíclico [2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano · H₂O] = [2,2'-bis(triazeno)di-difenilbutadiino · H₂O] (10)

Massa Molar = 504,54 g/mol - C₃₂H₁₈N₆ · H₂O

O composto (10) foi sintetizado a partir da diazotação de 2,2'-diaminobutadiinotolano^{97,98}, seguido do acoplamento do sal de diazônio formado, com quantidades equimolares da mesma amina. Este composto foi caracterizado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H RMN e ¹³C RMN), análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman e espectrometria de massa. Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{5,99-103} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto (10) foram realizados em piridina deuterada (Py d⁵). O espectro de RMN de ¹H (300 MHz), na Figura 3.10.1, mostra os deslocamentos do solvente e os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos em frequência alta. Em δ 12,8 ppm observa-se um hidrogênio do grupo N–H.

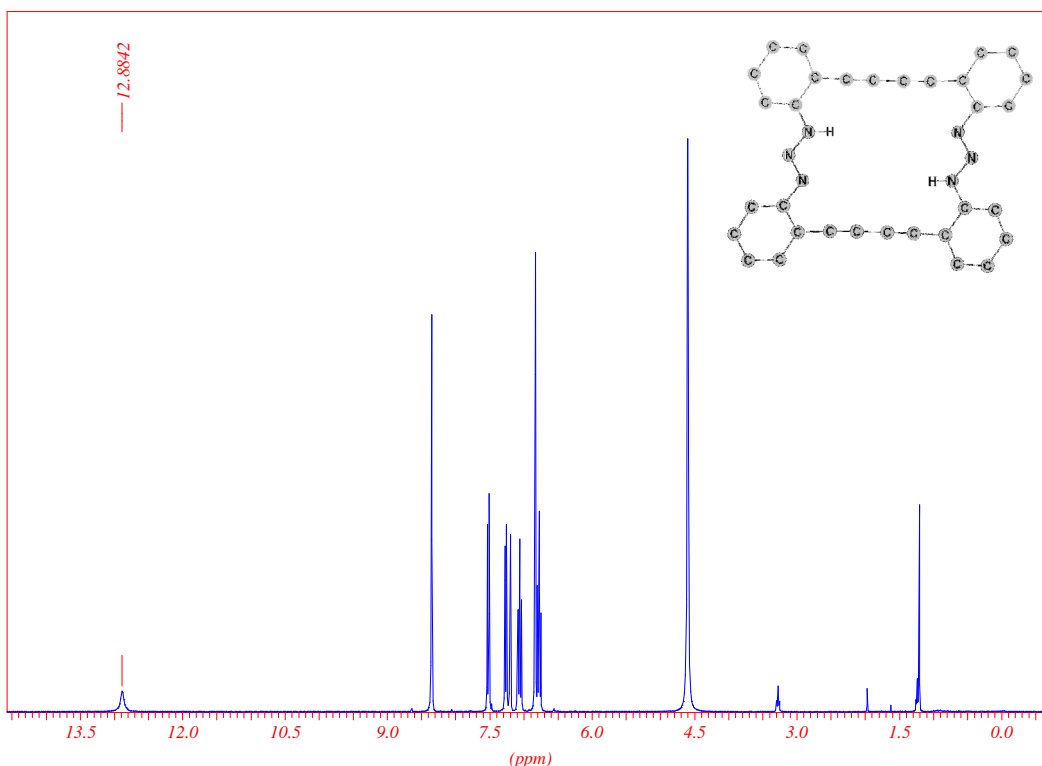


Figura 3.10.1 - Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto (10), em Py d⁵.

A expansão do espectro de RMN de ^1H na região dos hidrogênios aromáticos, na Figura 3.10.2, permite visualizar dupletos em δ 7,52 e 7,27 ppm (2H) e tripletos em δ 7,06 e 6,77 ppm (2H).

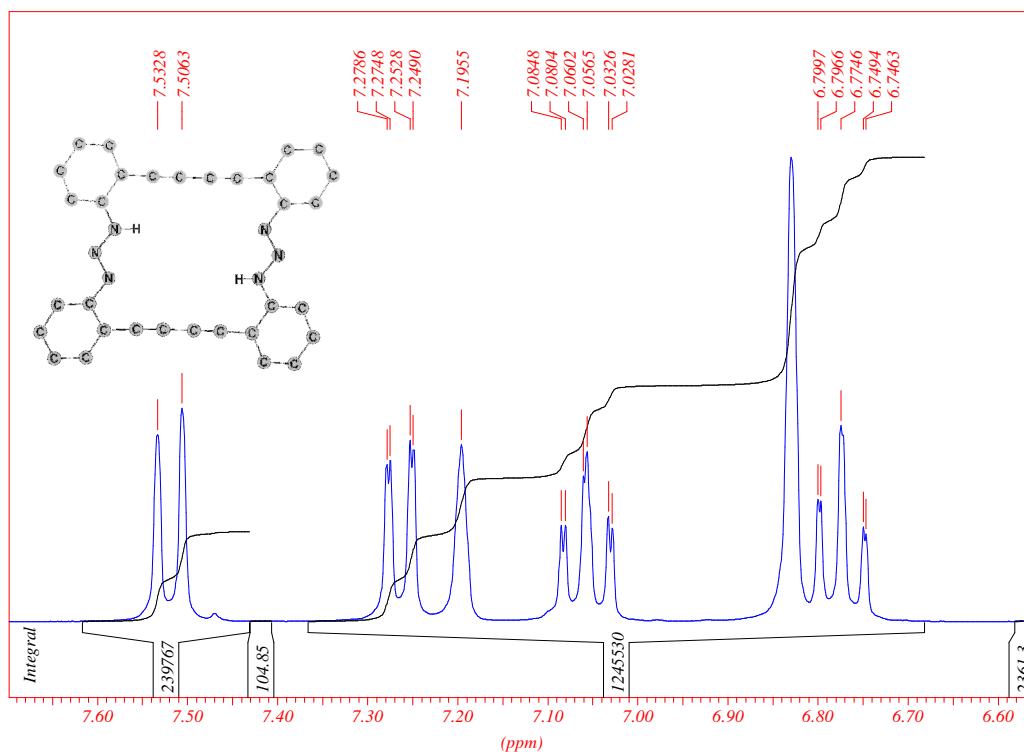


Figura 3.10.2 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto (**10**) na região dos hidrogênios aromáticos.

O espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (**10**), na Figura 3.10.3, mostra os deslocamentos dos carbonos aromáticos em δ 148,18; 133,43; 130,29; 124,95; 116,02 e 113,18 ppm, e dos carbonos alquílicos (tripla ligação) em δ 79,60 e 79,85 ppm.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.10.4, evidencia as seguintes atribuições: 3349 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ banda larga (fraco), esta banda indica, ainda, a presença de água, 3182, 3061 e 2968 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arla) (fraco), 2210 cm^{-1} para $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (médio), 1579 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Arla) deformação axial (muito forte), 1510 para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (muito forte), 744 cm^{-1} para $\delta(\text{C-H})$ deformação angular fora do plano (muito forte).

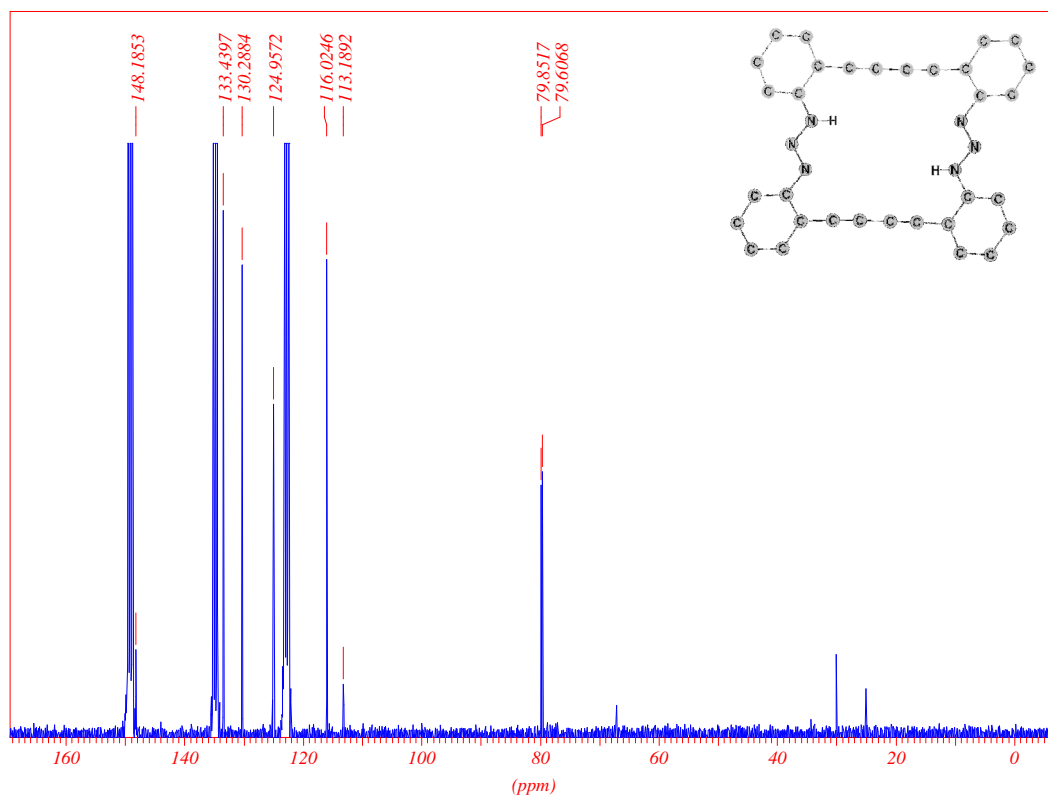


Figura 3.10.3 - Espectro de RMN de ^{13}C (75,53 MHz) do composto (**10**), em Py d^5 .

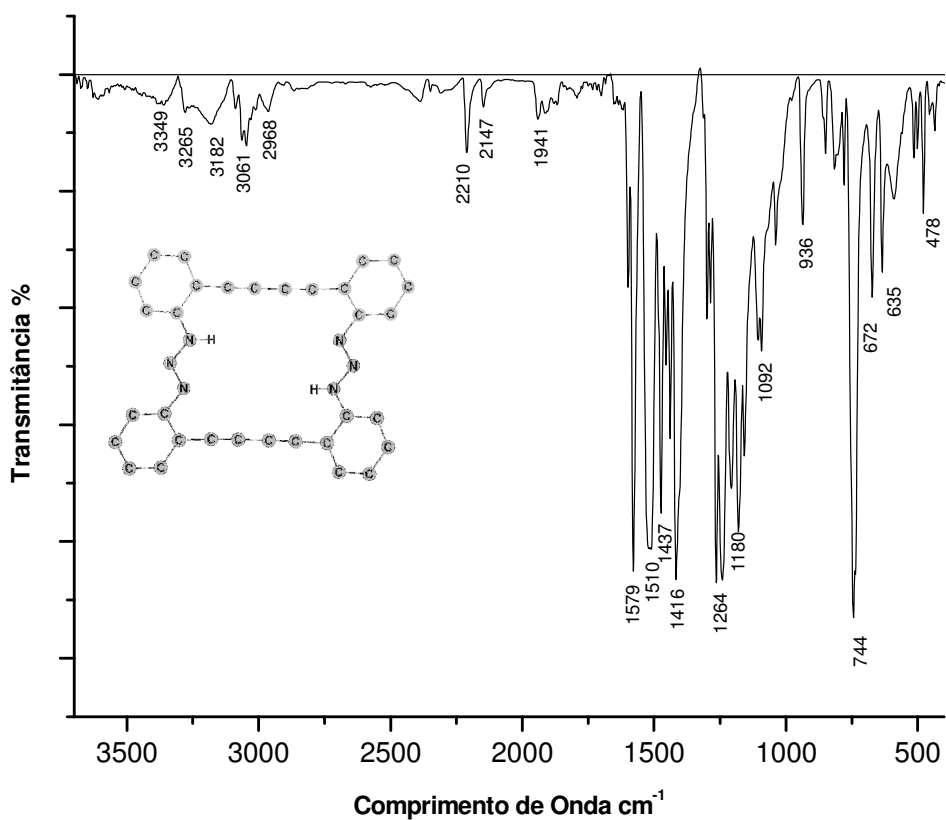


Figura 3.10.4 – Espectro na região do infravermelho do composto (**10**), em pastilha de KBr.

A espectroscopia Raman, Figura 3.10.5, evidencia as seguintes atribuições: 3068 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arla) (médio), 2212 cm^{-1} para $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (muito forte), 1554 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Arla) (forte), 1487 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (médio).

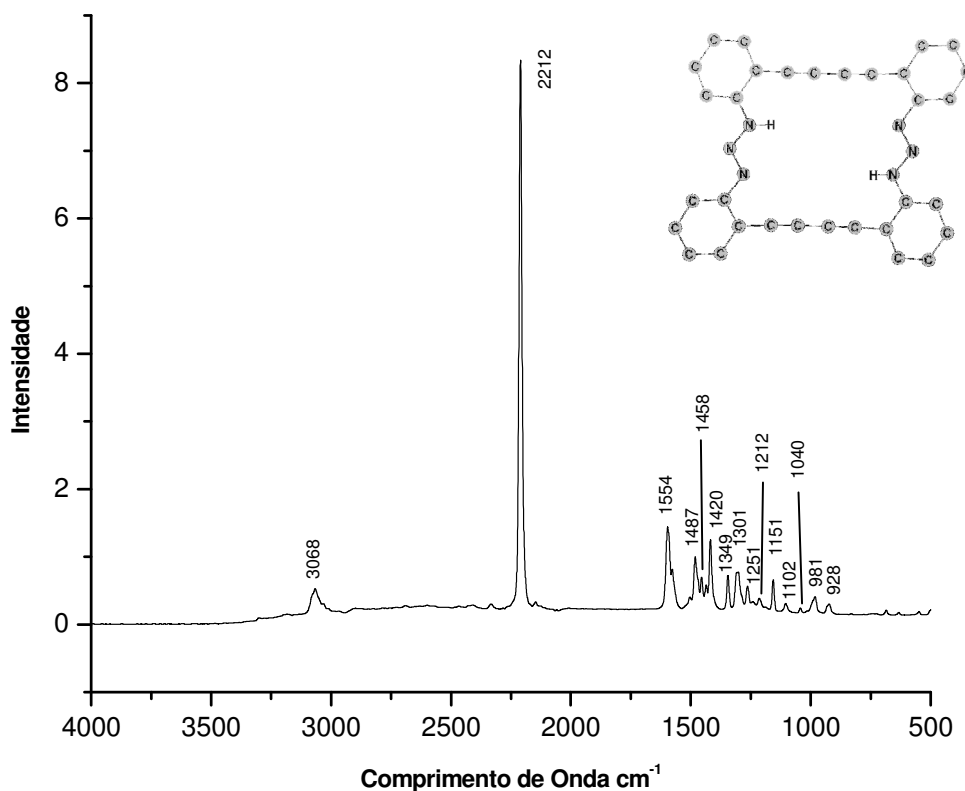


Figura 3.10.5 – Espectro Raman do composto (10).

A análise elementar do composto (10) evidencia a proximidade entre os valores calculados e os encontrados. Calculado (%): N = 16,66; C = 76,19; H = 3,97. Encontrado (%): N = 15,02; C = 76,66; H = 4,25. O mol total do composto (10) foi calculado com a presença de uma molécula de água.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) em amostra sólida, previamente seca, foi realizada na tentativa de demonstrar que realmente há presença de uma molécula de água incorporada à estrutura do composto (10), Figura 3.10.6. O deslocamento em 5,1 ppm pode indicar a presença de água incorporada à molécula de (10).

A espectrometria de massa EI revela o pico molar em 486,1 m/z . O pico base é mostrado em 457,1 m/z e indica $[\text{M}^+ - \text{N}_2 + \text{H}^+]$. O sinal em 243 m/z indica $[\text{M}^+/2]$, em 232 m/z indica a amina 2,2'-diamino-butadiinotolano, em 200 m/z indica o grupo butadiinotolano e o sinal em 44 m/z indica a presença do gás carbônico do ar, Figura 3.10.7.

InfinityPlus

```

filename=H-Depth4-15-4
dir=/export/home/wilfried/data/0911/Aline/H-Depth4-15-4
com=
plot_com=Ga71-ZnO+5mol%Ga2O3
date=12/4/2009
time=11:20:13

ac=360
ppfn=EinpuEsatDepth4
# acq's (x 9)=360
ppg ch1=2
spect freq=162.5423150MHz
ppg ch2=1
spect freq=401.5106470MHz
X 90 pulse=2.50u
X 180 pulse=5.00u
X 90 pulse=2.50u
comb delay=35.00m
X phase preset=0.10u
delay between pi pulu=100.00u
receiver delay=8.00u
dwell=5.000u
acq delay=8.00u
spectrum width=200.000kHz
pulse delays=3.000s
acq time=61.920m
X rf ampli=0.1500
X rf ampli=0.0000
X scalar=1.0000
receiver phase=0.0
acq length=16384
dummy pulses=0
receiver bandwidth=260.0khz
receiver gain=5.00
comb=0
trans duty=0.000
1D time (min)=18.492
spin rate=15.000kHz
em_ctr1=0.000000
tbl=100.000000
tph01=-19.000000
tph11=0.000000
rmp=401.510652
rmv=0.000000
current_size=16384
y_scale=774.159302

```

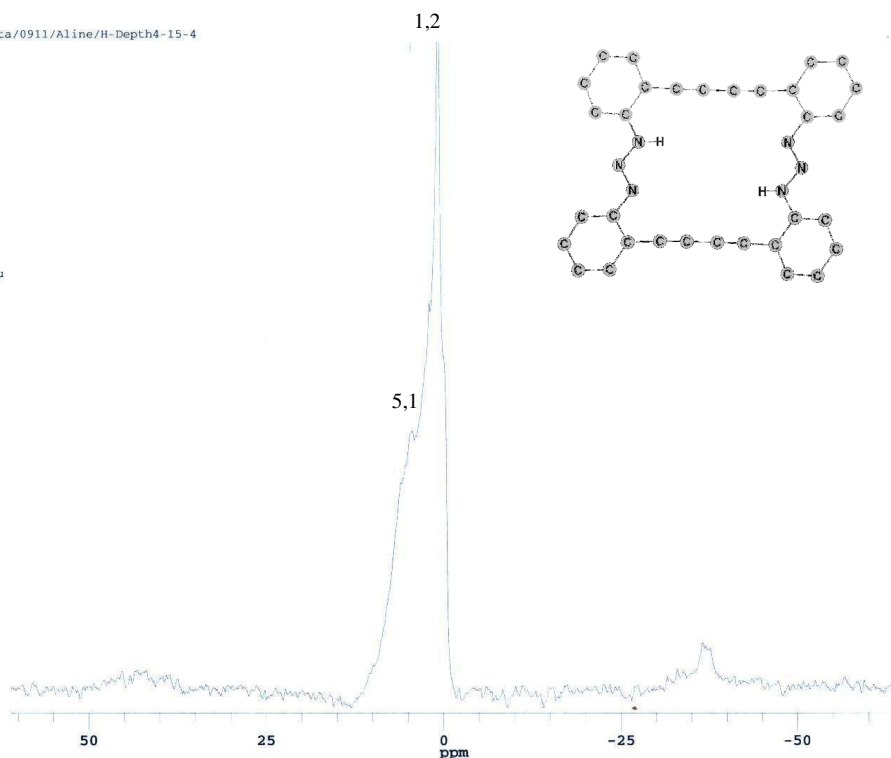


Figura 3.10.6 – Espectro de ^1H RMN em amostra sólida do composto (10).

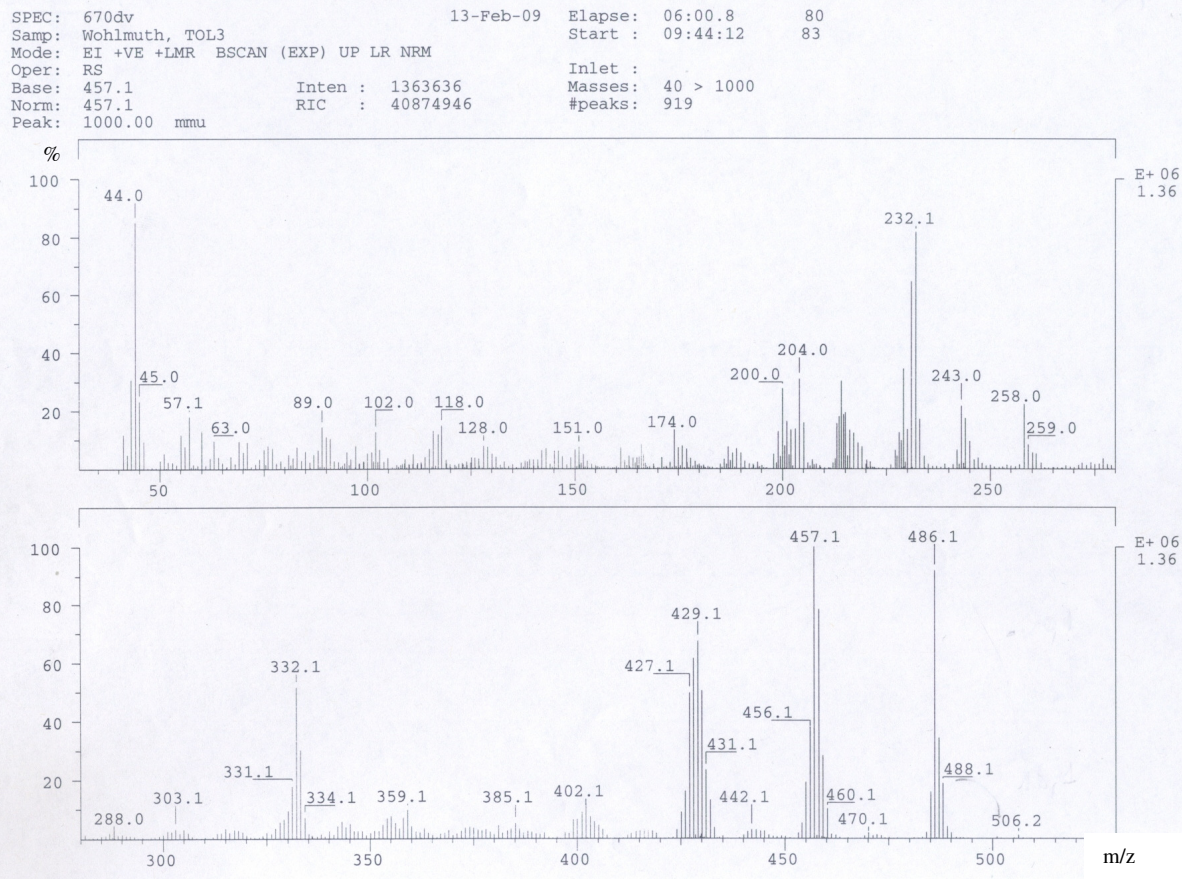


Figura 3.10.7 – Espectro de massa EI do composto (10).

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de [2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano · H₂O] (10), através de difração de raios-x em monocristal

A formação de cristais amarelos do composto (10), adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes tetrahydrofurano e piridina de uma solução concentrada contendo o composto (10). Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina estão listados na Tabela 3.10.1. Os átomos não-hidrogenóides e hidrogenóides do composto (10) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier

Tabela 3.10.1 - Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura cristalina para o [2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano · H₂O] (10). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	[2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano · H ₂ O]
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₁₈ N ₆ · H ₂ O
Peso molecular	504,54 g
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-Kα
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico / P -1 (n° 2)
Parâmetros da cela unitária	$a = 3,83240(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 83,2290(10)^\circ$ $b = 11,6051(2) \text{ \AA}$ $\beta = 83,7510(10)^\circ$ $c = 14,4207(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 80,6380(10)^\circ$
Volume	625,77(2) Å ³
Número de fórmulas elementares (Z)	1
Densidade calculada	1,339 mg/m ³
Coefficiente de absorção linear	0,085 mm ⁻¹
F(000)	262
Dimensões do cristal	0,252 x 0,054 x 0,052 mm
Região de varredura θ	3,21 a 30,09°
Região dos índices	-5 ≤ h ≤ 5, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões coletadas / independentes	20564 / 3663 [R _{int} = 0,0523]
Região de varredura alcançada 2 θ	30,09°, 99,5 %
Correção de Absorção	Analítica

Continuação da tabela 3.10.1 na próxima página.

Tabela 3.10.1 - Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura cristalina para o [2,2'-bis(triazeno)dibutadiinotolano · H₂O] (**10**). Desvio padrão entre parênteses.

Transmissão max. e mín.	0,9983 and 0,98
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros	3663 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F^2	1,019
Índice de discordância R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0543$, $wR_2 = 0,1388$
Índice de discordância R todos os dados	$R_1 = 0,1107$, $wR_2 = 0,1679$
Densidade eletrônica residual	0,361 e -0,193 e.Å ⁻³

A estrutura molecular do composto (**10**) é representada na Figura 3.10.8, e mostra a presença de uma molécula de água no interior da cavidade, com desordem de 50 % em cada uma das posições evidenciadas. Os dois hidrogênios H1' e H2 do triazeno apresentam, entre si, também uma desordem de posição de 50 %. Todos os hidrogênios foram encontrados através de Fourier-diferenças.

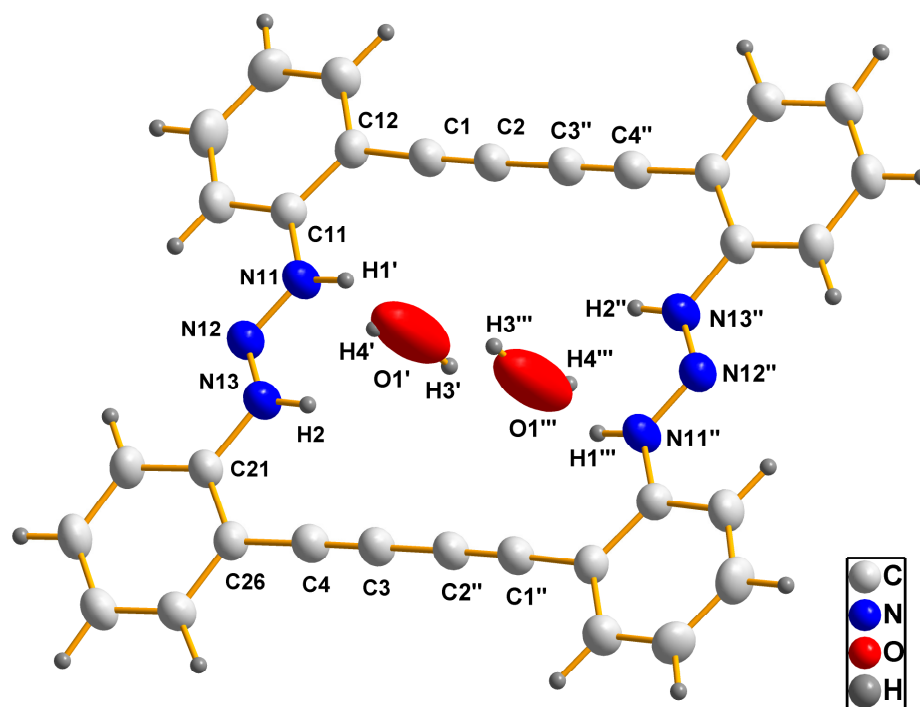


Figura 3.10.8 – Projeção da estrutura molecular do composto (**10**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Operadores de simetria: (') $1+x,y,z$ (') $1-x,-y,2-z$ (''') $-x,-y,2-z$.

O *bis*(triazeno) macrocíclico (**10**) foi idealizado a partir do *bis*(triazeno) macrocíclico 9,26-Dihidro-*bis*-10,27-ilidino-tetrabenzo[d,h,m,q]-[1,2,3,10,11,12]hexa-azo-ciclo-octadecino^{5,61}, pela inserção de mais um grupo etinil como grupo de expansão. Os grupos etinil da cavidade preservam a planaridade da molécula e afastam os hidrogênios e os nitrogênios dos grupos triazenos opostos em 5,09(1) e 6,810(2) Å, respectivamente, o que corresponde a um valor maior que duas ligações simples metal-nitrogênio.

O composto (**10**) é considerado planar, sendo que o desvio médio da planaridade dos átomos que compõem os anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 é de 0,0048° e 0,0027°, respectivamente. Os planos formados pelos anéis aromáticos C11–C16 e C21–C26 desviam, respectivamente, em 4,99(1)° e 11,97(1)° do plano formado pelo grupo triazeno N11–N12–N13.

O desvio médio da planaridade dos átomos que compõem toda a molécula é de 0,0913°, já o plano formado por toda a molécula desvia em 7,3(1)° do plano formado pelo grupo triazeno N11–N12–N13.

Os comprimentos de ligação N11–N12, N12–N13, N11–H1', N13–H2, N13–C21 e N11–C11 correspondem respectivamente a 1,3067(19); 1,290(2); 0,89(2); 0,856(2); 1,406(2) e 1,400(2) Å. A literatura⁵ descreve comprimentos de ligação N–C_{aromático} e N–N semelhantes, ao encontrados para o composto (**10**), no entanto, os comprimentos de ligação N11–N12 e N12–N13 não são idênticos entre si como no *bis*(triazeno) macrocíclico 9,26-Dihidro-*bis*-10,27-ilidino-tetrabenzo[d,h,m,q]-[1,2,3,10,11,12] hexa-azo-ciclo-octadecino descrito na literatura⁵.

No composto (**10**), as triplas ligações C1≡C2 e C3≡C4 apresentam comprimentos de 1,199(2) e 1,201(2) Å, e as ligações simples C1–C12 e C4–C26 apresentam comprimentos de 1,430(2) e 1,427(2) Å, respectivamente e são semelhantes aos valores descritos na literatura.^{5,61}

A ressonância no composto (**10**) ainda pode ser evidenciado pelos comprimentos de ligação nos anéis aromáticos, que variam entre 1,376(2) e 1,408(2) Å, e pelo comprimento da ligação simples C2–C3'', que corresponde a 1,368(2) Å.

O ângulo N11–N12–N13 corresponde a 112,56(13)°, e é um pouco menor que o ângulo de 114,2(2)° descrito na literatura.^{5,61}

Os ângulos formados entre C1–C2–C3'' e C4–C3–C2'' correspondem a 178,84(18)° e 178,93(19)°, respectivamente, são quase lineares.

Demais comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos selecionados para o composto (**10**) estão descritos na Tabela 3.10.2.

Tabela 3.10.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**10**).
Desvio-padrão entre parênteses.

C11–N11	1,400(2)	C21–C22	1,92(2)
C21–N13	1,406(2)	C1–C2	1,199(2)
C1–C12	1,430(2)	N12–N13	1,290(2)
N12–N11	1,3067(19)	C26–C4	1,427(2)
C4–C3	1,201(2)	C2–C3#1	1,368(2)
C3–C2#1	1,368(2)		
C2–C1–C12	177,24(17)	C13–C12–C11	119,04(14)
C13–C12–C1	120,12(14)	C11–C12–C1	120,83(14)
N13–N12–N11	112,56(13)	N12–N11–C11	117,07(14)
N12–N13–C21	116,36(14)	C14–C13–C12	120,58(16)
C3–C4–C26	178,52(17)	C4–C3–C2#1	178,93(19)
C1–C2–C3#1	178,84(18)		

Simetria de transformação usada para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x+1,-y,-z+2

O arranjo supramolecular do composto (**10**) mostra o empacotamento das moléculas individuais, ao longo da direção cristalográfica [100] na cela unitária, que são preenchidos por cadeias de moléculas de água desordenadas, Figura 3.10.9. As linhas pretas pontilhadas mostram as forças de van der Waals $H25'' \cdots H25^*$, com distância de 2,358(2) Å, que contribuem para o arranjo supramolecular do composto (**10**).

Os pares desordenados de moléculas de água formam um arranjo supramolecular, através de ligações de hidrogênio, que atravessa perpendicularmente as cavidades formadas pelas moléculas planares do composto (**10**), Figura 3.10.10.

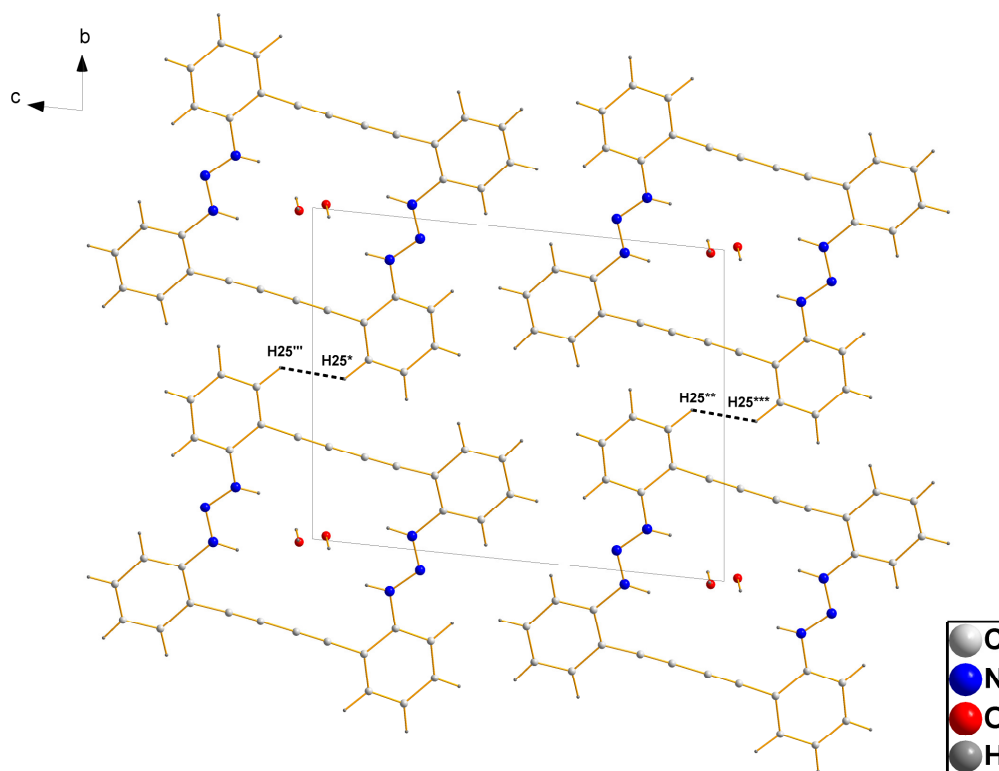


Figura 3.10.9 – Arranjo unidimensional do composto (**10**), evidenciando o empacotamento das moléculas individuais ao longo da direção cristalográfica [100]. Operadores de simetria: (') $-x,-y,2-z$ (*) $x,1+y,z$ (**) $-1-x,-y,1-z$ (***) $1+x,1+y,-1+z$.

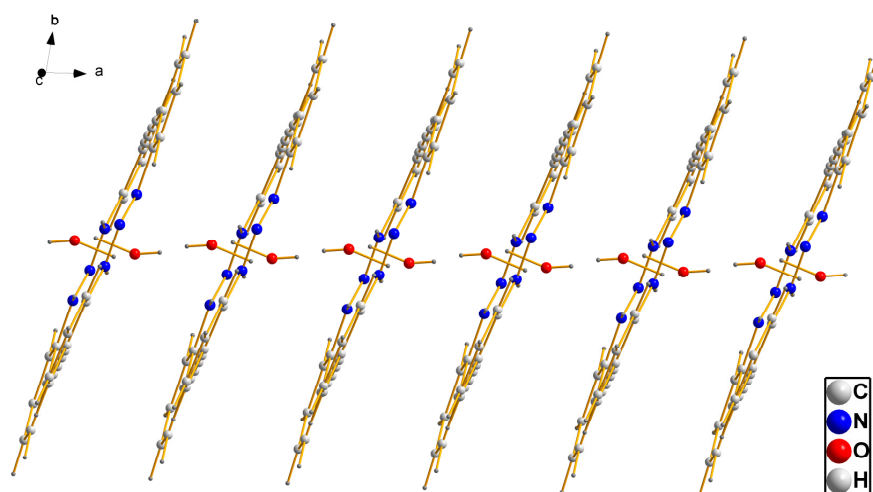


Figura 3.10.10 – Moléculas de água organizam-se através de seus pares desordenados, formando cadeias.

As moléculas de água desordenadas se organizam em pares por meio de ligações de hidrogênio clássicas $O1-H3'\cdots O1'''$ ($D-H\cdots A = 2,150(1)\text{Å}$), além disso, há também a

presença de interações $\pi \cdots \pi$ e forças de van der Waals, entre as moléculas de água e os grupos *bis*(triazeno), Figura 3.10.11 e Tabelas 3.10.3 e 3.10.4.

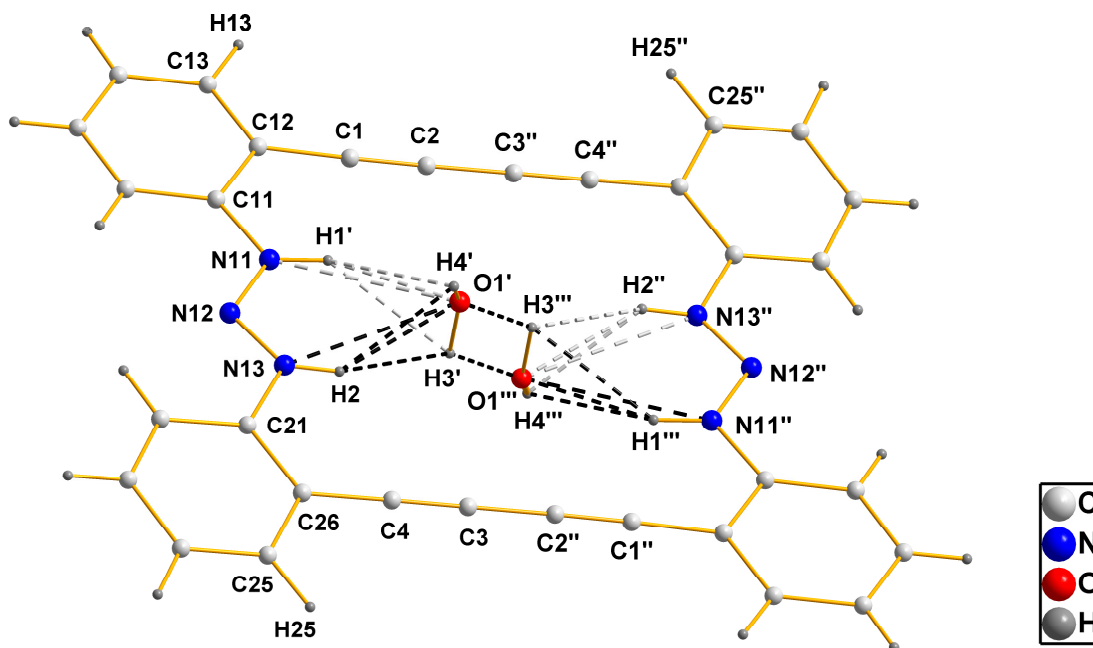


Figura 3.10.11 – As moléculas de água preenchem o interior da cavidade do composto (**10**) e interagem entre si e com o *bis*(triazeno), através de ligações de hidrogênio, interações $\pi \cdots \pi$ e forças de van der Waals. (') $1+x, y, z$ (') $1-x, -y, 2-z$ (') $-x, -y, 2-z$.

Tabela 3.10.3 – Ligações de hidrogênio observadas na estabilização das moléculas da água do par desordenado contido no interior da cavidade do composto (**10**). (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D-H...A	D-H (Å)	D-H...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
N13-H2...O1'	0,856(2)	2,971(1)	2,235 (4)	144,05(1)
N11-H1...O1	0,89(1)	2,981(1)	2,174(3)	150,46(1)

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

Tabela 3.10.4 – Interações intermoleculares $\pi\cdots\pi$ e forças de van der Waals observadas na estabilização da cadeia formada pelos pares de moléculas de água desordenados, no interior da cavidade do composto **(10)**. Desvio padrão entre parênteses.

Interações	Distância (Å)
H2 \cdots H4'	2,153(5)
H2 \cdots H3'	2,327(5)
N13 \cdots O1'	2,971(6)
H1 \cdots H4	2,327(5)
H \cdots H3	2,318(4)
N11 \cdots O1'	2,981(6)

Operador de simetria: (*) 1+x, y,z

3.11 Complexo binuclear $\{[(\text{Cu}-\mu_2\text{OH})-2,2'\text{-bis}(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}(\text{py})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\}$ **(11)**

Massa Molar = 1133,1 g/mol – $\text{C}_{54}\text{Cu}_2\text{H}_{44}\text{N}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$

O complexo **(11)** foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano **(10)** desprotonado pela ação básica da piridina, e acetato de cobre(II) dihidratado, em condições estequiométrica, em uma solução de tetrahydrofurano, piridina, hexano e etanol. Este complexo foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{5,61,99-103,113-115} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.11.1, evidencia as seguintes atribuições: 3460 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{O-H})$ banda larga (médio), 3064 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arla) (forte), 2942, 2846 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (hexano como solvato de cristalização) (médio), 2208 cm^{-1} para $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (médio), 1603 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ deformação axial (forte), 1582 cm^{-1} para

$\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte), 1366 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ (muito forte), $738, 696\text{ cm}^{-1}$ para $\delta(\text{C}-\text{H})$ deformação angular fora do plano (muito forte).

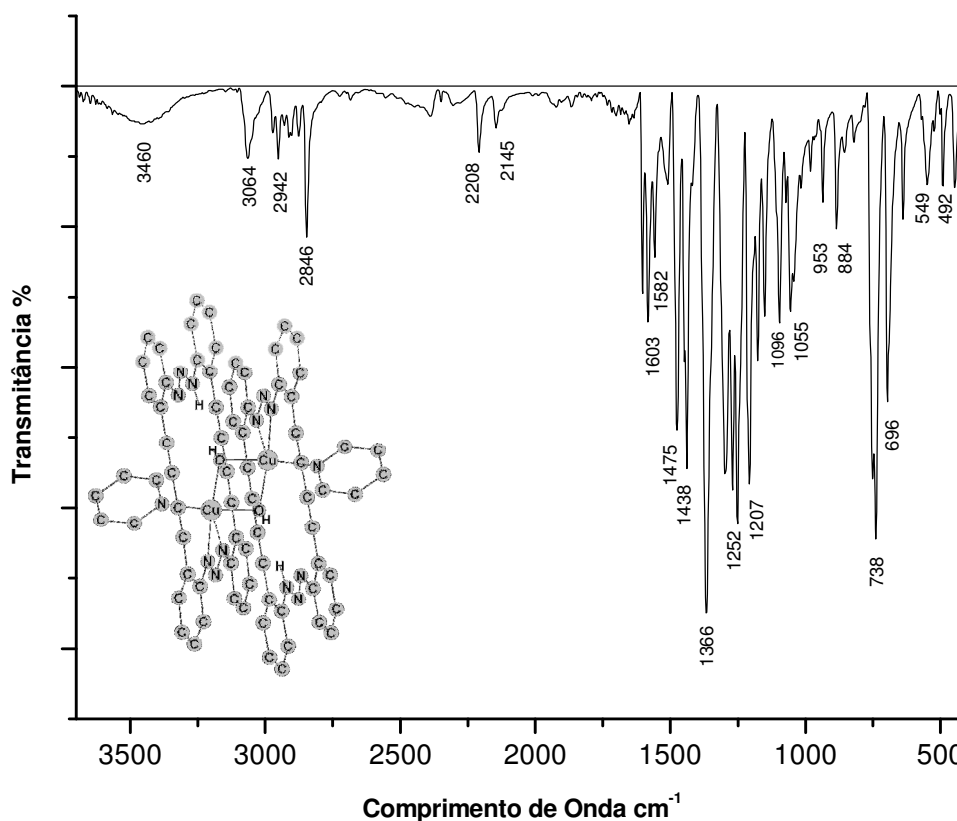


Figura 3.11.1 – Espectro na região do composto (**11**), em pastilha de KBr. Uma molécula de hexano, como solvato de cristalização, foi emitida na representação da estrutura molecular do composto (**11**).

A espectroscopia Raman, Figura 3.11.2, evidencia as seguintes atribuições: 2214 cm^{-1} para $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (muito forte), 1590 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Arila) (forte), 1483 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte), 1359 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ (médio).

A espectrometria de massa ESI-TOF positivo mostra o pico base em $641,0\text{ m/z}$, Figura 3.11.3. O pico em $642,0\text{ m/z}$ corresponde a uma parte do complexo (**11**), que é composta por apenas uma molécula de ligante duplamente desprotonada e dois íons cobre(II) ligados entre si por apenas uma ponte metoxo, uma vez que metanol foi utilizado na preparação da amostra para a análise por espectrometria de massa. A expansão do espectro de massa, mostra na figura 3.11.4, a seqüência de sinais na região do pico base ($A = 641,0\text{ m/z}$) $A+1, A+2, A+3, A+4, A+5, A+6, A+7, A+8, A+9$, que mostra a presença natural dos isótopos em uma molécula que contanha dois íons cobre(II). Na parte de baixo da Figura 1.11.4 é possível observar a seqüência de sinais $A, A+2, A+4$, sendo $A = 125,9\text{ m/z}$, que mostra a presença natural dos isótopos para dois íons cobre(II).

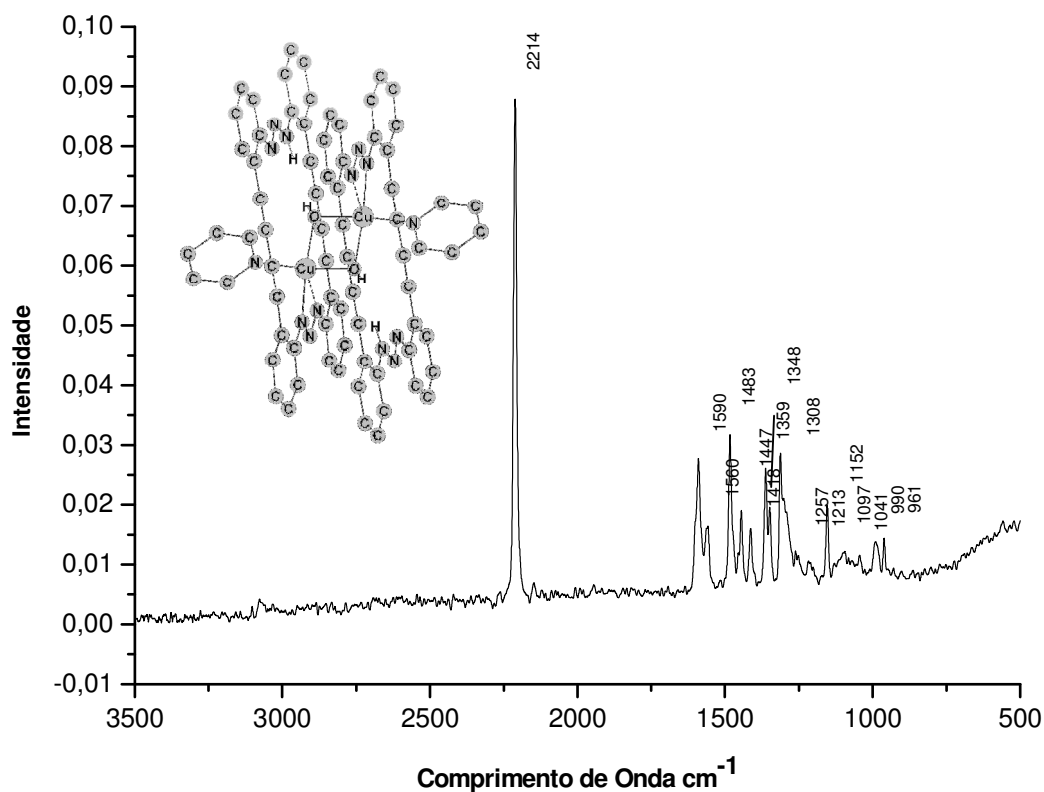


Figura 3.11.2 – Espectro Raman do composto (11). Uma molécula de hexano, como solvato de cristalização, foi emitida na representação da estrutura molecular do composto (11).

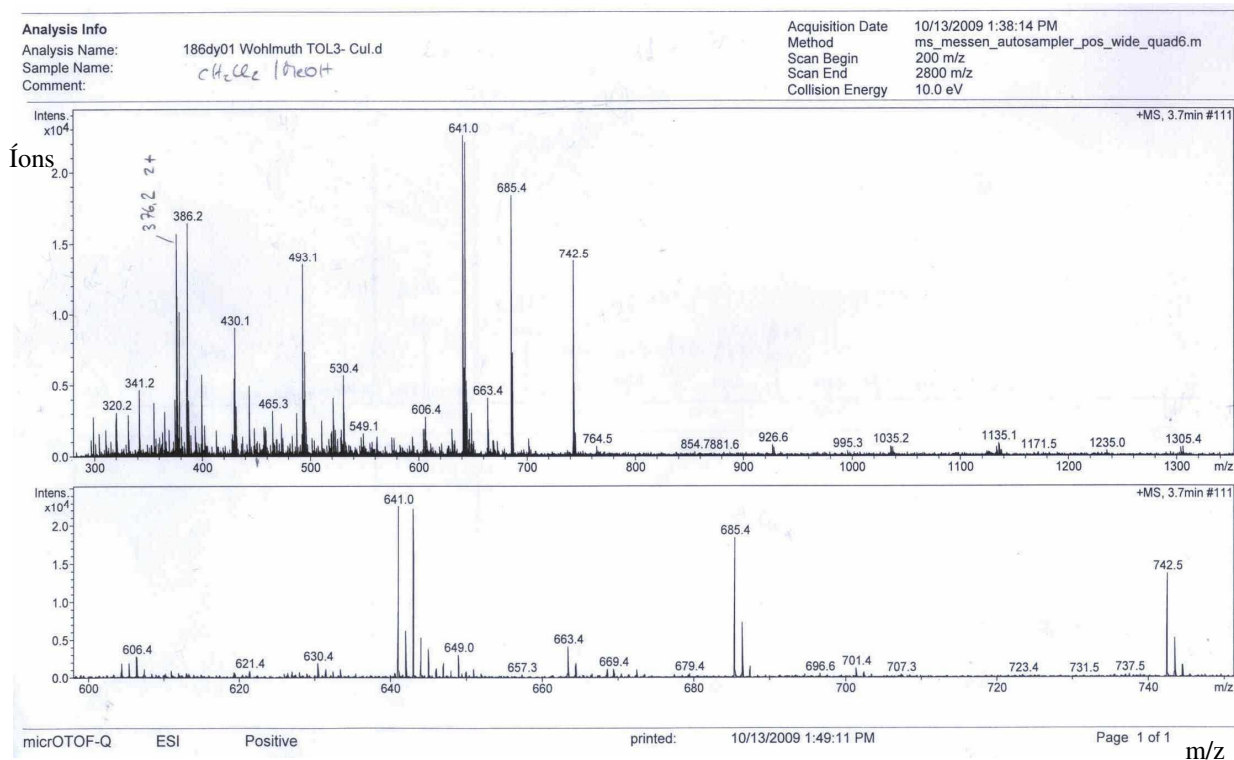


Figura 3.11.3 – Espectro de massa ESI-TOF positivo do composto (11).

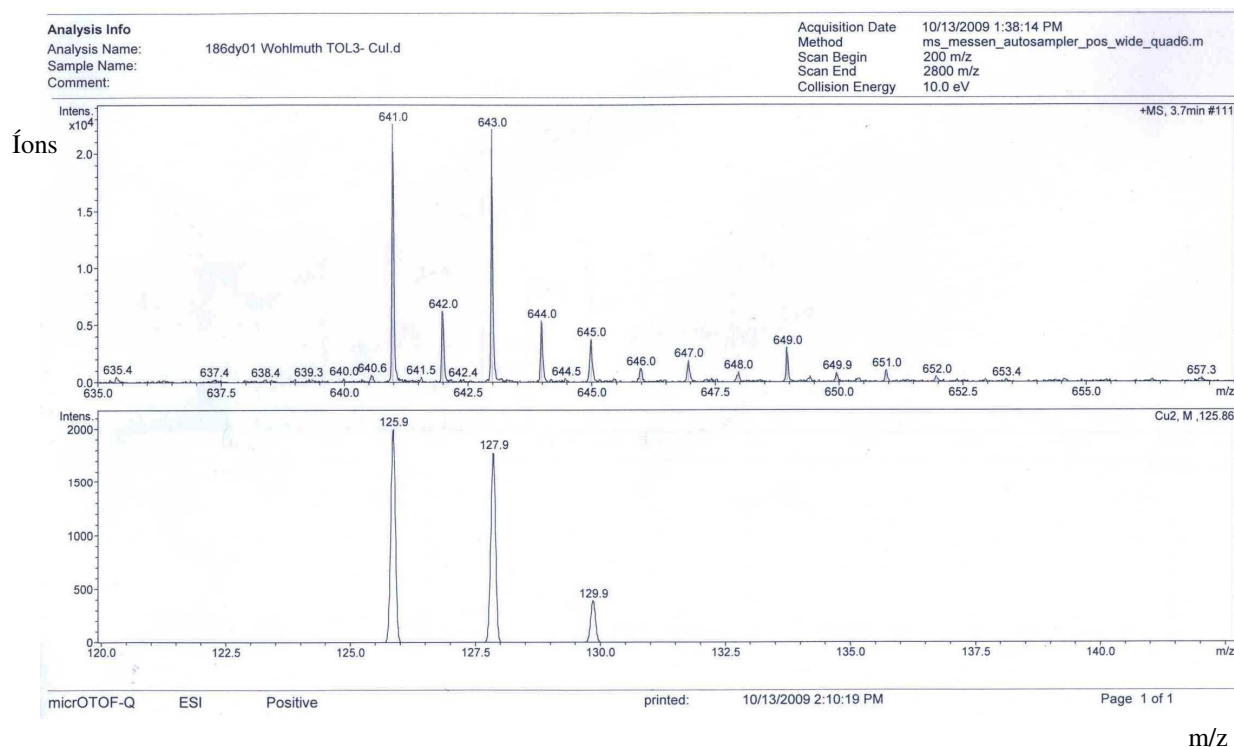


Figura 3.11.4 - Expansão do espectro de massa ESI-TOF positivo do composto (**11**).

A análise elemental do composto (**11**), com a presença de uma molécula de hexano como solvato de cristalização, evidencia a semelhança entre os valores calculados e os encontrados. Calculado (%): N = 14,24; C = 69,7; H = 4,21. Encontrado (%): N = 13,92; C = 68,05; H = 4,17.

Para comprovar que o composto (**11**) era formado por íons cobre(II), a caracterização da amostra por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi realizada, em uma solução de piridina, na concentração de aproximadamente 1 mM. A frequência de microondas aplicada foi de 9,46 GHz, a potência aplicada foi de 2 mW, com variação de temperatura entre 14 e 170 K, e a modulação de amplitude de 0,5 mT.

Dada a amostra com concentração aproximada de 1 mM, o sinal no espectro de EPR para o cobre silencioso é fraco, o que indica um forte acoplamento antiferromagnético entre os dois íons cobre(II) com $|J| > 120 \text{ cm}^{-1}$ ou troca na conformação do complexo em solução quando comparado ao estado sólido. Assim, na tentativa de determinar a temperatura na qual ocorre o acoplamento dos spins, medidas em campo magnético variável e a diferentes temperaturas, em Kelvin, foram realizadas. Os resultados mostram sinais que se comportam de maneira praticamente constante, principalmente o sinal do cobre silencioso, e isto significa

que não há relação relevante de dependência com a temperatura, o que impossibilita a determinação da temperatura na qual ocorre o acoplamento dos spins, Figura 3.11.5.

O espectro de RPE do composto (**11**) mostra o sinal típico de cobre com valores de g_{\perp} (g perpendicular) = 2,05 e g_{\parallel} (g paralelo) = 2,25. A relação $g_{\parallel} > g_{\perp}$ indica cobre(II) (d^9) no estado fundamental $3d_{x^2-y^2}$, eliminando a possibilidade da presença de cobre no estado de oxidação +1 e de uma possível ponte μ_2 aquo ao invés de hidroxido entre os íons cobre. A constante de acoplamento do cobre $A_{\parallel} = 13$ mT é visível em campo baixo, e em 330 mT é possível observar o sinal correspondente a ^{14}N , o qual é mais evidente em na temperatura de 100 K.

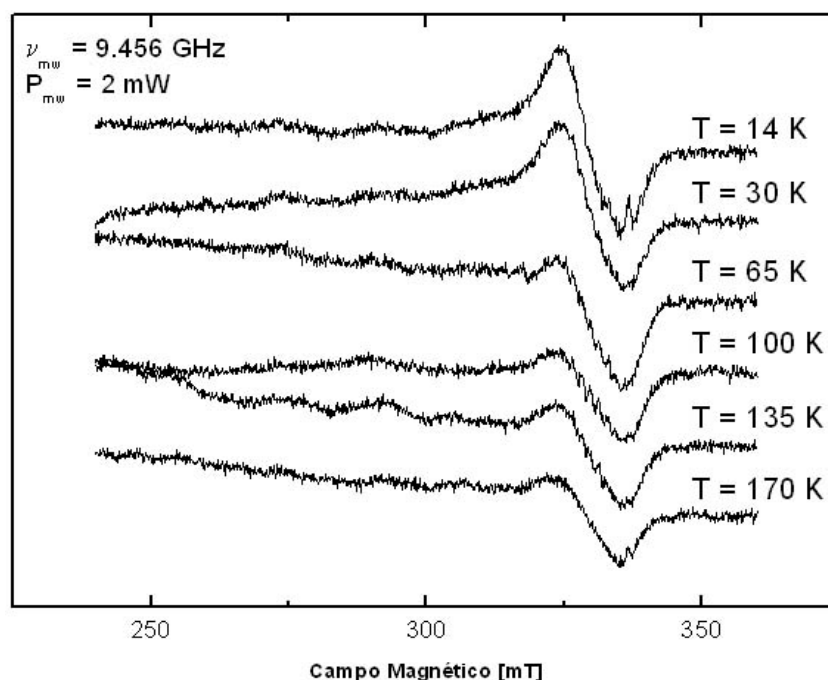


Figura 3.11.5 - A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do composto (**11**) mostra cobre no estado de oxidação +2.

Outras medidas de RPE, com amostra cristalina do complexo (**11**) no estado sólido e em solução de hexano e etanol foram realizadas sem sucesso.

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de $\{[(\text{Cu}-\mu_2\text{OH})-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}(\text{py})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\}$ (11), através de difração de raios-x em monocristal

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (11) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahidrofurano, hexano e piridina do meio de reação que continha o ligante 2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano e acetato de cobre(II) dihidratado. Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (11) estão listados na Tabela 3.11.1. Os átomos não-hidrogenóides e a maioria dos hidrogenóides foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças.

Tabela 3.11.1 - Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura cristalina para o complexo (11). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	$\{[(\text{Cu}-\mu_2\text{OH})-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}(\text{py})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\}$	
Fórmula empírica	$\text{C}_{74}\text{Cu}_2\text{H}_{46}\text{N}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$	
Peso molecular	1376,50 g	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico / $P-1$ ($n^\circ 2$)	
Parâmetros da cela unitária	$a = 11,5893(2)$ Å	$\alpha = 93,9900(10)^\circ$
	$b = 12,1539(2)$ Å	$\beta = 106,5890(10)^\circ$
	$c = 12,7418(2)$ Å	$\gamma = 103,5050(10)^\circ$
Volume	$1654,51(5)$ Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	1	
Densidade calculada	1,382 mg/m ³	
Coefficiente de absorção linear	0,705 mm ⁻¹	
$F(000)$	712	
Dimensões do cristal	0,16 x 0,12 x 0,104 mm	
Região de varredura θ	2,98 a 27,51°	
Região dos índices	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexões coletadas / independentes	55919 / 7587 [$R_{int} = 0,0445$]	

Continuação da tabela 3.11.1 na próxima página.

Tabela 3.11.1 - Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura cristalina para o complexo (**11**). Desvio padrão entre parênteses.

Região de varredura alcançada 2θ	27,51°, 99,6 %
Correção de Absorção	Analítica
Transmissão max. e mín.	0,9396 and 0,8919
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2
Dados / restrições / parâmetros	7587 / 0 / 519
Goodness-of-fit on F^2	1,096
Índice de discordância R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0369$, $wR_2 = 0,0893$
Índice de discordância R todos os dados	$R_1 = 0,0500$, $wR_2 = 0,0957$
Densidade eletrônica residual	0,365 e -0,665 e.Å ⁻³

A estrutura molecular do composto (**11**) é representada na Figura 3.11.6, e mostra o ligante 2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano mono-desprotonado e praticamente planar, quando comparado ao seu estado livre (**10**). A distância N23–H2, no triazeno, corresponde a 0,764(1) Å. A planaridade do ligante no composto (**11**) deve-se ao fato de que cada ligante, mono-desprotonado, complexa de forma bidentada apenas um íon cobre(II), portanto há espaço suficiente para o metal de transição no interior da cavidade, e o ligante não precisa distorcer-se para “abrigar”o metal. Os dois íons cobre(II) presentes na molécula do composto (**11**) estão unidos através de pontes hidroxó. Duas moléculas de piridina completam a esfera de coordenação quadrática dos íons cobre(II). Há presença de uma molécula de hexano como solvato de cristalização. A distância N23–H2 corresponde a 0,764(1) Å.

Na química supramolecular, a supramolécula (**11**), é originada através da interação entre os receptores (ligantes planares) e os substratos (íons cobre(II)), isto é, pelo encapsulamento do tipo quelato macrocíclico dos substratos pelos receptores, Figura 3.11.7.

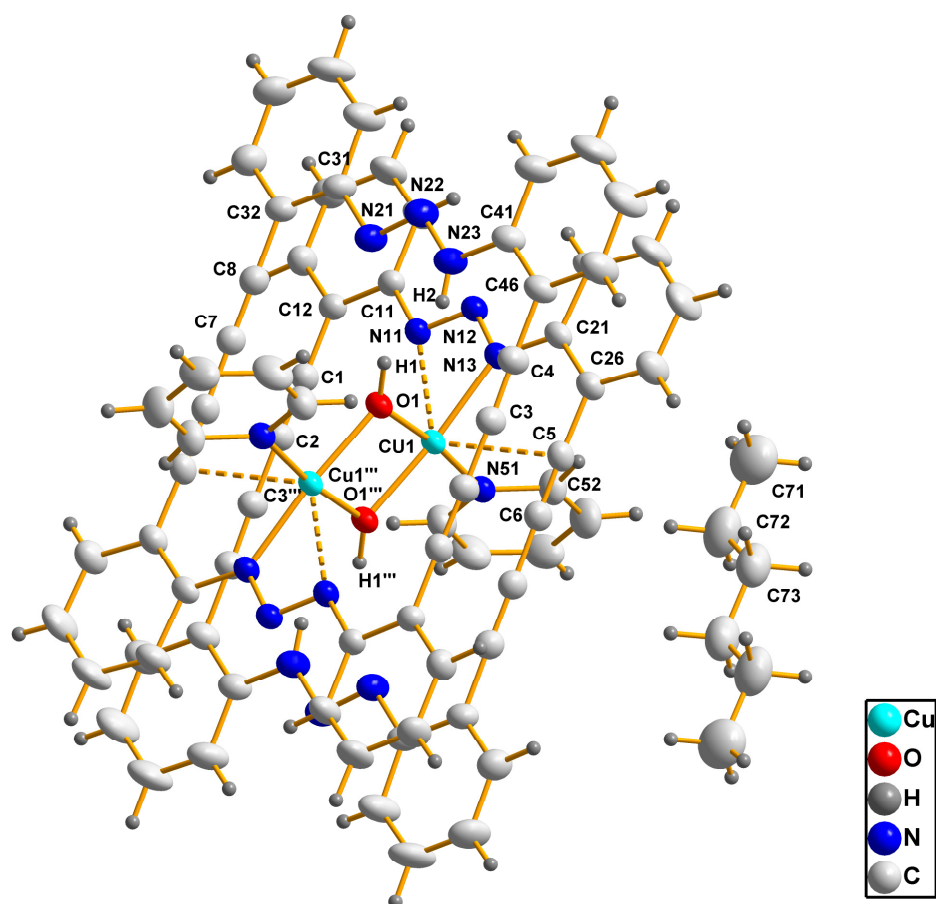


Figura 3.11.6 – Projeção da estrutura molecular do composto (**11**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30 %. Operadores de simetria: (') $-x, -y, -z$.

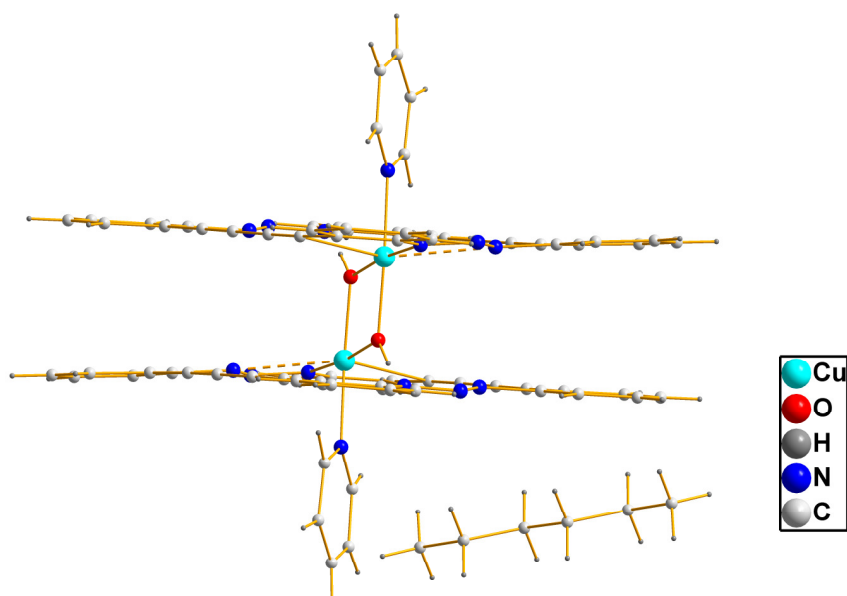


Figura 3.11.7 – Projeção da supramolécula (**11**), evidenciando o efeito quelato macrocíclico e a planaridade dos ligantes.

Os átomos do ligante e do Cu1 ligado a este ligante, no composto (**11**), apresentam desvio médio da planaridade de $0,1919^\circ$ e desviam em $10,26(5)^\circ$ em relação ao plano formado pelo anel N11–N12–N13–Cu1.

O desvio médio da planaridade dos átomos do anel N11–N12–N13–Cu1 é de apenas $0,007^\circ$, já este mesmo anel desvia em $82,52(1)^\circ$ do plano formado pelos átomos N51–Cu1–O1. Os átomos da ligação N51–Cu1–O1 apresentam desvio médio da planaridade de $0,0079^\circ$.

Os átomos das ligações C1–C2–C3–C4 e C5–C6–C7–C8 apresentam desvio médio da planaridade de $0,0163$ e $0,0072^\circ$ e desviam em $81,23(2)$ e $80,77(6)^\circ$ do plano formado pela ligação N51–Cu1–O1, respectivamente.

Os átomos dos anéis aromáticos C11–C16, C21–C26, C31–C36, C41–C46 e N51–C52–C56 apresentam desvio médio da planaridade de $0,0073$; $0,043$; $0,0024$, $0,0038$ e $0,0083^\circ$ respectivamente. Os planos formados pelos anéis C11–C16 e C21–C26 desviam em $5,89(1)$ e $7,87(1)^\circ$, respectivamente, do plano formado pelo anel N11–N12–N13–Cu1. Os planos formados pelos anéis C31–C36 e C41–C46 desviam em $6,08(2)$ e $5,55(2)^\circ$, respectivamente, do plano formado pelos átomos N21–N22–N23–H2.

Na esfera de coordenação quadrática dos íons cobre(II), Figura 3.11.8, as distâncias de ligação Cu1–N51; Cu1–N13; Cu1–O1' e Cu1–O1 correspondem a $2,0237(15)$; $2,0016(14)$; $1,948(12)$ e $1,9396(12)$ Å, respectivamente. As distâncias Cu–O e Cu–N_{triazenido} conferem com os valores descritos na literatura para um complexo triazenido de cobre(II) contendo pontes metoxo entre os íons cobre(II)²⁸ e para um complexo *bis*(triazenido) de cobre(II) contendo pontes aquo entre os íons cobre(II)⁵⁸.

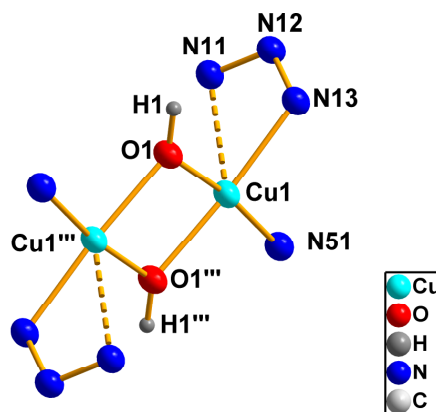


Figura 3.11.8 – Projeção da esfera de coordenação quadrática dos íons cobre(II) no composto (**11**). Operador de simetria: (') $1-x, -y, 1-z$.

Os ângulos de ligação N51–Cu1–O1'''; N51–Cu1–N13; O1–Cu1–N13 e O1–Cu1–O1''' correspondem, respectivamente, a 92,78(6); 92,94(6); 93,46(5) e 80,81(5)°. O ângulo Cu1–O1–Cu1' corresponde a 99,19(2)°, sendo esse ângulo e o ângulo entre O1–Cu1–O1''' menores que os valores descritos na literatura^{28,58}. As distâncias Cu1–Cu1' e Cu1–N11 correspondem a 2,9603(4) e 2,216(1) Å, respectivamente.

A presença de pontes hidroxó entre os íons cobre(II) e a distância entre os íons cobre(II) de apenas 2,960(1) Å no complexo (**11**), poderiam favorecer a manifestação de atividade magnética. A distância Cu–Cu obtida para o complexo (**11**) é maior que o valor de 2,675 Å descrito na literatura²⁸ para um complexo triazenido de cobre(II) com pontes metoxo entre íons cobre(II) e semelhante ao valor descrito na literatura⁵⁸ para um complexo *bis*(triazenido) de cobre(II) com pontes aquo entre íons cobre(II).

Os comprimentos de ligação N11–N12, N12–N13, N21–N22 e N22–N23 correspondem, respectivamente, a 1,287(2); 1,323(2); 1,294(2) e 1,301(2) Å, e conferem com a literatura^{28,58}. Os comprimentos ligações N–N apresentam valores intermediários entre ligações duplas e simples. Isto é resultado da ressonância entre os anéis aromáticos e o triazenido e entre os anéis aromáticos e triazeno.

No composto (**11**), as triplas ligações C1≡C2, C3≡C4, C5≡C6 e C7≡C8 apresentam comprimentos de 1,204(3); 1,203(3); 1,202(3) e 1,200(3) Å, e as ligações simples C1–C12, C5–C26, C8–C32, C46–C4, C2–C3''' e C6–C7'''' apresentam comprimentos de 1,429(3); 1,428(3); 1,427(3); 1,424(3); 1,365(3) e 1,369(3) Å, respectivamente e são semelhantes aos valores descritos na literatura para *bis*(triazenidos) macrocrocílicos^{5,61} e aos valores obtidos para o composto (**10**).

O comprimento da interação metal...(alquino) π (Cu1...C5) corresponde a 2,876(2) Å e indica que o íon cobre apresenta certa deficiência de elétrons, e por isso, interage com o grupo alquino (C≡C) ricos em elétrons π . O comprimento desta interação apresenta um valor intermediários dentre os comprimentos descritos pela literatura,^{108,109,111,112} e um comprimento maior que os comprimentos das interações metal...(alquino) π descritas para os complexos *bis*(triazenidos) de cobre(II) (**6**) e (**7**).

O ângulo N11–N12–N13 do triazenido corresponde a 110,92(14)° e o ângulo N21–N22–N23 do triazeno corresponde a 113,47(16)°. Sendo ambos menores que o ângulo de 114,2(2)° descrito na literatura para *bis*(triazenos) macrocrocílicos^{5,61} e que os ângulos de 115,4 e 116,3°; 113,9 e 114,7° descritos na literatura^{28,58} para complexos triazenidos de cobre(II) com pontes metoxo e pontes aquo entre íons cobre(II), respectivamente. O ângulo do triazeno no composto (**11**) é um pouco maior que o valor relatado para o composto (**10**).

Demais comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto (**11**) estão descritos na Tabela 3.11.2.

Tabela 3.11.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**11**).
Desvio-padrão entre parênteses.

Cu1–O1	1,9396(12)	Cu1–O1#1	1,9480(12)
Cu1–N13	2,0016(14)	Cu1–N51	2,0237(15)
Cu1–Cu1#1	2,9603(4)	O1–Cu1#1	1,9480(12)
N13–N12	1,323(2)	N13–C21	1,392(2)
N12–N11	1,287(2)	N23–N22	1,301(2)
N23–C41	1,407(3)	N21–N22	1,294(2)
N21–C31	1,417(2)	N11–C11	1,411(2)
C12–C1	1,429(3)	C46–C4	1,424(3)
C1–C2	1,204(3)	C26–C5	1,428(3)
C3–C4	1,203(3)	C3–C2#1	1,365(3)
C8–C7#2	1,200(3)	C2–C3#1	1,365(3)
C8–C32	1,427(3)	C6–C5	1,202(3)
C6–C7#3	1,369(3)	C7–C6#3	1,369(3)
C7–C8#4	1,200(3)	C7–C72	1,495(4)
C73–C73#3	1,517(6)	C72–C71	1,515(4)
O1–Cu1–O1#1	80,81(5)	O1–Cu1–N13	93,46(5)
O1#1–Cu1–N13	174,14(5)	O1–Cu1–N51	173,58(5)
O1#1–Cu1–N51	92,78(6)	N13–Cu1–N51	92,94(6)
O1–Cu1–Cu1#1	40,51(3)	O1#1–Cu1–Cu1#1	40,30(4)
N13–Cu1–Cu1#1	133,96(4)	N51–Cu1–Cu1#1	133,08(4)
Cu1–O1–Cu1#1	99,19(5)	N12–N13–Cu1	112,00(11)
N12–N13–C21	114,95(14)	N11–N12–N13	110,92(14)
C21–N13–Cu1	133,01(12)	N22–N21–C31	114,59(16)
N22–N23–C41	116,33(17)	N21–N22–N23	113,47(16)
N12–N11–C11	112,99(14)	C7#2–C8–C32	178,8(2)
C2–C1–C12	176,2(2)	C1–C2–C3#1	178,1(2)
C4–C3–C2#1	178,8(2)	C6–C5–C26	177,5(2)

Continuação da Tabela 3.11.2 na próxima página.

Tabela 3.11.2 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**11**).
Desvio-padrão entre parênteses.

C5–C6–C7#3	179,1(2)	C3–C4–C46	178,9(2)
C8#4–C7–C6#3	179,1(2)		
Simetria de transformação: #1 $-x,-y,-z$ #2 $x-1,y,z-1$ #3 $-x+1,-y,-z+1$ #4 $x+1,y,z+1$			

O arranjo supramolecular do composto (**11**) mostra o empacotamento dos anéis Cu1–O1–Cu1'–O1', nas arestas da cela, paralelo a direção cristalográfica [001], Figura 3.11.9.

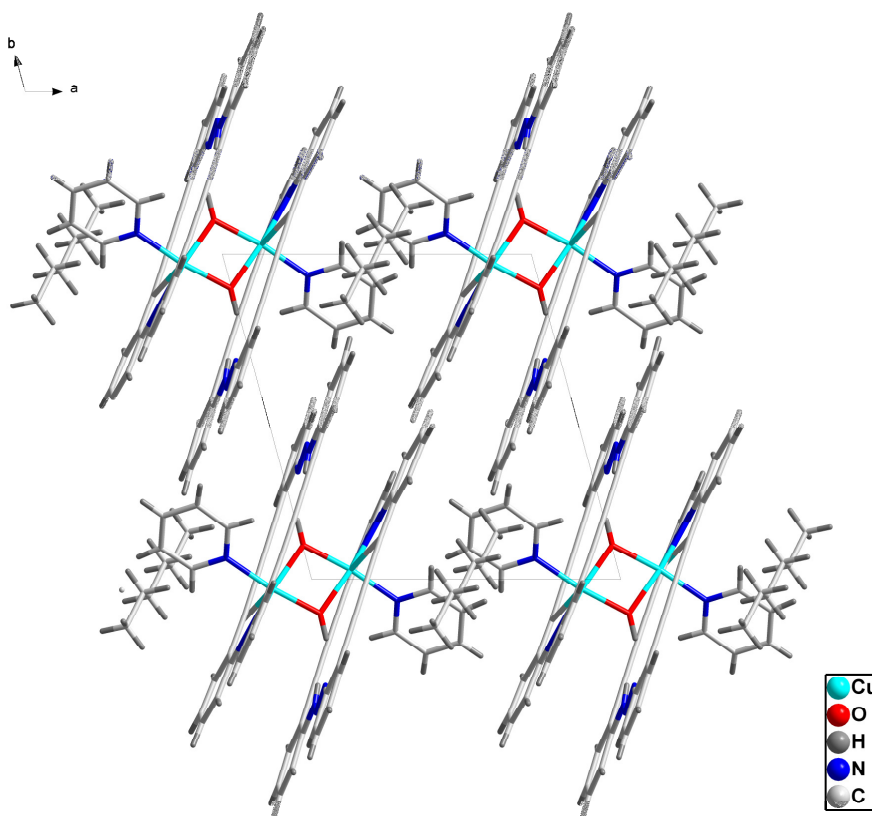


Figura 3.11.9 - Representação do arranjo supramolecular do composto (**11**), evidenciando, ao longo da direção cristalográfica [001], o empacotamento dos anéis Cu1–O1–Cu1'–O1'.

Há presença de ligações de hidrogênio intramoleculares C36–H36...N22 e C42–H42...N22 no composto (**11**), que contribuem para a planaridade dos anéis aromáticos C31–

C36 e C41–C46 na parte do ligante onde se localiza o grupo triazeno. Já as ligações de hidrogênio intermoleculares C54–H54···N12', presentes na estrutura do composto (**11**), contribuem para o arranjo das moléculas, na forma de cadeias, ao longo da direção cristalográfica [100], Tabela 3.11.3 e Figura 3.11.10.

Tabela 3.11.3 – Ligações de hidrogênio observadas para composto (**11**). (D = átomo doador, A = átomo acceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D–H···A	D–H (Å)	D–H···A (Å)	H···A (Å)	D–H···A (°)
C36–H36···N22	0,88(2)	2,720(3)	2,40(2)	101,6(2)
C42–H42···N22	0,88(2)	2,742(3)	2,44(2)	100,2(2)
C54–H54···N12'	0,90(2)	3,297(3)	2,58(2)	138(2)

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

As ligações de hidrogênio (C72a–H72a···C52, C71a–H71a···C25), bem como as forças de van der Waals (H72a···H52) entre as moléculas de hexano e as cadeias de moléculas do composto (**11**), resultam na polimerização da estrutura ao longo da direção cristalográfica [001], Tabela 3.11.4 .

As moléculas de hexano, presentes na estrutura como solvato de cristalização, são resultantes do aprisionamento de solvente durante o processo de cristalização, e desenvolvem uma importante função no arranjo supramolecular cristalino das moléculas no composto (**11**), pois são responsáveis pela bidimensionalidade do composto (**11**) ao longo da direção cristalográfica [101].

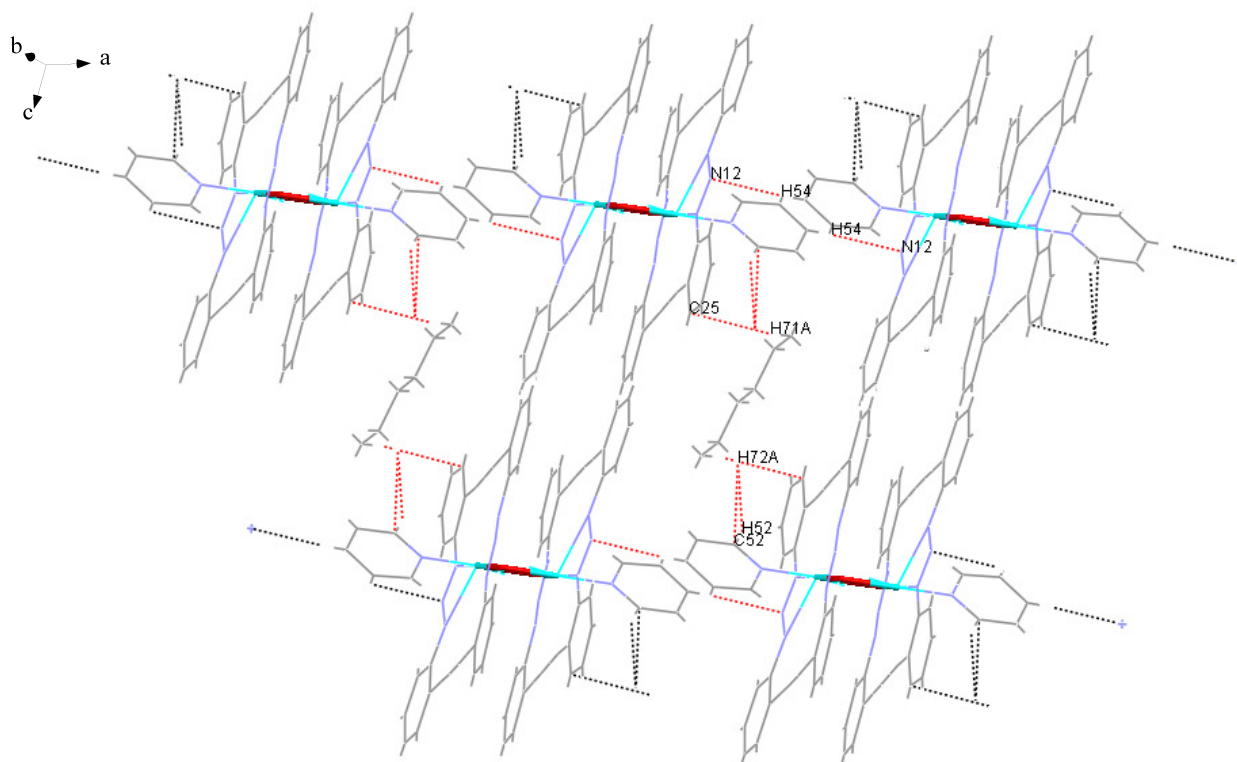


Figura 3.11.10 - Representação das interações presentes na estrutura supramolecular do composto (**11**). As linhas pontilhadas vermelhas e pretas correspondem ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, que polimerizam a estrutura na direção cristalográfica [101].

Tabela 3.11.4 – Ligações de hidrogênio fracas e forças de van der Waals, observadas na estrutura cristalina do composto (**11**). Desvio padrão entre parênteses.

Interações	Distância (Å)
H72a...H52	2,368(3)
H72a...C52	2,865(2)
H71a...C25	2,869(2)

3.12 Complexo binuclear [(Cu- μ_2 EtOH) $_2$ -2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano(py) $_2$] (12)

Mol = 859,91 g/mol – C₄₆Cu₂H₃₆N₈

O complexo (12) foi sintetizado a partir da reação entre o ligante 2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano (10) desprotonado pela ação básica do etóxido de sódio, e cloreto de cobre(II) dihidratado, em condições estequiométrica, em uma solução de tetrahidrofurano, piridina, hexano e etanol. O complexo (12) foi caracterizado através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e Raman, espectrometria de massa e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Estas caracterizações realizadas conferem com a literatura^{5,61,99-104,113-115} e estão de acordo com a estrutura cristalina determinada através de difração de raios-x em monocristal.

A espectroscopia de infravermelho, Figura 3.12.1, evidencia as seguintes atribuições: 3064 cm⁻¹ para ν (C–H) (Arla) (forte), 2951, 2846 cm⁻¹ para ν (C–H) (alquila) (forte), 2209 cm⁻¹ para ν (C \equiv C) (forte), 1603 cm⁻¹ para ν (C=C) deformação axial (forte), 1582 cm⁻¹ para ν (N=N) (forte), 1365 cm⁻¹ para ν_{as} (NNN) (muito forte), 738, 696 cm⁻¹ para δ (C–H) deformação angular fora do plano (muito forte).

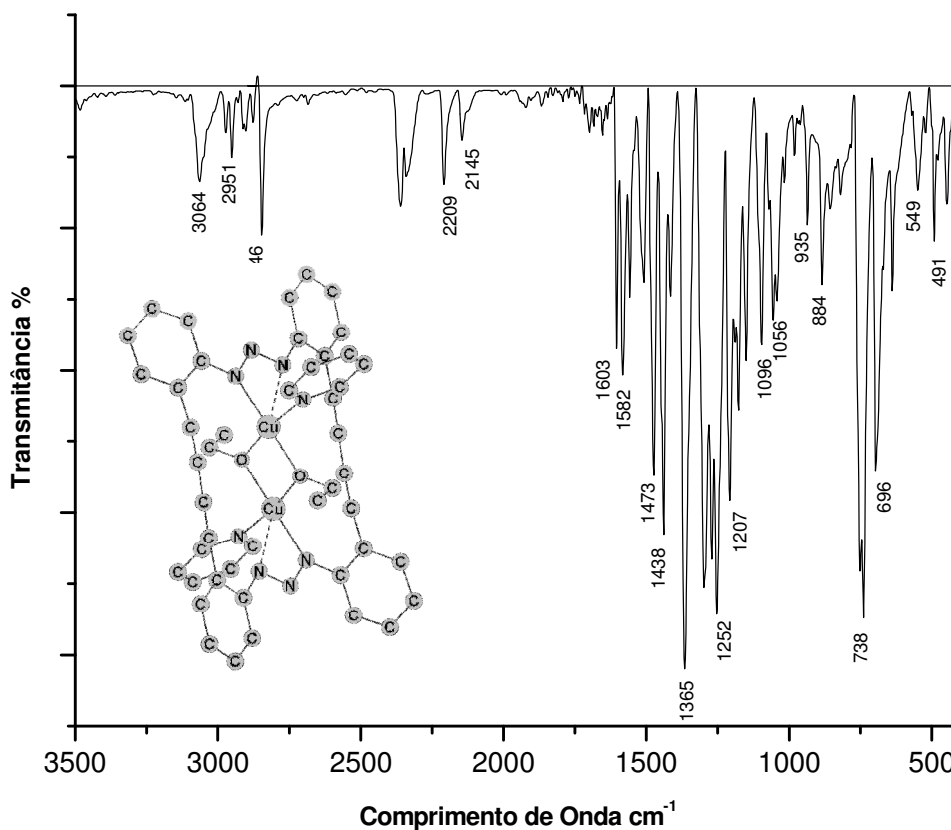


Figura 3.12.1 – Espectro de infravermelho do composto (12), em pastilha de KBr.

A espectroscopia Raman, Figura 3.12.2, evidencia as seguintes atribuições: 3067 cm^{-1} para $\nu(\text{C-H})$ (Arila) (fraco), 2210 cm^{-1} para $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$ (muito forte), 1589 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Arila) (forte), 1484 cm^{-1} para $\nu(\text{N}=\text{N})$ (forte), 1348 cm^{-1} para $\nu_{as}(\text{NNN})$ (forte).

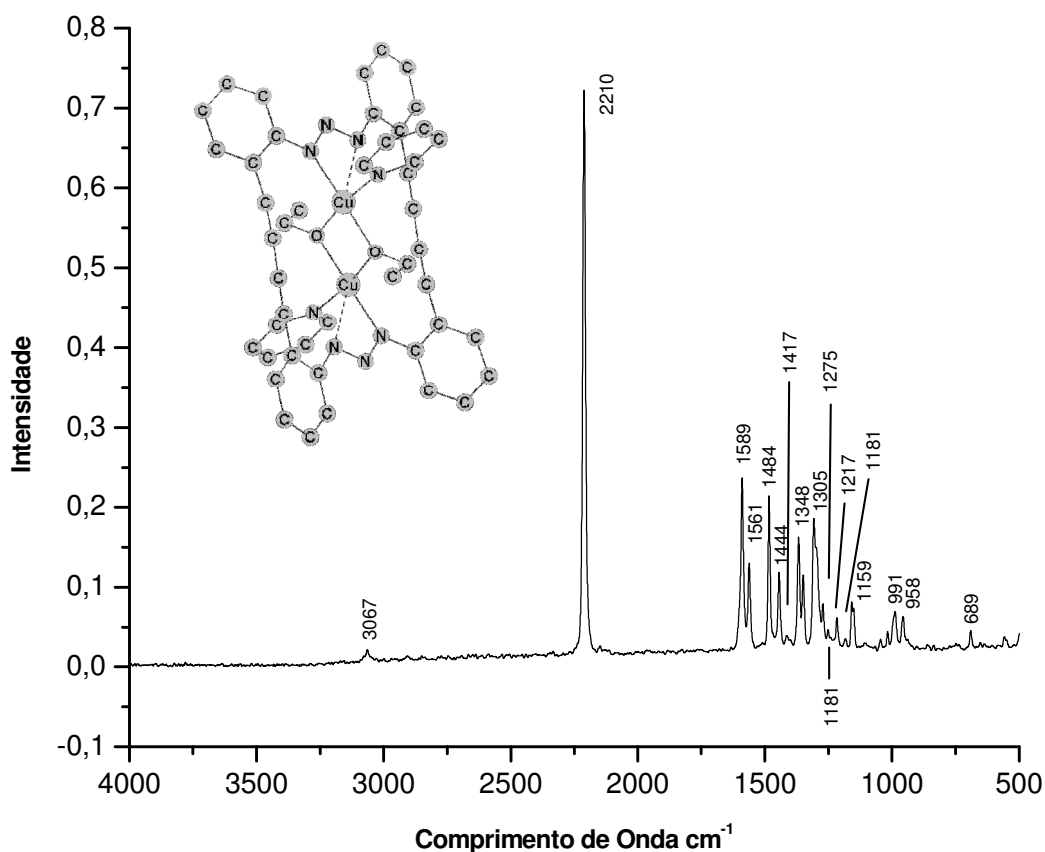


Figura 3.12.2 – Espectro Raman do composto (**12**).

A análise elementar do composto (**12**) evidencia a proximidade entre os valores calculados e os encontrados. Calculado (%): N = 13,04; C = 64,26; H = 4,19. Encontrado (%): N = 13,73; C = 65,46; H = 4,57.

A espectrometria de massa ESI-TOF positivo mostra o pico base em $487,2\text{ m/z}$, que indica o mol do pró-ligante protonado acrescido de um próton (H^+). Os picos em $459,2$ e $430,1\text{ m/z}$ indicam a perda de uma e duas moléculas N_2 , respectivamente, Figura 3.12.3.

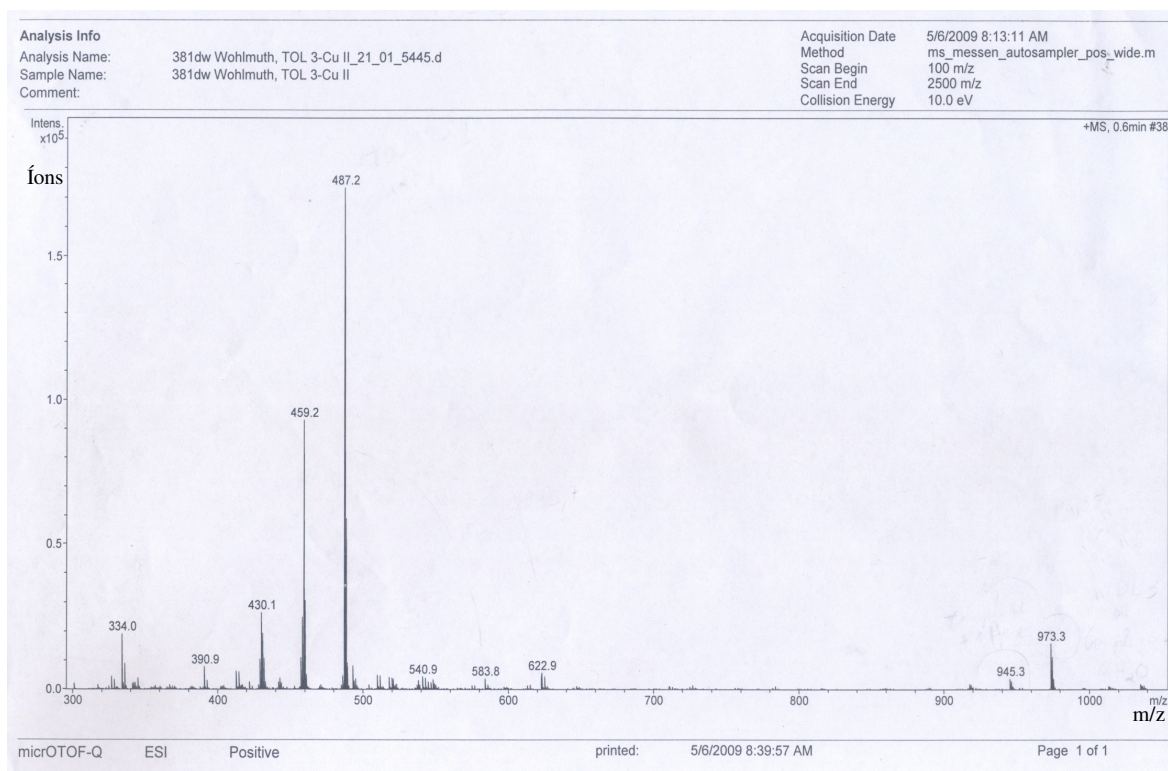


Figura 3.12.3 – Espectro de massa ESI-TOF positivo do composto (**12**).

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do composto (**12**), Figura 3.12.4, foi realizada na tentativa de determinar a temperatura na qual ocorreria o acoplamento dos spins dos íons cobre(II). Uma solução de piridina, na concentração de aproximadamente 1 mM foi preparada, e medida com frequência de microondas de 9,46 GHz, potência de 2 mW, com variação de temperatura entre 14 e 170 K, e modulação de amplitude de 0,5 mT.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) mostra que, quando o composto (**12**) é exposto a um campo magnético variável, a diferentes temperaturas em Kelvin, o sinal se comporta de maneira praticamente constante, principalmente o sinal do cobre silencioso, isto é, não há relação relevante de dependência com a temperatura, não sendo possível determinar a temperatura na qual ocorre o acoplamento dos spins, Figura 3.12.4.

Apesar de não ser possível determinar a temperatura na qual ocorre o acoplamento dos spins, o sinal no espectro de RPE para o cobre silencioso é fraco, dada uma amostra com concentração aproximada de 1 mM, o que indica um forte acoplamento antiferromagnético entre os dois íons cobre(II) com $|J| > 120 \text{ cm}^{-1}$ ou troca na conformação do complexo em solução quando comparado ao estado sólido.

O espectro de EPR do composto (**12**) mostra o sinal típico de cobre com valores de $g_{\perp} = 2,05$ e $g_{\parallel} = 2,25$, que indicam cobre(II) no estado fundamental $3d_{x^2-y^2}$.

A constante de acoplamento do cobre $A_{\parallel} = 13$ mT é visível em campo baixo e em 330 mT é possível observar o sinal correspondente a ^{14}N , o qual é mais evidente em na temperatura de 100 K.

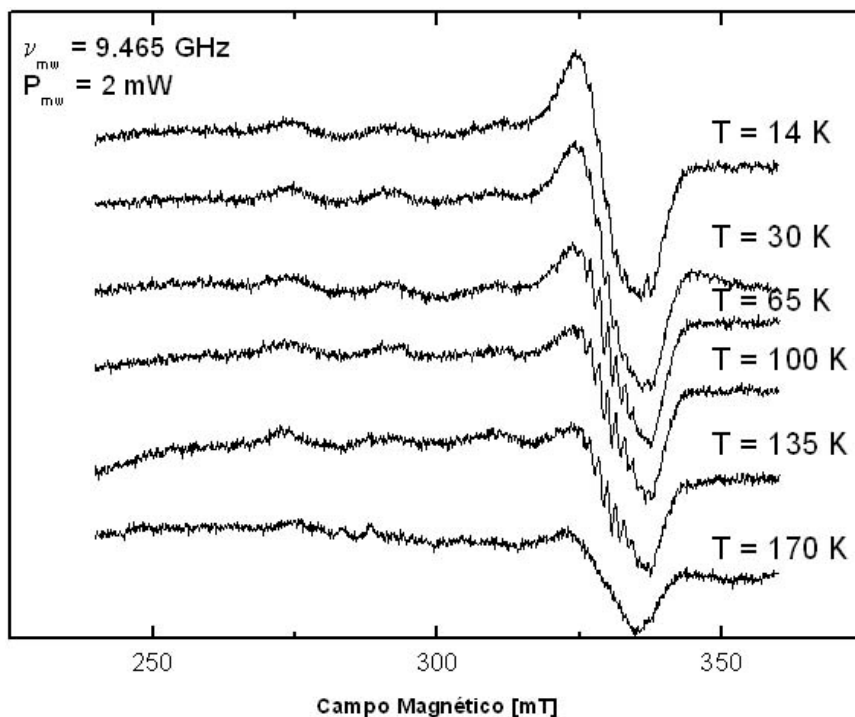


Figura 3.12.4 - A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do composto (**12**) mostra cobre no estado de oxidação +2.

Outras medidas, com amostra cristalina do composto (**12**) no estado sólido e em solução de hexano e etanol foram realizadas sem sucesso.

Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular de $[(\text{Cu}-\mu_2\text{EtOH})_2-2,2'-\text{bis}(\text{triazenido})\text{dibutadiinotolano}(\text{py})_2]$ (**12**), através de difração de raios-x em monocristal

A formação de cristais vermelhos escuros do composto (**12**) adequados à difração de raios-x em monocristal, ocorreu a partir da evaporação lenta dos solventes etanol, tetrahydrofurano, hexano e piridina do meio de reação que continha o ligante

2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano e acetato de cobre(II) dihidratado. Os parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo (**12**) estão listados na Tabela 3.12.1. Os átomos não-hidrogenóides e parte dos hidrogenóides foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária, envolvendo-se sínteses de Fourier diferenças.

Tabela 3.12.1 - Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura cristalina para o composto (**12**). Desvio padrão entre parênteses.

Nome	[(Cu- μ_2 EtOH) ₂ -2,2'-bis(triazenido)dibutadiinotolano (py) ₂]	
Fórmula empírica	C ₄₆ Cu ₂ H ₃₆ N ₈ O ₂	
Peso molecular	859,91 g	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico / P 2 ₁ /c (n ^o 14)	
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,81290(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,5914(2)$ Å	$\beta = 108,0270(10)^\circ$
	$c = 14,0999(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1919,77(4) Å ³	
Número de fórmulas elementares (Z)	2	
Densidade calculada	1,488 mg/m ³	
Coefficiente de absorção linear	1,160 mm ⁻¹	
F(000)	884	
Dimensões do cristal	0,288 x 0,06 x 0,033 mm	
Região de varredura θ	4,12 a 27,51 ^o	
Região dos índices	-12 $\leq h \leq$ 12, -18 $\leq k \leq$ 18, -18 $\leq l \leq$ 18	
Reflexões coletadas / independentes	70102 / 4400 [$R_{int} = 0,0886$]	
Região de varredura alcançada 2 θ	27,51 ^o , 99,6 %	
Correção de Absorção	Analítica	
Transmissão max. e mín.	0,9647 and 0,831	
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, F^2	
Dados / restrições / parâmetros	4400 / 0 / 311	
Goodness-of-fit on F^2	1,065	
Índice de discordância R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0384$, $wR_2 = 0,0901$	
Índice de discordância R todos os dados	$R_1 = 0,0565$, $wR_2 = 0,0997$	
Densidade eletrônica residual	0,475 e -0,503 e.Å ⁻³	

A estrutura molecular do composto (**12**) é representada na Figura 3.12.5, e mostra o ligante 2,2'-*bis*(triazenido)dibutadiinotolano totalmente desprotonado e distorcido, quando comparado ao pró-ligante livre (**10**). O ligante complexa de forma bidentada dois íons cobre(II) unidos entre si por pontes etoxo. Duas moléculas de piridina completam a esfera de coordenação quadrática dos íons cobre(II).

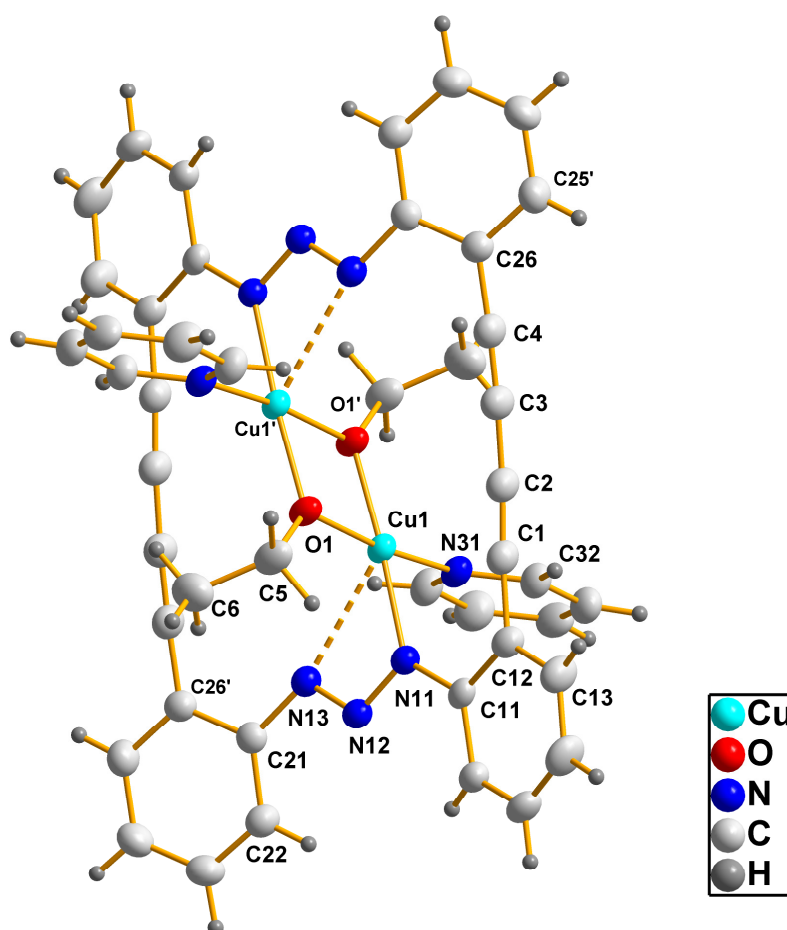


Figura 3.12.5 – Projeção da estrutura molecular do complexo (**12**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50 %. Operador de simetria: (') $-x, -y, 1-z$.

O ligante 2,2'-*bis*(triazenido)dibutadiinotolano no composto (**12**) “abriga” dois íons cobre(II) unidos entre si por pontes etoxo no interior da sua cavidade, assim, para estabilizar esta conformação, um pequeno desvio da planaridade do ligante tornou-se necessário, Figura 3.12.6.

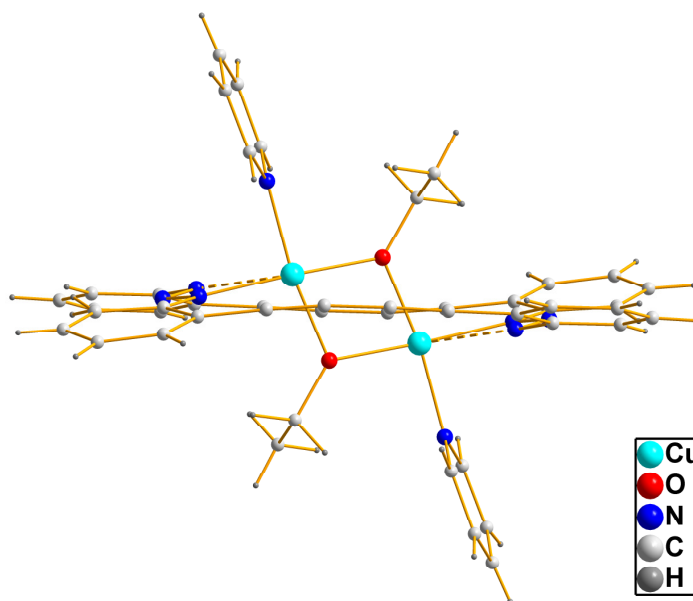


Figura 3.12.6 – Projeção da supramolécula (**12**), evidenciando o desvio da planaridade do ligante.

Os átomos do ligante e os íons cobre(II) no composto (**12**) apresentam desvio médio da planaridade de $0,2027^\circ$ e desviam em $7,60(1)^\circ$ em relação ao plano formado pelo anel N11–N12–N13–Cu1.

O desvio médio da planaridade dos átomos do anel N11–N12–N13–Cu1 é de apenas $0,0088^\circ$, já este mesmo anel desvia em $89,21(10)^\circ$ do plano formado pelos átomos da ligação N31–Cu1–O1'.

Os átomos da ligação N31–Cu1–O1' apresentam desvio médio da planaridade de $0,0167^\circ$ e os átomos da ligação C1–C2–C3–C4 apresentam desvio de $0,0411^\circ$. O desvio interplanar entre estas duas ligações corresponde a $70,45(2)^\circ$.

Os átomos dos anéis aromáticos C11–C16, C21–C26 e N31–C32–C36 apresentam desvio médio da planaridade de $0,0232$; $0,0715$ e $0,005^\circ$, respectivamente. Os planos formados pelos anéis C11–C16 e C21–C26 desviam, respectivamente, em $11,71(1)^\circ$ e $20,31(1)^\circ$ do plano formado pelo anel N11–N12–N13–Cu1.

Na esfera de coordenação quadrática dos íons cobre(II), Figura 3.12.7, as distâncias de ligação Cu1–N31; Cu1–N11; Cu1–O1' e Cu1–O1 correspondem a $2,002(2)$; $2,022(2)$; $1,9493(18)$ e $1,9155(17)$ Å, respectivamente. Os ângulos de ligação N31–Cu1–N11; N31–Cu1–O1'; O1–Cu1–O1' e O1'–Cu1–N11 correspondem, respectivamente, a $87,39(9)$; $95,01(8)$; $76,17(8)$ e $101,37(8)^\circ$. As distâncias Cu1–Cu1' e Cu1–N13 correspondem a $3,0421(6)$ e $2,641(3)$ Å, respectivamente. O ângulo Cu1–O1–Cu1' corresponde a $103,83(8)^\circ$.

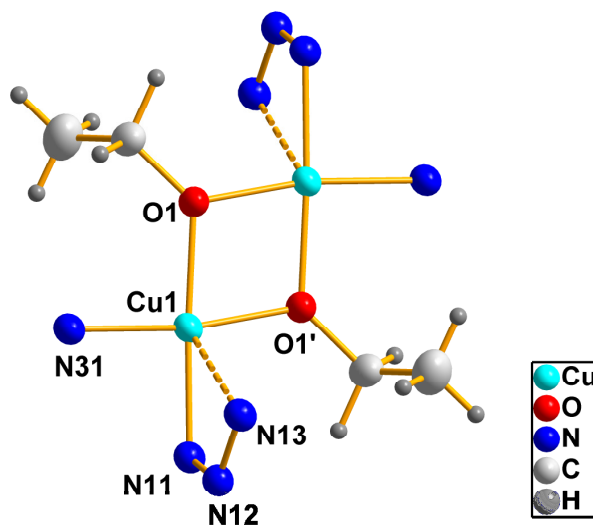


Figura 3.12.7 – Projeção da esfera de coordenação quadrática do composto (**12**). Operador de simetria: (*) $-x, -y, 1-z$.

A distância de 3,042(2) Å entre os íons cobre(II) e a presença de pontes etoxo são favoráveis a manifestação de atividade magnética. Avaliações prévias envolvendo a medida da suscetibilidade magnética do complexo (**12**) foram realizadas e mostraram um acoplamento antiferromagnético dos spins em uma temperatura aproximada a 100 K. Estas medidas serão repetidas e os dados serão adequadamente avaliados.

Os comprimentos de ligação N11–N12 e N12–N13 correspondem, respectivamente, a 1,322(3) e 1,282(3) Å, e apresentam valores intermediários entre ligações duplas e simples. Isto é resultado da ressonância entre os anéis aromáticos e o triazenido.

Os comprimentos de ligação N11–C11 (1,399(3) Å) e N13–C21 (1,411(3) Å), são um pouco mais curtos que uma ligação simples N–C_{aril} (R₂NH, R = C_{sp2}; 1,452 Å) e isto também é resultado do efeito de ressonância.

No composto (**12**), ambas triplas ligações C1=C2 e C3=C4 apresentam comprimento de 1,204(4) Å, e as ligações simples C1–C12, C4–C26 e C2–C3 apresentam comprimentos de 1,424(4), 1,422(4) e 1,371(4) Å, respectivamente e são semelhantes aos valores descritos na literatura^{5,61} para *bis*(triazenos) macrocíclicos, aos valores relatados para composto (**10**) e para o complexo (**11**).

O ângulo N11–N12–N13 corresponde a 112,0(4)° e é um pouco menor que o ângulo de 114,2(2)° descrito na literatura^{5,61} para *bis*(triazenos) macrocíclicos e para os valores relatados para o composto (**10**) e complexo (**11**).

Demais comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos no complexo (**12**) estão descritos na Tabela 3.12.3.

Tabela 3.12.3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**12**).
Desvio-padrão entre parênteses.

Cu1–O1	1,9155(17)	Cu1–O1#1	1,9493(18)
Cu1–N31	2,002(2)	Cu1–N11	2,022(2)
Cu1–Cu1#1	3,0421(6)	O1–C5	1,417(3)
O1–Cu1#1	1,9493(18)	N11–N12	1,322(3)
N11–C11	1,399(3)	N13–N12	1,282(3)
N13–C21	1,411(3)	C1–C2	1,204(4)
C1–C12	1,424(4)	C2–C3	1,371(4)
C4–C3	1,202(4)	C4–C26#1	1,422(4)
C26–C4#1	1,422(4)	C6–C5#1	1,501(5)
C5–C6#1	1,501(5)		
O1–Cu1–O1#1	76,17(8)	O1–Cu1–N31	171,09(8)
O1#1–Cu1–N31	95,01(8)	O1–Cu1–N11	101,37(8)
O1#1–Cu1–N11	176,58(8)	N31–Cu1–N11	87,39(9)
O1–Cu1–Cu1#1	38,48(5)	O1#1–Cu1–Cu1#1	37,69(5)
N31–Cu1–Cu1#1	132,69(7)	N11–Cu1–Cu1#1	139,80(6)
C5–O1–Cu1	126,05(17)	Cu1–O1–Cu1#1	103,83(8)
C5–O1–Cu1#1	129,76(17)	N12–N11–Cu1	111,67(16)
N12–N11–C11	113,5(2)	N12–N13–C21	112,5(2)
N13–N12–N11	112,0(2)	C2–C1–C12	173,9(3)
C1–C2–C3	174,8(3)	C3–C4–C26#1	176,7(3)
C16–C15–C14	120,8(3)	C4–C3–C2	177,5(3)
O1–C5–C6#1	112,0(3)		

Simetria de transformação usada para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x+1,-y,-z+1

O arranjo supramolecular do composto (**12**) mostra o empacotamento dos anéis Cu1–O1–Cu1'–O1', ao longo da direção cristalográfica [100]. As moléculas relacionam-se na cela unitária através de centros de inversão nos vértices, centros das arestas e centro da cela, e através de eixos 2_1 de rotação-translação perpendiculares a $[1/2,0,1/4]$ e $[0,0,1/4]$, Figura 3.12.8.

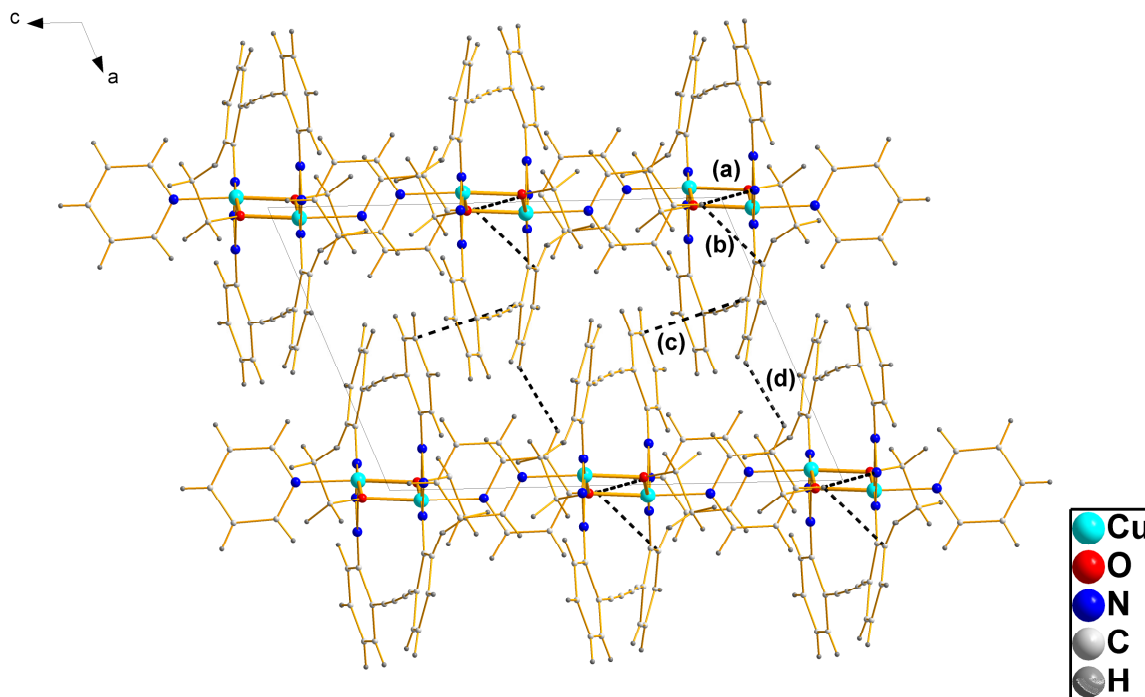


Figura 3.12.8 - Representação da cela unitária do composto (**12**), mostrando na direção cristalográfica [100] o empacotamento dos anéis Cu1–O1–Cu1'–O1'. Ligações de hidrogênio (a) e (b), interações $\pi\cdots\pi$ (c) e forças de van der Waals (d) são mostradas como linhas pretas pontilhadas.

As ligações de hidrogênio bifurcadas (C34–H34 \cdots N12'' e C34–H34 \cdots C16'') entre o grupamento *para*-C34–H34 do anel de piridina axial de uma molécula e o nitrogênio do triazenido N12, e carbono C16 vizinho ao C11 que está ligado diretamente ao trizenido, de uma molécula adjacente, são responsáveis pelo empacotamento das moléculas, na forma de cadeias, paralelo a direção cristalográfica [001], Tabela 3.12.4.

Estas cadeias se relacionam através de interações $\pi\cdots\pi$ entre os átomos C1 \cdots C24''' e de forças de van der Waals H14 \cdots H35''', ao longo da direção cristalográfica [100], Tabela 3.12.5.

Tabela 3.12.4 – Ligações de hidrogênio observadas para composto (**12**). (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D–H⋯A	D–H (Å)	D–H⋯A (Å)	H⋯A (Å)	D–H⋯A (°)
C34–H34⋯N12'' (a)	0,90(4)	3,262(4)	2,50(4)	144(3)
C34–H34⋯C16'' (b)	0,895(1)	3,461(1)	2,767(1)	135,18(1)

Operador de simetria: (' ') $x, -1/2-y, -1/2+z$

Tabela 3.12.5 – Interações intermoleculares $\pi\cdots\pi$ e forças de van der Waals observadas na estrutura cristalina do composto (**12**). Desvio padrão entre parênteses.

Interações	Distância (Å)
C24⋯C1''' (c)	3,379(2)
H35⋯H14''' (d)	2,393(1)

Operadores de simetria: (' ' ') $-1+x, -1/2-y, -1/2+z$

Como já relatado anteriormente, avaliações envolvendo a medida da suscetibilidade magnética do complexo (**12**) foram realizadas e mostraram um acoplamento antiferromagnético dos spins em uma temperatura aproximada a 100 K. Estas medidas foram realizadas, pois, com base na literatura, a interação magnética em complexos dinucleares de cobre(II), cujos íons metálicos estejam ligados em ponte entre si, depende de vários quesitos, sendo que alguns deles são perfeitamente preenchidos pelo composto (**12**). Dentre estes quesitos, a serem preenchidos por compostos com propriedades magnéticas, estão uma

geometria de coordenação preferencial para os íons cobre(II), a distância Cu...Cu, o comprimento de ligação entre os íons cobre(II) e os átomos que atuam como ponte de ligação, o ângulo diedro formado entre os planos que contêm os íons cobre(II), e principalmente o ângulo de ligação formado pelo ligante que atua como ponte entre os íons cobre(II).¹¹⁶

O transporte de elétrons, nos compostos com propriedades magnéticas, tem importância, por exemplo, na nanotecnologia dos dispositivos eletrônicos metálicos, e nas funções das metaloproteínas, sendo ambos exemplos do acoplamento eletrônico metal-metal de longa distância em sistemas artificiais e naturais, respectivamente.¹¹⁷

A importância do acoplamento de spins magnéticos em proteínas tem estimulado o interesse no desenvolvimento de ligantes polidentados e complexos de cobre, como miméticos de metaloproteínas, com funções catalíticas e nos processos de transferência e transporte de elétrons, mediante a molécula de dióxigênio.¹²

CONCLUSÕES

- Pró-ligantes da classe dos triazenos 1-óxido são moléculas relativamente pequenas e simples, que quando desprotonadas apresentam elevada capacidade de formação de arranjos supramoleculares, sejam pelo fato de serem planares e facilitarem a aproximação entre os íon cobre(II) e a formação de interações $\pi \cdots \pi$, entre moléculas adjacentes, como no caso da estrutura unidimensional do complexo (2), ou pelo fato de apresentarem substituintes capazes de atuarem como complexantes secundários, como $p\text{-COO}^-$, formando estruturas policatiônicas complexas, como no caso da estrutura bidimensional do complexo (3), contendo íons níquel(II) e potássio(I).
- *Bis*(triazenos) podem atuar como agentes duplos de complexação. O *bis*(triazeno) (4) mostrou-se capaz de complexar dois íons cobre(I) formando o complexo binuclear (5), mimetizando a estrutura do complexo binuclear de cobre(I) com o único ligante *bis*(triazeno) macrocíclico com estrutura devidamente caracterizada na literatura. O mesmo ligante, ainda, originou complexos binucleares de cobre(II), através do efeito quelato e macrocíclico, formando dois tipos de estruturas cristalinas, uma não-centrossimétrica (6) e outra centrossimétrica (7) a partir de uma mesma reação de síntese.
- O *bis*(triazeno) (4) foi estrategicamente sintetizado, contendo um grupo acetileno (alquino), rico em elétrons π , para facilitar a formação de interações $\text{Cu} \cdots \text{alquino} \pi$. Assim, os complexos (5), (6) e (7), sintetizados a partir do *bis*(triazeno) (4) são complexos binucleares de cobre, cujas estruturas cristalinas evidenciam a presença de interações $\text{Cu} \cdots \text{alquino} \pi$.
- O *bis*(triazeno) macrocíclico (8) foi sintetizado a partir da derivatização da única estrutura de *bis*(triazeno) macrocíclico devidamente descrita e caracterizada na literatura. Substituintes $p\text{-COOEt}$ foram inseridos nos anéis aromáticos, e mostraram-se importantes na formação de interações eletrostáticas fortes e fracas entre as moléculas, no arranjo supramolecular do complexo (9), complexo esse que apresenta o íon níquel(II), como metal de transição, na cavidade central.

- O *bis*(triazeno) macrocíclico (**10**) é mais um representante da nova classe de *bis*(triazeno) macrocíclicos, e seu diferencial em relação ao *bis*(triazeno) macrocíclico da literatura, é o fato que sua cavidade central é maior, devido a inserção de mais um grupo alquino de expansão entre os anéis aromáticos, possibilitando, assim, a complexação de moléculas ou cátions maiores. O arranjo supramolecular do *bis*(triazeno) macrocíclico (**10**) mostrou uma estrutura unidimensional com moléculas empacotadas, formando canais que são preenchidos por cadeias de moléculas de água desordenadas, estabilizadas no interior da cavidade por intermédio de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações $\pi \cdots \pi$.
- O *bis*(triazeno) macrocíclico (**10**) mostrou-se eficiente na complexação de anéis $(\text{CuOR})_2$, tanto no complexo (**11**), $\text{R} = -\text{H}$, como no complexo (**12**), $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, sendo capaz de alterar levemente sua conformação planar, evidenciando versatilidade e flexibilidade na formação dos complexos.
- Devido ao fato dos *bis*(triazenos) macrocíclicos desta tese e o *bis*(triazeno) macrocíclico de referência serem moléculas que compõem uma nova e inédita classe de triazenos, suas aplicações ainda não foram estudadas, no entanto, tanto os *bis*(triazenos), quanto os *bis*(triazenos) macrocíclicos sintetizados neste trabalho mostraram certa capacidade de distorção da planaridade, quando necessário, para quelar os metais de transição Cu^{2+} , Cu^+ e Ni^{2+} , em complexos mono ou binucleares e de interagirem covalentemente e eletrostaticamente com moléculas vizinhas, sendo estes alguns dos quesitos básicos para moléculas com função catalítica, com aplicação, por exemplo, no mimetismo de enzimas catecolases e nucleases, ou de ligantes porfirínicos capazes de transportar O_2 , como o heme, na protoporfirina IX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRIESS, P. On New Nitrogenous Derivatives of the Phenyl- and Benzoyl-Series. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 9, p. 594-597, 1859.
2. GRIESS, P. Über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist - Vierte Abhandlung. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v.137, p. 39-46, 1866.
3. BAMBERGER, E. Ueber die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Amidverbindungen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 29, p. 102-104, 1896.
4. GAIT, S.F. Dibenzotriazepine. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 17, p. 982-983, 1972.
5. BECK, J.; HORNER M.; DIETMANN, G. A Macrocyclic Bistriazene and its Complexes with Divalent Metal Ions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 4314-4319, 2009.
6. HÖRNER, M.; DE OLIVEIRA, G. M.; BORTOLUZZI, A.J. Multivalent Complex Salts of Copper: Synthesis and X-Ray Structural Analysis of $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Cu}^{\text{I}}_4\{\text{NNNPh}\}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_3]$ (*en* = ethylenediamine), an anionic Tris-1,3-bis(phenyltriazene)benzene Complex of Tetrakis-Copper(I). **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 632, p. 537-539, 2006.
7. DRAGANCEA, D. et al. Azine-Bridged Octanuclear Copper(II) Complexes Assembled with a One-Stranded Ditopic Thiocarbohydrazone Ligand. **Angew. Chem.**, v. 117, p. 8152-8156, 2005.
8. ANBU, B. et al. Structural, magnetic, electrochemical, catalytic, DNA binding and cleavage studies of new macrocyclic binuclear copper (II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, p. 401-410, 2009.
9. STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular Chemistry**, England, John Wiley & Sons Ltda, 2000.
10. CHANG, K-J. et al. Indole-Based Macrocycles as a Class of Receptors for Anions. **Angew. Chem.** v. 117, p. 8140-8143, 2005.
11. GEISELER, G.; SEIDEL, H. **Die Wasserstoffbrückenbindung**, 1. Auflage, Berlin, Braunschweig: Vieweg, 1977.
12. MANNA, S. C. et al. Supramolecular networks of dinuclear copper(II): Synthesis, crystal structure and magnetic study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 2589-2597, 2007.
13. CIUNIK, Z.; DRABENT, K.; SZTERENBERG, L. Molecular conformation *versus* C – H \cdots Ph weak hydrogen bonds in 4-(4-*H*-1,2,4-triazol-4-yl)-2-*X*-phenylmethanimine (*X* = CH₃, Cl, Br) crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 641, p. 175-182, 2002.

14. SMITH, C. E. et al. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering: structural preferences in polyfluorinated tolans. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 423-420, 2004.
15. GRIESS, P. Über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist - Dritte Abhandlung. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v.121, p. 257-280, 1862.
16. HARTMAN, W.W.; DICKEY, J.B. Diazoaminobenzene. **Organic Syntheses**, v. 2, p. 163, 1943; v. 14, p. 24, 1934.
17. STAEDEL, W.; BAUER, H. Ueber Azoverbindungen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 19, p. 1952-1956, 1886.
18. CURTIUS, T. Ueber die Einwirkung von Alkali auf die Säuresalze des Diazobenzols und Diazobenzoësäureesters. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 23, p. 3033-3041, 1890.
19. FISCHER, B. Ueber Diazoamidobenzol. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 17, p. 641-642, 1884.
20. MEYER, V.; AMBÜHL, G. Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 8, p. 1073-1078, 1875.
21. HAAGER, J. Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 32, p. 1089-1102, 1912.
22. DIMROTH, O. Synthesen mit Diazobenzolimid. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 36, p. 909-913, 1903.
23. WIBERG, N.; JOO, W.-C. Zum Mechanismus der Thermolyse von Silylazid-Grignard-Addukten (zur Frage der Reaktivität der N-Diazoniumgruppe). **Journal of Organometallic Chemistry**, 22, 349-356, 1970.
24. KARADAYI, N. et al. 1,3-Bis(4-methylphenyl)triazene, 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-fluorophenyl)-triazene and 1-(4-fluorophenyl)-3-(4-methylphenyl)triazene. **Acta Cryst.**, v. C61, p. o303-o305, 2005.
25. DOS SANTOS, A. J. R. W. A. Síntese, Estruturas de Triazeno 1-óxido e Complexo de K⁺, e Avaliação da Atividade Biológica de 1-metiltriazenido 1-óxido e 1,3-bis(aril)triazenos. **Dissertação de Mestrado – UFSM**, Santa Maria – RS- BR, 19 de dezembro de 2005.
26. BROWN, I.D.; DUNITZ, J. D. The Crystal Structure of Diazoaminobenzene Copper (I). **Acta Cryst.**, v. 14, p. 480-485, 1961.
27. CORBETT, M. et al. Binuclear metal(II) complexes of 1,3-diphenyltriazene: the crystal and molecular structures of the nickel(II), palladium(II) and copper(II) derivatives. **Australian Journal of Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 2377-2392, 1975.

28. HARTMANN, E.; STRÄHLE, J. 1,3-Bis(4-fluorphenyl)triazenido-Komplexe von Kupfer und Silber. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 583, p. 31-40, 1990.
29. SANADA, M. et al. Killing and mutagenic actions of dacarbazine, a chemotherapeutic alkylating agent, on human and mouse cells: effects on *Mgmt* and *MH1* mutations. **DNA Repair**, v. 3, p. 413-420, 2004.
30. CARVALHO, E. et al. Triazene Drugs Metabolites. Part 17: Synthesis and Plasma Hydrolysis of Acyloxymethyl Carbamate Derivatives of Antitumor Triazenes. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 8, p. 1719-1725, 2000.
31. TONTINI, A. et al. Synthesis of 1-(isoxazol-3-yl)triazene derivatives. Antimetastatic activity of 3,3-dimethyl-1-(5-methylisoxazol-3-yl)triazene. **Eur. J. Méd. Chem.**, v. 31, p. 735-740, 1996.
32. SHEALY, Y.F.; KRAUTH, C.A.; MONTGOMERY, J.A. Imidazoles. I. Coupling Reactions of 5-Diazoimidazole-4-carboxamide. **J. Org. Chem.**, v. 27, n. 6, p. 2150-2154, 1962.
33. SHEALY, Y.F.; MONTGOMERY, J.A.; LASTER, W.R. Antitumor activity of triazenoimidazoles. **Biochem. Pharmacol.**, v. 11, p. 674-676, 1962.
34. EDWARDS, S.L.; SHERFINSKI, J.S.; MARSH, R.E. The Crystal Structure of the Antitumor Agent 5-(3,3-dimethyl-1-triazeno)imidazole-4-carboxamide Monohydrate Hydrochloride (NSC – 45388). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 2593-2597, 1974.
35. FREEMAN, H.C.; HUTCHINSON, N.D. The Crystal Structure of the Anti-Tumor Agent 5-(3,3-Dimethyl-1-triazenyl)imidazole-4-carboxamide (NSC-45388). **Acta Cryst. B**, v. 35, p. 2051-2054, 1979.
36. GADJEVA, V.G. Two spin labeled triazenes: relationship between biochemical and biological activities. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 247, p. 39-45, 2002.
37. WALTON, A.R.; JENKINS, T.C.; NEIDLE, S. Studies on 1,3-Diaryltriazene Analogues of Berenil: Molecules with Potential GC Base-Pair Selectivity. **Acta Cryst.**, v. B47, 771-775, 1991.
38. LAUGHTON, C.A. et al. A Crystallographic and Spectroscopic Study of the Complex between d(CGCGAATTCGCG) and 2,5-Bis(4-guanylphenyl)furan, an Analogue of Berenil. Structural Origins of Enhanced DNA-Binding Affinity. **Biochemistry**, v. 35, 5655-5661, 1996.
39. PREUSSMANN, R.; HODENBERG, A. VON.; HENGOY, H. Mechanism of carcinogenesis with 1-aryl-3,3-dialkyltriazenes, enzymatic dealkylation by rat liver microsomal fraction *in vitro*. **Biochemical Pharmacology**, v. 18, p. 1-13, 1969.
40. BROWN, D.G. et al. Crystal structure of a berenil-dodecanucleotide complex: the role of water in sequence-specific ligand binding. **The EMBO Journal**, v. 9, n. 4, p. 1329-1334, 1990.

41. PEARL, L.H. et al. The crystal structure of the DNA-binding drug berenil: molecular modeling studies of berenil-DNA complexes. **Nucleic Acids Research**, v. 15, n. 8, p. 3469-3478, 1987.
42. LAUGHTON, C.A. et al. Intertion of berenil with the *tyrT* DNA sequence studied by footprinting and molecular modeling. Implications for the design of the sequence-specific DNA recognition agents. **Nucleic Acids Research**, v. 18. n. 15, p. 4479-4488, 1990.
43. MBAYA, A.W. et al. Effects of melarsamine hydrochloride (Cymelarsan®) and diminazene aceturate (Berenil®) on the pathology of experimental *Trypanosoma brucei* infection in red fronted gazelles (*Gazella rufifrons*). **Veterinary Parasitology**, v. 163, p. 140-143, 2009.
44. PILCH, D.S. et al. Berenil [1,3-Bis(4'-amidinophenyl)triazene] Binding to DNA Duplexes and to a RNA Duplex: Evidence for Both Intercalative and Minor groove Binding Properties. **Biochemistry**, v. 34, n. 31, p. 9962-9976, 1995.
45. KAZEMEKAITE, M. et al. Anti-inflammatory action of sulfoaryl 3,3-disubstituted triazenes in rat experimental edema models. **Pharmazie**, v. 58, n. 10, p. 730-732, 2003.
46. SAVA, G. et al. Anti-inflammatory Action of Hydrosoluble Dimethyl-Triazenes on the Carrageenin-Induced Edema in Guinea Pigs. **Chem. –Biol. Interactions**, v. 53, p. 37-43, 1985.
47. DRUCKREY, H. et al. Teratogene Wirkung von 1-Phenyl-3,3-dimethyl-triazene, Erzeugung von Gaumen-spalten bei BD-Ratten. **Experientia**, v. 23, n. 12, p. 1042-1043, 1967.
48. HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Pharmaceutical Preparation and Treatment (Germany). **Patent Specification**. DE n. 1411227, 13 dec. 1972, 22 out. 1975.
49. GONZÁLEZ, V. M. et al. Synthesis, Characterization, and DNA Modification Induced by a Novel Pt-Berenil compound with Cytotoxic Activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 63, p. 57-68, 1996.
50. BIELAWSKI, K. et al. DNA-Binding Activity and Cytotoxicity of Pt-Berenil Compounds in MDA-MB-231 and MCF-7 Breast Cancer Cells. **Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research**, v. 65, n. 1, p. 135-140, 2008.
51. KATSOULAS, A. et al. Engineering 3-alkyltriazenes to block bcr-abl kinase: a novel strategy for the therapy of advanced bcr-abl expressing leukemias. **Leukemia Research**, v. 29, p. 603-700, 2005.
52. RACHID, Z. et al. Novel Nitrogen Mustard-Armed Combi-Molecules for the Selective Targeting of Epidermal Growth Factor Receptor Overexpressing Solid Tumor: Discovery of an Unusual Structure-Activity Relationship. **J. Med. Chem.**, v. 50, p. 2605-2608, 2007.
53. TriN PHARMA GmbH. Reiter, R.; Kalbe, J.; Föster, H. Novel Triazine Compounds for Treatment of Cancer. (Deutschland). **Nach dem Vertrag über die Internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT) Veröffentlichte Internationale Anmeldung**. WO 2009/004060 A1, 03 jul. 2008, 08 jan. 2009.

54. LU, M. et al. Synthesis, Grafting, and Film Formation of Porphyrins on Silicon Surfaces Using Triazenes. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 4447-4453, 2007.
55. KHRAMOV, D.M.; BIELAWSKI, C.W. Donor-Acceptor Triazenes: Synthesis, Characterization, and Study of Their Electronic and Thermal Properties. **J. Org. Chem.**, v. 72, p. 9407-9417, 2007.
56. BLUMENSTEIN, J.J.; MICHEJDA, C.J. Bistriazenes: Multifunctional Alkylating Agents. **Tetrahedron Letters**, v. 32, n. 2, p. 183-186, 1991.
57. HÖRNER, M. et al. Structure of Tetrakis{[1-(phenyltriazene-1,3-diyl)-2-(phenyltriazenyl)benzene]copper(I)}. **Acta Cryst. C**, v. 45, p. 204-206, 1989.
58. HÖRNER, M. et al. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Cu}_4[\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph}]_4(\mu_2\text{O})_2$, einem vierkernigen Kupfer(II)-Komplex mit 1-Phenyltriazenido-2-phenyltriazenobenzol als Ligand. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 620, p. 107-111, 1994.
59. HE, X-L.; WANG, Y-Q.; LING, K-Q. Synthesis of a novel bistriazene reagent 4,4'-bis[3-(4-phenylthiazol-2-yl)triazenyl]biphenyl and its highly sensitive color reaction with mercury (II). **Talanta**, v. 72, p. 747-754, 2007.
60. GAIT, S.F.; PEEK, M.E.; REES, C.W. Dibenzo[*d,f*][1,2,3]triazepine and the Attempted Generation of 2,2'-Didehydrobiphenyl. **Journal of the Chemical Society, J.C.S. Perkin transactions I: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999)**, v. 11, p. 1248-1260, 1974.
61. BECK, J.; DIETMANN, G.; HÖRNER M. Synthesis and crystal structure of a Cu(I) complex with the first tetradentate macrocyclic bistriazenido ligand. **XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza. XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - Program and Abstracts BMIC263**. Fortaleza. - CE - Brasil, 6 setembro, Cartaz Honorário Premiado. p. 164-164, 2006.
62. ELKINS, M.; HUNTER, L. The Azo-group as a Chelating Group: Part III. Metallic Derivatives of Hydroxytriazenes. **Journal of the Chemical Society**, p. 1346-1350, 1938.
63. CAMERON, L.M.; VAUGHAN, K.; HOOPER, D.L. Synthesis of a series of 3-aryl-1-methyltriazene 1-oxides with substituents in the *ortho* or *para* position in the aryl group. **Can. J. Chem.**, v. 70, p. 2241-2244, 1992.
64. BAMBERGER, E; RENAULD, E. Ueber alphylierte und alkylirte Hydroxylamine. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 30, p. 2278-2289, 1897.
65. KUMAR, A.; MUKERJEE, S.K.; BHATTACHARYA, S.K. Anticonvulsant and Monoamine Oxidase Inhibitory Activities of some Triazene N^1 -Oxides. **Pharmaceutical Research**, v. 1, p. 49-52, 1985.
66. VAUGHAN, K. et al. Structures of the Isomeric Triazene 1-Oxides 3-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-1-methyltriazene 1-Oxide (1) and 3-(2-Ethoxycarbonylphenyl)-1-methyltriazene 1-Oxide (2). **Acta Cryst.**, v. C48, p. 1985-1988, 1992.

67. SAMANTA, C.; SAHA, S. C.; MUKHERJEE, A.K. 3-(*o*-Carboxyphenyl)-1-methyltriazene 1-Oxide. **Acta Cryst.**, v. C53, p. 1657-1658, 1997.
68. NEIDLE, S.; WILMAN, D.E.V.; X-ray Studies on Anti-Tumor Triazenes. Structures of 1-(4-Carbamoylphenyl)-3,3-dimethyltriazene 1-Oxide and 3,3-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)triazene. **Acta Cryst. B**, v. 48, p. 213-217, 1992.
69. PUROHIT, D.N.; SOGANI, N.C. The Stability of the Palladium, Copper, Nickel, Zinc and Manganese Chelates of 3-Hydroxy-3-phenyl-1-*o*-tolyltriazene and -1-*p*-tolyltriazene. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 37, n. 12, p. 1727-1729, 1964.
70. WOLNY, J.A. et al. Cobalt(II) Triazene 1-Oxide Bis(chelates). A Case of Planar (Low Spin)-Tetrahedral (High Spin) Isomerism. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p. 1611-1622, 1993.
71. WOLNY, J.A.; CIUNIK, Z.; RUDOLF, M.F. Crystal and molecular structure of palladium(II), copper(II) and zinc(II) complexes of 1-methyl-3-(4-methyl)phenyltriazene-1-oxide. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 25, n. 7, p. 407-412, 1995.
72. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; DOS SANTOS, A. J. R. W. A. Stabilization of Substituted Triazenide Oxides: Synthesis and X-ray Structural Features of Polymeric Potassium 3-(4-carboxylatophenyl)-1-methyltriazene N-oxide-hydrate, $\{K[O_2C-C_6H_4-N(H)NN(CH_3)O] \cdot 4H_2O\}_n$. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 633, p. 971-973, 2007.
73. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., HÖRNER, M. Síntese e estrutura cristalina de complexo de potássio envolvendo metil-triazeno 1-óxido. **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia – SP – BR, maio de 2006. Este painel foi premiado como um dos melhores em Química Inorgânica.
74. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., HÖRNER, M., HÖRNER, R. et al. Triazenos e Atividade Antibacteriana, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 3, p. 441-449, 2008.
75. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., HÖRNER, M. et al. Crystal Structure of 3-phenyl-1-methyltriazene 1-oxide, **Analytical Sciences**, v. 23, p. x251-x252, 2007.
76. GAO, Z.; ZHAO, Z.; SHENG, L. Single-sweep Polarography of the Cooper (II) – 3-Hydroxy-1-*p*-sulphonatophenyl-3-phenyltriazene Complex and its Analytical Applications. **Analyst.**, v. 115, p. 951-953, 1990.
77. KUMAR et al. Application of Hydroxytriazenes in Corrosion Protection of Bass. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 257-260, 2008.
78. AGRIPAT. Kurt Gubler. Mittel zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren und deren Entwicklungsstadien (Basel, Switzerland). **Schweizerische Eidgenossenschaft**. n. 493990 A1 n 9/20, 27 jan. 1969, 15 set. 1970.
79. KUMAR et al. Studies on Insecticidal Activity of Some Hydroxytriazene Derivatives. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 466-468, 2009.
80. BURLA, M. C. et al. **SIR2004 – An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement**, *J. Appl. Cryst.*, 38, 381-388, 2005.

81. FARRUGIA, L. J. J. *Appl. Cryst* WinGX – **An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data**, 32, 837-838, Vers. 1.64.04, 1999.
82. SHELDRICH, G.; SHELXL-97, **Program for Crystal Structure Refinement**, University of Göttingen, Germany, 1997.
83. BRANDENBURG, K. **DIAMOND – Informatiossystem für Kristallstrukturen**, Versão 2.1C para Windows 95/98, Alemanha, 1999.
84. BRANDENBURG, K. **Diamond, Program for Crystal and Molecular Structure Visualization 3.0**, Crystal Impact GbR., Bonn, Germany, 2008.
85. HAHN, T. **International Tables for Crystallography**, Space Group Symmetry, 2nd ed., The International Union of Crystallography, Vol. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
86. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., BECK, J., HÖRNER, M. {*bis*[1-metil-3-fenil(triazeno) 1-óxido]cobre(II)}: arranjo unidimensional incluindo interações não-covalentes C–H...O e aromáticas C–H...Ph. **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia – SP, 31 de maio a 02 de junho de 2010.
87. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., BECK, J., HÖRNER, M. Arranjo supramolecular bidimensional policatiônico de Ni²⁺ e K⁺ com 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazenido 1-óxido como ligante. **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia – SP, 31 de maio a 02 de junho de 2010.
88. TOMIOKA, H.; SAWAI, S. Photolysis of regioisomeric diazides of 1,2-diphenylacetylenes studied by matrix-isolation spectroscopy and DFT calculations, **Org. Biomol. Chem.**, v. 1, p. 441-450, 2003.
89. KLIEGL, A. Synthesis des *o*-Nitro-triphenylmethans. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 40, p. 4937-4941, 1908.
90. KLIEGL, A.; HAAS, K. Über *o,o'*-Dinitrotolan. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 44, p. 1209-1218, 1911.
91. KNOPS, P.; VÖGTLE, F. Intra- und extraannular funktionalisierte [2.2.2]Phane MIT Dreifachbindung: Synthese und Eigenschaften. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 124, p. 1223-1227, 1991.
92. STRETWIESER, A.; HESTHCOCK, C.H.; KOSOWER, E.M. **Organische Chemie**, 2. Auflage, Verlag VCH, 1994.
93. SEARLE, N.E.; ADAMS, R. Stereochemistry of Diphenyls. XXX. Preparation and Resolution of 2,2'-Diiodo-4,4'-dicarboxidiphenyl. **J Am Chem Soc.**, v. 55, n. 4, 1649-1654, 1933.
94. ALLEN, L.S. Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen der *m*-Nitro-*p*-Jodbenzoësäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 26, p. 1739-1744, 1893.

95. MURRAY, M.M. et al. Prototypes for the Polaronic Ferromagnet. Synthesis and Characterization of High-Spin Organic Polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, n. 18. p. 8152-8161, 1994.
96. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., HÖRNER, M., BECK, J. Macrocyclic Bistriazene Derivative: Stabilization of the $[\text{Ni}(\text{Py})_2]^{2+}$ Complex Cation with 6,15,23,32-tetraethoxycarbonyl-*bis*(tolanetriazenediide) Ion as Ligand. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, submitted.
97. KORADIN, C. et al. Synthesis of polyfunctional indoles and related heterocycles mediated by cesium and potassium bases, **Tetrahedron**, v. 59, p. 1571-1587, 2003.
98. SAULNIER, M. et al. Synthesis of a Rebecamycin-Related Indolo[2,3-*a*]Carbazole by Palladium(0) Catalyzed Polyannulation. **Tetrahedron Letters**, v. 36, n. 43, p. 7841-7844, 1995.
99. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., BECK, J., HÖRNER, M. Makrozyklische Liganden als Template für die Koordination von Kationen und Anionen. **Doktorandenworkshop - Seminaris Kongresspark**, Bad Honnef – Alemanha, 09 e 10 de Outubro 2008 e **Sonderforschungsbereich 624 – TEMPLATE - Funktionale Chemische Schablonen**, Bonn – Alemanha, 27 e 28 de Janeiro 2009.
100. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., BECK, J., HÖRNER, M. Complexes of Copper(II) with a New Macrocyclic Ligand. **European Conference on Solid State Chemistry – ECSSC XII**, SSC 231, Münster – Alemanha, 20 a 23 de Setembro 2009.
101. DOS SANTOS, A. J. R. W. A., BECK, J., HÖRNER, M. Complexes of Copper(II) with a New Macrocyclic Triazenede Ligand. **Brazilian Meeting Inorganic Chemistry -BMIC**, agosto 2010.
102. SILVERSTEIN, R.; M.; WEBSTER, F. X. **Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6^a ed., Rio de Janeiro, LTC, 2000.
103. HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. **Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie**, 7. überarbeitete Auflage, Stuttgart, Thieme, 2005.
104. LUEKEN, H. **Magnetochemie**, Stuttgart - Leipzig, B.G. Teubner, 1999.
105. MIN, D. et al. One-dimensional copper-pyridinedicarboxylate polymer containing square-planar Cu(II) centers exhibiting antiferromagnetic coupling. **Inorganica Chimica Acta**, v. 324, p. 293-299, 2001.
106. PAN, L. et al. The Effect of pH on the Dimensionality of Coordination Polymers. **Inorg. Chem.**, v. 40, p. 1271-1283, 2001.
107. HÖRNER, M.; CARRATU, V.S. Synthesis and Structure of $\text{K}[\text{Cd}(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NNN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_3]$, an Anionic 1,3-Bis(4-nitrophenyl)triazenido Complex of Cadmium. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 629, p. 219-222, 2003.

108. GALÁN, P. P. et al. Metal-Arene Interactions in Dialkylbiarylphosphane Complexes of Copper, Silver and Gold. **Chem. Eur. J.**, v. 16, p. 5324-5332, 2010.
109. STIBRANY, R.T. et al. A Tris(pyrazolyl) η^6 -Arene Ligand That Selects Cu(I) over Cu(II). **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 9713-9720, 2006.
110. RÍOS-MORENO, G. et al. Synthesis, characterization, and structures of dinuclear copper(I) and silver(I) complexes of *ortho*-functionalized 1,3-bis(aryl)triazenide ligands. **Polyhedron**, v. 22, p. 563-568, 2003.
111. HÖRNER, M. et al. Polymeric assembling through reciprocal metal- η^2 -arene π -interactions: Synthesis and X-Ray characterization of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]_2$ (R = NO_2 , R' = F), an asymmetric bis diaryl-substituted triazenide-pyridinil complex of Hg(II). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p. 1051-1054, 2006.
112. HÖRNER, M. et al. Polymeric bidimensional self-assembling of $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{R})_2\text{Py}]$ (R = *m*-acetyl) through metal- η^2 , 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 of Hg(II). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p. 1311-1314, 2006.
113. NEVES, A. et al. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (II) com ligantes não-simétricos N,O-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. **Química Nova**, v. 24, p. 592-598, 2001.
114. BORISOVA, N. E. et al. Influence of ligands' peripheral substituents on the structure, magnetochemical and electrochemical behaviour of complexes containing a Cu_2O_2 butterfly core. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 2032-2044, 2008.
115. VAN GASTEL, M. et al. EPR study of the dinuclear active copper site of tyrosinase from *Streptomyces antibioticus*. **FEBS Letters**, v. 474, p. 228-232, 2000.
116. YOUNGME, S. et al. New ferromagnetic dinuclear triply-bridged copper(II) compounds containing carboxylato bridges: Synthesis, X-ray structure and magnetic properties. **Polyhedron**, v. 27, p. 304-318, 2008.
117. PARDO, E. et al. Structure and Magnetism of Dinuclear Copper(II) Metallacyclophanes with Oligoacenebis(oxamate) Bridging Ligands: Theoretical Predictions on Wirelike Magnetic Coupling. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 576-585, 2008.
118. LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5^a ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1996.
119. Cambridge Structural Database CSD, **The Cambridge Crystallographic Data Centre**, Cambridge, UK, Release 5.29, November 2007.
120. KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry Life**, 1st ed., Stuttgart: Wiley, 1991.