

UFSM

**Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE, CRISTALOGRAFIA E ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS
DE Au(I), Ag(I), Pd(II) E Pt(II)**

Tese de Doutorado

Aline Locatelli

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**SÍNTESE, CRISTALOGRAFIA E ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS
DE Au(I), Ag(I), Pd(II) E Pt(II)**

Aline Locatelli

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

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**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

elaborada por
Aline Locatelli

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manfredo Hörner (UFSM)

(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi (UFSC)

Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti (UFSM)

Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG)

Profa. Dra. Fatima Squizani (UFSM)

Santa Maria, 24 de agosto de 2012.

Dedico e agradeço,

Aos meus amados pais Gilberto e Adilse Locatelli
pelo apoio incondicional ao longo de toda minha
jornada acadêmica. Esta conquista é de vocês também!!
Eu simplesmente não tenho palavras para descrever como você são
importantes na minha vida.

Ao meu grande amor, Jair Guareschi, meu noivo amado
que esteve ao meu lado ao longo destes quatro anos,
superando todos os obstáculos.
Obrigada pelo teu apoio e pelo teu carinho.
Amo você!

Aos meus irmãos Tiago (*in memoriam*) e Mateus Gentil.

Ao meu noninho Gentil Locatelli.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, pois muitas vezes busquei forças na oração.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Manfredo Hörner por ter permitido mais esta conquista, pela confiança em mim, pelos ensinamentos. Você é uma pessoa que tenho como um exemplo profissional.

Aos meus estimados ex-colegas Doutores do *NiTriCo*: Mariana Behm, Vinícius Giglio, Estela Crespan. Obrigada pelos momentos inesquecíveis, pela amizade e pelos ensinamentos... Adoro vocês!

Ao meu ex-colega e grande amigo Renato Cezar, pela amizade que levarei pra sempre.

À minha colega e grande amiga Fernanda Broch (Fernandinha). Obrigada por tudo, não tenho palavras para expressar meu carinho e minha amizade por você.

À minha colega Priscilla Zambiasi que além de colega se tornou uma grande amiga. Continue sempre assim, com esse teu jeito contagiante de alegria.

Aos meus colegas do *NiTriCo* Guilherme Moraes (Funai), Felipe Bozz (Assolan), Gustavo e Vanessa Paraginski e Dieisson Morgan. Obrigada pelo companheirismo e os ótimos momentos de descontração.

As amigas Maria de Fátima e Rosângela pela amizade, carinho e pelo ótimo e inesquecível cafezinho.

Aos amigos dos laboratórios vizinhos em especial meus amigos Paulo, Augusto e Giancarlo pelos ótimos momentos alegres, e aos demais colegas do “laboratório do Bob”.

Aos Prof. Dr. Davi Back pela enorme ajuda no difratômetro, orientação e pela participação na banca de qualificação.

À Profa. Aline Joana pela participação na banca de qualificação. Aos Professores Adailton Bortoluzzi e Marcos Villetti pela participação e grande contribuição na banca de qualificação e na defesa.

À Profa. Dr. Rosmari Hörner e seu grupo de trabalho pelo apoio nas análises de atividade biológica.

À amiga Fatima Squizani pela amizade e companheirismo ao longo de todos esses anos e pela participação na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin pela participação na banca de defesa.

Ao Prof. Herton Fenner pelas ótimas conversas e ensinamentos.

À amiga Tanize que esteve comigo no último semestre do curso, obrigada pelo apoio, pelas cervejinhas e pelos ótimos momentos.

Ao Ademir da secretária de coordenação da Pós-Graduação por sua dedicação e ótimo trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal. Obrigada a todos!

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”*

[Chico Xavier]

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

[Filipenses 4:13]

RESUMO

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

SÍNTESE, CRISTALOGRAFIA E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE COMPLEXOS TRIAZENIDOS DE Au(I), Ag(I), Pd(II) E Pt(II)

Autor: Aline Locatelli

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Este trabalho apresenta a síntese de compostos triazenos e seus complexos de ouro(I), prata(I), platina(II) e paládio(II). Os compostos triazenos possuem três átomos de nitrogênio ligados em sequência $[-N=N-N(H)-]$. Quando desprotonados transformam-se em excelentes ligantes com grande exploração na química de coordenação. Os pré-ligantes sintetizados possuem substituinte nitro em posição *orto* e variável substituinte halogenado, também em posição *orto*. Foram realizadas caracterizações com diversas técnicas: análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia ultravioleta e visível, infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton, sendo que o foco principal deste trabalho foi a caracterização estrutural dos complexos por difração de raios-X em monocristal, com destaque no estudo supramolecular destes compostos. Os substituintes nitro e haletos (F, Cl, Br e I) proporcionam a formação de diversos tipos de interações, as quais constituem arranjo supramoleculares. Foram sintetizados quatro pré-ligante 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(A)**, 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(B)**, 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(C)**, 1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(D)** e treze complexos

{[1-(2-fluorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)} **(1)**, {[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)} **(2)**, {[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)} **(3)**, {*trans-bis*-[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)} **(3)**, {*trans-bis*-[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)} **(4)**, {*trans-bis*-[1-(2-bromofenil)-

3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)} **(5)**, {*trans-bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)} **(6)**, {*cis-bis*-[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)} **(7)**, {*cis-bis*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)} **(8)**, {*cis-bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)} **(9)**, {*trans*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)(cloro)platina(II)} **(10)**, {*cis*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-ditrifenilfosfina(cloro)platina(II)} **(11)**, {*bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]prata(I)} **(12)** e {[1-(2-fluorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)prata(I)} **(13)**. Para fins de estudar a Bioinorgânica dos complexos triazenidos de Ouro(I) e Platina(II), os compostos foram submetidos a avaliação de atividade biológica apresentando resultados promissores.

Palavras chaves: Trizenos. Complexos triazenidos. Difração de raios-x. Arranjos supramoleculares. Química Bioinorgânica.

ABSTRACT

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

SYNTHESIS, CRYSTALLOGRAPHIC AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF TRIAZENIDE COMPLEXES OF Au(I), Ag(I), Pd(II) E Pt(II)

Author: Aline Locatelli

Academic Supervisor: Prof. Dr. Manfredo Hörner

This work presents the synthesis of compounds and their triazenes complexes of gold(I), silver(I), platinum(II) and paladium(II). Triazenes have three nitrogen atoms connected in sequence $[-N=N-N(H)-]$ and, when deprotonated, they become excellent ligands in coordination chemistry. The synthesized ligands have ortho nitro substituent and variable substituent halogenated, or also in a position. Characterizations were performed using various techniques: thermogravimetric analysis, ultraviolet and visible spectroscopy, infrared and proton nuclear magnetic resonance, and the main focus of this work was the structural characterization of the complexes by X-ray diffraction on monocrystal, with emphasis the study of these supramolecular arrangements. Nitro and halide substituents (F, Cl, Br and I) providing the formation of various types of interactions, which form supramolecular arrangement. Four ligands were synthesized 1-(2-fluorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene **(A)**, 1-(2-chlorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene **(B)**, 1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene **(C)**, 1-(2-iodophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene **(D)** and thirteen complexes
{{1-(2-fluorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene}(triphenylphosphine)gold(I)} **(1)**,
{{1-(2-chlorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene}(triphenylphosphine)gold(I)} **(2)**,
{{1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene}(triphenylphosphine)gold(I)} **(3)**,
{*trans*-bis[1-(2-chlorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazene]}-bis-

(pyridine)paladium(II)} **(4)**, {*trans*- *bis*-[1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)paladium(II)} **(5)**, {*trans*- *bis*-[1-(2-iodophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)paladium(II)} **(6)**, {*cis*- *bis*-[1-(2-chlorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)platinum(II)} **(7)**, {*cis*- *bis*-[1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)platinum(II)} **(8)**, {*cis*- *bis*-[1-(2-iodophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)platinum(II)} **(9)**, {*trans*-[1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-*bis*-(pyridine)(chloro)platinum(II)} **(10)**, {*cis*- [1-(2-bromophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]-ditriphenylphosphine(chloro)platinum(II)} **(11)**, {*bis*-[1-(2-iodophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide]silver(I)} **(12)** e {[1-(2-fluorophenyl)-3-(2-nitrophenyl)triazenide](triphenylphosphine)silver(I)} **(13)**. For the purpose of Bioinorganic studying the triazenido complexes of gold (I), and Platinum (II) were subjected to evaluation of biological activity shown promising results.

Keywords: Triazene. Triazenide complexes. X-ray diffraction. Supramolecular arrangements. Bioinorganic chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura - 1: Número de publicações envolvendo o tema Bioinorgânica feita em 15/03/2012.	35
Figura - 2: Representação de modelos genéricos de triazenos monocatenados simétricos (a) e assimétricos (b).	39
Figura - 3: Representação de triazenos com substituintes alifáticos (a) e heteroátomo (b).	40
Figura - 4: Modos de coordenação dos triazenos.	41
Figura - 5: Representação esquemática da estrutura do 1,3-bis(fenil)triazeno.	43
Figura - 6: Elucidação estrutural do Berenil [®]	44
Figura - 7: Elucidação estrutural da Dacarbazina [®]	45
Figura - 8: Representação estrutural da temozolomida [®]	45
Figura - 9: Definição dos parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio.	48
Figura - 10: Tipos de ligações de hidrogênio. (a) linear, (b) doador bifurcado com dois aceptores, (c) bifurcado acceptor com dois doadores e (d) trifurcado doador com três aceptores.	49
Figura - 11: Parâmetros geométricos para a interação C-H...O.	50
Figura - 12: representação das interações aromáticas enfatizando os parâmetros geométricos.	50
Figura - 13: Detalhes dos parâmetros da interação C-halogênio... π . Ângulos (Φ) $G \cdots C1^i \cdots X$, (ω) $G \cdots M \cdots X$, (θ) $G \cdots C \cdots X$ e distâncias (D_{pin}) $G \cdots X$, (D_{lin}) $C1 \cdots X$ e (D_{Atm}) $M \cdots X$, considerando $X =$ halogênio, $G =$ ponto centróide do anel aromático, $M =$ centro da ligação $C=C$ do acceptor π	51
Figura - 14: Elucidação dos tipos de interações de empilhamento π - π . Em (a) empilhamento π centrado, (b) empilhamento π deslocado e (c) aresta-face de superfície.	52
Figura - 15: Representação das interações agósticas e anagósticas.	52
Figura - 16: Exemplos de Synthons supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio fortes.	53
Figura - 17: Exemplos de Synthons supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio fracas.	53
Figura - 18: Projeção estrutural da cisplatina.	54
Figura - 19: Representação estrutural da carboplatina (a), lproplatina (b) e Spiroplatina (c).	56
Figura - 20: Representação do DNA.	58
Figura - 21: Representação das bases nitrogenadas (a) e da estrutura de dupla hélice do DNA (b).	58
Figura - 22: Aduto 1,2-intrafita entre duas nucleobases guaninas.	59
Figura - 23: Redução de um complexo de Pt(IV) genérico.	60
Figura - 24: Elucidação estrutural dos compostos JM216 (a) e JM118 (b).	60
Figura - 25: Representação da redução do ácido ascórbico (a) em ascorbato (b).	61
Figura - 26: Composto de platina em configuração <i>trans</i> que apresenta atividade contra câncer de pulmão.	61
Figura - 27: Compostos de ouro(I) utilizados no tratamento de artrite reumatóide. (a) Auranofin, (b) Aurotiomalato dissódio e (c) Aurotioglucose.	66
Figura - 28: Complexo ouro-cloroquina que apresenta atividade antimalária. .	66

Figura - 29: Média das distâncias de ligação Ag...Ag, buscadas no banco de dados C. S. D.....	74
Figura - 30: Projeção estrutural do complexo (1) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização.....	105
Figura - 31: Projeção estrutural do complexo (2) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.....	105
Figura - 32: Projeção estrutural do complexo (3) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.....	106
Figura - 33: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ (retirado do <i>International tables for crystallography</i>). (b) cela unitária monoclinica do complexo (1) no plano ac	110
Figura - 34: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ retirado do <i>International tables for crystallography</i> (ref). (b) cela unitária monoclinica do complexo (2) no plano ac . (c) cela unitária monoclinica do complexo (3) no plano ac	111
Figura - 35: Projeção dos íons triazenidos $[FC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (a), $[ClC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (b) e $[BrC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (c) isolados do ambiente de coordenação do Au(I) indicando o desvio da planaridade global.....	113
Figura - 36: Projeção no eixo cristalográfico b dos dímeros centrossimétricos formados pela ligação de hidrogênio não-clássica C44–H44...O1', apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria ('): -x, -y, z].....	114
Figura - 37: Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio não-clássicas aromática C–H...Ph no complexo (1) C21–C26 / C51''–C56''. [Código de simetria (''): x, 1,5 -y, 0,5 +z]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centróide do anel aromático.	115
Figura - 38: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (1) formado por dímeros centrossimétricos ao longo do eixo b apresentando conteúdo parcial de cela unitária. O arranjo 1-D ocorre na direção cristalográfica [001] via ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C26-H26...M'' (M'' = ponto centróide anel fenila C51''–C56'') mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da estrutura. [Código de simetria ('): -x, -y, z; (''): x, 1,5 -y, 0,5 +z].	117
Figura - 39: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromática C – H...Ph dos dímeros dos complexos (2) C31 – C36 / C41'- C46' em (a) e (3) C31 – C36 / C51''- C56' em (b) . [Códigos de simetria ('): -x, -y, -z para (2) e 1-x, 2-y, -z para (3)]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centroide do anel aromático.	118
Figura - 40: Projeção dos dímeros centrossimétricos do complexo (2) , na direção cristalográfica do eixo a , formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C41'–C46'). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): -x, -y, -z].	119

- Figura - 41: Projeção dos dímeros centrossimétricos do complexo **(3)**, na direção cristalográfica do eixo **a**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C51'–C56'). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentado conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): 1-x, 2-y, -z]. 120
- Figura - 42: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromática C – H...Ph nos complexos **(2)** C51–C56 / C41''–C46'' e **(3)**: C41–C46 / C51''–C56''. [Códigos de simetria ('): -1+x, y, z para **(2)** e -1+x, y, z para **(3)**]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centroide do anel aromático..... 121
- Figura - 43: Projeção do arranjo supramolecular do complexo **(2)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C54–H54...M'' (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C41''–C46''). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): -1+x, y, z]...... 122
- Figura - 44: Projeção do arranjo supramolecular do complexo **(3)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C54–H54...M'' (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C51''–C56''). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): -1+x, y, z]...... 123
- Figura - 45: Projeção estrutural do complexo **(4)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]..... 124
- Figura - 46: Projeção estrutural do complexo **(5)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]..... 125
- Figura - 47: Projeção estrutural do complexo **(6)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): -x, -y, -z]..... 125
- Figura - 48: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ retirado do *International tables for crystallography*. Celas unitárias monoclinica dos complexo **(4)**, **(5)** e **(6)** no plano **ac** em (b), (c) e (d) respectivamente..... 130
- Figura - 49: Projeção dos íons triazenidos $[C_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (a), $[BrC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (b) e $[IC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ (c) isolados do ambiente de coordenação do Pd(II) indicando o desvio da planaridade global..... 132
- Figura - 50: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(4)** no eixo cristalográfico **a** formado *via* ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C31–H31...O1'; C32–H32...O1' [$R_1^2(5)$] e C33–H33...O2''. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização da estrutura apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z; (''): 2-x, -y, 3-z]. 134
- Figura - 51: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(5)**, na direção cristalográfica do eixo **a** inclinado, formado por ligações de hidrogênio não-clássicas C33–H33...O1', C34–H34...O2''; C35–H35...O2'' e C14–H14...Br'''. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z; (''): 2-x, -y, 3-z, (''''): x, ½-y, ½+z]. 136

Figura - 52: Projeção do arranjo supramolecular do complexo (6) , na direção cristalográfica do eixo b inclinado, formado por ligações de hidrogênio não-clássicas C32–H32···O1' e interações C12–I···O1''–N1''. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): -1+x, y, z, (''): -1+x, y, z].	138
Figura - 53: Projeção estrutural do complexo (7) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%, com ênfase nas interações intramoleculares. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da estrutura. [Código de simetria ('): -x, y, ½-z]	140
Figura - 54: Projeção estrutural do complexo (8) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	141
Figura - 55: Projeção estrutural do complexo (9) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	141
Figura - 56: Projeção estrutural do complexo (10) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	142
Figura - 57: Projeção estrutural do complexo (11) . Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	143
Figura - 58: Projeção (a) pictograma do grupo espacial <i>Pbcn</i> retirado do <i>International Tables for Crystallography</i> e (b) da cela unitária do complexo (7) no plano ac .	150
Figura - 59: (a) Pictograma do grupo espacial <i>P2₁2₁2₁</i> retirado do <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) e (c) Projeção da cela ortorrômbica dos complexos (8) e (9) no plano ac , respectivamente. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.	152
Figura - 60: (a) Pictograma do grupo espacial <i>Pbca</i> retirado do <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) Projeção da cela ortorrômbica do complexo (10) no plano bc . Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.	153
Figura - 61: (a) Pictograma do grupo espacial <i>P2/n</i> retirado do <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) Projeção da cela monoclinica do complexo (11) no plano ac . Alguns átomos omitidos para melhor visualização.	155
Figura - 62: Projeção dos íons triazenidos [C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (7) isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.	156
Figura - 63: Projeção dos íons triazenidos [BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (8) isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.	156
Figura - 64: Projeção dos íons triazenidos [C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (9) isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.	157
Figura - 65: Projeção dos íons triazenidos [BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (10) isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.	157
Figura - 66: Projeção dos íons triazenidos [BrC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ do complexo (11) isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.	157
Figura - 67: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···Ph C21–C26 / C11 ⁱⁱ –C16 ⁱⁱ . Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor	

- visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria ⁽ⁱⁱ⁾): x, -y, -1/2+z]. 160
- Figura - 68: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (7), na direção cristalográfica do eixo **b**, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C13–H13···O2ⁱ e C25–H25···Mⁱⁱ, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1.5-x, 1/2-y, 1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): x, -y, -1/2+z]. 161
- Figura - 69: Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo (7) na direção cristalográfica do eixo **b**, formando por interações C13–H13···O2ⁱ, C25–H25···Mⁱⁱ e C33–H33···O2ⁱⁱⁱ, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1.5-x, 1/2-y, 1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): x, -y, -1/2+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾): x, 1+y, z]. 162
- Figura - 70: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···Ph C11–C16 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria ⁽ⁱⁱ⁾): 1.5-x, 1-y, 1/2+z]. 164
- Figura - 71: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (8), na direção cristalográfica do eixo **b** inclinado, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52···O3ⁱ, C53–H53···O3ⁱ [R₁²(5)] e C15–H15···Mⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1/2-x, 1-y, -1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): 1.5-x, 1-y, 1/2+z]. 164
- Figura - 72: Detalhes dos parâmetros da interação C–Br···π. Ângulos (Φ) G···C42ⁱⁱⁱ···Br1, (ω) G···M···Br1, (θ) G···C22···Br1 e distâncias (D_{plin}) G···Br1, (D_{lin}) C42ⁱⁱⁱ···Br1 e (D_{Atm}) M···Br1. 165
- Figura - 73: Projeção do arranjo supramolecular 1-D, no eixo cristalográfico **b** inclinado, formado pelas interações C22–Br1···Gⁱⁱⁱ (onde G = ponto centróide do anel aromático C41ⁱⁱⁱ–C46ⁱⁱⁱ). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria ⁽ⁱⁱⁱ⁾): 1/2+x, 1.5-y, 1-z] 166
- Figura - 74: Projeção do arranjo supramolecular 2-D no plano **ac** formado pelas interações C52–H52···O3ⁱ, C53–H53···O3ⁱ, C15–H15···Mⁱⁱ e C22–Br1···Gⁱⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1/2-x, 1-y, -1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): 1.5-x, 1-y, 1/2+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾): 1/2+x, 1.5-y, 1-z] 167
- Figura - 75: Projeção da cadeia 1-D no eixo cristalográfico **c** formada pelas interações C32–Br2···O1^{iv}. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria ^(iv)): 1-x, -1/2+y, 1.5-z] 168
- Figura - 76: Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo (8) na direção cristalográfica do eixo **a**, formando por interações C52–H52···O3ⁱ, C53–H53···O3ⁱ, C15–H15···Mⁱⁱ, C22–Br1···Gⁱⁱⁱ e C32–Br2···O1^{iv}, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1/2-x, 1-y, -1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): 1.5-x, 1-y, 1/2+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾): 1/2+x, 1.5-y, 1-z; ^(iv)): 1-x, -1/2+y, 1.5-z]. 169
- Figura - 77: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···Ph (a) C51–C55 / C31ⁱ–C36ⁱ e (b) C21–C26 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾): 1/2-x, -y, 1/2+z; ⁽ⁱⁱ⁾): 1.5-x, -y, 1/2+z]. 171

- Figura - 78: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(9)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52···O4ⁱ e interações aromáticas C53–H53···Mⁱ e C25–H25···Mⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria (i): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$]. 171
- Figura - 79: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(9)**, na direção cristalográfica do eixo **a** inclinado, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C61–H61···O2ⁱⁱⁱ e interações C32–I2···O1ⁱⁱⁱ e C32–I2···O2ⁱⁱⁱ $C(6)C(6)[R_2^1(4)]$. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (iii): $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-y$]. 172
- Figura - 80: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(9)** na direção cristalográfica do eixo **a**, formando por interações C52–H52···O4ⁱ, C61–H61···O2ⁱⁱⁱ, C53–H53···Mⁱ, C25–H25···Mⁱⁱ, C32–I2···O1ⁱⁱⁱ e C32–I2···O2ⁱⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria: (i): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iii): $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-y$]. 173
- Figura - 81: Projeção da cadeia 1-D na direção cristalográfica do eixo **b** formada por ligações de hidrogênio não-clássicas C14–H14···Brⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria (i): $\frac{1}{2}+x, y, 1.5-z$]. 175
- Figura - 82: Projeção do arranjo supramolecular 2-D, no eixo cristalográfico **c**, formado pelas interações C14–H14···Brⁱ, C13–H13···O1ⁱⁱ e C43–H43···O1ⁱⁱⁱ. Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos, apresentando o conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria (i): $\frac{1}{2}+x, y, 1.5-z$; (ii): $1-x, \frac{1}{2}+y, 1.5-z$; (iii): $1-x, y, z$]. 176
- Figura - 83: Projeção do arranjo supramolecular 3-D, no eixo cristalográfico **a**. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. 177
- Figura - 84: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···Ph C71–C76 / C61ⁱ–C66ⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria (i): $1-x, 1-y, -z$]. 178
- Figura - 85: Projeção, no eixo cristalográfico **a** inclinado, dos dímeros centrossimétricos formados pelas interações C73–H73···Mⁱ (M = ponto centróide anel C61ⁱ–C66ⁱ), com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (i): $1-x, 1-y, -z$]. 179
- Figura - 86: Projeção no eixo cristalográfico **c** do arranjo supramolecular 1-D formado pela reprodução dos dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C84–H84···O2ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria (ii): $1+x, y, z$]. 180
- Figura - 87: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···Ph C81–C86 / C61ⁱⁱⁱ–C66ⁱⁱⁱ e C14–H14 /

C21 ⁱⁱⁱ –C26 ⁱⁱⁱ . Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide dos anéis aromáticos. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, ½-y, ½+z].	181
Figura - 88: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (11), na direção cristalográfica do eixo a , formado pela reprodução dos dímeros centrossimétricos <i>via</i> ligações de hidrogênio não-clássicas C84–H84···O2 ⁱⁱ , C13–H13···O1 ⁱⁱⁱ , C85–H85···M ⁱⁱⁱ e C14–H14···M ⁱⁱⁱ . [Códigos de simetria: (ⁱⁱ): 1+x, y, z, (ⁱⁱⁱ): ½+x, ½-y, ½+z].	182
Figura - 89: Projeção estrutural do complexo (12). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]	184
Figura - 90: Projeção estrutural do complexo (13). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.	184
Figura - 91: Projeções das geometrias de coordenação dos átomos de Ag(I) dos complexo (12) em (a) e do complexo (13) em (b). [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]	187
Figura - 92: (a) Pictograma para o grupo espacial <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> retirado do <i>International tables for crystallography</i> . (b) e (c) celas unitárias monoclinica dos complexos (12) e (13) no plano ac . Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.	190
Figura - 93: Projeção do anel de oito membros, constituído pelos átomos de Ag e as cadeias triazenídicas, incluindo a ligação polarizada Ag···iodo. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]	191
Figura - 94: Projeção dos íons triazenidos [C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ isolados do ambiente de coordenação da Ag(I) indicando o desvio da planaridade global. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]	192
Figura - 95: Projeção dos íons triazenidos [FC ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ (NO ₂)] ⁻ isolados do ambiente de coordenação da Ag(I) indicando o desvio da planaridade global.	192
Figura - 96: Projeção no eixo b da cadeia 1-D formada pelas interações centrossimétricas C25–H25···O1 ⁱ , com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria ('): 1-x, 1-y, 2-z].	193
Figura - 97: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (12) na direção cristalográfica do eixo c , formando por interações C25–H25···O1 ⁱ , C12–I···O2 ⁱⁱ –N1 ⁱⁱ , Ag···I ⁱⁱⁱ e Ag···I ^{iv} apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria ('): 1-x, 1-y, 2-z, (ⁱⁱ): x, 1+y, z, (ⁱⁱⁱ): x, -1+y, z, (^{iv}): 2-x, 1-y, 2-z].	195
Figura - 98: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (12) na direção cristalográfica do eixo b , apresentando conteúdo parcial de cela unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização.	196
Figura - 99: Projeção dos dímeros centrossimétricos no eixo cristalográfico b formado pelas interações C54–H54···O2'. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria ('): -x, 1-y, 2-z].	197
Figura - 100: Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio não-clássica aromática C–H···Ph no complexo (13) C21–C26 / C41'–C46''. [Código de simetria ("): -x, 1-y, 2-z]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centróide do anel aromático.	198

Figura - 101: Projeção no eixo b da cadeia 1-D formada pela reprodução dos dímeros centrossimétricos C54–H54···O2', pelas interações C23–H23···M'', com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): -x, 1-y, 2-z; (''): -x, 1-y, 2-z].....	199
Figura - 102: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (A) . Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,20; D – 67,75; E – 79,65; F – 93,80 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (A) para a banda $\lambda = 395$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	201
Figura - 103: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (B) . Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,19; D – 64,74; E – 79,64; F – 93,78 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (B) para a banda $\lambda = 392$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	202
Figura - 104: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (C) . Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,19; D – 64,74; E – 79,64; F – 93,78 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (C) para a banda $\lambda = 392$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	202
Figura - 105: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (D) . Concentrações (μM) A – 16,48; B – 32,74; C – 48,64; D – 64,01; E – 78,74 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (D) para a banda $\lambda = 395$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).....	203
Figura - 106: Termograma do pré-ligante (A)	204
Figura - 107: Termograma do pré-ligante (B)	205
Figura - 108: Termograma do pré-ligante (C)	206
Figura - 109: Termograma do pré-ligante (D)	207
Figura - 110: Espectro IV do Pré-ligante (D)	208
Figura 111: Espectro RMN do pré-ligante (D)	209
Figura - 112: Termograma do complexo (1)	215
Figura - 113: Termograma do complexo (2)	215
Figura - 114: Termograma do complexo (3)	216
Figura - 115: Termograma do complexo (4)	217
Figura - 116: Termograma do complexo (5)	218
Figura - 117: Termograma do complexo (6)	218
Figura - 118: Espectros eletrônicos do complexo (1) . Concentrações (μM) A – 6,70; B – 13,32; C – 19,79; D – 26,04; E – 32,03; F – 37,72; G – 43,11; H – 48,10 em (a). Curva de calibração do complexo (1) para a banda $\lambda = 390$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	221
Figura - 119: Espectros eletrônicos do complexo (2) . Concentrações (μM) A – 6,80; B – 13,51; C – 20,06; D – 26,41; E – 32,49; F – 38,25; G – 43,57; H – 48,57 em (a). Curva de calibração do complexo (2) para a banda $\lambda = 390$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	222
Figura - 120: Espectros eletrônicos do complexo (3) . Concentrações (μM) A – 6,61; B – 13,14; C – 19,52; D – 25,69; E – 31,60; F – 37,22; G – 42,47; H – 47,38 em (a). Curva de calibração do complexo (3) para a banda $\lambda = 387$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).	222

LISTA DE TABELAS

Tabela - 1: Pré-ligantes triazenos monocatenados.	47
Tabela - 2: Características das ligações de hidrogênio.	49
Tabela - 3: Dados estruturais dos complexos triazenidos de platina(II).	62
Tabela - 4: Dados estruturais dos complexos triazenidos de ouro(I).	68
Tabela - 5: Dados estruturais dos complexos triazenidos de paládio(II).	70
Tabela - 6: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para a ligação Ag...Ag e dados estatísticos dos histogramas.	74
Tabela - 7: Complexos triazenidos de prata.	75
Tabela - 8: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (1) , (2) e (3)	94
Tabela - 9: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (4) , (5) e (6)	96
Tabela - 10: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (7) , (8) e (9)	98
Tabela - 11: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (10) e (11)	99
Tabela - 12: Dados referentes ao refinamento das estruturas dos complexos de platina.	100
Tabela - 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (12) e (13)	101
Tabela - 14: Comparação das distâncias e ângulos de ligação dos complexos de ouro com a literatura (Å, °).	108
Tabela - 15: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (1) , (2) e (3) . Desvio padrão entre parênteses.	109
Tabela - 16: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (1) , (2) e (3) . Desvio padrão entre parênteses.	113
Tabela - 17: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O do complexo (1)	115
Tabela - 18: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do complexo (1)	116
Tabela - 19: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) dos dímeros dos complexos (2) e (3) . ..	119
Tabela - 20: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do arranjo 1-D do complexo (2)	121
Tabela - 21: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do arranjo 1-D do complexo (3)	121
Tabela - 22: Parâmetros geométricos para as interações anagósticas dos complexos (4) , (5) e (6)	127
Tabela - 23: Comparação de distâncias e ângulos de ligação dos complexos de paládio com a literatura (Å, °).	128
Tabela - 24: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (4) , (5) e (6) . Desvio padrão entre parênteses.	129
Tabela - 25: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (4) , (5) e (6) . Desvio padrão entre parênteses.	132

Tabela - 26: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O do complexo (4)	133
Tabela - 27: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e C–H···Br do complexo (5)	135
Tabela - 28: Comparações dos parâmetros geométricos para a interação I···O do complexo (6) com a literatura (Å, °).....	137
Tabela - 29: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e do complexo (6)	139
Tabela - 30: Parâmetros geométricos das interações I···O do complexo (6) ..	139
Tabela - 31: Parâmetros geométricos para as interações anagósticas dos complexos (8) , (9) , (10) e (11)	145
Tabela - 32: Comparação de distâncias e ângulos de ligação dos complexos de platina(II) com a literatura.....	147
Tabela - 33: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (7) , (8) e (9) . Desvio padrão entre parênteses.....	148
Tabela - 34: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (10) e (11) . Desvio padrão entre parênteses.....	149
Tabela - 35: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (7) ao (11) . Desvio padrão entre parênteses.....	158
Tabela - 36: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H···Ph) do complexo (7)	160
Tabela - 37: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e do complexo (7)	163
Tabela - 38: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H···Ph) do complexo (8)	163
Tabela - 39: Valores dos parâmetros geométricos da interação C–Br···π.....	165
Tabela - 40: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e do complexo (8)	170
Tabela - 41: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H···Ph) do complexo (9)	170
Tabela - 42: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e do complexo (9)	174
Tabela - 43: Parâmetros geométricos das interações I···O do complexo (9) ..	174
Tabela - 44: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O, C–H···Cl e C–H···Cl do complexo (10)	177
Tabela - 45: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H···Ph) do complexo (11)	178
Tabela - 46: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H···Ph) do complexo (11)	181
Tabela - 47: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O e do complexo (11)	183
Tabela - 48: Comparação dos comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) entre o complexo (12) com a literatura.....	187
Tabela - 49: Comparação dos comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) entre o complexo (13) com a literatura.....	188
Tabela - 50: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos (12) e (13) . Desvio padrão entre parênteses.....	189

Tabela - 51: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (12) e (13) . Desvio padrão entre parênteses.	192
Tabela - 52: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H···O do complexo (12)	196
Tabela - 53: Parâmetros geométricos das interações I···O do complexo (12)	196
Tabela - 54: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H···Ph) do complexo (13)	198
Tabela - 55: Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio não-clássica C–H···O do complexo (13)	200
Tabela - 56: Transições eletrônicas, comprimentos de onda (λ nm) e absorvidade molar dos pré-ligantes.	201
Tabela - 57: Caracterização do pré-ligante (D) por RMN ^1H (δ : ppm).....	208
Tabela - 58: Citotoxicidade do complexo (1)	210
Tabela - 59: Citotoxicidade do complexo (2)	211
Tabela - 60: Citotoxicidade do complexo (3)	211
Tabela - 61: Resultado da atividade antibacteriana do complexo (1)	212
Tabela - 62: Resultado da atividade antibacteriana do complexo (2)	212
Tabela - 63: Análise termogravimétrica dos complexos (1) , (2) e (3)	214
Tabela - 64: Análise termogravimétrica dos complexos (4) , (5) e (6)	217
Tabela - 65: Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para todos os complexos.	220
Tabela - 66: Análise UV/Vis dos complexos de ouro.....	221
Tabela - 67: Dados de RMN ^1H para os complexos de ouro.....	223

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema - 1: Representação esquemática do mecanismo para formação de sais de diazônio.	42
Esquema - 2: Esquema reacional envolvido na obtenção de pré-ligantes triazenos monocatenados utilizando nitrito de sódio.	43
Esquema - 3: Esquema reacional envolvido na obtenção de pré-ligantes triazenos monocatenados utilizando nitrito isoamílico.	43
Esquema - 4: Síntese da cisplatina pelo método de Dhara.	55
Esquema - 5: Reação de hidrólise da cisplatina.	57
Esquema - 6: Reação de obtenção do pré-ligante (D).	82
Esquema - 7: Reação envolvida na obtenção dos complexos (1) , (2) e (3)	83
Esquema - 8: Reação envolvida na obtenção dos complexos (4) , (5) e (6)	84
Esquema - 9: Reação envolvida na redução de Pt(IV) a Pt(II).	85
Esquema - 10: Reação para obtenção <i>cis</i> -[Pt(DMSO) ₂ Cl ₂].	86
Esquema - 11: Reação de obtenção da <i>cis</i> -dicloro- <i>bis</i> (trifenilfosfina)platina(II).	86
Esquema - 12: Reação envolvida na obtenção dos complexos (7) , (8) e (9)	87
Esquema - 13: Obtenção do complexo (10)	88
Esquema - 14: Obtenção do complexo (11)	88
Esquema - 15: Obtenção do complexo (12)	90
Esquema - 16: Obtenção do complexo (13)	91
Esquema - 17: Níveis de energia e transições eletrônicas permitidas para moléculas ligantes.	200
Esquema - 18: Proposta de mecanismo de decomposição do pré-ligante (A)	203

LISTA DE ANEXOS

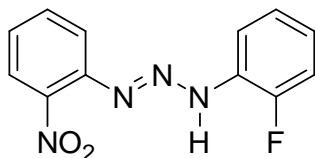
Anexo A.....	226
Anexo B.....	228
Anexo C.....	242

ABREVIATURAS E SIGLAS

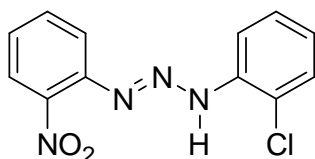
R	Índice de discordância
R_w	Índice de discordância ponderado
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
$h k l$	Índices de Müller
$a b c$	Eixos cristalográficos
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph, \emptyset	Grupo fenila
Py	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
ν	Estiramento
ν_s	Estiramento simétrico
ν_{as}	Estiramento assimétrico
δ	Deslocamentos químicos
ϵ	Coefficiente de Absortividade Molar
λ	Comprimento de onda
I.V.	Infravermelho
P.F.	Ponto de fusão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise Termogravimétrica
Td	Temperatura de decomposição
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
<i>NITriCo</i>	Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos
N.C.	Número de coordenação
G.C.	Geometria de coordenação
Å	Ângstron (10^{-10} m)
°	Graus
ppm	Parte por milhão

LISTA DOS PRÉ-LIGANTES E COMPLEXOS

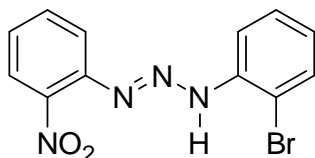
- Pré-ligante **(A)**: 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno



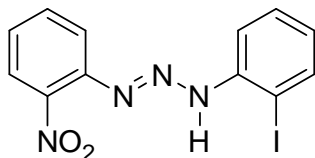
- Pré-ligante **(B)**: 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno



- Pré-ligante **(C)**: 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno

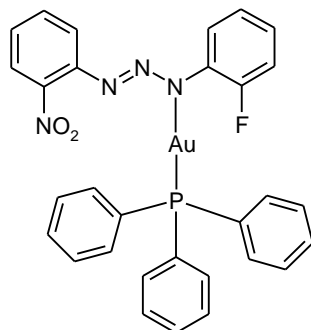


- Pré-ligante **(D)**: 1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno



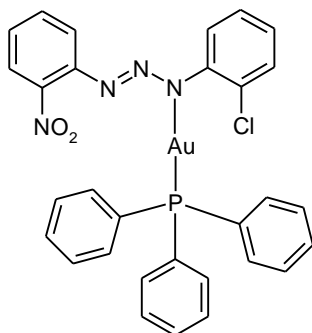
- Complexo **(1)**:

{[1-(2-fluorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)}



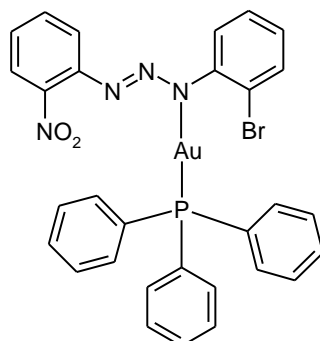
- Complexo **(2)**:

{[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)}



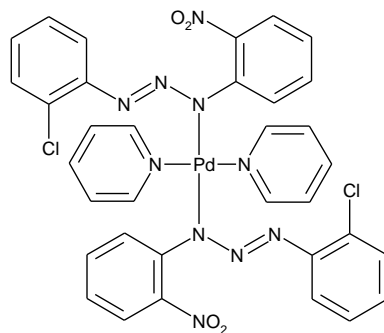
- Complexo **(3)**:

{[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)ouro(I)}



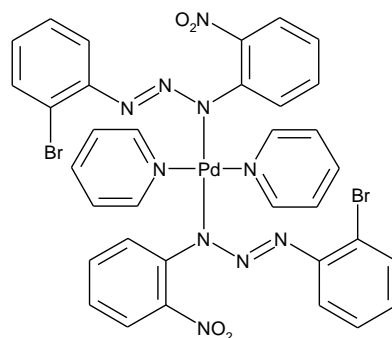
- Complexo **(4)**:

{*trans-bis*-[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)}



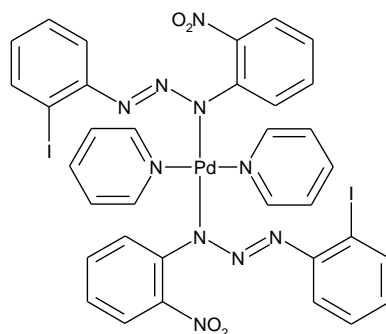
- Complexo **(5)**:

{*trans-bis*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)}



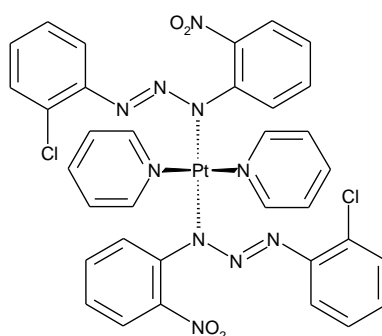
- Complexo **(6)**:

{*trans-bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)paládio(II)}



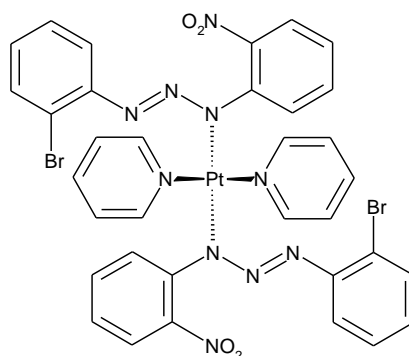
- Complexo **(7)**:

{*cis-bis*-[1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)}



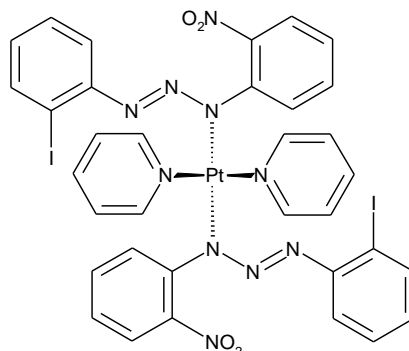
- Complexo **(8)**:

{*cis-bis*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)}



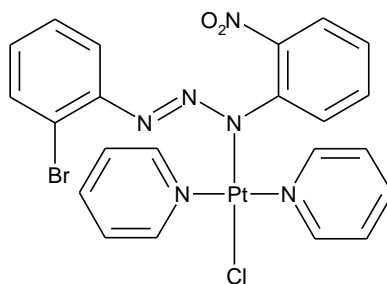
- Complexo **(9)**:

{*cis-bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)platina(II)}



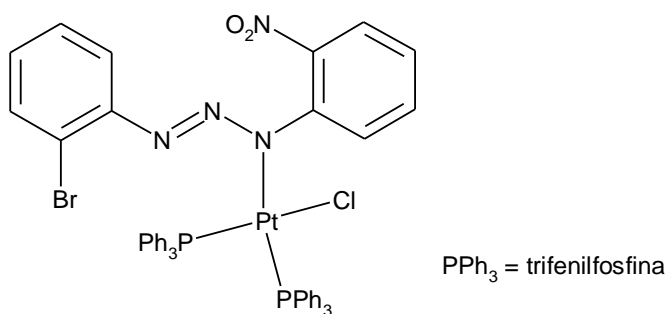
- Complexo (10):

{*trans*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-*bis*-(piridina)(cloro)platina(II)}



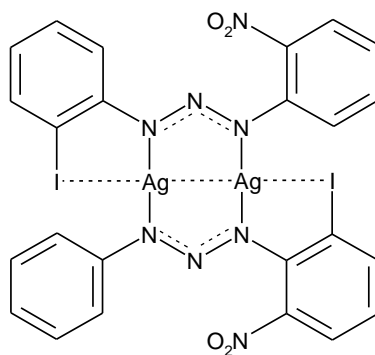
- Complexo (11):

{*cis*-[1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]-ditrifenilfosfina(cloro)platina(II)}



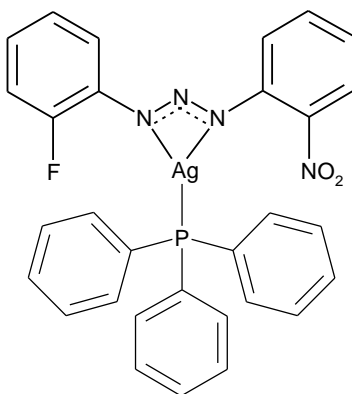
- Complexo (12):

{*bis*-[1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido]prata(I)}



- Complexo (13):

{[1-(2-fluorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido](trifenilfosfina)prata(I)}



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	21
LISTA DE ESQUEMAS	24
LISTA DE ANEXOS	25
ABREVIATURAS E SIGLAS	26
LISTA DOS PRÉ-LIGANTES E COMPLEXOS	27
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	34
Introdução.....	34
Objetivos.....	36
CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA	38
2.1. Triazenos	39
2.2. Síntese dos triazenos	41
2.3. Aplicação dos triazenos	44
2.4. Pré-ligantes triazenos monocatenados.....	46
2.5. Tipos de ligações.....	48
2.6. Platina.....	54
2.6.1. Bioinorgânica da Platina.....	54
2.6.2 Complexos Triazenidos de Platina.....	62
2.7. Ouro.....	65
2.7.1. A Bioinorgânica do Ouro	65
2.7.2. Complexos Triazenidos de Ouro.....	67
2.8. Paládio.....	69
2.8.1. Bioinorgânica do paládio	69
2.8.2. Complexos Triazenidos de Paládio	70
2.9. Prata	72
2.9.1. Interações metálicas - Argentofílicas.....	72
2.9.2. Estudo da distância de interação Ag···Ag	73
2.9.3. Complexos Triazenidos de Prata	75
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	79

3.1. Materiais e Métodos.....	80
3.1.1. Espectroscopia na Região de infravermelho	80
3.1.2. Espectroscopia UV/VIS	80
3.1.3. Análise Termogravimétrica.....	80
3.1.4. Atividade Biológica	80
3.1.5. Ponto de Fusão	80
3.1.6. Análise elementar.....	81
3.1.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	81
3.1.8. Reagentes e solventes.....	81
3.2. Procedimento Experimental.....	81
3.2.1. Síntese dos pré-ligantes (A), (B), (C) e (D)	81
3.2.1.1. Propriedades do pré-ligante (D).....	82
3.2.2. Síntese dos complexos de Ouro(I) (1), (2) e (3).....	82
3.2.2.1. Propriedades dos complexos (1), (2) e (3)	83
3.2.3. Síntese dos complexos de Paládio(II) (4), (5) e (6).....	84
3.2.3.1. Propriedades dos complexos (4), (5) e (6)	84
3.2.4. Síntese dos precursores de platina(II).....	85
3.2.4.1. Preparação do K_2PtCl_4 a partir de K_2PtCl_6	85
3.2.4.2. Preparação do <i>cis</i> - $[PtCl_2(DMSO)_2]$ a partir do $K_2[PtCl_4]$	85
3.2.4.3. Preparação do <i>cis</i> - $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ a partir do K_2PtCl_6	86
3.2.5. Síntese dos complexos de Platina(II) (7), (8), (9), (10) e (11)	86
3.2.5.1. Propriedades dos complexos de platina	88
3.2.6. Síntese dos complexos de Prata(I) (12) e (13).....	89
3.2.6.1. Propriedades dos complexos de prata	91
3.3. Difração de raios-x em monocristal	92
CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	103
4.1. Análise estrutural e discussão dos complexos a partir de dados de difração de raio-x em monocristal.....	104
4.1.1. Complexos de ouro (1), (2) e (3).....	104
4.1.1.1. Supramolecularidade dos complexos (1), (2) e (3).....	114
4.1.2 Complexos de paládio (4), (5) e (6).....	124
4.1.2.1. Supramolecularidade dos complexos (4), (5) e (6).....	133
4.1.3 Complexos de platina (7), (8), (9), (10) e (11)	139
4.1.3.1. Supramolecularidade dos Complexos de Platina	159

4.1.4. Complexos de prata (12) e (13)	183
4.1.4.1. Supramolecularidade dos complexos de prata(I).....	193
4.2. Análises dos pré-ligantes (A), (B), (C) e (D)	200
4.3. Análises dos complexos	209
4.3.1. Atividade Biológica dos complexos de ouro (1), (2) e (3)	209
4.3.2. Análise termogravimétrica dos complexos	213
4.3.3. Espectroscopia I.V. dos complexos.....	218
4.3.4. Espectroscopia UV/Vis dos complexos de ouro (1), (2) e (3).....	221
4.3.5. Espectroscopia RMN ¹ H dos complexos de ouro (1), (2) e (3).....	222
CONCLUSÕES	224

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Introdução

A Química Supramolecular está relacionada à associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações metal-ligante e/ou interações intermoleculares não-covalentes, tais como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, entre outras.¹

O entendimento das interações intra ou intermoleculares é fundamental quando estudamos os arranjos cristalinos, sendo também de grande importância na Química Bioinorgânica em função destas interações estarem presentes nos sistemas biológicos. O DNA, as proteínas e o RNA mantêm suas estruturas tridimensionais através desses tipos de interações, as quais são responsáveis pelas atividades biológicas específicas destas moléculas.

O destaque da Química Bioinorgânica ocorreu com a descoberta da atividade antitumoral da cisplatina, desde então o uso de metais na medicina vem apresentando um desenvolvimento acentuado nas últimas décadas.² Esses metais estão sendo usados de diversas maneiras, como na terapia e no diagnóstico de muitas doenças.³

As publicações envolvendo química bioinorgânica vêm crescendo nos últimos anos, conforme pode ser observado no gráfico da figura 1. Este gráfico apresenta o número de publicações por ano, desde o ano 2000 em uma pesquisa feita no *Scopus*⁴.

¹ LEHN, J.-M.; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Ed. VCH: Weinheim, **1995**.

² AHMAD, S.; ISAB, A.A; ALI, S.; AL-ARFAJ, A. R.; *Polyhedron*; 25: 1633-1645, **2006**.

³ RANCONI, L.; SADLER, P. J.; *Coord. Chem. Rev*; 251: 1633-1648, **2007**.

⁴ O *Scopus* é uma base de dados que possibilita acesso a títulos periódicos, revistas de livre acesso, anais de conferências, publicações comerciais e livros.

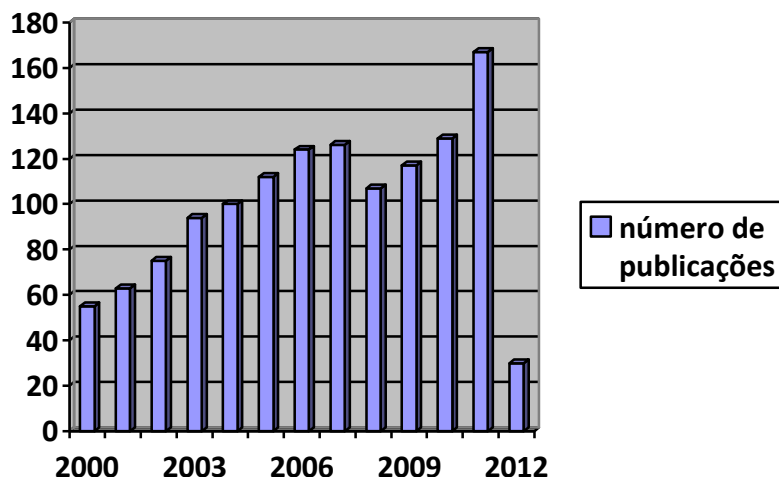


Figura - 1: Número de publicações envolvendo o tema Bioinorgânica feita em 15/03/2012.

Algumas contribuições de destaque da Química Bioinorgânica ocorreram através do uso de alguns compostos como de gadolínio(III) usado em imagem de ressonância magnética (MRI)^{5,6}, ouro no tratamento de artrite reumatóide^{2,5,6} e tumores⁷, prata usada como antibactericida, vanádio no tratamento de diabetes, bismuto no combate de úlcera e arsênio no tratamento de tumores^{2,6}, entre outros.

Os compostos triazenos são versáteis e apresentam grande importância na química supramolecular com aplicações nas mais diversas áreas da química sendo alvo de crescentes pesquisas. Uma aplicação importante dos compostos triazenos é na área medicinal, onde estes fármacos atuam como antineoplásicos como, por exemplo, a Temozolomida[®].⁸

Sendo assim, o grupo *NITriCo* (Grupo de Investigação de Triazenos e Complexos), localizado na Universidade Federal de Santa Maria – RS, visa o estudo, a síntese e a caracterização destes compostos a mais de 25 anos. Entre as técnicas utilizadas para caracterizar estes compostos destaca-se a elucidação da estrutura cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal.

⁵ COHEN, S. M.; *Curr. Opin. Chem. Biol.*; 11: 1-6, **2007**.

⁶ GUO, Z.; SALDER, P. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 1512-1531, **1999**.

⁷ RACKHAM, O.; et al.; *Biochem. Pharmacol.*; 74: 992-1002, **2007**.

⁸ CAPORASO, P.; et al, *DNA Repair.*, 8: 1179-1186, **2007**.

Objetivos

Em virtude das características dos compostos triazenos e a importância da química bioinorgânica os objetivos deste trabalho foram:

- 1- Sintetizar quatro pré-ligantes triazenos monocatenados com substituinte nitro em posição *orto*, variando estrategicamente os substituintes halogenados em posição *orto*, para avaliar as propriedades químicas, efeitos eletrônicos e os aspectos supramoleculares dos complexos sintetizados.
- 2- Investigar as propriedades químicas e biológicas de compostos triazenidos de platina(II) e ouro(I) para fins de estudos de química bioinorgânica.
- 3- Analisar a formação de arranjo supramolecular de todos os complexos identificando e caracterizando os diversos tipos de interações intra e intermoleculares envolvidas.
- 4- Estudar os efeitos dos substituintes nitro e iodo na geometria de coordenação e na supramolecularidade do composto de prata (**12**).
- 5- Caracterizar os complexos em diversas técnicas, abordando principalmente a difração de raios-X em monocristal, complementando com espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia ultravioleta-visível (UV/Vis), espectroscopia de ressonância magnética (NMR), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (AE), entre outras.
- 6- Nas análises termogravimétricas fazer um estudo comparativo da estabilidade térmica dos complexos de ouro(I) e paládio(II).

- 7- Nas análises de espectroscopia UV/Vis fazer um estudo comparativo entre a absorvidade molar dos complexos de ouro(I) com a respectiva estabilidade térmica dos mesmos.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Triazenos

Os triazenos são compostos orgânicos pertencentes à família das moléculas nitrogenadas de cadeias abertas possuindo três átomos de nitrogênio ligados em sequência. Os substituintes R e R' podem ser alifáticos ou aromáticos e contribuem para a estabilização da cadeia nitrogenada através dos efeitos indutivos e mesoméricos, colaborando significativamente para o enriquecimento desta classe de compostos.⁹ A literatura também apresenta compostos triazenos contendo duas cadeias diazoamínicas, os quais são conhecidos como triazenos biscatenados.¹⁰ Na figura 2 estão representados modelos genéricos de triazenos monocatenados simétrico e assimétrico, sendo que os substituintes R e R' podem ser substituintes alquilas e/ou arilas e X pode ser H, O ou substituintes alquilas.

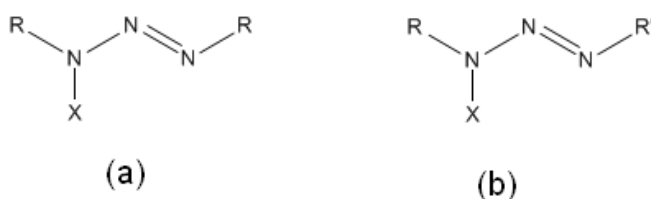


Figura - 2: Representação de modelos genéricos de triazenos monocatenados simétricos (a) e assimétricos (b).

As ligações entre os átomos da cadeia diazoamínica (-N-N=N-) apresentam um caráter sp^2 , devido a deslocalização dos elétrons π na molécula. A deslocalização dos elétrons π da molécula pode ser analisado no aspecto de que os valores padrões das distâncias de ligação N-N e N=N são 1,44 e 1,24 Å¹¹, já quando observamos estas distâncias nos compostos triazenos ocorre uma variação, onde há aumento do valor da distância da dupla ligação, e uma diminuição do valor de distância da ligação simples.

⁹ MOORE, D.S.; ROBINSONS, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 30: 1-68, **1986**.

¹⁰ HÖRNER, M.; et al.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 622: 1177-1181, **1996**.

¹¹ HAHN, T. ; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symetry, 2ªEd. ; *The International Unio of Crystallography*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

A ligação tripla do nitrogênio confere grande estabilidade termodinâmica (946kJ/mol) quando em comparação as ligações simples (160kJ/mol) e duplas (418kJ/mol) em seus compostos derivados.¹² Sendo assim, compostos de nitrogênio hidrogenados, contendo ligações duplas e simples alternadas, possuem pequena estabilidade e decompõe-se explosivamente a medida que a cadeia aumenta. Dessa forma, a substituição dos hidrogênios por grupos que deslocalizem a densidade eletrônica, através de efeitos indutivos e mesoméricos, conferem maior estabilidade a cadeia.

São descritos na literatura alguns triazenos com substituintes alifáticos²⁰ e heteroátomos¹³, conforme elucidado na figura 3. Nos substituintes aromáticos podem conter grupos nitro¹⁴, acetil¹⁴, carboxílicos¹⁵, halogênios¹⁶, todos em diferentes posições *orto*, *meta* ou *para*. Além disso, o hidrogênio ligado a cadeia diazoamínica pode ser substituído por um grupo hidroxila resultado nos hidroxitriazenos. Esta versatilidade dos triazenos além de ampliar as investigações estruturais e de suas propriedades facilita a complexação com diversos cátions metálicos.

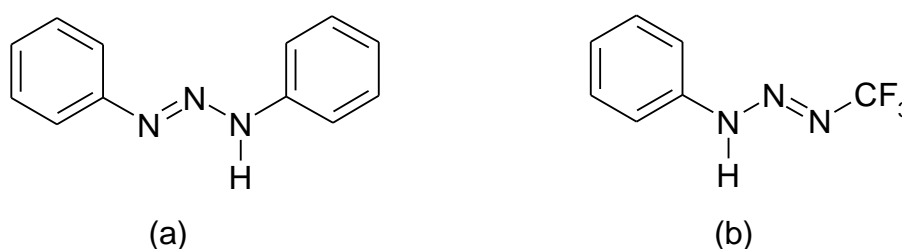


Figura - 3: Representação de triazenos com substituintes alifáticos (a) e heteroátomo (b).

São possíveis diversos modos de coordenação dos triazenos com os íons metálicos, o que torna os triazenos foco de muitos estudos estruturais. Na figura 4 verificam-se os principais modos de coordenação dos triazenos, em (a) está representado o modo de coordenação monodentada terminal aniônica⁹, em (b) tem-se a representação da forma quelante bidentado⁹, em (c)⁹ e (d)¹⁷

¹² COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edição. John Wiley & Sons, New York, **1999**.

¹³ BRAUER, D. J.; et al.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 44: 525, **1988**.

¹⁴ HÖRNER, M.; et al.; *Acta Cryst.*, c60: o303-o304, **2004**.

¹⁵ SANTOS, A. J. R. W. A.; *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria*, **2005**.

¹⁶ LOCATELLI, A.; *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria*, **2008**.

¹⁷ HÖRNER, M.; et al.; *Inorg. Chim. Acta* 359: 4631-4634, **2004**.

tem-se a representação da forma dos modos de coordenação em ponte e em (e) mostra a coordenação monodentada terminal neutra⁹.

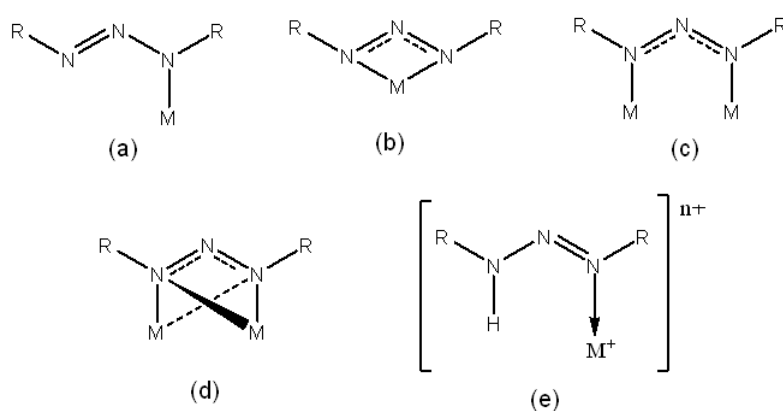


Figura - 4: Modos de coordenação dos triazenos.

2.2. Síntese dos triazenos

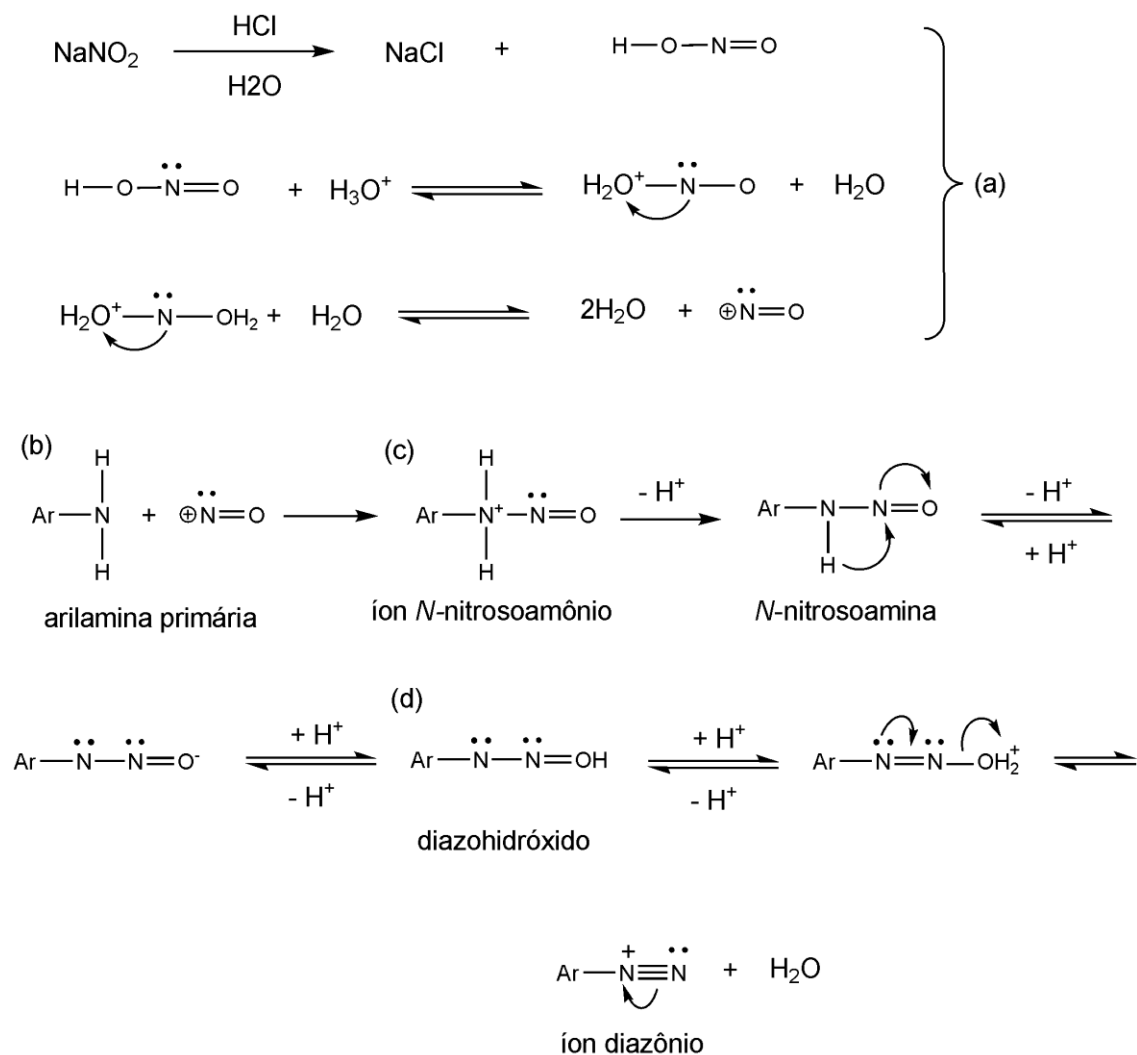
Existem algumas rotas sintéticas descritas para os compostos triazenos, onde um dos métodos foi descrito por Hartman e seus colaboradores¹⁸, no qual ocorre a reação entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e baixa temperatura, podendo dessa forma gerar espécies simétricas ou assimétricas.

O primeiro passo de uma rota sintética de compostos triazenos monocatenados é a diazotação, que consiste na transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. Essa etapa ocorre em baixa temperatura (0° a -5°) e controle de pH. A baixa temperatura é importante para que não ocorra a hidrólise do sal de diazônio juntamente com a formação de fenol e nitrogênio gasoso. Após esse procedimento realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, sendo que essa amina pode ser igual ou diferente a primeira, gerando dessa forma compostos simétricos ou assimétricos respectivamente, conforme o esquema 1.

A diazotação sucede através de uma sequência de etapas apresentadas no esquema 1, sendo que podemos observar que na presença de um ácido forte, o ácido nitroso se dissocia e produz íons $(NO)^+$ (a). Estes íons formados

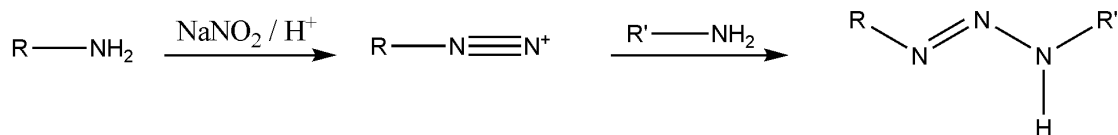
¹⁸ HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll. 2: 163, 1943.

reagem com o nitrogênio da amina para formar íons nitrosoamônio instáveis, como intermediários (b). O intermediário formado perde um próton resultando em uma nitrosamina que, conseqüentemente, tautomeriza-se em um diazohidróxido, apresentando uma reação semelhante a da tautomerização ceto-enólica (c). Desta forma, na presença de ácido, o diazohidróxido perde água e forma sal de diazônio (d).



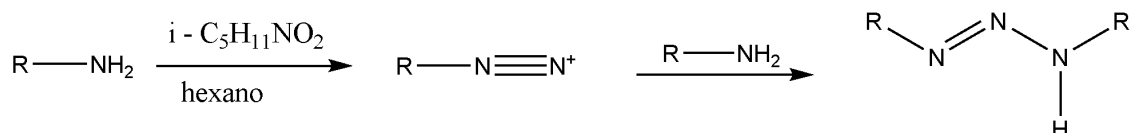
Esquema - 1: Representação esquemática do mecanismo para formação de sais de diazônio.

Após a formação, *in situ*, do íon diazônio adiciona-se a amina que se almeja acoplar, obtendo desta forma o composto triazeno. A equação simplificada da formação de triazenos pelo método de diazotação com nitrito de sódio está descrito no esquema 2, destacando que quando os substituintes R e R' são iguais o composto é simétrico e quando são diferentes tem-se um composto assimétrico.



Esquema - 2: Esquema reacional envolvido na obtenção de pré-ligantes triazenos monocatenados utilizando nitrito de sódio.

Outro método foi descrito por Vernin¹⁹, no qual se utiliza quantidades equivalentes de nitrito isoamílico e amina, dissolvidos em solvente apolar, originando somente compostos triazenos simétricos, conforme o esquema 3.



Esquema - 3: Esquema reacional envolvido na obtenção de pré-ligantes triazenos monocatenados utilizando nitrito isoamílico.

Além dos métodos descritos é possível obter compostos triazenos a partir da reação de Grignard, no qual a síntese ocorre entre azidas aromáticas e um reagente de Grignard seguido de hidrólise, permitindo desta forma a formação de compostos triazenos biscatenados.¹⁰

Desde a síntese do primeiro triazeno em 1859, o 1,3-*bis*(fenil)triazeno, sintetizado por Griess²⁰, cresce a busca pela síntese de novos compostos, em razão da versatilidade que esses compostos apresentam. Na figura 5 está representada a estrutura do 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

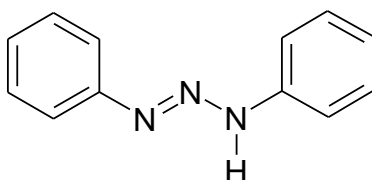


Figura - 5: Representação esquemática da estrutura do 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

¹⁹ VERNIN, G.; SIV, C.; METEZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.

²⁰ GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9: 594, **1859**.

2.3. Aplicação dos trizenos

A cadeia diazoamínica e os substituintes destes compostos possuem uma química estrutural versátil, que proporciona diversas aplicações e propriedades destes compostos.

Medicinalmente são conhecidos diversos compostos, entre eles está o *bis(4-amidinofenil)triazeno*, comercializado como Berenil[®], o qual possui atividade anti-tripanosossômica²¹. A fórmula estrutural deste composto está elucidada na figura 6.

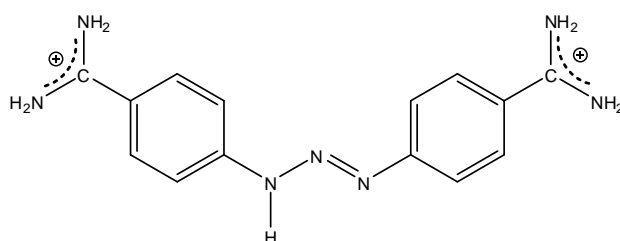


Figura - 6: Elucidação estrutural do Berenil[®].

O composto 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxiamida, conhecido comercialmente como Dacarbazina[®], é um composto sintético que atua como fármaco alquilante após ativação metabólica por enzimas hepáticas, através de N-desmetilação oxidativa ao derivado monometílico. Esse metabólito sofre decomposição espontânea em 5-aminoimidazol-4-carboxamida, que é excretada na urina e em diazometano. A Dacarbazina, apresentada na figura 7, é usada no tratamento do melanoma, Doença de Hodgkin, sarcomas de tecido mole, fibrosarcomas, rabdomiosarcoma, carcinoma de ilhotas pancreáticas, carcinoma medular da tireóide, e neuroblastoma.²²

²¹ PILCH, D.S.; et al, *Biochem.* 31: 9962-9976, **1995**.

²² CHABNER, B. A.; CALABRESI, P. Em *As Bases Farmacológicas da Terapêutica*; Goodman, L. S.; Gilman, A., eds.; Mc Graw Hill: Rio de Janeiro, p.903-949, **1995**.

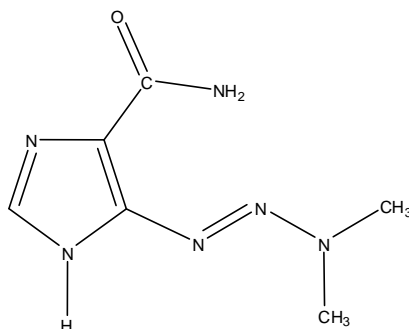


Figura - 7: Elucidação estrutural da Dacarbazina[®].

A Temozolomida²³, representada na figura 8, é um composto triazeno antineoplásico que pertence a uma classe de agentes alquilantes, que espontaneamente se decompõe em 5-(3-metil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida, o metabolito ativo da dacarbazina. A aplicação da temozolamida no tratamento dos tumores cerebrais tem sido objeto de estudos clínicos nos últimos anos.

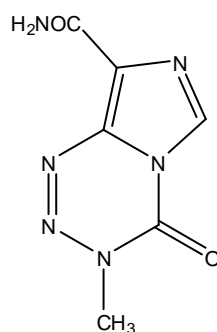


Figura - 8: Representação estrutural da temozolomida[®].

O mecanismo de ação desses compostos metilados é baseado principalmente na metilação do oxigênio da guanina. Após a replicação do DNA o oxigênio metil-guanina desencadeia uma cascata de sinais intracelulares que são conduzidos para a célula, o que resulta na finalização do ciclo celular e apoptose. Os nitrogênios das bases purinas também são metilados, e o nitrogênio-metiladenina é considerado uma lesão potencialmente tóxica se não for reparado pelo sistema de ruptura da base.²⁴

²³ BULLERWELL, W. L.; et al., *Acta Cryst.*, 51: 2624-2627, **1995**.

²⁴ MARCHESI, F.; et al.; *Pharmac. Res.*, 56: 275-287, **2007**.

Os compostos triazenos também possuem aplicações em sensores²⁵, catálise²⁶, tratamento de leucemia aguda⁸, extração de elementos traços^{27,28}, transistores²⁹, propulsores de foguetes³⁰, atividade antibacteriana³¹, tratamento de câncer³², inseticidas e aracnídeas³³, herbicidas³⁴, tratamento de inflamações (artrite e reumatismo)³⁵, reagentes complexantes para determinação de cátions metálicos (Au³⁺)³⁶, formação de materiais fotossensíveis³⁷,

2.4. Pré-ligantes triazenos monocatenados

Neste tópico serão apresentadas estruturas³⁸ de triazenos monocatenados livres tendo como referencial o substituinte nitro (-NO₂) e os substituintes halogenados, todos em posição *orto*. Essas estruturas têm o propósito de uma investigação de pré-ligantes triazenos que possuem maior semelhança com os pré-ligantes sintetizados neste trabalho. A tabela 1 apresenta os pré-ligantes triazenos monocatenados que se relacionam com a parte experimental deste trabalho.

²⁵ BURUIANA, E. C.; et al.; *Polymer Journal*, 41: 697-701, **2009**.

²⁶ BARRET, A. G.; et al.; *Inorg. Chem.*, 16: 7366-7376, **2008**.

²⁷ ROFOUEI, M. K.; et al, *J. Hazard. Mater.*, 168: 1184-1187, **2009**.

²⁸ ROFOUEI, M. K.; et al, *J. Hazard. Mater.*, 192: 1358-1363, **2011**.

²⁹ RAPP, I.; et al.; *Thin solid Films*, 520: 3043-4047, **2012**.

³⁰ KLAPOTKE, T.; MINAR, N. K.; STIERSTORFER, J.; *Polyheron*, 28: 13-26, **2009**.

³¹ HORNER, M.; et al.; *Rev. Bras. Cien. Farm.*, 44: 441-449, **2008**.

³² UNITED STATES PATENT, Rudolf Reiter, Jochen Kalbe, Heinz Forster: Triazene compounds for the treatment of cancer. Trin Therapeutics US 8034797. Oct, 11 **2011**.

³³ UNITED STATES PATENT. Agripat. Basilea. Suisa Procedimento para Preparar Agentes para Combater Insetos, Aracnidos Y Sus Estádios de Desarrollo. IL33777. February 28. **1973**.

³⁴ UNITED STATES PATENTS, Ronald B. Ames. Miesel. Uniroyal, Inc.; a Corporation of New Jersey. Method Controlling Weeds. No. Drawing Filled. Ser. No. 591,442, Int. CL. A01n9/20, 7/00. Nov. 2. **1966**.

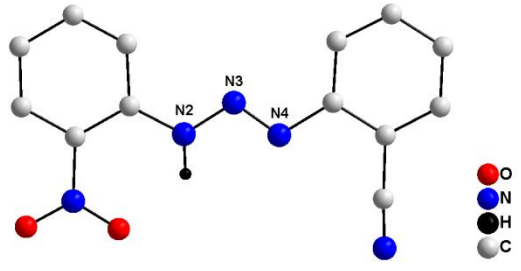
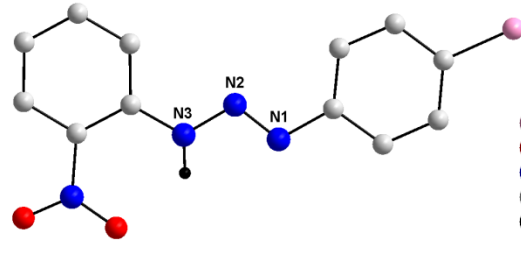
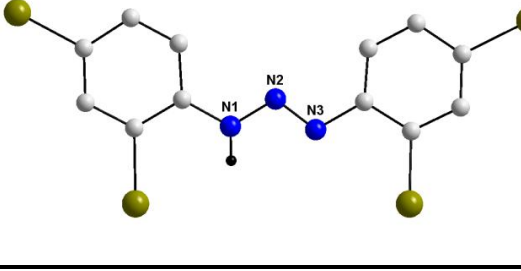
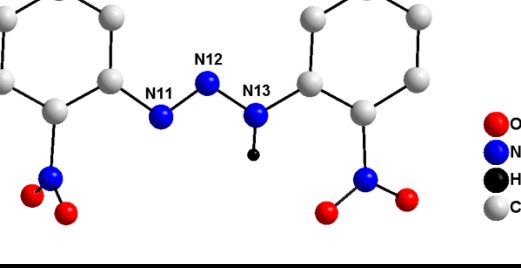
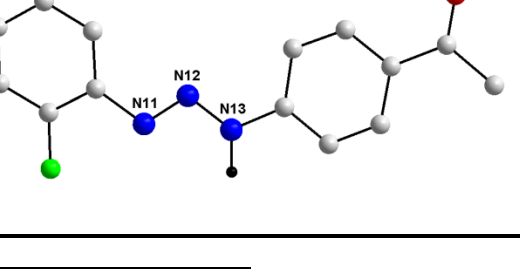
³⁵ UNITED STATES PATENTS. John L. Eli Lilly and company, Indianápolis, Ind. *3,3-Dialkil-1-(Substituted-phenil)Triazene-1-Óxides*. Published under the Second Trial Voluntary Protest Program. Doc. No. B 503,579. February 10. **1976**.

³⁶ CAO, Q. E.; et al, *Analytical Lett.*; 34(5): 773-784, **2001**.

³⁷ BURUIANA, E. C.; et al, *J. Phoptochem. And Photobio A: Chem.*; 171: 261-267, **2005**.

³⁸ Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**.

Tabela - 1: Pré-ligantes triazenos monocatenados.

Ano ^{Ref}	Elucidação estrutural	Dados estruturais
2001 ³⁹		$C_{13}H_9N_5O_2$ Triclínico $P(-1)$ $N2-N3 = 1,336 \text{ \AA}$ $N3-N4 = 1,258 \text{ \AA}$ $N2-N3-N4 = 112,070(14)^\circ$
2001 ⁴⁰		$C_{12}H_9N_4O_2Cl$ Ortorrômbico $Pbca$ $N1-N2 = 1,355 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,256 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 111,298(8)^\circ$
2003 ⁴¹		$C_{12}H_7N_3Br_4$ Monoclínico $P2_1/n$ $N1-N2 = 1,332 \text{ \AA}$ $N2-N3 = 1,267 \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 111,680(3)^\circ$
2003 ⁴²		$C_{12}H_9N_5O_4$ Monoclínico $C2/c$ $N11-N12 = 1,254 \text{ \AA}$ $N12-N13 = 1,335 \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 112,874(6)^\circ$
2006 ⁴³		$C_{14}H_{12}N_3OF$ Triclínico $P(-1)$ $N11-N12 = 1,268 \text{ \AA}$ $N12-N13 = 1,329 \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 111,250(3)^\circ$

³⁹ O'BRIEN, J. G.; GROUSNICK, K. E.; BAUGHMAN, R.G.; *Acta Crystallogr. Sect. E: Cryst. Struct. Commun.*, E57: 919, **2001**.

⁴⁰ ZHANG, D.; FEI, Z.; ZHANG, Y.; YU, K.; *J. Struct. Chem.*, 20: 250, **2000**.

⁴¹ HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Commun.*, 58: 193-194, **2002**.

⁴² Sintetizado por Ângela Silva, integrante do grupo NITriCo.

⁴³ GIGLIO, V. *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de Santa Maria, **2006**.

2.5. Tipos de ligações

Uma característica importante da química estrutural dos trizenos abrange a formação de ligações de hidrogênio, sendo que estas podem ser intramoleculares ou intermoleculares. As ligações de hidrogênio podem ser classificadas, também, como clássica e não-clássicas. São ligações clássicas quando o doador e o acceptor são elementos eletronegativos, como, nitrogênio, oxigênio e halogênios, e não-clássicas quando o doador é um carbono (sp , sp^2 ou sp^3) e o acceptor é um elemento eletronegativo.

As ligações de hidrogênio em geral são constituídas por um grupo doador (D–H) e um grupo acceptor (A), sendo referida como (D–H...A). A ligação de hidrogênio pode ser descrita com os parâmetros d , d' , θ e r como mostrado na figura 9. Desses parâmetros, d , θ e r são independentes e d' é considerado como parâmetro auxiliar. Também é exposto um quinto parâmetro, Φ , que é descrito como ângulo acceptor. Na figura 9 r corresponde à distância entre doador e o hidrogênio polarizado; θ é o ângulo entre doador e o hidrogênio polarizado; d corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e o acceptor e d' é a distância entre doador e o acceptor.⁴⁴

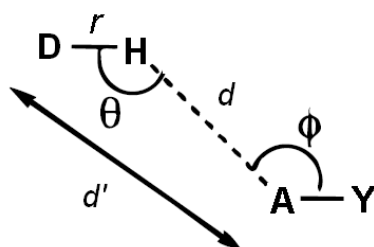


Figura - 9: Definição dos parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio.

Observa-se para ligações de hidrogênio fortes que as distâncias d (H...A) variam em torno de 2,5 Å (menores que a soma dos raios de Van de waals dos átomos envolvidos), e para as mais fracas aproximadamente 3,2 Å. Outro fator relevante é que o ângulo (θ) D–H...A deve ser obrigatoriamente maior de 100°. Na tabela 2 estão listadas as características das ligações de hidrogênio fortes, moderadas e fracas segundo a classificação de Jeffrey⁴⁵.

⁴⁴ DESIRAJU, G.R.; STEINER, T.; *The Weak Hydrogen Bond*. Ed. Oxford University Press, **2001**.

⁴⁵ STEINER, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 48-76, **2002**.

Tabela - 2: Características das ligações de hidrogênio.⁴⁵

	Forte	Moderado	Fraco
Interação D-H...A	Predominantemente eletrostática	Eletrostática	Dispersões
Distância de ligação	D-H \approx H...A	D-H \square < H...A	D-H \ll H...A
Distância <i>d</i> H...A (Å)	~ 1,2 – 1,5	~ 1,5 – 2,2	~ 2,2 – 3,2
Distância <i>d'</i> D...A (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Ângulo de ligação (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Energia de ligação (Kcal mol⁻¹)	15 – 40	4 – 15	< 4

As ligações de hidrogênio podem ser classificadas como linear⁴⁵, doador bifurcado com dois aceptores⁴⁵, bifurcado acceptor com dois doadores⁴⁴, e ainda do tipo trifurcado doador com três aceptores⁴⁵ conforme está representado na figura 10.

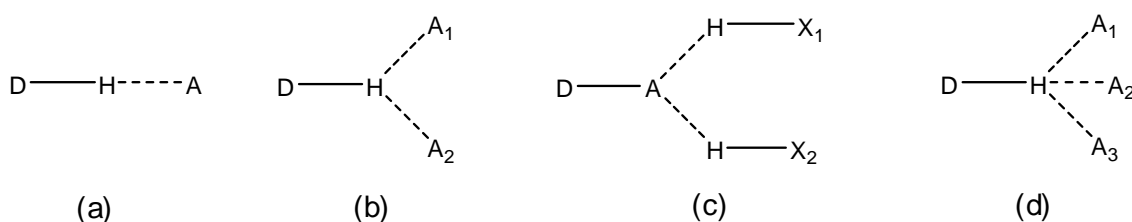


Figura - 10: Tipos de ligações de hidrogênio. (a) linear, (b) doador bifurcado com dois aceptores, (c) bifurcado acceptor com dois doadores e (d) trifurcado doador com três aceptores.

Ligações de hidrogênio não-clássicas intermoleculares do tipo C-H...O são bastante estudadas, tendo em vista que muitos compostos orgânicos apresentam oxigênio em sua composição. O grupo nitro, embora não muito básico, age como acceptor em um grande número de compostos, contribuindo para a formação de arranjos supramoleculares.⁴⁶

As ligações de hidrogênio C-H...O quando formadas por doadores aromáticos podem ser mais fracas ou mais fortes, dependendo do tipo de substituinte do anel e do acceptor, que nesse caso é o oxigênio. Os parâmetros geométricos para a interação C-H...O está descrito na figura 11, onde *d* é a distância entre o hidrogênio do anel aromático e o átomo de oxigênio acceptor; α é o ângulo C-H...O. A distância entre o centro do anel aromático (Ω) e a projeção do átomo de oxigênio ao plano desse anel (O_p), representando o deslocamento horizontal r_0 ; φ é o ângulo formado entre o plano do anel aromático, O_p e o átomo de hidrogênio.⁴⁷

⁴⁶ DESIRAJU, G. R.; *Acc. Chem. Res.*, 29: 441-449, 1996.

⁴⁷ VELJKOVIC, D. Z.; et al.; *Cryst. Eng. Comm.*, 13: 5005-5010, 2011.



Figura - 11: Parâmetros geométricos para a interação C-H...O.

A distância C–H ao aceptor oxigênio deve possuir um valor menor que 2,9 Å e o ângulo C-H...O maior ou igual a 110°. O valor de 2,9 Å é restritivo para esse tipo de interação pois a soma dos raios de van der waals é 2,72 Å.⁴⁷

As ligações de hidrogênio aromáticas C-H...Ph (C-H... π) são comuns em moléculas biológicas e alvos de importantes estudos, sendo que nos sistemas cristalinos elas contribuem para a formação de arranjos supramoleculares.⁴⁸ Os parâmetros geométricos desse tipo de ligação estão representados na figura 12. Por convenção “M” é o ponto centróide do anel aromático, $d(M)$ é a distância do hidrogênio ao ponto centróide, $D(M)$ é a distância do átomo doador ligado ao hidrogênio ao ponto centróide do anel aromático e θ é o ângulo C-H...M.

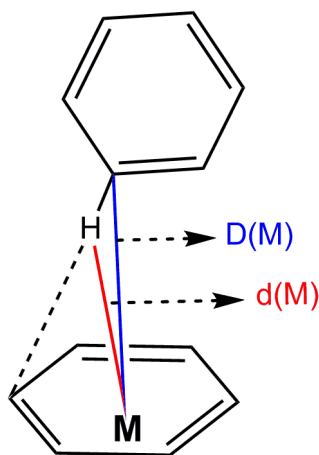


Figura - 12: representação das interações aromáticas enfatizando os parâmetros geométricos.

Existem alguns critérios para a existência de uma ligação de hidrogênio aromática com aceptor π , onde o ângulo C-H...M deve ser maior que 120° e a distância C...M deve estar limitada a um valor de 4,3 Å, quando o doador é um átomo de carbono.⁴⁹

⁴⁸ WEISS, M. S.; et al.; *Trends Biochem. Sci.*, 26: 521-533, **2001**.

⁴⁹ STEINER, T.; KOELLNER, G.; *J.Mol. Biol.*, 305: 553-557, **2001**.

Interações do tipo C-X...G, onde X = halogênio e G = ponto centróide do anel aromático, foram descritas por PRASANNA e ROW⁵⁰, as quais são encontradas principalmente em proteínas contribuindo para a supramolecularidade destes compostos. Alguns critérios são considerados quando verificamos a existência destas interações, conforme está elucidado na figura 13 adaptada. Esses parâmetros são: ângulos (Φ) G...C1...X, (ω) G...M...X, (θ) G...C...X e distâncias (D_{plin}) G...X, (D_{lin}) C1...X e (D_{Atm}) M...X, sendo M = centro da ligação C=C do acceptor π . O ângulo Φ deve estar compreendido entre 50 e 90°, os valores dos ângulos ω e θ devem ser menores que 90 e 60° respectivamente. As distâncias D_{plin} , D_{lin} e D_{Atm} devem ser menores que D_{Max} , o qual apresenta um valor de 3,91 Å, sendo este considerado o valor limite para as interações C-halogênio... π .⁵¹

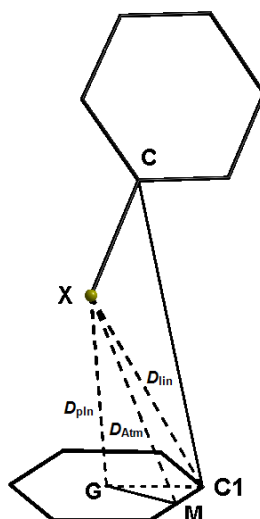


Figura - 13: Detalhes dos parâmetros da interação C-halogênio... π . Ângulos (Φ) G...C1...X, (ω) G...M...X, (θ) G...C...X e distâncias (D_{plin}) G...X, (D_{lin}) C1...X e (D_{Atm}) M...X, considerando X = halogênio, G = ponto centróide do anel aromático, M = centro da ligação C=C do acceptor π .

Interações areno-areno ou π - π (π - π *stacking*) são fracas e ocorrem entre dois anéis fenila. Elas desempenham um papel fundamental em moléculas biológicas e nas estruturas supramoleculares por serem versáteis e possuírem diversas geometrias. Na figura 14 estão elucidadas algumas geometrias das interações π - π mais comuns, onde em (a) está representando empilhamento π centrado (sanduíche), em (b) empilhamento π deslocado e em (c) aresta-face de superfície. Sendo importante destacar que os valores das

⁵⁰ PRASANNA, M.D.; ROW, T. N.G.; *Crystal Engineering.*; 3: 135-154, **2000**.

⁵¹ SARAOGI, I.; et al, *Crystal Engineering.*; 6: 69-77, **2003**.

distâncias em (a) $R \approx 3,5 \text{ \AA}$; em (b) $R_y = 1,0\text{--}2,5 \text{ \AA}$ e $R_z \approx 3,5 \text{ \AA}$ e em (c) o valor é aproximadamente 5 \AA .⁵²

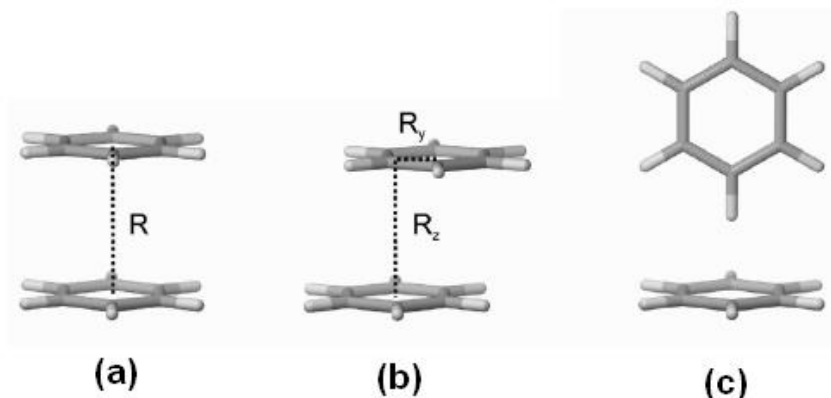


Figura - 14: Elucidação dos tipos de interações de empilhamento π - π . Em (a) empilhamento π centrado, (b) empilhamento π deslocado e (c) aresta-face de superfície.

Nos metais de transição são comuns interações intramoleculares agósticas e anagósticas C-H...M, onde M é o centro metálico. As interações agósticas são do tipo 3-centros-2-elétrons, apresentando uma distância H...M de 1,8 até 2,3 \AA com ângulo C-H...M situado entre 90 e 140°. As interações anagósticas (ou pregósticas) apresentam interações eletrostáticas, onde as distâncias H...M são compreendidas em 2,3 e 2,9 \AA e o ângulo C-H...M encontra-se situado entre 110 - 170°. Na figura 15 estão representas essas interações.⁵³

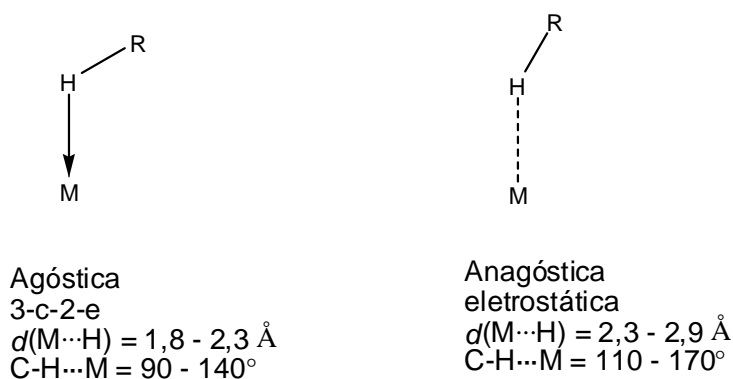


Figura - 15: Representação das interações agósticas e anagósticas.

Estudos revelam que compostos, no estado sólido, com interações anagósticas $\text{Ni}\cdots\text{H}$ apresentaram atividade antifúngica e antibacteriana⁵⁴ e

⁵² WHEELER, S. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 133: 10262-10274, 2011.

⁵³ BROOKHART, M.; et al.; *PNAS.*, 104(17): 6908-6914, 2007.

⁵⁴ HUSAIN, A.; et al; *Polyhedron*, 30: 33-40, 2011.

$\text{Pd}\cdots\text{H}$ apresentaram boa atividade catalítica⁵⁵, sendo que essas interações possuem correlação com a acidez de Lewis do centro metálico.

A compreensão das ligações de hidrogênio é de extrema importância na análise de um arranjo supramolecular em função das propriedades químicas que estes materiais podem apresentar. O termo *Synthon Supramolecular* é amplamente usado na engenharia de cristais, sendo aplicado a interações não-covalentes como as ligações de hidrogênio, podendo ser considerado como uma pequena unidade estrutural que possui todas as informações referentes à formação do arranjo cristalino supramolecular.^{56,57} Nas figuras 16 e 17 estão elucidados alguns exemplos de *synthons* supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio fortes e fracas, respectivamente.

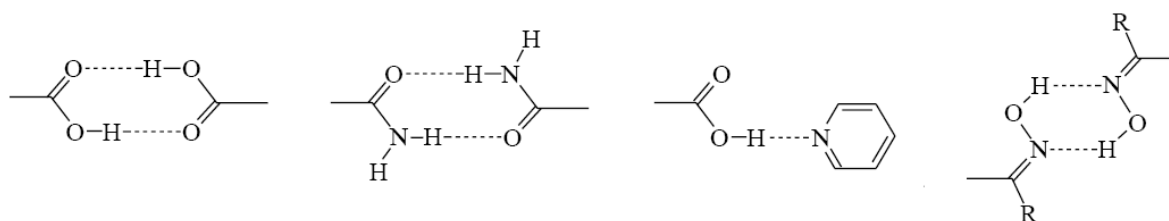


Figura - 16: Exemplos de Synthons supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio fortes.

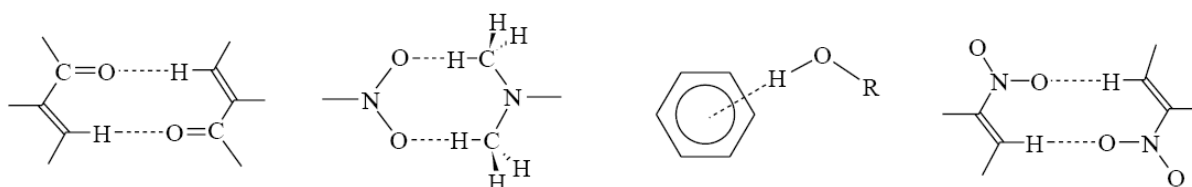


Figura - 17: Exemplos de Synthons supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio fracas.

As ligações de hidrogênio $[\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$], interações $\pi\cdots\pi$, interações envolvendo halogênios $[\text{N}-\text{O}\cdots\text{I}$, $\text{C}-\text{Br}\cdots\pi$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{I}\cdots\text{I}]$, entre outros, são tipos de interações que formam *Synthons* supramoleculares, que por sua vez originam arranjos supramoleculares.⁵⁸

⁵⁵ HUYNH, H. V.; WONG, L. R.; NG, P. S.; *Organometallics*, 27: 2231-2237, **2008**.

⁵⁶ GAMEZ, P.; REEDIJK, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 29-42, **2006**.

⁵⁷ DESIRAJU, G. R.; *Crystal Design: Structure and Function*, Editora: John Wiley e Sons, Ltd, **2003**.

⁵⁸ REDDY, D. S.; et al; *J. Am. Chem. Soc.*, 17(118) 4090-4093, **1996**.

2.6. Platina

Complexos de platina(II) são quadráticos planares ou pentacoordenados com fórmulas ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , *cis* e *trans*- ML_2X_2 , MX_4^- , ML_3X_2 , onde L é um ligante neutro e X é um íon uninegativo. A inércia cinética dos compostos de Pt(II) e Pt(IV) possibilitou-lhes exercer um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação, sendo que muitos estudos de isomeria geométrica e de mecanismos de reação envolvendo os complexos de platina tiveram grande influência sobre a compreensão da química dos complexos.¹²

2.6.1. Bioinorgânica da Platina

Na década de 60, a descoberta do composto antitumoral cisplatina⁵⁹ apresentado na figura 18, teve um importante papel na Química Bioinorgânica, pois despertou grande interesse pelo desenvolvimento de novos complexos para tratamento ou diagnóstico de doenças incluindo diabetes, Alzheimer e câncer.³

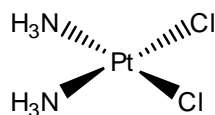


Figura - 18: Projeção estrutural da cisplatina.

A cisplatina foi descoberta por Barnett Rosenberg quando ele procurava estudar o efeito do campo elétrico em cultura de bactérias, mais especificamente *Escherichia coli*. Rosenberg observou que estava acontecendo um crescimento filamentososo das bactérias, ao mesmo tempo em que multiplicação dos microorganismos era inibida. Esse acontecimento induziu sua associação com biólogos e químicos na tentativa de investigar as causas do fenômeno. A experiência de Rosenberg incluía uma câmara eletrolítica contendo um caldo de cultura de bactérias, onde mergulhava eletrodos de platina. Os resultados da pesquisa mostraram que após certo tempo, uma pequena parcela de platina se dissolvia no meio de cultura, que possuía sais

⁵⁹ ROSENBERG, B.; et al.; *Nature*; 222: 385-386. 1969.

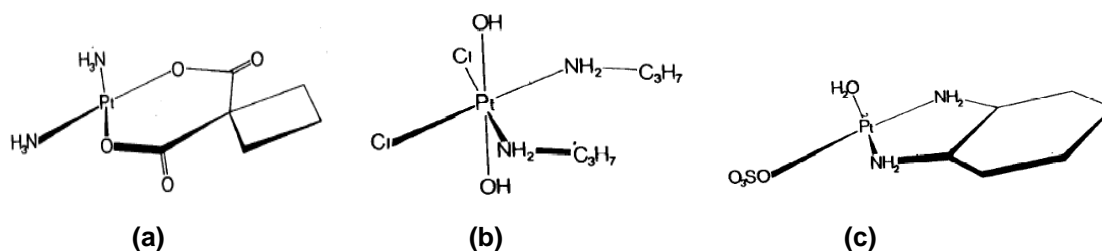


Figura - 19: Representação estrutural da carboplatina (a), lproplatin (b) e Spiroplatin (c).

Esses análogos foram sintetizados e estudados objetivando reduzir a toxicidade e os efeitos colaterais bem como obter um maior potencial antineoplásico.⁶³

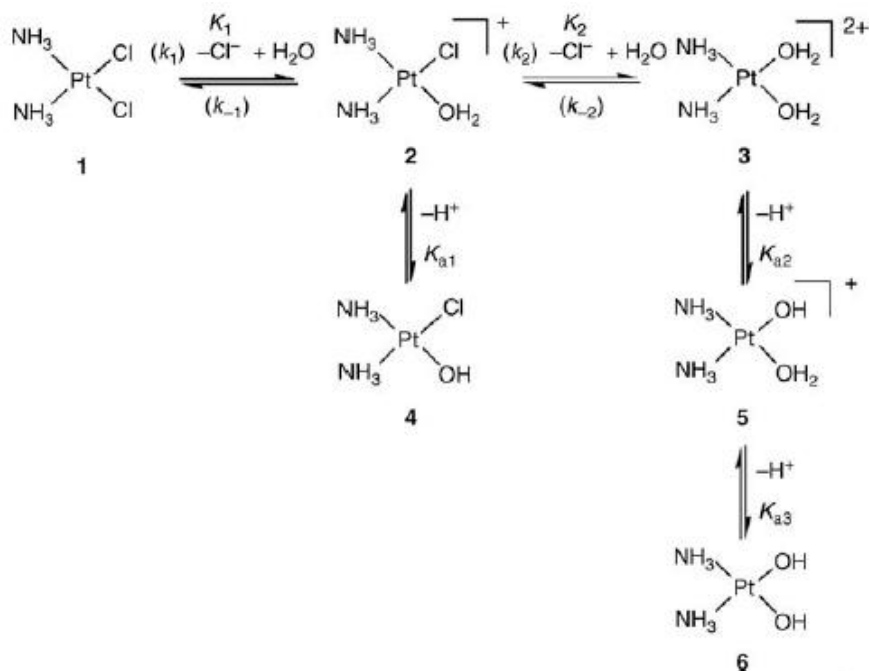
Há muitas décadas, se utiliza a cisplatina no tratamento de vários tipos de neoplasias, inicialmente utilizada em pacientes terminais e posteriormente em tumores localizados, como nos casos de câncer testicular e ovariano.^{63,64} Atualmente, a cisplatina mostra-se eficaz no tratamento de muitos outros casos, como de pulmão, cabeça, pescoço, útero, e bexiga.⁶⁵

A utilização da cisplatina, entretanto, apresenta muitos aspectos negativos, tais como aparecimento de resistência celular, pouca solubilidade em água e efeitos colaterais graves, como nefrotoxicidade (toxicidade renal), neurotoxicidade (toxicidade sobre o sistema nervoso central ou periférico), ototoxicidade (perda parcial da capacidade auditiva, principalmente em altas frequências) e toxicidade gastro-intestinal (náuseas e vômitos intensos tornando difícil o manejo terapêutico). Esses efeitos colaterais estão associados à coordenação da platina com o enxofre contido em macromoléculas plasmáticas como a glutatona.⁶⁵

Diversos estudos vêm mostrando que a cisplatina sofre hidrólise. O complexo platínico, uma vez administrado, permanece sob a forma neutra durante a sua permanência no plasma, onde a concentração de íons cloretos é relativamente alta, 100 mM, impedindo assim a liberação dos ânions pelo íon metálico. Dentro da célula, onde a concentração de cloreto diminui para 4 mM, ocorre a saída dos ânions, dando origem a espécies hidratadas ou hidroxiladas conforme o esquema 5.^{63, 62}

⁶⁴ POON, G. K.; et al.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*; 13: 1493-1498, **1995**.

⁶⁵ RABIC, C. A.; DOLAN, M. E.. *Cancer Treat. Rev.* 33: 9-23, **2007**.



Esquema - 5: Reação de hidrólise da cisplatina.^{63,62}

Esta etapa da hidrólise é o passo fundamental para que a droga se torne ativa biologicamente, pois são as espécies mono e diaqua que irão reagir com o DNA. A ação citotóxica da cisplatina envolve a interação com a molécula de DNA no núcleo da célula formando um aduto Pt–DNA que afeta a estrutura secundária do DNA, o que resulta em alterações conformacionais, causadas por interações cruzadas intrafita, o que causa bloqueio na replicação do DNA.⁶⁶

O DNA é formado por duas fitas constituídas por uma seqüência de nucleotídeos, os quais são compostos por três tipos de moléculas (Figura 20). Essas moléculas são um açúcar (2-desoxi-D-ribose), um grupo fosfato e uma base nitrogenada que pode ser púrica (guanina ou adenina) ou pirimidínica (citosina ou timina).⁶⁷

⁶⁶ GIELEN, M.; TIEKINK, E. R. T.; *Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine*; Editora John Wiley e Sons Ltd, England, **2005**.

⁶⁷ MURRAY, R. K.; et al.; *Harper's Illustrated Biochemistry*., Editora Copyright, 26ª edition, EUA, **2003**.

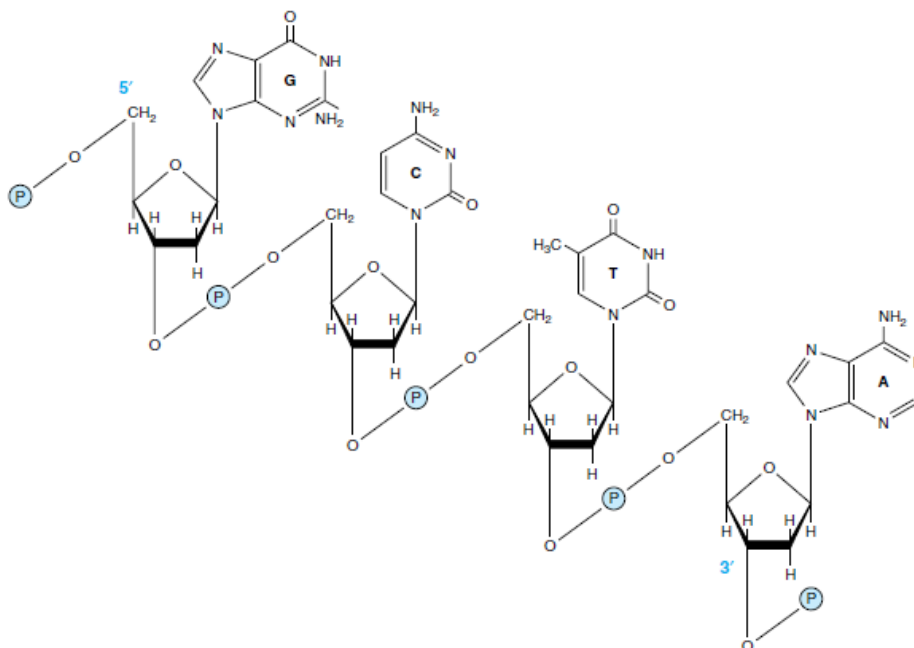


Figura - 20: Representação do DNA.⁶⁷

As bases nitrogenadas são unidas por ligações de hidrogênio (Figura 20), sendo que devido aos ângulos há uma organização em forma espiralar, formando uma dupla hélice, e os nucleotídeos são conectados por ligações glicosídicas, conforme representado na figura 21.⁶⁷

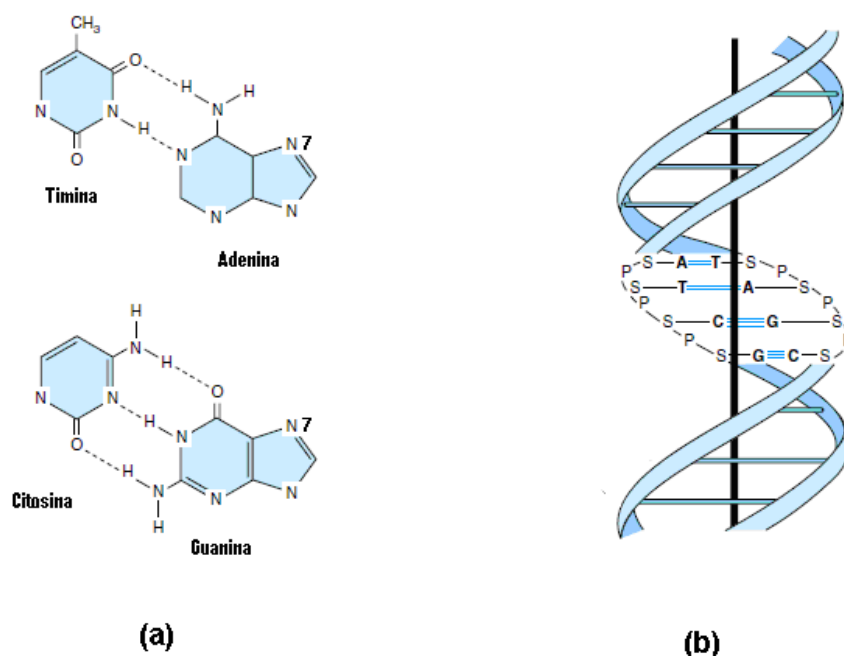


Figura - 21: Representação das bases nitrogenadas (a) e da estrutura de dupla hélice do DNA (b).⁶⁷

Os complexos de platina tem preferência pelo nitrogênio 7 das bases purinas, pois esse nitrogênio não forma ligações de hidrogênio com outras bases do DNA, sendo geralmente a guanina a base nitrogenada envolvida, conforme pode ser observado na figura 22. Essas ligações são as principais responsáveis pela lesão causada ao DNA e os efeitos colaterais. Os tipos de adutos formados entre a cisplatina e o DNA são os monofuncionais, bifuncionais (intrafitita ou interfitita) ou ainda as bifuncionais do tipo intermolecular. Destacando que os adutos bifuncionais do tipo intrafitita são formados preferencialmente, sendo referidos como 1,2-intrafitas.^{65, 61}

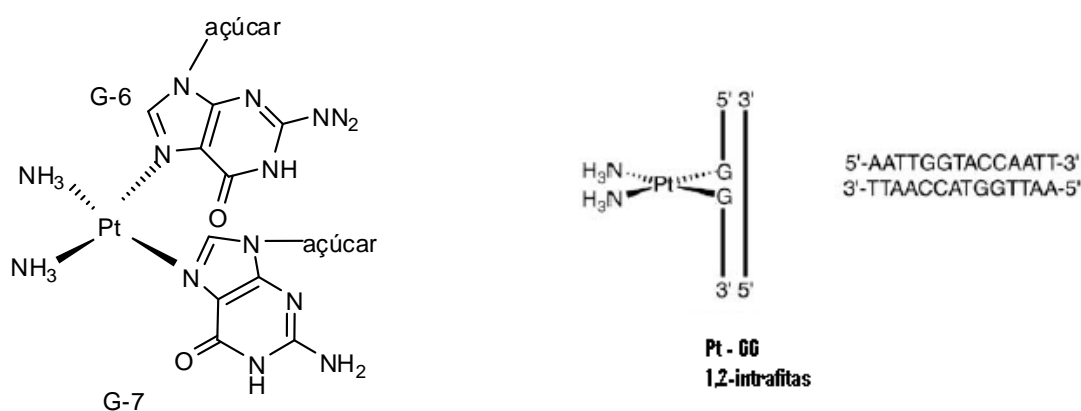


Figura - 22: Aduto 1,2-intrafitita entre duas nucleobases guaninas.^{65, 61}

Os compostos de Pt(IV), ao contrário dos de Pt(II) são octaédricos, mais solúveis em água e tem sido alvo de intensas investigações. Sua ação parece ser de uma pró-droga, ou seja, devido à reatividade menor desse estado de oxidação da platina, os respectivos complexos conseguem ser transportados até o sítio de ação intracelular, sem sofrer ataque dos metabólitos plasmáticos. Acredita-se que a redução de Pt(IV) a Pt(II), seja essencial para a atividade antineoplásica e que essa redução seja provocada no meio intracelular por agentes como cisteína, ácido ascórbico ou glutatona (Figura 23).^{68,69,70,71}

⁶⁸ HALL, M. D.; HAMBLEY, T.; *Coord. Chem. Rev.*, 232: 49-67, **2002**.

⁶⁹ HALL, M. D.; et al.; *J. Inorg. Biochem.* 98: 1614-1624, **2004**.

⁷⁰ WEAVER, E. L.; BOSE, R. N.; *J. Inorg. Biochem.*, 95: 231-239, **2003**

⁷¹ HALL, M. D.; et al.; *J. Med. Chem.*, 50: 3403-3411, **2007**.

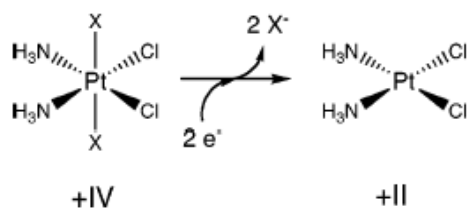


Figura - 23: Redução de um complexo de Pt(IV) genérico.

Modificações nos ligantes axiais dos complexos de Platina (IV) alteram a solubilidade desses compostos, sendo essa a principal razão relacionada à baixa toxicidade e aumento da atividade desses complexos.^{68,71}

A redução dos compostos de Pt(IV) dependem da natureza dos ligantes axiais e equatoriais. Os ligantes em posições axiais geralmente mostram maior influência. Matthew e colaboradores⁶⁸ usaram a Voltametria Cíclica para mostrar o Potencial de Redução (Ep) dos complexos de platina (IV) com a variação dos ligantes axiais, mostrando que as reduções acontecem com maior velocidade quando esses ligantes são íons cloretos, com menor intensidade quando são hidroxilas e com velocidade intermediária quando são ligantes carboxilatos.

JM 216 [Figura 24(a)] faz parte da classe dos compostos de Pt(IV) desenvolvido por Johnson Matthey na década de 80. Foi o primeiro composto oral desenvolvido e demonstrou excelente atividade anticancerígena, principalmente em câncer de próstata. Esse composto mostrou-se neutro, cineticamente inerte, lipossolúvel, estável e muito bem absorvido pelo trato gastro-intestinal.⁷² Os compostos de Pt(IV), por serem mais lipossolúveis que os análogos de Pt(II), atravessam facilmente a membrana celular, sendo então reduzidos a Pt(II) pelo ascorbato presente no interior celular. O composto JM216 é reduzido ao seu análogo JM118 [Figura 24(b)].^{68,70}

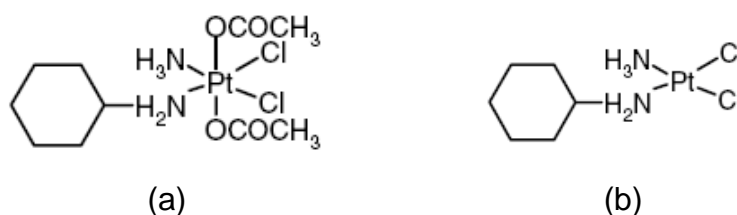


Figura - 24: Elucidação estrutural dos compostos JM216 (a) e JM118 (b).

⁷² BATES, P. I.; et al.; *Appl. Radiat. Isot.*, 48: 469-476, 1997.

O composto JM216, também conhecido como satraplatina, gerou grande expectativa por ter potenciais para ser administrado oralmente, já que as drogas contendo Pt(IV) são mais estáveis em meio ácido, podendo resistir às condições apresentadas pelo estômago. Contudo, em razão de sua baixa absorção celular, o composto foi descartado na fase II de testes clínicos.⁷²

Como descrito anteriormente, para terem atividade, os compostos de Pt(IV) precisam ser reduzidos a Pt(II) por algum agente redutor presente no organismo, como por exemplo, o ácido ascórbico.^{68,70}

O ácido ascórbico é a vitamina C presente no organismo e tem muitas funções. É considerado um excelente agente redutor, sendo que sua deficiência é a principal causa do escorbuto. No pH fisiológico 99,9% do ácido ascórbico [Figura 25(a)] está presente na forma de ascorbato [Figura 25(b)].⁶⁸

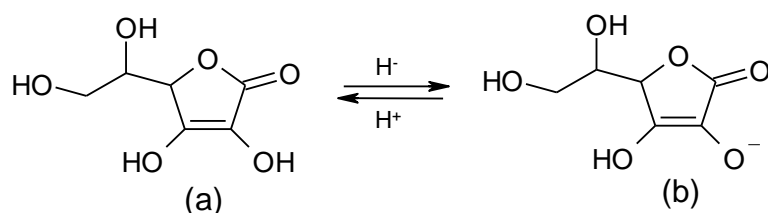


Figura - 25: Representação da redução do ácido ascórbico (a) em ascorbato (b).

Pesquisas recentes divulgam compostos de configuração *trans* que têm apresentado atividade em alguns tipos de neoplasias,^{73,74} como câncer de pulmão⁷⁵, conforme está representado na figura 26. Também complexos de platina binucleares e trinucleares que estão em fases de testes clínicos.^{76,77}

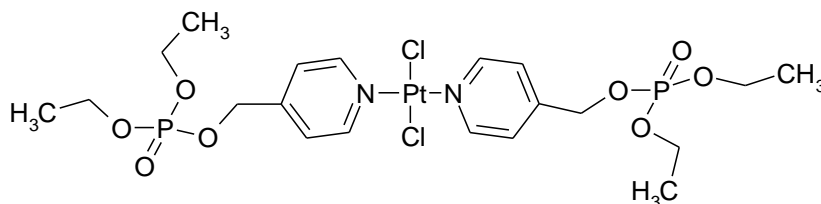


Figura - 26: Composto de platina em configuração *trans* que apresenta atividade contra câncer de pulmão.

⁷³ GONZÁLEZ-VADILLO, A. M.; et al.; *J. Inorg. Biochem*, 101: 551-558, **2007**.

⁷⁴ QUIROGA, A. G.; et al.; *J. Inorg. Biochem*; 101: 104-110, **2007**.

⁷⁵ MATLAWSKA-WASOWSKA, K.; et al.; *Chem. Biol. Interact.*, 168: 135-142, **2007**.

⁷⁶ BRABEC, V.; KASPARKOVA, J.; *Drug Resist. Update.*, 8: 131-146, **2005**.

⁷⁷ KABOLIZADEH, P.; RYAM, J.; FARRELL.; *Biochem. Pharmacol.*, 73: 1270-1279, **2007**.

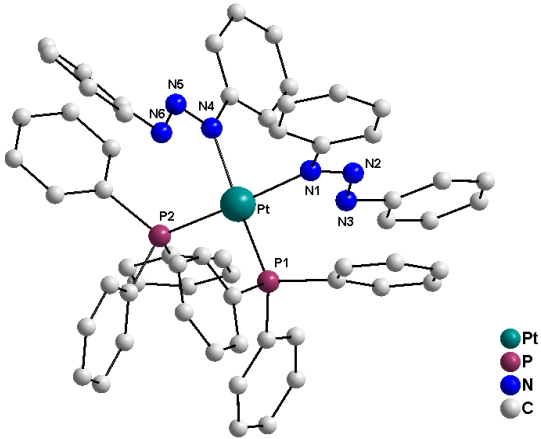
A Oxaliplatina, um composto de terceira geração, também está sendo testada em tratamento de câncer colo retal, endométrico⁷⁸ e ovariano⁷⁹.

Além do câncer, complexos de Pt(II) estão apresentado potencial contra o *Trypanosoma Cruzi*, protozoário causador da Doença de Chagas.⁸⁰

2.6.2 Complexos Triazenidos de Platina

A tabela 3 apresenta algumas estruturas de complexos triazenidos de platina(II) encontrados na literatura. A busca estrutural destes compostos foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*³⁸ e em dissertações e teses do *NITriCo*.

Tabela - 3: Dados estruturais dos complexos triazenidos de platina(II).

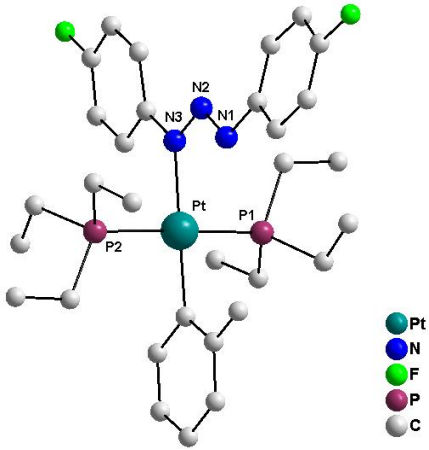
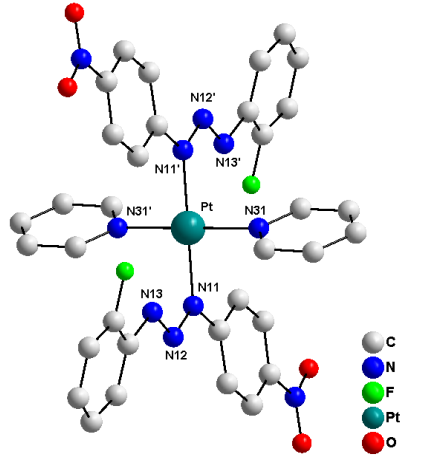
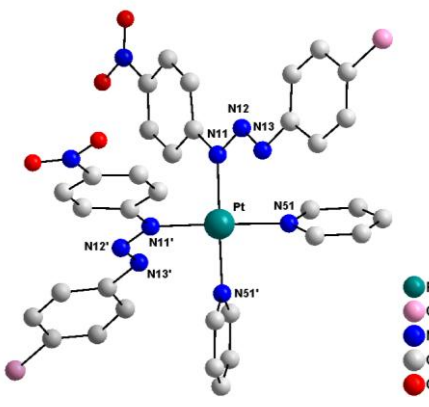
Ano ^{Ref.}	Representação estrutural	Dados estruturais
1976 ⁸¹		$C_{60}H_{50}N_6P_2Pt$ Geometria quadrática Monoclínico / $P2_1/n$ Pt–N1 = 2,084(5) Å Pt–N2 = 2,089(5) Å Pt–P1 = 2,284(5) Å Pt–P2 = 2,306(5) Å N1–N2–N3 = 114,34(5)° N1–N2–N3 = 113,17(5)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

⁷⁸ FRACASSO, P. M.; et al.; *Ginecol. Oncol.*, 103: 523-526, **2006**.

⁷⁹ ELKAS, J. C.; et al.; *Ginecol. Oncol.*, 104: 422-427, **2007**.

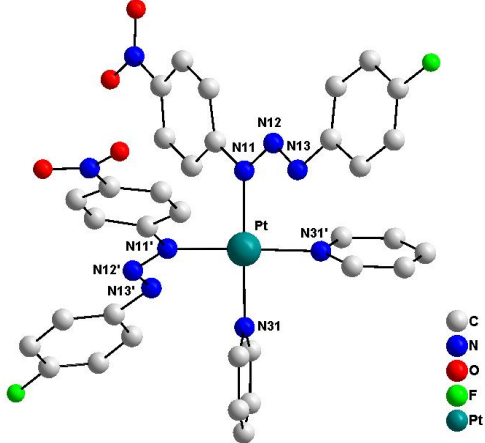
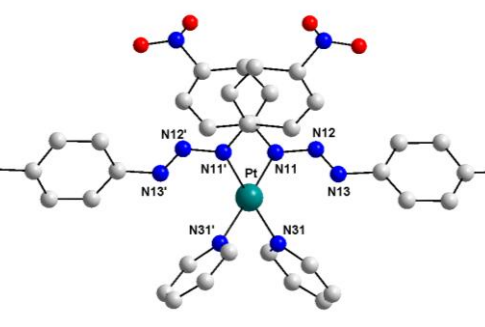
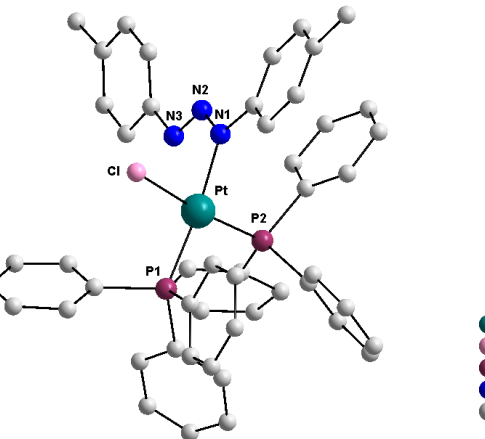
⁸⁰ VIEITES, M.; et al.; *J. Inorg. Biochem.*, 102: 1033-1043, **2008**.

⁸¹ BROWN, L. D.; IBERS, J. A., *Inorg. Chem.*, 15: 2788-2793, **1976**.

2003 ⁸²		$C_{31}H_{45}N_3F_2P_2Pd$ Geometria quadrática Monoclínico / $P2_1/c$ Pt–N3 = 2,114(5) Å Pt–P1 = 2,302(5) Å Pt–P2 = 2,298(5) Å N1–N2–N3 = 112,22(5)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2006 ⁸³		$C_{34}H_{26}N_{10}F_2O_4Pt$ Geometria quadrática Triclínico / $P(-1)$ Pt–N11 = 2,033(2) Å Pt–N31 = 2,023(3) Å N11–N12–N13 = 112,2(3)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2006 ⁸³		$C_{34}H_{26}N_{10}Cl_2O_4Pt$ Geometria quadrática Monoclínico / $C2/c$ Pt–N11 = 2,031(3) Å Pt–N31 = 2,034(3) Å N11–N12–N13 = 113,7(3)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

⁸² STARIKOVA, Z.A.; et al.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 48: 1857-1868, **2003**.

⁸³ VICENTIN, L. C.; *Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – RS*, **2006**.

2006 ⁸³	 <p style="text-align: right;"> C N O F Pt </p>	$C_{34}H_{26}N_{10}F_2O_4Pt$ Geometria quadrática Monoclínico / $C2/c$ Pt–N11 = 2,035(4) Å Pt–N31 = 2,040(4) Å N11–N12–N13 = 114,0(4)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2006 ⁸³	 <p style="text-align: right;"> O C N Br Pt </p>	$C_{34}H_{26}N_{10}Br_2O_4Pt$ Geometria quadrática Monoclínico / $C2/c$ Pt–N11 = 2,042(5) Å Pt–N31 = 2,022(6) Å N11–N12–N13 = 114,2(5)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2011 ⁸⁴	 <p style="text-align: right;"> Pt Cl P N C </p>	$C_{49}H_{44}N_4ClP_2Pt$ Geometria quadrática Monoclínico / $P2_1/c$ Pt–N1 = 2,078(5) Å Pt–P1 = 2,2724(17) Å Pt–P2 = 2,2496(16) Å Pt–Cl = 2,3569(16) Å N1–N2–N3 = 112,7(5)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

⁸⁴ XIE, X-H.; et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 373: 276-281, 2011.

2.7. Ouro

A química do ouro atrai uma atenção crescente, apesar da inércia química do ouro metálico que faz dele um elemento nobre, único e uma medida de riqueza.⁸⁵

O ouro em estado de oxidação +1 apresenta uma configuração eletrônica $5d^{10}$, sendo seus complexos diamagnéticos com geometria de coordenação linear.⁶⁶ A configuração eletrônica d^{10} possui tendência a fracas interações metal-metal (aurofílicas), as quais apresentam propriedades como luminescência⁸⁵.

2.7.1. A Bioinorgânica do Ouro

Em 2500 a.C os árabes, indianos e chineses já eram conhecidos pela exploração das propriedades medicinais do ouro. No primeiro século o ouro era prescrito para cura de verrugas, sendo que na Europa medieval, os alquimistas tinham inúmeras receitas para o elixir. Esta receita se tratava de uma solução alcoólica que continha vários extratos de ervas e óleos essenciais juntamente com ouro em pó ou em flocos. No século XVII Nicholas Culpepper utilizou ouro para tratamento de doenças causadoras das diminuições dos “espíritos vitais” (desmaios, melancolia e febre). No século XIX o sal $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ foi usado para tratamento de sífilis e algum tempo depois para o alcoolismo.⁶⁶

Foi no ano de 1890 que o bacteriologista alemão Robert Koch fez a descoberta mais importante das propriedades bactericidas do íon dicianoaurato $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, que mais tarde mostrou-se letal para o bacilo da tuberculose, levando ao tratamento da tuberculose no ano de 1920. Deste então são inúmeras e crescentes as pesquisas de compostos de ouro para uso medicinal.⁶⁶

Desde os anos 80 existem relatos do uso de complexos de ouro para tratamento de artrite reumatóide (AR) que é uma doença inflamatória a qual se manifesta, as vezes cronicamente, principalmente nas articulações periféricas do corpo.⁶⁶ Alguns dos compostos de ouro(I), de primeira e segunda geração,

⁸⁵ YAM, V.W.-W; CHENG, E. C.-C; *Chem. Soc. Rev.*; 37, 1806-1813, **2008**.

usados para tratamento de AR foram o Aurotioglucose (Soganol[®]), Aurotiomalato dissódio (Myocrisin[®]) e Auranofin (Ridadura[®]).⁸⁶ As estruturas destes compostos estão representadas na figura 27.

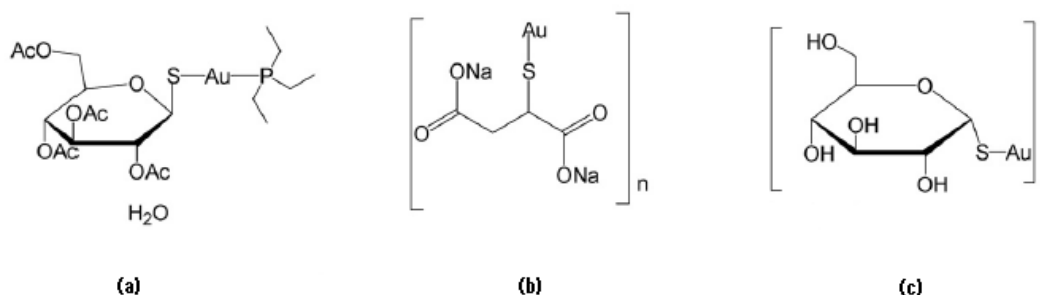


Figura - 27: Compostos de ouro(I) utilizados no tratamento de artrite reumatóide. (a) Auranofin, (b) Aurotiomalato dissódio e (c) Aurotioglucose.⁸⁶

Os compostos de ouro(I) também estão sendo testados no tratamento de malária, que é uma doença tropical potencialmente letal causada pelo parasita *Plasmodium falciparum*. A droga que foi mais eficaz e mais utilizada no tratamento de malária, a cloroquina (CQ), hoje é praticamente ineficaz devido ao desenvolvimento de resistência do parasita.^{86,87} Existem pesquisas envolvendo síntese de cloroquina complexada com ouro que mostraram resultados promissores,⁸⁶ e também de complexos de ouro com ligantes tiossemicarbazonas,⁸⁷ porém sem mecanismos de ação significativamente conhecidos. Na figura 28 está representada a estrutura de um dos complexos que apresenta potencial atividade antimalária.

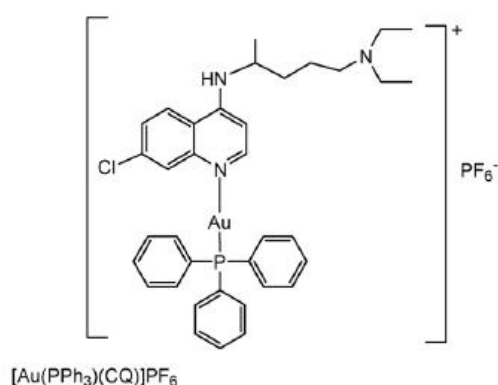


Figura - 28: Complexo ouro-cloroquina que apresenta atividade antimalária.

⁸⁶ NAVARRO, M.; *Coord. Chem. Rev.*; 253, 1619-1626, **2009**.

⁸⁷ MOLTER, A.; et al.; *Dalton Trans.*; 40: 9810-9820, **2011**.

Além o potencial antimalária, alguns complexos de ouro(I) apresentam atividade anti-leishmaniose⁸⁶, anti-esquistossomose⁸⁶, anti-tripanosoma⁸⁶, anti-HIV⁶⁶, para tratamento de asma brônquica⁶⁶ e antibactericida⁶⁶.

Existem diversos estudos de compostos de ouro com propriedades antitumorais contendo ligantes fosfinados, como por exemplo, o composto AuPPh₃Cl.^{88,89} Estas pesquisas visam a busca por drogas com efeitos colaterais menos intensos. Os complexos de fosfina de ouro(I) exibem boa atividade citotóxica, pois são captados pelo núcleo da célula tumoral, sendo esta captação melhorada pelo uso de substituintes maiores e lipossolúveis coordenados ao fósforo.⁸⁹

Além dos complexos de ouro(I) existem relatos do potencial antitumoral dos complexos de ouro(III)⁹⁰, que é isoeletrônico a platina(II) (d^8), possuindo uma geometria quadrática semelhantes a cisplatina⁶⁶.

2.7.2. Complexos Triazenidos de Ouro

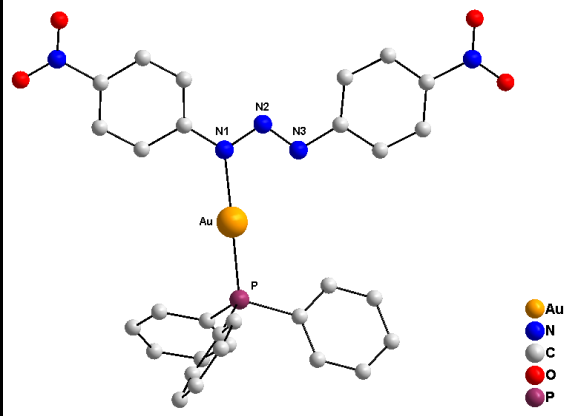
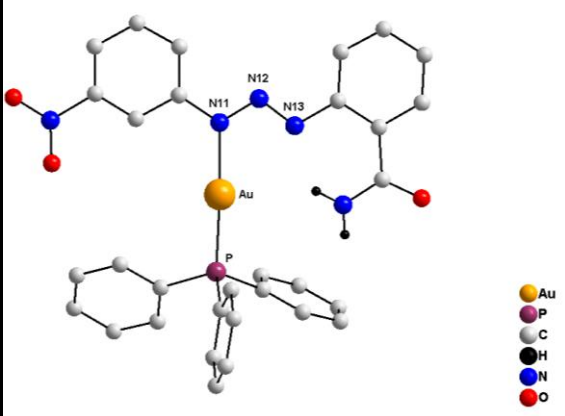
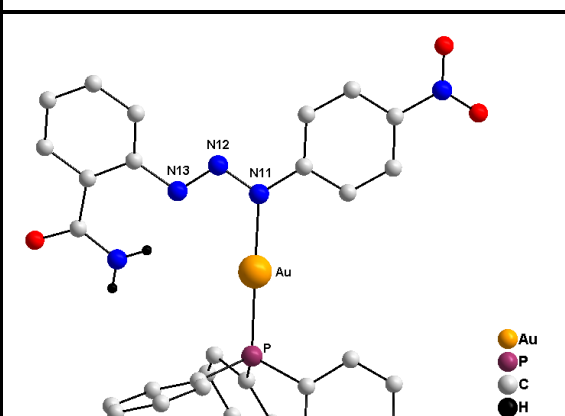
A tabela 4 apresenta algumas estruturas de complexos triazenidos de ouro(I) encontrados na literatura. A busca estrutural destes compostos foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*³⁸ e em dissertações e teses do *NITriCo*.

⁸⁸ TIAN, S.; et al.; *Chem. Commun.*; 47, 9318-9320, **2011**.

⁸⁹ SCHEFFER, H.; YA, Y.; OTT, I.; *Polyhedron.*; 29, 66-69, **2010**.

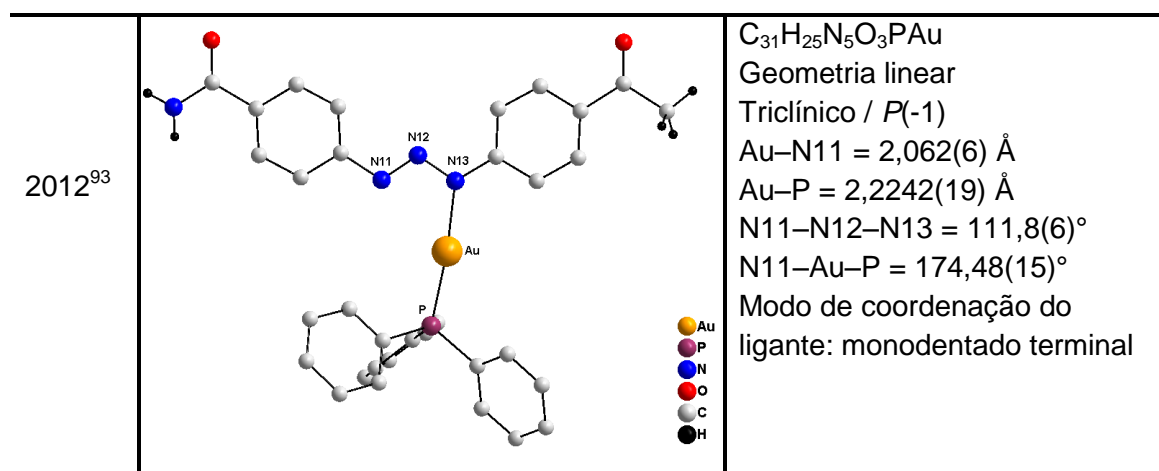
⁹⁰ MESSORI, L.; MARCON, G.; ORIOLI, P.; *Bioinorg. Chem. Appl.*; 2: 177-187, **2003**.

Tabela - 4: Dados estruturais dos complexos triazenidos de ouro(I).

Ano ^{Ref.}	Representação estrutural	Dados estruturais
2003 ⁹¹		$C_{30}H_{23}N_5O_4PAu$ Geometria linear Triclínico / $P(-1)$ $Au-N1 = 2,108(5) \text{ \AA}$ $Au-P = 2,2524(13) \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 110,4(5)^\circ$ $N1-Au-P = 178,70(13)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal.
2010 ⁹²		$C_{31}H_{25}N_5O_3PAu$ Geometria linear Triclínico / $P(-1)$ $Au-N11 = 2,071(3) \text{ \AA}$ $Au-P = 2,2478(9) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 112,16(2)^\circ$ $N11-Au-P = 177,95(9)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2010 ⁹²		$C_{30}H_{23}N_5O_4PAu$ Geometria linear Monoclínico / $C2/c$ $Au-N11 = 2,0608(18) \text{ \AA}$ $Au-P = 2,2352(6) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 112,65(2)^\circ$ $N11-Au-P = 174,85(5)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

⁹¹ HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Acta Cryst.*; C59, m424-m426, **2003**.

⁹² BEHM, M. B.; *Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – RS*, **2010**.



2.8. Paládio

Existe em três estados de oxidação Pd^0 (metálico) Pd^{+2} e Pd^{4+} , sendo mais comum o estado +2, o qual apresenta uma configuração d^8 e uma geometria de coordenação quadrática. Os complexos neste estado de oxidação são diamagnéticos com hibridização dsp^2 . Raramente apresenta estruturas onde se encontra pentacoordenado em uma geometria bipirâmide trigonal. O paládio(II) é caracterizado com ácido fraco formando fortes ligações com nitrogênio e enxofre. Os complexos de $Pd(II)$ são menos estáveis termodinamicamente e cineticamente quando comparado a complexos de $Pt(II)$.⁶⁶

O paládio metálico é estável ao ar e resistente ao ataque de muitos solventes, exceto água régia e ácido nítrico. Também forma compostos organometálicos, dos quais apenas alguns apresentam aplicações industriais.⁶⁶

2.8.1. Bioinorgânica do paládio

O uso de paládio e de seus complexos na medicina é limitado quando comparado com outros metais, como a platina por exemplo. ^{103}Pd tem sido usado com isótopo radioativo em tratamento de câncer de próstata quando há auto grau de crescimento do tumor.⁶⁶

⁹³ FREITAS, A. G. O.; *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria – RS, 2011.*

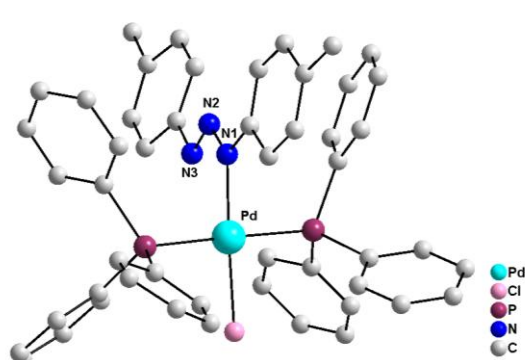
Após a descoberta da cisplatina os complexos similares de Pd(II) foram os primeiros a serem testados. A baixa atividade antitumor do *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ e a alta toxicidade foram atribuídas a rápida hidrólise dos complexos de Pd(II) quando comparados aos similares de Pt(II).⁶⁶

Os complexos de Pd(II) que possuem atividade antitumoral incluem principalmente os ligantes tiossemicarbazonas, pois estes ligantes possuem atividades antiviral, antimalária, antifúngica, antimicrobiana e antitumor.⁶⁶ O mecanismo de ação acredita-se ser pela inibição da enzima ribonucleotídeo redutase com conversão dos ribonucleotídeos em desoxirribonucleotídeos.⁹⁴

2.8.2. Complexos Triazenidos de Paládio

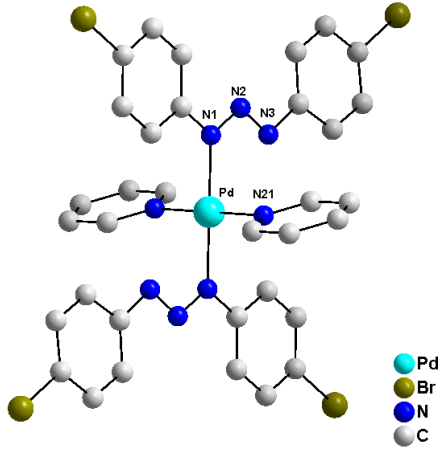
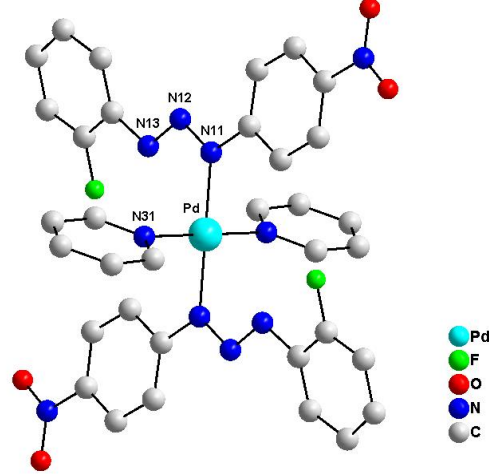
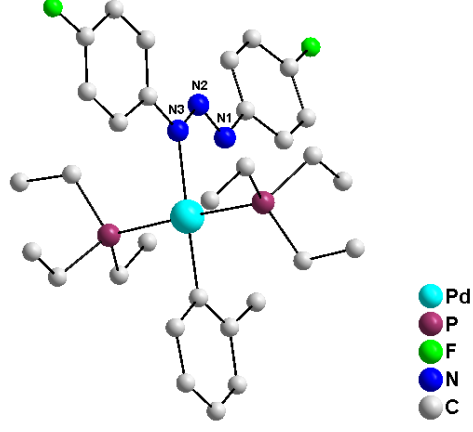
A tabela 5 apresenta algumas estruturas de complexos triazenidos de paládio(II) encontrados na literatura. A busca estrutural destes compostos foi realizada no Banco de Dados da *Cambridge Crystallographic Data Center*³⁸ e em dissertações e teses do *NITriCo*.

Tabela - 5: Dados estruturais dos complexos triazenidos de paládio(II).

Ano ^{Ref.}	Representação estrutural	Dados estruturais
1975 ⁹⁵		<p>C₅₀H₄₄N₃Cl₂Pd Geometria quadrática planar Triclínico / P(-1) Pd–N1 = 2,123(5) Å N1–N2–N3 = 108,02(5)° Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal</p>

⁹⁴ BERALDO, H.; *Química Nova.*; 27:461-471, **2004**.

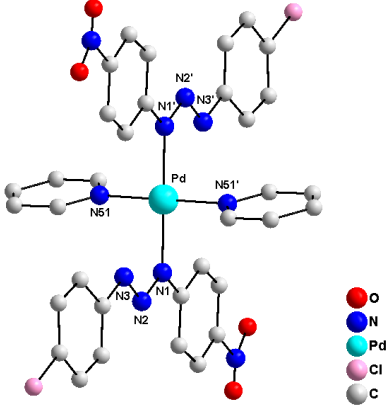
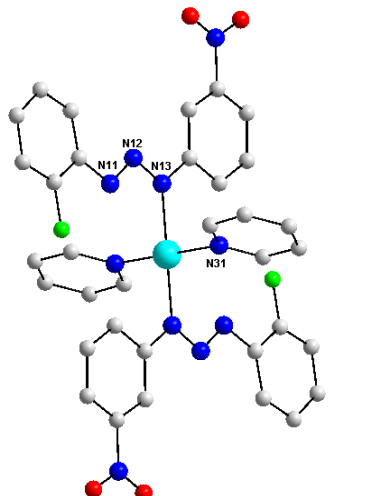
⁹⁵ BOMBIERI, G.; et al., *Acta Cryst.*, A31: S141, **1975**.

2002 ⁹⁶		$C_{34}H_{26}N_8Br_4Pd$ Geometria quadrática planar Monoclínico / $P2_1/c$ $Pd-N1 = 2,039(2) \text{ \AA}$ $Pd-N21 = 2,034(3) \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 113,64(11)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2002 ⁹⁷		$C_{34}H_{26}N_{10}F_2O_4Pd$ Geometria quadrática planar Triclínico / $P(-1)$ $Pd-N11 = 2,020(2) \text{ \AA}$ $Pd-N31 = 2,039(3) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 110,97(11)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2003 ⁹⁸		$C_{31}H_{45}N_3F_2P_2Pd$ Geometria quadrática planar Monoclínico / $P2_1/c$ $Pd-N3 = 2,120(5) \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 111,59(5)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

⁹⁶ BRANCHER, A.L.; *Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – RS*, **2002**.

⁹⁷ HÖRNER, M.; et al.; *Acta Cryst.*, C58: m286, **2002**.

⁹⁸ STARIKOVA, Z. A.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 48: 1857, **2003**.

2006 ⁸³		$C_{34}H_{26}N_{10}Cl_2O_4Pd$ Geometria quadrática planar Triclínico / $P(-1)$ $Pd-N1 = 2,038(6) \text{ \AA}$ $Pd-N51 = 2,028(5) \text{ \AA}$ $N1-N2-N3 = 110,6(6)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal
2009 ⁹⁹		$C_{34}H_{26}N_{10}F_2O_4Pd$ Geometria quadrática planar Monoclínico / $P2_1/c$ $Pd-N13 = 2,041(4) \text{ \AA}$ $Pd-N31 = 2,032(4) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 111,4(4)^\circ$ Modo de coordenação do ligante: monodentado terminal

2.9. Prata

2.9.1. Interações metálicas - Argentofílicas

Interações metal...metal são comuns em muitos metais de transição como Cu(I),¹⁰⁰ Au(I),¹⁰¹ Tl(I),¹⁰⁰ Pd(II),¹⁰² Pt(II),¹⁰³, e são referidas com interações metalofílicas ($d^{10}...d^{10}$ ou $d^8...d^8$). As interações Ag...Ag são referidas como argentofílicas e apresentam propriedades luminescentes^{104,105}, fosforescentes¹⁰⁶ e antifúngicas¹⁰⁷.

⁹⁹ CRESPIAN, E. R.; *Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria – RS*, **2009**.

¹⁰⁰ SINGH, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 2942-2943, **1995**.

¹⁰¹ WILLIAMS, M. L.; et al., *Acta Cryst.*, E61: m30-m32, **2005**.

¹⁰² POWERS, D. C.; RITTER, T.; *Top Organomet. Chem.*, 35: 129-156, **2011**.

¹⁰³ SILVA, N.; FRY, C. G.; DAHL, L. F.; *Dalton trans.*, 28:1051-1059, **2006**.

¹⁰⁴ YESSEL, T. Y.; et al., *Inorg. Chem. Commun.*, 11: 1330-1333, **2008**.

A distância Ag...Ag na prata metálica é de 2,883 Å.¹⁰⁸ A soma dos raios de Van der Waals é 3,44 Å, sendo assim interações argentofílicas <3.0Å são consideradas fortes e >3.3Å são tipicamente fracas.¹⁰⁹

Um dos métodos utilizados para se ter uma curta interação metal...metal é a escolha de ligantes triazenos que tenham coordenação em ponte, pois através deles podem-se controlar estas interações em metais como Cu(I), Au(I) e Ag(I).¹¹⁰

2.9.2. Estudo da distância de interação Ag...Ag

O objetivo desta seção é fazer um levantamento das médias dos comprimentos de ligações Ag...Ag obtidas na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.³⁸, e assim correlacionar com as estruturas discutidas neste trabalho. Para este fim tomaram-se os centros metálicos ligados por qualquer tipo de interação. A partir destes foram gerados histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação dos compostos apresentados.

Vale salientar que, para ser considerada como uma ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos.¹¹¹ Entretanto, existem exceções, como quando distâncias de ligação apresentam valores maiores que a soma de seus respectivos raios e mesmo assim são dadas como ligações. Nestes casos, direção e ângulo da ligação devem ser considerados.

A tabela 6 demonstra dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão dos dados obtidos no estudo das distâncias entre os centros metálicos de prata semelhantes aos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados apresentados na tabela 6 e no histograma representado pela figura 29.

¹⁰⁵ AKHBARI, K.; et al.; *J. Mol. Struct.* 891: 132-137, **2008**.

¹⁰⁶ KISHIMURA, A.; YAMASHITA, T.; AIDA, T. j. *AM. Chem. Soc.*, 127: 179-183, **2005**.

¹⁰⁷ ABUSKHUNA, S.; et al.; *Polyhedron*, 23: 1249-1255, **2004**.

¹⁰⁸ WELLS, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*; 5th ed, Oxford Science, **1984**.

¹⁰⁹ CHEM, C. Y.; et al., *Inorg. Chem. Acta.*, 360: 21-30, **2007**.

¹¹⁰ JOHNSON, A. L.; et al., *Inorg. Chem.*, 48: 8613-8622, **2009**.

¹¹¹ HOCKING, R. K.; HAMBLEY, T. W. *Inorg. Chem.*; 42: 2833-2835, **2003**.

Tabela - 6: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para a ligação Ag...Ag e dados estatísticos dos histogramas.

	Ag...Ag
Soma dos raios covalente ¹¹²	3,060 Å
Soma dos raios iônico ¹¹³	2,52 Å
Soma dos raios de van der Waals ¹¹⁴	4,58 Å
Soma dos raios metálicos ¹⁰⁸	2,883 Å
Diferença de eletronegatividade	0,00
Número de dados ³⁸	2877
Média	3,060 Å
Desvio padrão	0,198
Mínimo	2,102 Å
Máximo	4,867 Å

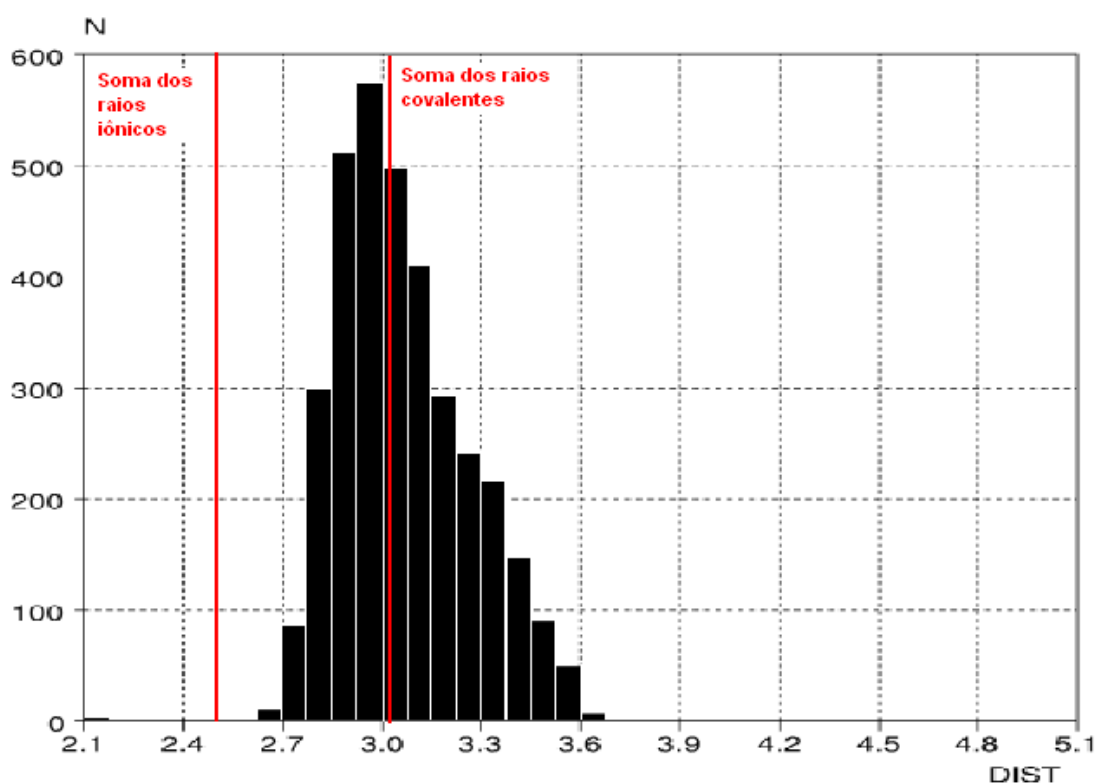


Figura - 29: Média das distâncias de ligação Ag...Ag, buscadas no banco de dados C. S. D.³⁸

¹¹² SURESH, C. H.; KOGA, N. *J. Phys. Chem. A.*, 105, 24: 5940-5944, **2001**.

¹¹³ WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. "*Handbook Chemistry and Physics*", Ed. 64°, CRC Press, Florida, **1983**.

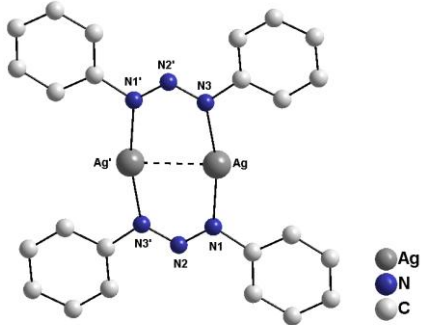
¹¹⁴ BATSA NOV, S. S. *Inorg. Mater.*, 37, 9: 871-885, **2001**.

Observa-se neste histograma que a média da distância das ligações buscadas no C.S.D.³⁸, (3,060 Å) é igual a soma dos raios covalentes para este elemento, que é de 3,060 Å.

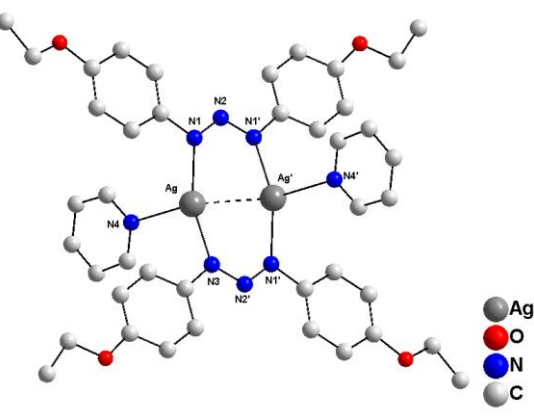
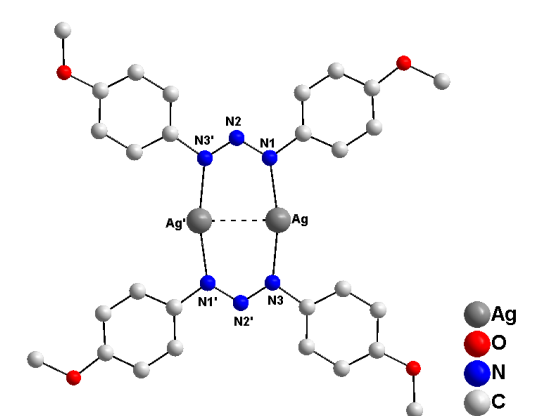
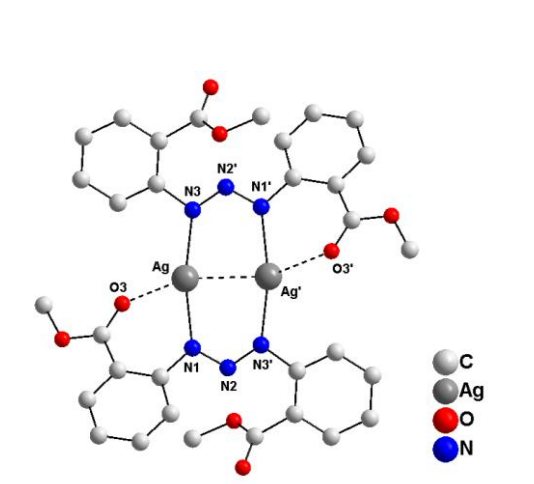
2.9.3. Complexos Triazenidos de Prata

O número de trabalhos envolvendo estruturas cristalinas de complexos com íons deste metal é bastante abrangente. Na tabela 7 estão representados em ordem cronológica os complexos triazenídicos de prata encontrados na literatura³⁸, bem como em dissertações e teses do *NITriCo*, que se assemelham aos complexos sintetizados neste trabalho. Esta parte da revisão bibliográfica tem como objetivo comparar as distâncias Ag...Ag entre a literatura e os complexos sintetizados. Alguns dos complexos tiveram seus átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza na visualização da estrutura.

Tabela - 7: Complexos triazenidos de prata.

Ano ^{Ref}	Projeção estrutural	Considerações estruturais
1986 ¹¹⁵		<p>$[Ag(C_6H_5NNNC_6H_5)]_2$</p> <p>Ag...Ag = 2,668(1) Å N1–N2–N3' = 117,94°</p> <p>N1–Ag–N3 = 167,68° GC = linear N1–Ag...Ag' = 83,59° N3–Ag...Ag' = 84,11° GC = expande para T</p> <p>Modo de coordenação do ligante: ponte</p>

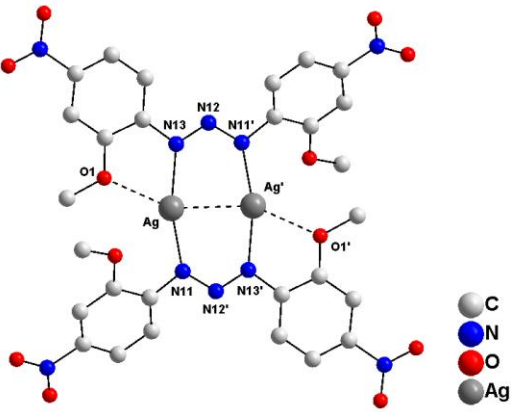
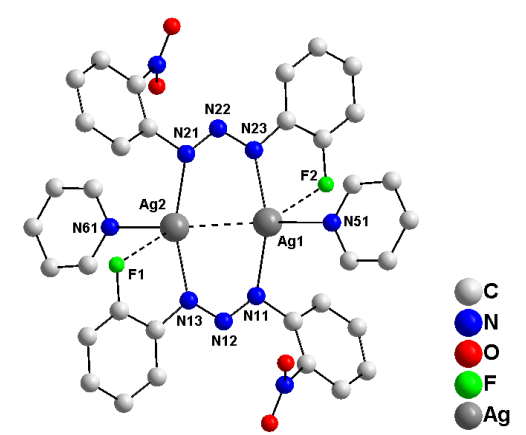
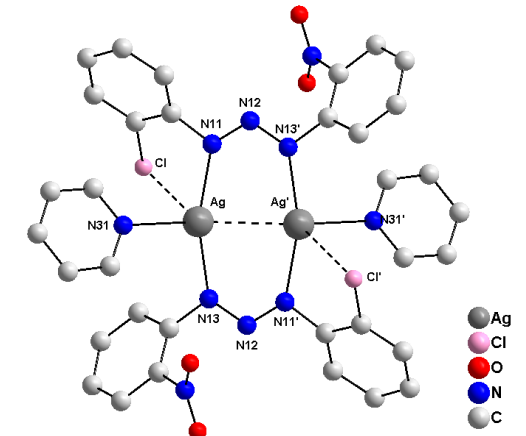
¹¹⁵ BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 41b: 4-9, 1986.

1988 ¹¹⁶		<p>$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{py})]_2$</p> <p>Ag...Ag = 2,668(1) Å N1–N2–N3' = 117,23°</p> <p>N1–Ag–N3 = 158,53° N1–Ag–N4 = 100,83° N3–Ag–N4 = 100,56° GC = T N1–Ag...Ag' = 82,12° N3–Ag...Ag' = 82,30° GC = expande para tetraédrica</p> <p>Modo de coordenação do ligante: ponte</p>
1989 ¹¹⁷		<p>$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{OH}_3\text{C})]_2$</p> <p>Ag...Ag = 2,698(1) Å N1–N2–N3' = 116,50°</p> <p>N1–Ag–N3 = 163,14° GC = linear N1–Ag...Ag' = 82,27° N3–Ag...Ag' = 84,02° GC = expande para T</p> <p>Modo de coordenação do ligante: ponte</p>
2003 ¹¹⁸		<p>$\text{Ag}(\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{OCC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{O})\text{CH}_3)_2$</p> <p>Ag...Ag = 2,704(2) Å N1–N2–N3' = 117,77°</p> <p>N1–Ag–N3 = 158,53° GC = linear N1–Ag...Ag' = 84,87° N3–Ag...Ag' = 82,34° N3–Ag...O3 = 113,59° N1–Ag...O3 = 79,97° GC = expande para tetraédrica distorcida</p> <p>Modo de coordenação do ligante: ponte</p>

¹¹⁶ BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 43b: 525-528, **1988**.

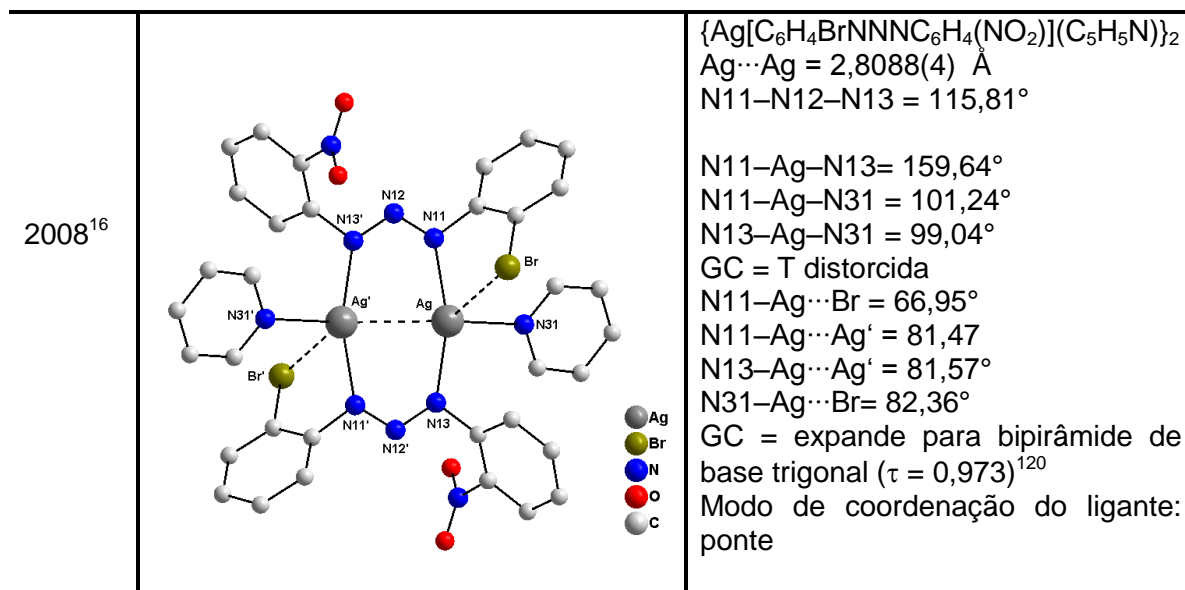
¹¹⁷ HARTMANN, E.; SCHMID, R.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 44b: 778-785, **1989**.

¹¹⁸ RIOS-MORENO, G.; et al.; *Polyhedron*; 22, 4: 563-568, **2003**.

2007 ¹¹⁹		<p>$[Ag(CH_3O(NO_2)C_6NNNC_6(NO_2)OCH_3)]_2$ $Ag \cdots Ag = 2,746(4) \text{ \AA}$ $N1-N2-N3' = 115,98^\circ$</p> <p>$N11-Ag-N13 = 165,22^\circ$ GC = linear $N11-Ag \cdots Ag' = 81,35^\circ$ $N13-Ag \cdots Ag' = 84,21^\circ$ $N13-Ag \cdots O1 = 69,29^\circ$ $N11-Ag \cdots O1 = 124,41^\circ$ GC = expande para tetraédrica distorcida Modo de coordenação do ligante: ponte</p>
2008 ¹⁶		<p>$\{Ag[C_6H_4FNNNC_6H_4(NO_2)](C_5H_5N)\}_2$ $Ag \cdots Ag = 2,7364(3) \text{ \AA}$ $N-N-N = 116,15^\circ / 115,30^\circ$</p> <p>$N_t-Ag-N_t = 153,37^\circ / 152,97^\circ$ $N_t-Ag-N_{Py} = 100,74^\circ / 105,84^\circ$ $N_t-Ag-N_{Py} = 105,75^\circ / 101,05^\circ$ GC = T distorcida $N_t-Ag \cdots F = 65,98^\circ / 65,66^\circ$ $N_t-Ag \cdots Ag = 78,85^\circ / 78,73^\circ$ $N_t-Ag \cdots Ag = 83,61^\circ / 83,40^\circ$ $N_{Py}-Ag \cdots F = 65,98^\circ$ GC = expande para bipirâmide de base trigonal ($\tau = 0,793$)^{120 *} Modo de coordenação do ligante: ponte</p>
2008 ¹⁶		<p>$\{Ag[C_6H_4ClNNNC_6H_4(NO_2)](C_5H_5N)\}_2$ $Ag \cdots Ag = 2,8042(3) \text{ \AA}$ $N11-N12-N13 = 115,68^\circ$</p> <p>$N11-Ag-N13 = 159,26^\circ$ $N11-Ag-N31 = 101,89^\circ$ $N13-Ag-N31 = 98,83^\circ$ GC = T distorcida $N11-Ag \cdots Cl = 69,14^\circ$ $N11-Ag \cdots Ag' = 81,69^\circ$ $N13-Ag \cdots Ag' = 81,42^\circ$ $N31-Ag \cdots Cl = 90,88^\circ$ GC = expande para bipirâmide de base trigonal ($\tau = 0,955$)¹²⁰ Modo de coordenação do ligante: ponte</p>

¹¹⁹ VILLIS, P. C. M.; Tese de Doutorado-Universidade Federal de Santa Maria – RS, 2007.

¹²⁰ ADDISON, A. W.; et al.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 1349-1356, 1984.



* O parâmetro tau (τ) é uma fórmula que se aplica a compostos que tem N.C = 5, sendo que quando $\tau = 0$ a geometria de coordenação será pirâmide de base quadrada e quando $\tau = 1$ a geometria de coordenação será bipirâmide trigonal. O Parâmetro tau tem fórmula $\tau = (\beta - \alpha)/60$, sendo que β é o ângulo equatorial e α é o ângulo axial.¹²⁰

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Espectroscopia na Região de infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho foram realizados em pastilhas de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 370 – 4000 cm^{-1} . O estudo espectrofotométrico foi realizado utilizando-se os pré-ligantes na forma de pó e os complexos na forma de cristais, sendo que os espectros foram registrados na região de 400 - 4000 cm^{-1} .

3.1.2. Espectroscopia UV/VIS

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro UV/Vis 1650 – *PC Shimadzu*, em solução de metanol, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

3.1.3. Análise Termogravimétrica

Foram realizadas análises em um equipamento de análise térmica *TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer da TA Instruments* o qual pertence à Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP). Essas análises foram feitas com amostra em monocristal, sendo aquecidas de 25° a 800°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio 10mL/min.

3.1.4. Atividade Biológica

A análise de atividade biológica foi realizada no Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas da UFSM.

3.1.5. Ponto de Fusão

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca MEL-TEMP II, pertencente ao Departamento de Química da UFSM.

3.1.6. Análise elementar

Foram realizadas em um equipamento da marca *Perkin – Elmer CHN 2400*, o qual pertence à Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP).

3.1.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H dos pré-ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-400, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.8. Reagentes e solventes

Os sais dos íons metálicos utilizados foram adquiridos comercialmente através da *Merck®* e *Sigma-Aldrich®*. Para as sínteses dos pré-ligantes e dos complexos de prata foram utilizados solventes das marcas *Merck®*, *Synth®* e *Vetec®*. Esses solventes não necessitaram de tratamento, uma vez, que não era preciso à utilização de solventes secos.

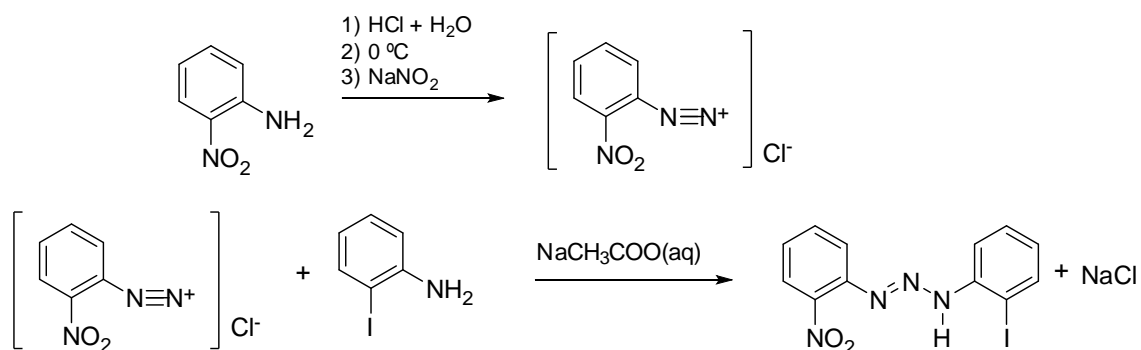
3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Síntese dos pré-ligantes (A), (B), (C) e (D)

Foram sintetizados quatro pré-ligantes triazenos neste trabalho, sendo denominados de **(A)**, **(B)**, **(C)** e **(D)**. Os pré-ligantes 1-(2-fluorfenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(A)**, 1-(2-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(B)** e 1-(2-bromofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(C)** já tem suas sínteses descritas na literatura¹⁶. O pré-ligante 1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno **(D)** está sendo descrito pela primeira vez neste trabalho, sendo obtido pelo método descrito por Hartaman e colaboradores¹⁸, conforme apresenta o esquema 6.

Em um béquer de 1,0 L, dissolveu-se 1,0 g (7,24 mmol) de 2-nitroanilina numa solução 1:1 de água destilada/ácido clorídrico. A mistura foi resfriada em banho de gelo a 0°C. Posteriormente adicionou-se, lentamente, uma solução de 0,59 g (7,24 mmol + 20% em excesso) de nitrito de sódio em 10,0 mL de

água destilada gelada sob vigorosa agitação. Após uma hora adicionou-se lentamente 1,58 g (7,24 mmol) de 2-iodoanilina dissolvida em 10 mL de ácido acético. Após 30 minutos da adição dos reagentes, o meio de reação foi neutralizado com uma solução 10% de acetato de sódio. Obteve-se um precipitado amarelo. Este foi filtrado, lavado com água gelada e posteriormente seco em linha de vácuo.



Esquema - 6: Reação de obtenção do pré-ligante (D).

3.2.1.1. Propriedades do pré-ligante (D)

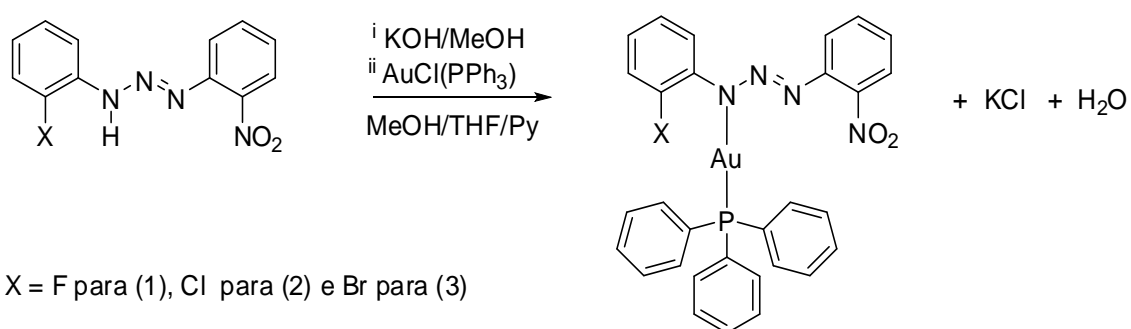
Pó amarelo; Estável ao ar; Ponto de fusão: 145 - 147°C; Rendimento experimental de 82% partindo da 2-iodoanilina; Análise elementar % C₁₂H₉N₄O₂I: Calculado: C 39,15; H 2,46; N 15,22; Experimental: C 38,96; H 2,42; N 14,82.

3.2.2. Síntese dos complexos de Ouro(I) (1), (2) e (3)

Para as sínteses dos complexos (1), (2) e (3) reagiu-se os pré-ligantes (A), (B) e (C) com trifenilfosfina de ouro(I), na proporção 1:1, em uma mistura MeOH/THF/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir. A síntese do precursor AuPPh₃Cl está descrito no anexo A.

Dissolveu-se 0,10 g dos pré-ligantes (A), (B) e (C), separadamente, em um mistura 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de THF. Desprotonou-se os pré-ligantes com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de

potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se aos pré-ligantes desprotonados 0,178; 0,168 e 0,144g (0,384; 0,361 e 0,311mmol) de cloreto de trifenilfosfina de ouro(I) respectivamente. Observou-se a alteração das cores dos meios reacionais com formação de precipitados, os quais foram dissolvidos com adição de 15,0 mL de piridina. Cristais, vermelhos para **(1)** e alaranjados para **(2)** e **(3)**, aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 48 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 7 apresenta a reação envolvida na síntese dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**.



Esquema - 7: Reação envolvida na obtenção dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**.

3.2.2.1. Propriedades dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**

Estáveis ao ar;

Pontos de fusão: **(1)** 146°C, **(2)** 140°C, **(3)** 138°C;

Rendimento experimental: **(1)** 87%, **(2)** 93%, **(3)** 89% (a partir da trifenilfosfina de ouro);

Análise elementar:

(1): % C₃₀H₂₃N₄O₂PFAu

Calculado: C 50,15/ H 3,23/ N 7,80; Experimental: C 49,93/ H 3,08/ N 7,73

(2): % C₃₀H₂₃N₄O₂PCIAu

Calculado: C 49,03/ H 3,15/ N 7,62; Experimental: C 49,42/ H 2,98/ N 7,67

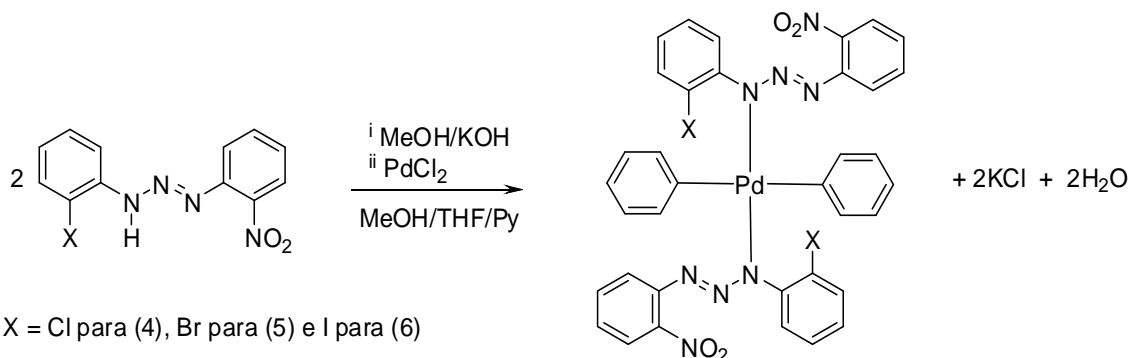
(3): % C₃₀H₂₃N₄O₂PBrAu

Calculado: C 46,23/ H 2,97/ N 7,19; Experimental: C 45,20/ H 2,84/ N 6,83

3.2.3. Síntese dos complexos de Paládio(II) (4), (5) e (6)

Para as sínteses dos complexos (4), (5) e (6) reagiu-se os pré-ligantes (B), (C) e (D) com PdCl₂ na proporção 2:1, em uma mistura MeOH/THF/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,10 g dos pré-ligantes (B), (C) e (D), separadamente, em um mistura 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de THF. Desprotonou-se os pré-ligantes com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se aos pré-ligantes desprotonados 0,032; 0,027 e 0,024g (0,361; 0,311 e 0,271mmol) de PdCl₂ respectivamente. Observou-se a alteração das cores dos meios reacionais com formação de precipitados, os quais foram dissolvidos com adição de 15,0 mL de piridina. Cristais, vermelho alaranjados para (4), (5) e (6), aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 72 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 8 apresenta um resumo da síntese dos complexos.



Esquema - 8: Reação envolvida na obtenção dos complexos (4), (5) e (6).

3.2.3.1. Propriedades dos complexos (4), (5) e (6)

Estáveis ao ar:

Pontos de fusão: (4) 180°C, (5) 185°C, (6) 191°C;

Rendimento experimental: (4) 81%, (5) 80%, (6) 83% (a partir do sal de paládio);

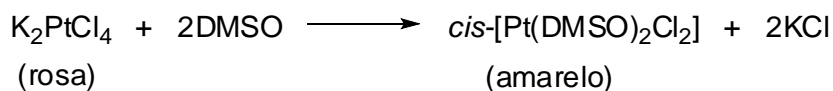
Análise elementar :

(4): % C₃₄H₂₆N₁₀O₄Cl₂Pd

Calculado: C 50,05/ H 3,21/ N 17,17; Experimental: C 50,96/ H 3,14/ N 17,04

(5): % C₃₄H₂₆N₁₀O₄Br₂Pd

Pt⁰. Adicionou-se lentamente a solução filtrada 0,64 mL (9 mmol) de DMSO sob agitação e temperatura ambiente. Após alguns minutos observou-se a formação de cristais amarelos, os quais foram filtrados e lavados com água, etanol e éter (Rendimento 87% com base no K₂PtCl₄).

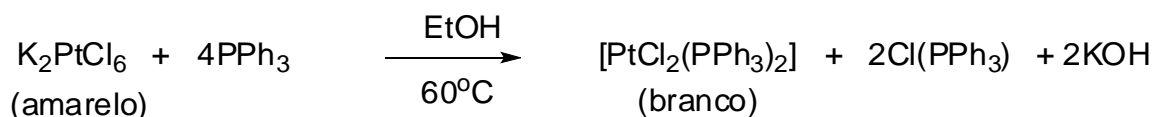


Esquema - 10: Reação para obtenção *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂].

3.2.4.3. Preparação do *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] a partir do K₂PtCl₆

Esta síntese foi realizada conforme descrito por Barbiéri e colaboradores¹²³, sendo realizadas algumas alterações.

Dissolveu-se 0,50 g (1,028 mmol) de K₂[PtCl₆] em 20 mL de etanol aquecido a 70°C. Adicionou-se a esta solução 1,07 g de trifenilfosfina (4,100 mmol) sob aquecimento e agitação durante aproximadamente 5 minutos. Após esse tempo observou-se a formação de um precipitado branco, com adição de 50 mL de água, que foi filtrado, lavado com etanol e seco, conforme esquema reacional abaixo.



Esquema - 11: Reação de obtenção da *cis*-dicloro-*bis*(trifenilfosfina)platina(II).

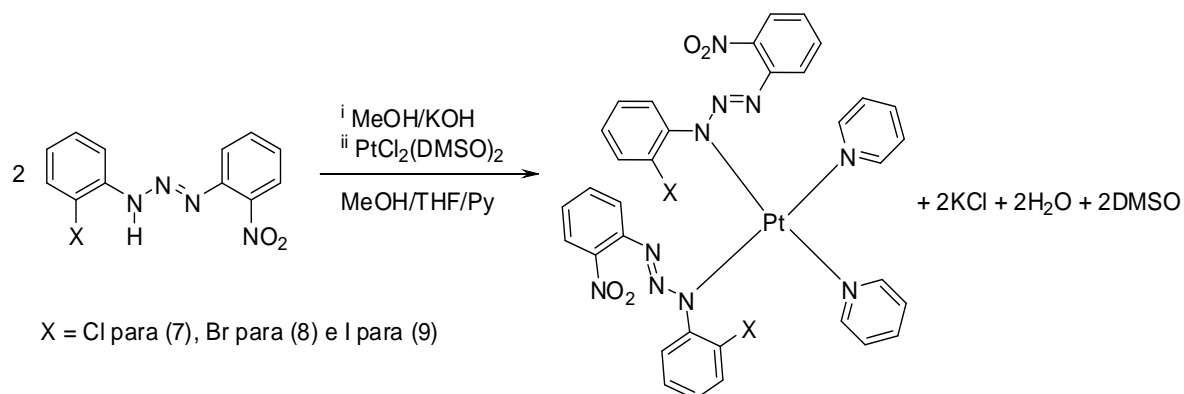
3.2.5. Síntese dos complexos de Platina(II) (7), (8), (9), (10) e (11)

Para as sínteses dos complexos (7), (8) e (9) reagiu-se os pré-ligantes (B), (C) e (D) com *cis*-[PtCl₂(DMSO)₂], na proporção 2:1 e 1:1 em uma mistura MeOH/THF/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,10 g dos pré-ligantes (B), (C) e (D), separadamente, em um mistura 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de THF. Desprotonou-se os pré-ligantes com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se aos pré-ligantes desprotonados 0,076; 0,065 e 0,057g (0,361; 0,311 e

¹²³ BARBIÉRI, R. S.; MASSABNI, A. C.; BELLATO, C. R.; *Química Nova*; 14, 3; 1991.

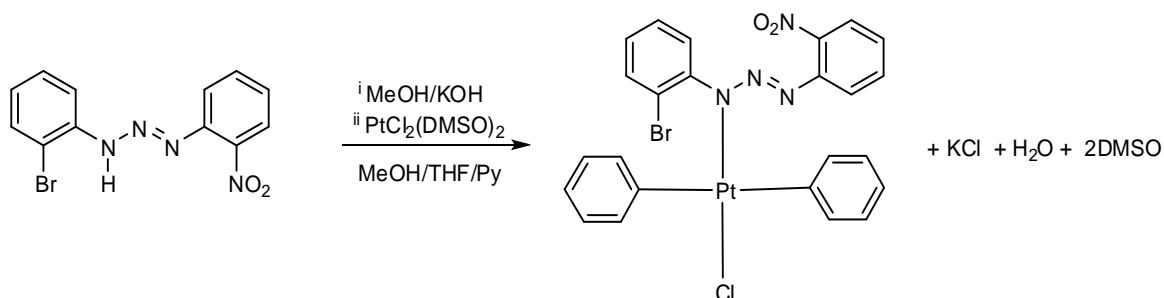
0,271mmol) de *cis*-[PtCl₂(DMSO)₂] respectivamente. Observou-se a alteração das cores dos meios reacionais com formação de precipitados, os quais foram dissolvidos com adição de 15,0 mL de piridina. Cristais, vermelho alaranjados para **(7)**, **(8)** e **(9)**, aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 72 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 12 apresenta um resumo da síntese dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)**.



Esquema - 12: Reação envolvida na obtenção dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)**.

Para obtenção do complexo **(10)** reagiu-se o ligante **(C)** com *cis*-[PtCl₂(DMSO)₂] na proporção 1:1, em uma mistura MeOH/THF/C₅H₅N, conforme o procedimento a seguir.

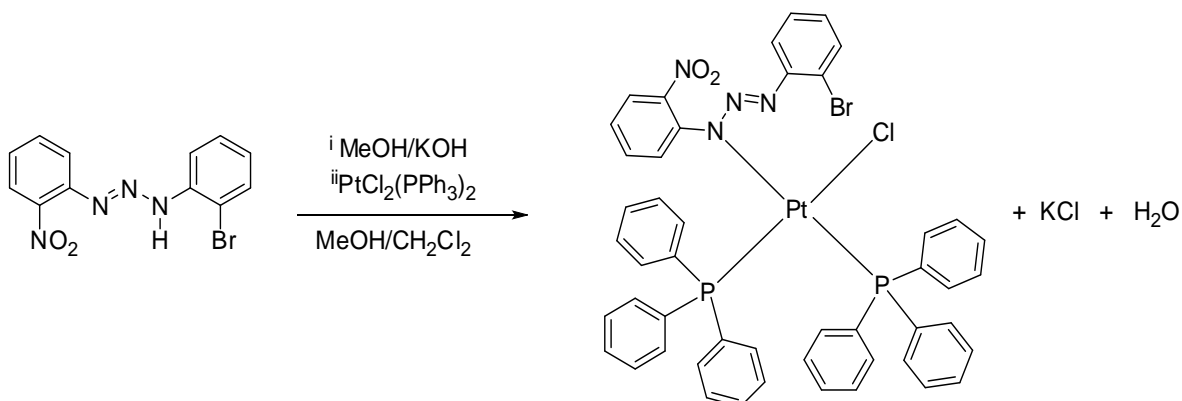
Dissolveu-se 0,10 g do pré-ligante **(C)** em um mistura 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de THF. Desprotonou-se o pré-ligante com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 0,131 g (0,311 mmol) de *cis*-[PtCl₂(DMSO)₂] respectivamente. Observou-se a alteração da cor do meio reacional de vermelho para laranja com adição de 15,0 mL de piridina. Cristais, alaranjados para **(10)**, aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 72 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 13 apresenta um resumo da síntese do complexo **(10)**.



Esquema - 13: Obtenção do complexo **(10)**.

Para obtenção do complexo **(11)** reagiu-se o ligante **(C)** com *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] na proporção 1:1, em uma mistura MeOH/CH₂Cl₂, conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,10 g do pré-ligante **(C)** em um mistura 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de diclorometano. Desprotonou-se o pré-ligante com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 0,245 g (0,311 mmol) de *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]. Observou-se a alteração da cor do meio reacional de vermelho para castanho avermelhado. Cristais vermelhos para **(11)**, aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 24 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 14 apresenta um resumo da síntese do complexo **(11)**.



Esquema - 14: Obtenção do complexo **(11)**.

3.2.5.1. Propriedades dos complexos de platina

Estáveis ao ar;

Pontos de fusão: **(7)** 188°C, **(8)** 195°C, **(9)** 215°C, **(10)** 160°C, **(11)** 170°C.

Rendimento experimental: **(7)** 60%, **(8)** 57%, **(9)** 78%, **(10)** 51% e **(11)** 78% (a partir do sal de platina);

Análise elementar :

(7): % $C_{34}H_{26}N_{10}O_4Cl_2Pt$

Calculado: C 45,14/ H 2,90/ N 15,48; Experimental: C 45,37/ H 2,72/ N 15,35

(8): % $C_{34}H_{26}N_{10}O_4Br_2Pt$

Calculado: C 45,13/ H 2,90/ N 17,66; Experimental: C 45,28/ H 2,86/ N 16,31

(9): % $C_{34}H_{26}N_{10}O_4I_2Pt$

Calculado: C 37,55/ H 2,41/ N 12,88; Experimental: C 37,87/ H 2,35/ N 12,74

(10): % $C_{22}H_{18}N_6O_2ClBrPt$

Calculado: C 37,28/ H 2,56/ N 11,86; Experimental: C 36,75/ H 2,33/ N 12,06

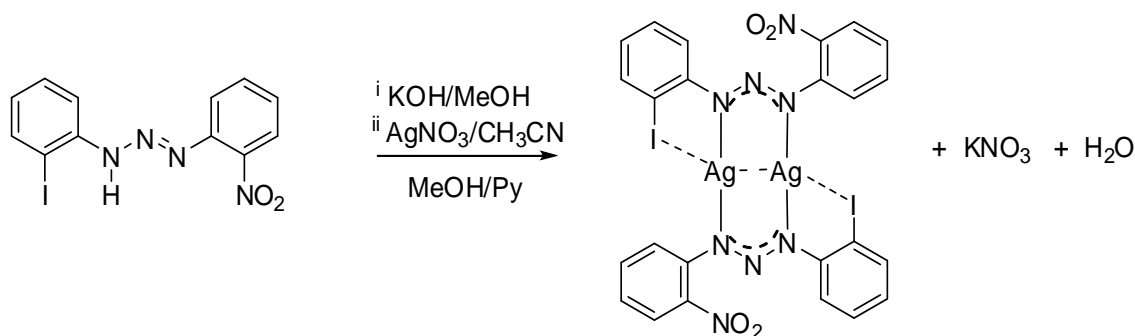
(11): % $C_{48}N_4O_2P_2BrCl$

Calculado: C 53,62/ H 3,56/ N 5,21; Experimental: C 53,60/ H 3,46/ N 5,42

3.2.6. Síntese dos complexos de Prata(I) (12) e (13)

Para a síntese do complexo **(12)** reagiu-se o pré-ligante **(D)** com $AgNO_3$, na proporção 1:1, em uma mistura MeOH/ CH_3CN / C_5H_5N , conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,10 g do pré-ligante **(D)**, em uma mistura 10,0 mL de metanol. Desprotonou-se o pré-ligante com aproximadamente 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Posteriormente adicionou-se ao pré-ligante desprotonado 0,061 g (0,271 mmol) de $AgNO_3$. Observou-se a alteração da cor do meio reacional com formação de precipitado, o qual foi dissolvido em 15,0 mL de piridina. Cristais vermelho para **(12)** aptos para a difração de Raios-X foram obtidos após 72 horas, pela evaporação lenta dos solventes das soluções. O esquema 15 apresenta um resumo da síntese do complexo **(12)**.

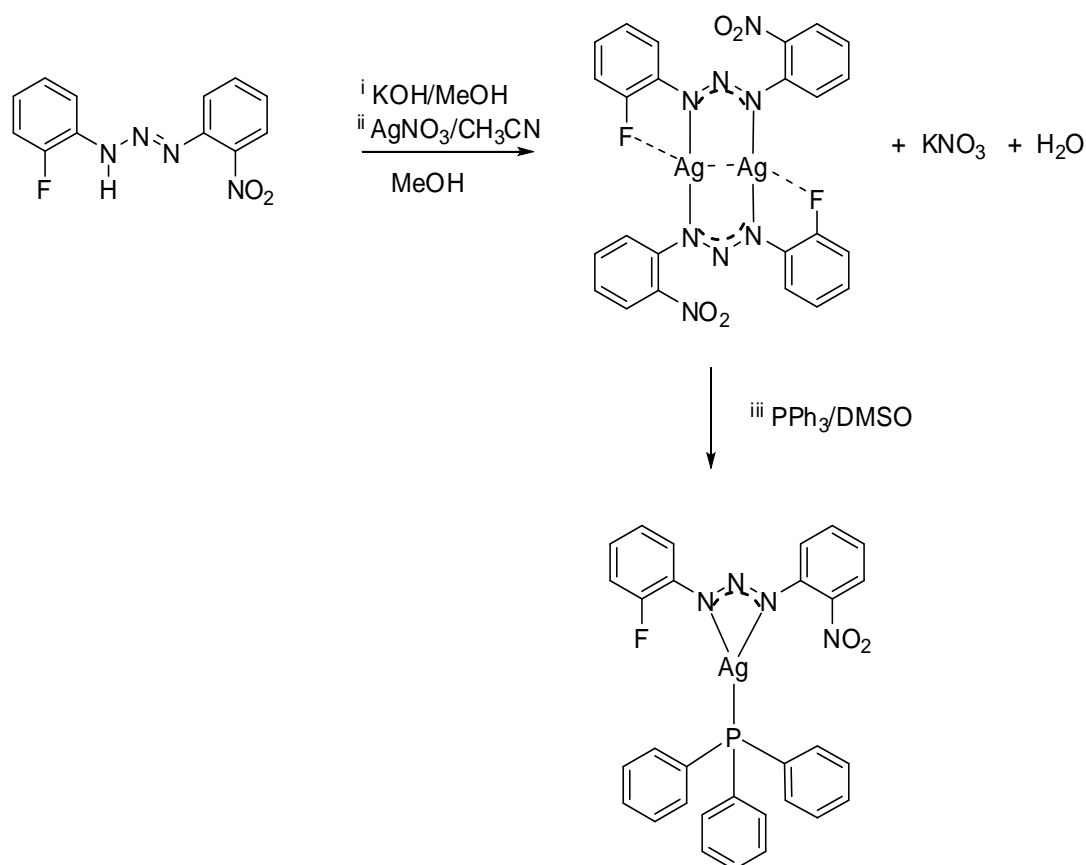


Esquema - 15: Obtenção do complexo **(12)**.

A síntese do complexo **(13)** foi realizada conforme descrito por Fank¹²⁴. Para esta síntese reagiu-se o pré-ligante **(A)** com nitrato de prata em uma mistura de MeOH/CH₃CN e adicionou-se trifenilfosfina e DMSO na proporção 1:1:1, conforme o procedimento a seguir.

O complexo **(13)** foi obtido pela desprotonação de 0,03 g (0,115 mmol) do pré-ligante **(A)** com 5-6 gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0 g de KOH em 10,0 mL de metanol). Ao pré-ligante desprotonado adicionou-se 0,02 g (0,115 mmol) de nitrato de prata previamente solubilizado em 5 mL de acetonitrila, observando-se a formação de precipitado castanho claro. A esta solução com precipitado foi adicionado 0,03 g (0,115 mmol) de trifenilfosfina previamente dissolvida em 10 mL de metanol, observou-se a mudança de coloração do precipitado de castanho claro para vermelho intenso. A esse precipitado foram adicionados 2 mL de dimetilsulfóxido. Cristais vermelhos prismáticos aptos para difração de raios-x foram obtidos após uma semana, pela evaporação lenta da solução mãe. O Esquema 16 apresenta um resumo da síntese do complexo **(13)**.

¹²⁴ FANK, J. O.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de Santa Maria, 2006.



Esquema - 16: Obtenção do complexo **(13)**.

O complexo **(13)** foi obtido estrategicamente partindo do composto binuclear de prata (I) adicionando trifenilfosfina 1:1 para a coordenação de um ligante trifenilfosfina.¹²⁴

A primeira etapa reacional consiste na obtenção do complexo binuclear de prata(I) conforme esquema acima. Na segunda etapa com a adição estequiométrica de trifenilfosfina 1:1 ocorre a cisão do complexo binuclear (precursor), eliminando o ligante triazenido da coordenação em ponte entre os dois átomos de prata, formando um complexo mononuclear de prata(I) quelatizado pelo ligante triazenídico e uma molécula neutra de trifenilfosfina.

3.2.6.1. Propriedades dos complexos de prata

Pontos de fusão: **(12)** 265°C (explode), **(13)** 146°C;

Rendimento experimental: **(12)** 83%, **(13)** 78% (a partir do nitrato de prata

Análise elementar :

(12): % $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{I}_2\text{N}_8\text{O}_4$

Calculado: C 30,34/ H 1,70/ N 11,80; Experimental: C 31,46/ H 2,01/ N 10,62

(13): % C₃₀H₂₃AgFN₄O₂P

Calculado: C 57,25/ H 3,68/ N 8,90; Experimental: C 58,41/ H 4,08/ N 8,76

3.3. Difração de raios-x em monocristal

Um monocristal da amostra foi fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22°C) com um difratrômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K_α monocromatizada com monocromador de grafite.¹²⁵ A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT*¹²⁵ e *SADABS*¹²⁶, respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos¹²⁷ e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado (F^2) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides.¹²⁸ As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis fenila foram obtidos geometricamente (C–H = 0,93 Å para os átomos Csp²) e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores $U_{\text{iso}}(\text{H})$ relacionados a $1,2U_{\text{eq}}\text{Csp}^2$. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*¹²⁹ e as representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*¹³⁰.

Os dados cristalográficos de todas as estruturas serão depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC, sob os números ainda

¹²⁵ BRUKER (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

¹²⁶ SHELDRIK, G. M., *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

¹²⁷ BURLA, M. C. R.; CALIANDRO, M.; CAMALLI, B.; CARROZZINI, G. L.; CASCARANO, L.; DE CARO, C.; GIACOVAZZO, G.; POLIDORI, R.; SPAGNA, SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**: 381, **2005**.

¹²⁸ SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹²⁹ FARRUGIA, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838; *WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Vers. 1.64.04.

¹³⁰ BRANDENBURG, K. *DIAMOND*. 2004-2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

serem atribuídos respectivamente. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Cristais vítreos, com hábito prismático vermelhos para complexo **(1)** e alaranjados para os complexos **(2)** e **(3)** foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram conseguidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento do complexo **(1)**, **(2)** e **(3)** estão listados na tabela 8.

Tabela - 8: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (1), (2) e (3).

Parâmetros Cristalográficos	(1)	(2)	(3)
Fórmula Molecular	[Au(C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂ F)(C ₁₈ H ₁₅ P)]	[Au(C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂ Cl)(C ₁₈ H ₁₅ P)]	[Au(C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂ Br)(C ₁₈ H ₁₅ P)]
Massa molecular (g)	718,46	734,91	779,37
Cor / Forma	Vermelho / Prisma	Laranja / Prisma	Laranja / Prisma
Dimensões (mm)	0,75 X 0,46 X 0,13	0,72X 0,55 X 0,11	0,18X 0,15 X 0,08
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n°. 14) ^a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (n°. 14) ^a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (n°. 14) ^a
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 14,9315(2) Å <i>b</i> = 10,9320(10) Å <i>c</i> = 18,3426(3) Å α = 90° β = 113,1260(10)° γ = 90°	<i>a</i> = 8,7734(2) Å <i>b</i> = 11,2198(3) Å <i>c</i> = 28,3660(7) Å α = 90° β = 92,9470(10)° γ = 90°	<i>a</i> = 8,7887(10) Å <i>b</i> = 11,2594(2) Å <i>c</i> = 28,3257(4) Å α = 90° β = 92,9570(10)° γ = 90°
Volume	2753,49(6) Å ³	2788,54(12) Å ³	2799,25(7) Å ³
Z	4	4	4
Densidade (calculada)	1,733 mg/m ³	5,464 mg/m ³	1,849 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1400	1432	1504
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α
Coefficiente de absorção	5,442 mm ⁻¹	5,464 mm ⁻¹	6,775 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	2,38 a 30,07°	2,32 a 30,12°	2,39 a 28,29°
Região dos índices	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	53052	52219	26152
Reflexões independentes	8056 [<i>R</i> _(int) = 0,0370]	8202 [<i>R</i> _(int) = 0,0280]	6939 [<i>R</i> _(int) = 0,0460]
Reflexões observadas	5393	6171	4912
Dados / restrições / Parâmetros	8056 / 0 / 362	8202 / 0 / 352	6939 / 0 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,007	1,028	1,040
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0279 <i>wR</i> ₂ = 0,0449	<i>R</i> ₁ = 0,0254 <i>wR</i> ₂ = 0,0488	<i>R</i> ₁ = 0,0333 <i>wR</i> ₂ = 0,0656
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0616 <i>wR</i> ₂ = 0,0518	<i>R</i> ₁ = 0,0440 <i>wR</i> ₂ = 0,0534	<i>R</i> ₁ = 0,0587 <i>wR</i> ₂ = 0,0729
Densidade eletrônica residual (máx, e min,)	0,845 e -0,782 e.Å ³	0,601 e -0,830 e.Å ³	1,116 ^b e -1,198 ^c e.Å ³

^a *International Tables for Crystallography*, Volume A.¹¹

^b (1,12 e.Å³) para 0,9867; 0,0787; 0,2291 [1.01 Å do Br]

^c (-1,20 e.Å³) para 0,7871; 0,1271; 0,2339 [0.84 Å do Br]

A fórmula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P*2₁/*c* e *P*2₁/*n* e admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (*Z*)

igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** são aproximadamente 38 átomos. Este número, considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão compostos mononucleares com as fórmulas empíricas $C_{30}PN_4O_2FAu$ **(1)**, $C_{30}PN_4O_2CIAu$ **(2)** e $C_{30}PN_4O_2BrAu$ **(3)** considerando-se apenas os átomos não-hidrogenóides.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo os parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*¹²⁶, convergindo nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os dados) e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu 5393, 6171 e 4912 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, com equação de ponderação de **(1)** $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0166P)^2+0,93P]$, **(2)** $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0196P)^2+1,64P]$ e **(3)** $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0263P)^2+0,66P]$ onde $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d.*), foi 0,003; 0,004 e 0,000 para **(1)**, **(2)** e **(3)** respectivamente.

Cristais vítreos, com hábito prismático vermelho para os complexos **(4)** ao **(6)** foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram conseguidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento do complexo **(4)**, **(5)** e **(6)** estão listados na tabela 9.

Tabela - 9: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (4), (5) e (6).

Parâmetros Cristalográficos	(4)	(5)	(6)
Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Cl ₂ Pd	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Br ₂ Pd	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ I ₂ Pd
Massa molecular (g)	815,95	904,87	998,84
Cor / Forma	Vermelho / Prisma	Vermelho / Prisma	Vermelho / Prisma
Dimensões (mm)	0,58 X 0,38 X 0,28	0,26X 0,19 X 0,13	0,43X 0,22 X 0,12
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n°. 14) ^a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n°. 14) ^a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (n°. 14) ^a
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 10,0408(2) Å <i>b</i> = 18,0200(4) Å <i>c</i> = 9,5772(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 107,0920(10)° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 10,1378(2) Å <i>b</i> = 17,9909(3) Å <i>c</i> = 9,6326(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 107,2260(10)° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 10,5462(5) Å <i>b</i> = 17,9241(8) Å <i>c</i> = 9,8054(4) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 107,0200(10)° <i>γ</i> = 90°
Volume	1656,32(6) Å ³	1678,07(6) Å ³	1772,35(14) Å ³
Z	2	2	2
Densidade (calculada)	1,636 mg/m ³	1,791 mg/m ³	1,872 mg/m ³
<i>F</i> (000)	824	896	968
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α	0,71073 Å / Mo-K _α
Coefficiente de absorção	0,779 mm ⁻¹	2,991 mm ⁻¹	2,319 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular <i>θ</i>	2,12 a 28,35°	2,10 a 30,05°	2,02 a 29,59°
Região dos índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	14064	17964	18546
Reflexões independentes	4113 [<i>R</i> _(int) = 0,0263]	4926 [<i>R</i> _(int) = 0,0334]	4985 [<i>R</i> _(int) = 0,0228]
Reflexões observadas	3875	4301	3918
Dados / restrições / Parâmetros	4113 / 0 / 232	4926 / 0 / 232	4985 / 0 / 284
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,273	1,441	1,090
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0489 <i>wR</i> ₂ = 0,1130	<i>R</i> ₁ = 0,0618 <i>wR</i> ₂ = 0,1366	<i>R</i> ₁ = 0,0382 <i>wR</i> ₂ = 0,0852
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0518 <i>wR</i> ₂ = 0,1144	<i>R</i> ₁ = 0,0699 <i>wR</i> ₂ = 0,1387	<i>R</i> ₁ = 0,0530 <i>wR</i> ₂ = 0,0930
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,611 ^b e -0,655 ^c e.Å ³	1,906 ^d e -2,035 ^e e.Å ³	1,144 ^f e -1,139 ^g e.Å ³

^a *International Tables for Crystallography*, Volume A.¹¹

^b 1,61 (e.Å³) para 0,8594; 0,0730; 0,4088 [1,18 Å do H16]

^c -0,66 (e.Å³) para 0,3930; 0,1143; 0,3910 [0,40 Å do Cl]

^d 1,91 (e.Å³) para 0,8481; 0,0737; 0,4006 [1,22 Å do H16]

^e -2,04 (e.Å³) para 0,6406; 0,1192; 0,6356 [0,48 Å do H34]

^f 1,14 (e.Å³) para 0,6296; 0,0791; 0,5773 [0,85 Å do I]

^g -1,14 (e.Å³) para 0,6476; 0,1568; 0,6443 [0,69 Å do I]

A fórmula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial $P2_1/c$ e admitindo-se todos os átomos em posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (Z) igual a dois (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes de todos os complexos de paládio são aproximadamente 25 átomos. Este número, considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão da parte assimétrica dos compostos mononucleares com as fórmulas empíricas $C_{17}N_5O_2XPd_{0,5}$ onde $X = Cl$ para **(4)**, Br para **(5)** e I para **(6)**, considerando-se apenas os átomos não-hidrogenóides.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo os parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*¹²⁶, convergindo nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os dados) e ponderado wR_2 . Os refinamentos finais incluíram 3875, 4301 e 3918 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, com equações de ponderação de **(4)** $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0316P)^2 + 5,31P]$, **(5)** $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,000P)^2 + 13,16P]$ e **(6)** $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0303P)^2 + 3,09P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e,s,d*), foi 0,000; 0,000 e 0,05 para **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente.

Cristais vítreos, com hábito prismático vermelho para os complexos **(7)**, **(8)**, **(9)** e **(11)** e amarelo-alaranjados para o **(10)** foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram conseguidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referente à coleta de dados e refinamento do complexo **(7)**, **(8)** e **(9)** estão listados na tabela 10, e **(10)** e **(11)** na tabela 11.

Tabela - 10: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (7), (8) e (9).

Parâmetros Cristalográficos	(7)	(8)	(9)
Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Cl ₂ Pt	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Br ₂ Pt	C ₃₄ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ I ₂ Pt
Massa molecular (g)	904,64	993,55	1087,54
Cor / Forma	Vermelho / Prisma	Vermelho / Prisma	Vermelho / Prisma
Dimensões (mm)	0,59 X 0,28 X 0,17	0,21 X 0,19 X 0,15	0,29 X 0,19 X 0,16
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pbcn</i> (n°. 60) ^a	<i>P2₁2₁2₁</i> (n°. 19) ^a	<i>P2₁2₁2₁</i> (n°. 19) ^a
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 22,6538(3) Å <i>b</i> = 8,79370(10) Å <i>c</i> = 17,6351(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 14,0495(2) Å <i>b</i> = 15,0426(2) Å <i>c</i> = 16,7205(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 14,0863(3) Å <i>b</i> = 15,4758(3) Å <i>c</i> = 16,7804(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volume	3513,10(7) Å ³	3533,73(8) Å ³	3658,07(12) Å ³
Z	4	4	4
Densidade (calculada)	1,710 mg/m ³	1,868 mg/m ³	1,975 mg/m ³
<i>F</i> (000)	1776	1920	2064
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α
Coefficiente de absorção	4,200 mm ⁻¹	6,286 mm ⁻¹	5,576 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	2,31 a 30,13°	2,33 a 30,13°	3,24 a 28,38°
Região dos índices	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)	Métodos Diretos (SIR-2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	65636	40457	65850
Reflexões independentes	5179 [<i>R</i> (int) = 0,0348]	10365 [<i>R</i> (int) = 0,0507]	9114 [<i>R</i> (int) = 0,0273]
Reflexões observadas	3580	9260	8907
Dados / restrições / Parâmetros	5179 / 0 / 231	10365 / 0 / 460	9114 / 0 / 460
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,029	1,051	1,010
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0181 <i>wR</i> ₂ = 0,0408	<i>R</i> ₁ = 0,0532 <i>wR</i> ₂ = 0,1371	<i>R</i> ₁ = 0,0130 <i>wR</i> ₂ = 0,0297
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0352 <i>wR</i> ₂ = 0,0484	<i>R</i> ₁ = 0,0613 <i>wR</i> ₂ = 0,1428	<i>R</i> ₁ = 0,0137 <i>wR</i> ₂ = 0,0299
Densidade eletrônica residual (máx, e min,)	0,749 e -0,579 e.Å ⁻³	1,994 ^a e -1,195 ^b e.Å ⁻³	0,529 e -0,567 e.Å ⁻³

International Tables for Crystallography, Volume A. ^{ref}

^a 1,99 (e.Å⁻³) para 0,9773; 0,4603; 0,0959 [0,02 Å da Pt]

^b -1,19 (e.Å⁻³) para 0,9781; 0,4609; 0,0511 [0,74 Å da Pt]

Tabela - 11: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos (10) e (11).

Parâmetros Cristalográficos	(10)	(11)
Fórmula Molecular	C ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₂ ClBrPt	C ₄₈ N ₄ O ₂ P ₂ BrClPt
Massa molecular (g)	708,87	1075,21
Cor / Forma	Alaranjado / Prisma	Vermelho / Prisma
Dimensões (mm)	0,14 X 0,22 X 0,29	0,29X 0,21 X 0,20
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i> (n°. 61) ^a	<i>P2₁/n</i> (n°. 14) ^a
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 8,94940(10) Å <i>b</i> = 16,9408(2) Å <i>c</i> = 30,4514(4) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	<i>a</i> = 13,8340(9) Å <i>b</i> = 28,3176(18) Å <i>c</i> = 13,8884(9) Å α = 90° β = 115,507(3)° γ = 90°
Volume	4616,74(10) Å ³	4910,4(5) Å ³
Z	8	4
Densidade (calculada)	2,040 mg/m ³	1,454 mg/m ³
<i>F</i> (000)	2704	2120
Comprimento de onda / Radiação	0,71073 Å / Mo-K α	0,71073 Å / Mo-K α
Coeficiente de absorção	7,958 mm ⁻¹	3,830 mm ⁻¹
Região angular de varredura angular θ	2,40 a 27,14°	1,44 a 29,66°
Região dos índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (<i>SIR</i> -2004)	Métodos Diretos (<i>SIR</i> -2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²	Mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	37173	80091
Reflexões independentes	5109 [<i>R</i> (int) = 0,0416]	13566 [<i>R</i> (int) = 0,0493]
Reflexões observadas	4470	4301
Dados / restrições / Parâmetros	5109 / 0 / 278	13566 / 0 / 532
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,245	1,070
Final <i>R</i> _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0345 <i>wR</i> ₂ = 0,0862	<i>R</i> ₁ = 0,0510 <i>wR</i> ₂ = 0,1609
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0429 <i>wR</i> ₂ = 0,0974	<i>R</i> ₁ = 0,0869 <i>wR</i> ₂ = 0,1865
Densidade eletrônica residual (máx, e min,)	2,118 ^b e -0,974 ^c e.Å ³	2,513 ^d e -1,455 ^e e.Å ³

International Tables for Crystallography, Volume A.¹¹

^b 2.03 (e.Å³) para 0,7197; 0,4240; 0,0737 [0,88 Å da Pt]

^c -2.08 (e.Å³) para 0,7121; 0,1271; 0,0738 [1,09 Å do H22]

^d 2.51 (e.Å³) para 0,4872; 0,1997; 0,0751 [2,66 Å do Cl]

^e -1.45 (e.Å³) para 0,8660; 0,2140; 0,5812 [0,54 Å do Cl]

A fórmula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular dos complexos. Considerando os grupos espaciais *Pbcn* **(7)**, *P2₁2₁2₁* **(8)** e **(9)**, *Pbca* **(10)** e *P2₁/n* **(11)** as previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes de todos os complexos de platina são aproximadamente 50, 51, 51, 33 e 60 átomos para **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)** respectivamente. Estes números, considerando um erro experimental de $\pm 10\%$, permitiram as previsões das fórmulas empíricas $C_{34}N_{10}O_4Cl_2Pt$ **(7)**, $C_{34}N_{10}O_4Br_2Pt$ **(8)**, $C_{34}N_{10}O_4I_2Pt$ **(9)**, $C_{22}N_6O_2ClBrPt$ **(10)** e $C_{48}N_4O_2P_2BrClPt$ **(11)**, considerando apenas os átomos não-hidrogenóides nos complexos.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo os parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*¹²⁶, convergindo nos índices de discordância não-ponderado R_1 (dados observados), R_1 (todos os dados) e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu certos valores de reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, com equação de ponderação e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d.*), os quais estão listados na tabela 12.

Tabela - 12: Dados referentes ao refinamento das estruturas dos complexos de platina.

Complexo	Reflexões observadas $[I > 2(\sigma(I))]$	Equação de ponderação	maximum shift/e.s.d.
(7)	3580	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0168P)^2+3,33 P]$	0,001
(8)	9260	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0718P)^2+3,96 P]$	0,002
(9)	8907	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,056P)^2+4,03 P]$	0,006
(10)	4470	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,0429P)^2+2,20 P]$	0,004
(11)	4301	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0,01084P)^2+6,50 P]$	0,005

Cristais vítreos, com hábito prismático vermelho para os complexos **(12)** e **(13)** foram obtidos a partir da evaporação lenta das soluções-mãe das reações. Os valores dos parâmetros de cela unitária foram conseguidos com base no refinamento das reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região angular e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades. Parâmetros

cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo **(12)** e **(13)** estão listados na tabela 13.

Tabela - 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos complexos **(12)** e **(13)**.

Parâmetros Cristalográficos	(12)	(13)
Fórmula Molecular	C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ I ₂ N ₈ O ₄	C ₃₀ H ₂₃ AgFPN ₄ O ₂
Massa molecular (g)	949,99	629,36
Cor / Forma	Vermelho / Prisma	Vermelho / Prisma
Dimensões (mm)	0,44 X 0,14 X 0,09	0,16 X 0,14 X 0,11
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i> (n°. 14) ^a	<i>P2₁/n</i> (n°. 14) ^a
Parâmetros de Cella Unitária	<i>a</i> = 11,7818(10) Å <i>b</i> = 5,7682(5) Å <i>c</i> = 19,3101(16) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 99,426(3)° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 15,4251(6) Å <i>b</i> = 10,5943(5) Å <i>c</i> = 18,2486(8) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 113,691(3)° <i>γ</i> = 90°
Volume	1294,59(19) Å ³	2730,8(2) Å ³
Z	2	4
Densidade (calculada)	2,437 mg/m ³	1,531 mg/m ³
<i>F</i> (000)	896	1272
Coeficiente de absorção	3,948 mm ⁻¹	0,838 mm ⁻¹
Solução da Estrutura	Métodos Diretos (<i>SIR</i> -2004)	Métodos Diretos (<i>SIR</i> -2004)
Refinamento da Estrutura	SHELXL-97	SHELXL-97
Métodos de Refinamento	matriz completa incluindo <i>F</i> ²	matriz completa incluindo <i>F</i> ²
Reflexões coletadas	13749	19241
Reflexões independentes	3843 [R _(int) = 0,0146]	7839 [R _(int) = 0,0642]
Reflexões observadas	3662	3030
Dados / restrições / Parâmetros	3843 / 0 / 181	7839 / 0 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,068	0,902
Final R _{índices} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0160 <i>wR</i> ₂ = 0,0400	<i>R</i> ₁ = 0,0494 <i>wR</i> ₂ = 0,0649
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> ₁ = 0,0173 <i>wR</i> ₂ = 0,0406	<i>R</i> ₁ = 0,1763 <i>wR</i> ₂ = 0,0882
Densidade eletrônica residual (máx. e min.)	1,324 ^b e -0,974 ^c e.Å ³	0,316 e -0,290 e.Å ³

^a *International Tables for Crystallography, Volume A*.¹¹

^b 1,32 (e.Å³) para 0,3623; 0,9436; 0,0244 [0,60 Å do N1]

^c -0,41 (e.Å³) para 0,2013; 0,3968; 0,1071 [0,62 Å do I]

A fórmula geral e empírica $N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18$ permite a previsão do número de átomos não-hidrogenóides (N_{AM}) que compõe a estrutura molecular. Considerando-se o grupo espacial *P21/n* e admitindo-se todos os átomos em

posições cristalográficas e o número de fórmulas elementares (Z) igual a quatro (máximo neste grupo), a previsão dos números de átomos não-hidrogenóides componentes é aproximadamente 36 átomos para o complexo **(12)** e 38 átomos para o complexo **(13)**. Estes números, considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$, permitiu uma previsão de um composto binuclear com a fórmula empírica $\{\text{Ag}[\text{C}_6\text{INNNC}_6(\text{NO}_2)]\}_2$ para o complexo **(12)** e para o complexo **(13)** um composto mononuclear com a fórmula empírica $\{\text{Ag}[\text{C}_6\text{FNNNC}_6(\text{NO}_2)](\text{C}_{18}\text{P})\}$, considerando-se apenas os átomos não-hidrogenóides. Neste caso, para **(12)** este valor está correto para um composto binuclear de prata(I) admitindo-se dois ligantes triazenidos no ambiente de coordenação do átomo de prata e para **(13)** um composto mononuclear de prata(I) admitindo-se um ligante triazenido e uma molécula neutra de trifenilfosfina coordenados ao átomo de prata central.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo os parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função dos processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*¹²⁶, convergindo nos índices de discordância não-ponderado $R_1(\text{dados observados})$, $R_1(\text{todos os dados})$ e ponderado wR_2 . O refinamento final incluiu 4470 e 4301 reflexões observadas com $[I > 2(\sigma(I))]$, com equação de ponderação de **(12)** $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0169P)^2+1,74P]$ e **(13)** $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0245P)^2+0,00P]$ onde $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximum shift/e.s.d.*), foi 0,000; 0,002 e 0,000 para **(12)** e **(13)** respectivamente.

CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Análise estrutural e discussão dos complexos a partir de dados de difração de raio-x em monocristal.

4.1.1. Complexos de ouro (1), (2) e (3)

Cristais vermelhos vítreos com hábito prismático dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** foram obtidos através das evaporações lenta das soluções-mãe das reações, contendo uma mistura de MeOH/Py para todos os complexos.

O complexo **(1)** cristaliza em um sistema monoclinico no grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹ e os complexos **(2)** e **(3)** no grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹, ambos em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. Estes dois grupos espaciais são centrossimétricos com simetria de Laue $2/m$.

As figuras 30, 31 e 32 $\{\text{Au}[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})\}$ **(1)**, $\{\text{Au}[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})\}$ **(2)** e $\{\text{Au}[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2](\text{PC}_{18}\text{H}_{15})\}$ **(3)**, representam as moléculas dos complexos com os átomos representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

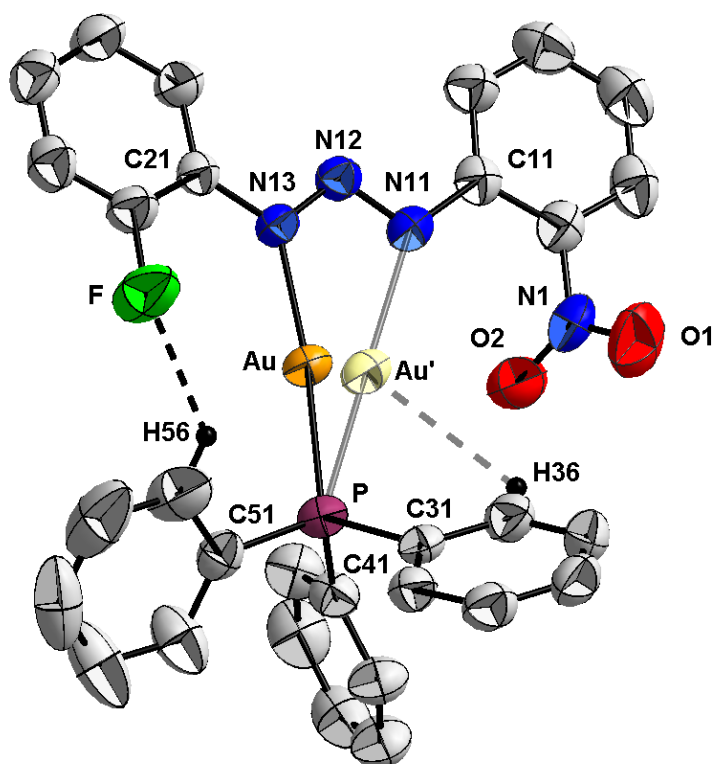


Figura - 30: Projeção estrutural do complexo (1). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização.

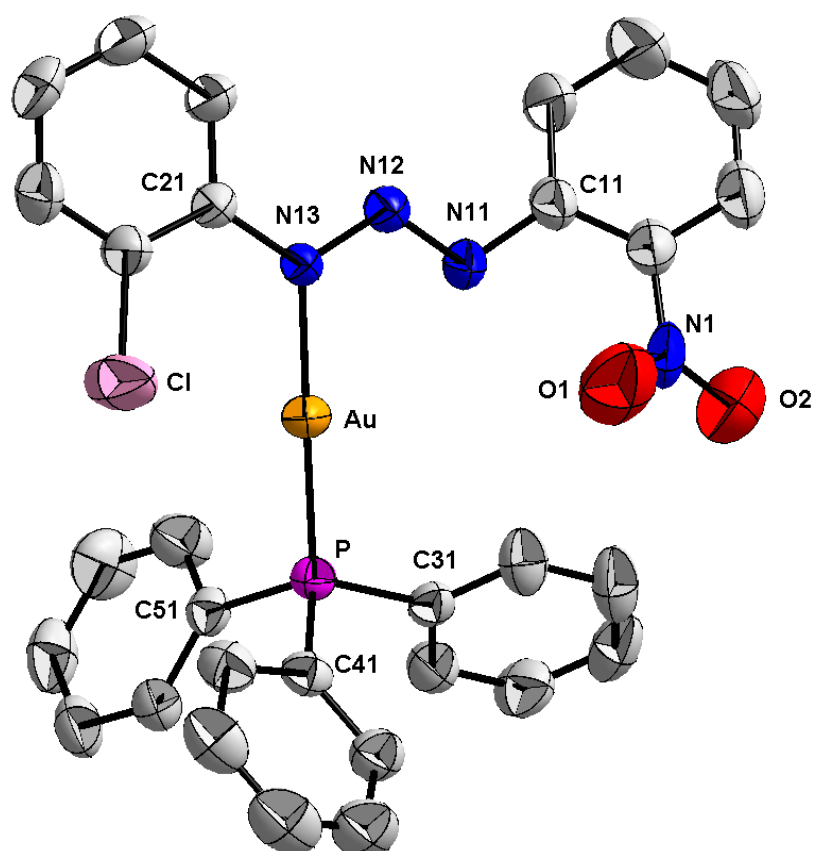


Figura - 31: Projeção estrutural do complexo (2). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

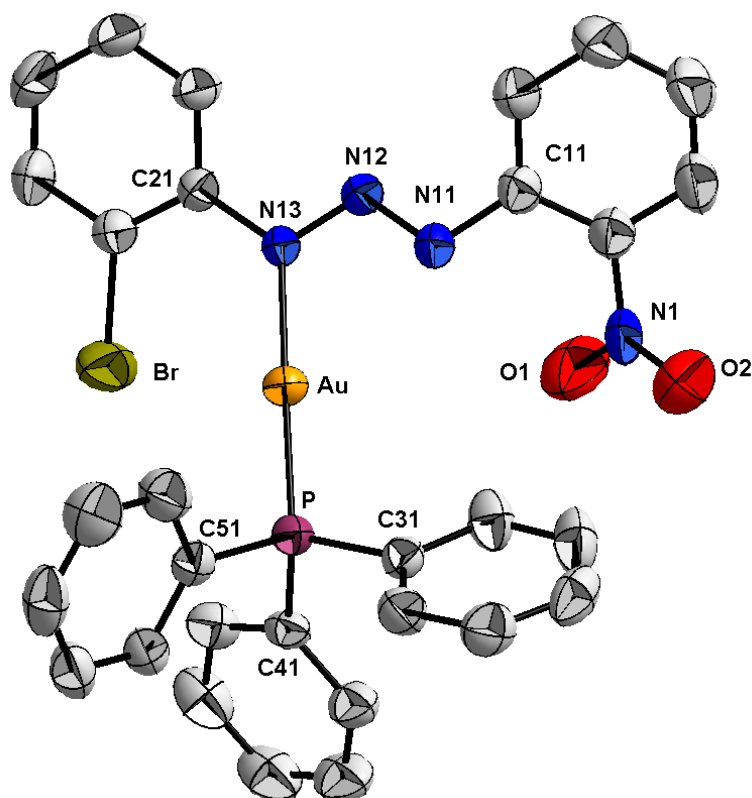


Figura - 32: Projeção estrutural do complexo **(3)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

As estruturas cristalinas dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** são constituídas de moléculas mononucleares neutras de ouro(I), onde o centro metálico possui, em todos os complexos, geometria linear com número de coordenação igual a dois. Essas estruturas são compostas, em todos os casos, por um íon triazenido assimétrico $[XC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$, onde $X = F$ **(1)**, Cl **(2)** e Br **(3)** e uma molécula neutra de trifenilfosfina coordenada ao centro metálico. Os ligantes triazenidos apresentam em um dos anéis fenila um átomo de halogênio em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro também posição *orto* a cadeia de nitrogênios.

Nessas estruturas ocorre a substituição do hidrogênio da cadeia diazoamínica $[N13(H)-N12=N11]$ pelo fragmento $AuPPh_3^+$. Esta habilidade do ácido de Lewis $AuPPh_3^+$ substituir o fragmento H^+ é explicada baseando-se no fato de que esses fragmentos são estruturalmente análogos, ou seja, são fragmentos isolobais $[AuPPh_3^+ \leftarrow \sigma^* H^+]$, os quais possuem energia similar e mesma ocupação eletrônica.⁹¹

O modo de coordenação dos ligantes $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (**1**); $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (**2**) e $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (**3**) é monodentado terminal, em todos os complexos o íon triazenido forma uma ligação η^1 com o centro de Au(I). A cadeia diazoamínica encontra-se desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada uma das moléculas de ligante dos três complexos. A carga formal negativa da cadeia de nitrogênios $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}-]$ é contrabalanceada pela carga positiva oriunda do Au^+ conferindo desta forma a eletroneutralidade de todos os complexos.

Para o complexo (**1**) os íons metálicos de Au(I) se encontram desordenados, apresentando as coordenadas fracionárias x, y, z [Au: 0,139; 0,716; 0,038 e Au': 0,202; 0,690; 0,062], de maneira que a molécula do complexo é composta por um ânion $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ que se liga ao ouro de forma monodentada e a esfera de coordenação do Au(I) é completada pela complexação de uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3). Observa-se a formação de um composto binuclear acêntrico pelo efeito da desordem posicional observada na posição distinta dos átomos de ouro (Au e Au'). O refinamento final da estrutura apresenta para os átomos desordenados um fator ocupacional local menor que 0,5 para Au [s.o.f. = 0,961] e Au' [s.o.f. = 0,039]. A desordem posicional do íon ouro pode ser entendida pelo efeito *orto* do haleto (F) e do grupo nitro (NO_2) da molécula do triazenido ligante. Considerando que os raios covalentes¹² dos átomos ouro, flúor e oxigênio são 1,44; 0,71 e 0,73 respectivamente, pode-se considerar que existe uma fraca atração entre o ouro e o halogênio [$\text{Au}\cdots\text{F} = 2,899 \text{ \AA}$]; soma dos raios covalentes $2,15 \text{ \AA}^{12}$ e entre o oxigênio do grupo nitro e o ouro [$\text{Au}'\cdots\text{O}_2 = 2,901 \text{ \AA}$]; soma dos raios covalentes $2,17 \text{ \AA}^{12}$. Observa-se uma ligação de hidrogênio não-clássica intramolecular $\text{C}_{56}-\text{H}_{56}\cdots\text{F}$ [$\text{H}_{56}\cdots\text{F} = 2,442 \text{ \AA}$; $\text{C}_{56}-\text{H}_{56}\cdots\text{F} = 122^\circ$] e uma fraca interação anagóstica $\text{Au}'\cdots\text{H}_{36}-\text{C}_{36}$ [$\text{Au}'\cdots\text{H}_{36} = 2,796 \text{ \AA}$; $\text{Au}'\cdots\text{H}_{36}-\text{C}_{36} = 113,11^\circ$]. Analisando os parâmetros geométricos da interação anagóstica do complexo (**1**) observa-se que a distância $\text{M}\cdots\text{H}$ possui seu valor entre 2,3 e 2,9 \AA e o ângulo $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ encontram-se entre 110 e 170° estando de acordo para a caracterização desse tipo de interação.⁵³

Para os complexos (**2**) e (**3**) os íons metálicos de Au(I) apresentam as coordenadas fracionárias x, y, z (**2**) [Au: 0,309; 0,123; 0,169] e (**3**) [Au: 0,181; 0,877; 0,170] respectivamente, de maneira que a molécula dos complexos é

composta por um ânion $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ para **(1)** e $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ para **(2)** que se ligam ao ouro de forma monodentada e a esfera de coordenação do Au(I) é completada pela complexação de uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3).

A geometria do ouro em todos os complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** é linear, sendo que cada átomo de ouro é constituído por um ligante triazenido **(1)** $[\text{Au}-\text{N13} = 2,090(2)$; $\text{Au}'-\text{N11} = 2,373(5)$ Å]; **(2)** $[\text{Au}-\text{N13} = 2,078(2)]$; **(3)** $[\text{Au}-\text{N13} = 2,075(3)]$ e uma molécula neutra de trifenilfosfina **(1)** $[\text{Au}-\text{P} = 2,226(7)$; $\text{Au}'-\text{P} = 3,318(4)$ Å]; **(2)** $[\text{Au}-\text{P} = 2,225(6)]$; **(3)** $[\text{Au}-\text{P} = 2,224(11)]$ com ângulos **(1)** $[\text{N13}-\text{Au}-\text{P} = 173,26(6)$ e $\text{N11}-\text{Au}'-\text{P} = 175,70(2)^\circ$]; **(2)** $[\text{N13}-\text{Au}-\text{P} = 178,85(6)]$; **(3)** $[\text{N13}-\text{Au}-\text{P} = 178,72(9)]$, todos próximos a 180° , confirmando a linearidade

A tabela 14 permite comparar as distâncias $\text{Au}-\text{N}_{(\text{triazeno})}$ e $\text{Au}-\text{P}_{(\text{trifenilfosfina})}$ e os ângulos $\text{N}_{(\text{triazeno})}-\text{Au}-\text{P}_{(\text{trifenilfosfina})}$ dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)** deste trabalho com o complexo de ouro(I) **(H1)** sintetizado e caracterizado por Hörner⁹¹.

Tabela - 14: Comparação das distâncias e ângulos de ligação dos complexos de ouro com a literatura (Å, °).

	(1)	(2)	(3)	(H1) ⁹¹
$\text{Au}-\text{N}_{\text{triazeno}}$	2,090(2)	2,078(2)	2,075(3)	2,108(5)
$\text{Au}-\text{P}_{(\text{PPh}_3)}$	2,226(7)	2,225(6)	2,224(11)	2,2524(14)
$\text{N11}=\text{N12}$	1,288(3)	1,282(3)	1,272(5)	1,324(6)
$\text{N12}-\text{N13}$	1,310(3)	1,319(3)	1,325(4)	1,290(7)
$\text{N}_{\text{t}}-\text{Au}-\text{P}_{(\text{PPh}_3)}$	173,26(6)	178,85(6)	178,72(9)	178,70(13)
$\text{N11}-\text{N12}-\text{N13}$	111,6(2)	112,4(2)	112,1(3)	110,4(5)

Analisando os valores da tabela 14 podemos observar que os valores das distâncias $\text{Au}-\text{N}$ são todos compreendidos entre 2,07 e 2,10 Å, que são menores que a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos que é 2,18 Å¹². Podemos verificar também que os valores das distâncias $\text{Au}-\text{P}$ são todos compreendidos entre 2,22 e 2,25 Å, que são consideravelmente menores que a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos que é 2,54 Å. As distâncias $\text{N}-\text{N}$ são compreendidas entre 1,27 e 1,32 Å e as $\text{N}=\text{N}$ estão compreendidas 1,29 e 1,32 Å. A literatura apresenta para essas ligações $\text{N}-\text{N}$ e $\text{N}=\text{N}$ distâncias de 1,44 e 1,24 respectivamente. Estes valores intermediários entre os valores

característicos para essas ligações simples e duplas entre os átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia de nitrogênios em direção aos substituintes terminais. Na tabela 15 encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os três complexos de ouro.

Tabela - 15: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**. Desvio padrão entre parênteses.

	(1)	(2)	(3)
Au–N13	2,090(2)	2,078(2)	2,075(3)
Au···N11	2,804(3)	2,841(3)	2,834(4)
Au'–N11	2,373(5)	----	----
Au'···N13	2,456(5)	----	----
Au–P	2,226(7)	2,225(6)	2,224(11)
Au'–P	2,319(4)	----	----
N11–N12	1,311(3)	1,319(3)	1,325(4)
N12–N13	1,288(3)	1,282(3)	1,272(5)
N13–C21	1,409(3)	1,410(3)	1,416(5)
N11–C11	1,400(3)	1,414(4)	1,414(5)
C22–X	1,343(3)	1,735(3)	1,889(5)
C12–N1	1,461(4)	1,491(5)	1,495(7)
N1–O1	1,217(3)	1,080(4)	1,116(6)
N1–O2	1,219(3)	1,232(4)	1,231(6)
P–C31	1,811(3)	1,819(2)	1,818(4)
P–C41	1,811(3)	1,810(3)	1,819(4)
P–C51	1,809(3)	1,814(3)	1,810(4)
N13–Au–P	173,26(6)	178,85(6)	178,72(9)
N11–Au'–P	175,70(2)	----	----
N11–N12–N13	111,60(2)	112,4(2)	112,1(3)

('): átomo de ouro desordenado;
X = F para **(1)**, Cl para **(2)** e Br para **(3)**.

O complexo **(1)** cristaliza em um sistema monoclinico no grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹ e os complexos **(2)** e **(3)** no grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹, ambos em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. Estes dois grupos espaciais são centrossimétricos com simetria de Laue $2/m$, equivalentes à classificação desses grupos espaciais como centrossimétricos todos incluindo quatro fórmulas elementares (Z) na cela unitária. No grupo espacial $P2_1/c$ o conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores $\bar{1}$, 2 , 2_1 e o plano de espelhamento translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. No grupo espacial $P2_1/n$ o conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores $\bar{1}$, 2_1 e um plano de translação n paralelo ao plano ac , sendo importante destacar que esse

grupo espacial envolve uma transformação especial do grupo espacial $P2_1/c$ com a troca dos eixos cristalográficos a e c , sendo que o a corresponde a diagonal dos eixos cristalográficos ac dos grupo espacial padrão $P2_1/c$. As figuras 33 e 34 apresentam uma relação entre os pictogramas com os operadores de simetria e a projeção da cela para os complexo de ouro.

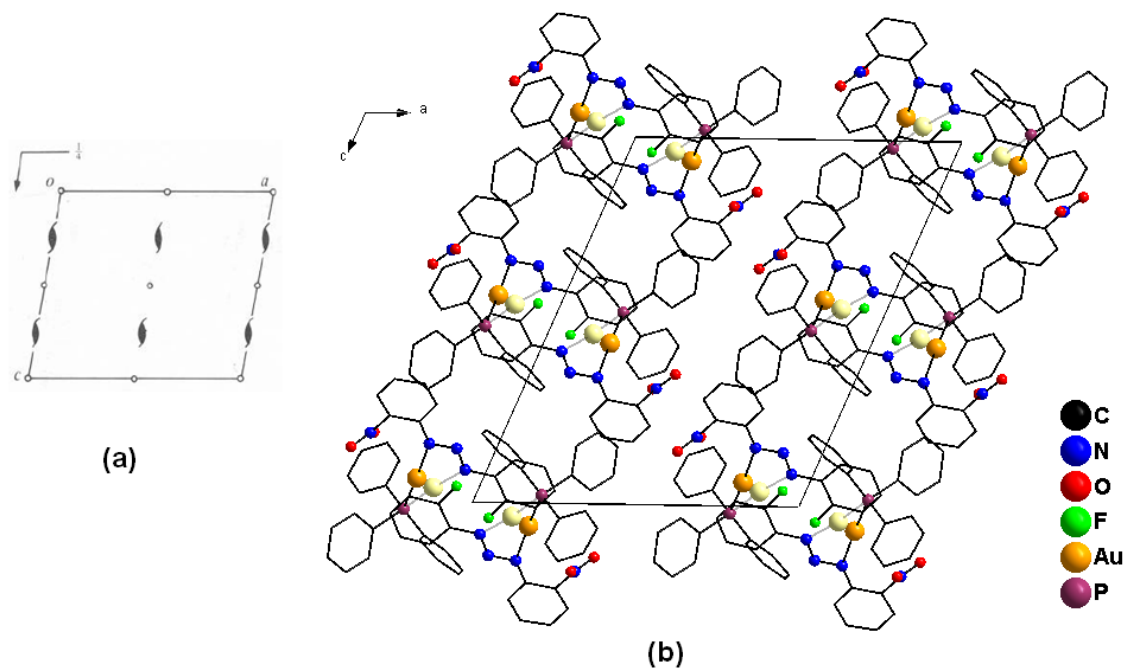


Figura - 33: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ (retirado do *International tables for crystallography*). (b) cela unitária monoclinica do complexo (1) no plano ac .

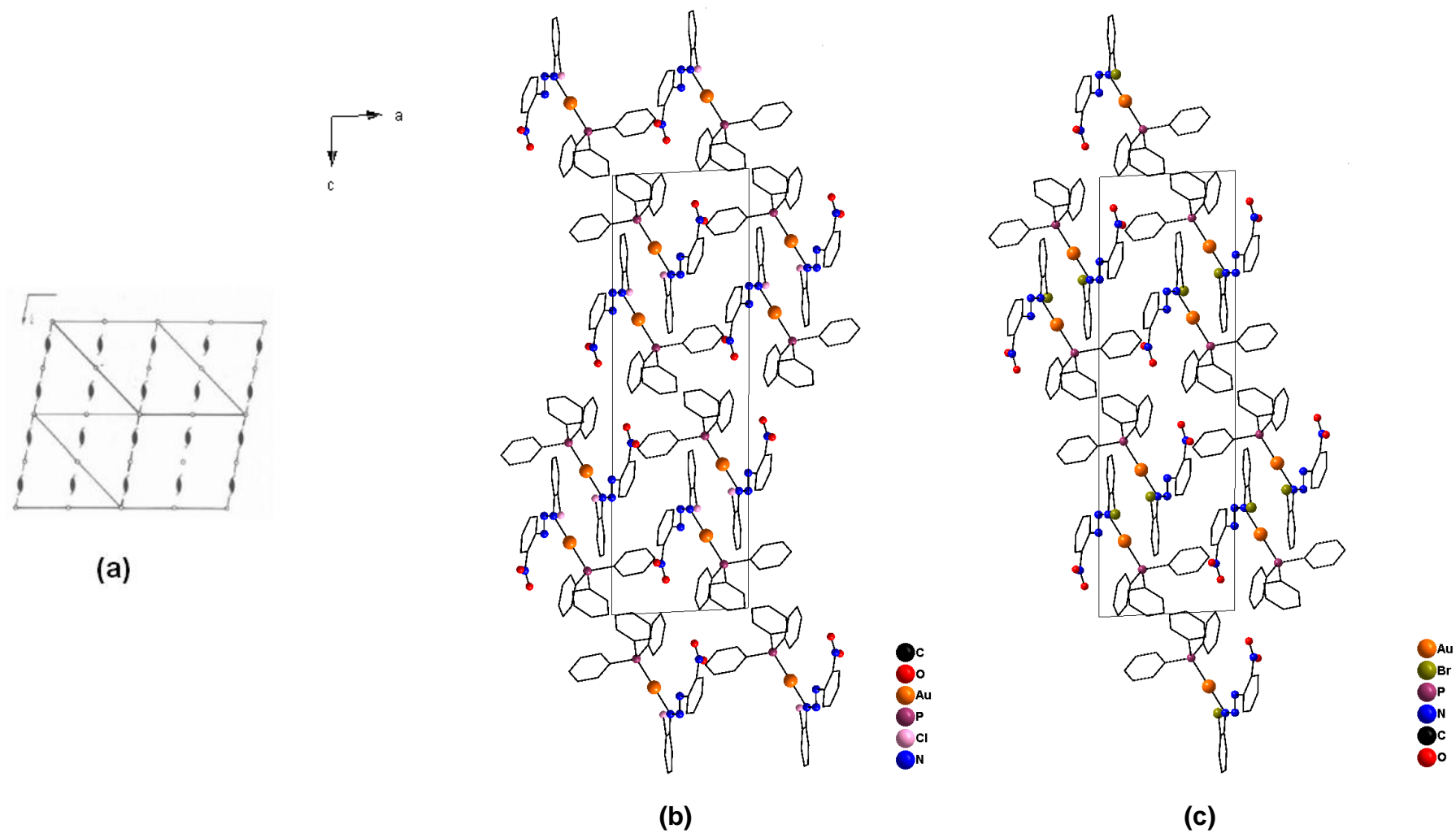


Figura - 34: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ retirado do *International tables for crystallography* (ref). (b) cela unitária monoclinica do complexo (2) no plano ac . (c) cela unitária monoclinica do complexo (3) no plano ac .

Na figura 35 (a), (b) e (c) podemos analisar os íons ligantes parcialmente isolados do ambiente de coordenação do ouro dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**, respectivamente. Podemos observar que os fragmentos aromáticos dos ligantes triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(1)**, $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(2)** e $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(3)** não sofrem um significativo desvio da planaridade, fragmentos estes que através de efeito de ressonância $-M$ contribuem para uma coplanaridade no fragmento formado pelo ligante triazenido ligado ao centro metálico de Au(I). A deslocalização eletrônica dos elétrons π do substituinte nitro (NO_2) muito próxima da cadeia de nitrogênios N11–N12–N13 resultam em ângulos interplanares de aproximadamente 58, 40 e 38° entre o grupo nitro e o fragmento aromático C11–C16, para **(1)**, **(2)** e **(3)** respectivamente, conforme valores da tabela 16. Este fenômeno deve ocorrer provavelmente pelo grupo nitro estar em posição *orto*, já que isso não é observado quando temos grupamento nitro em posições *para*, onde o grupamento nitro se encontra praticamente coplanar ao anel fenila do ligante triazendo apresentando um ângulo interplanar de menos de 5°. ⁹¹

Os efeitos eletrônicos e as interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio são fatores que também podem contribuir para o desvio médio da planaridade global dos compostos. Isso pode ser visto claramente nos arranjos supramoleculares que serão discutidos a seguir, onde no complexo **(1)** o substituinte nitro participa de interações intermoleculares o ângulo interplanar é expressivamente maior (58°). Nos complexos **(2)** e **(3)**, onde o nitro não participa de interações intermoleculares, os valores dos ângulos interplanares entre o nitro e o fragmento o qual ele está coordenado são 40 e 38° sendo significativamente menores.

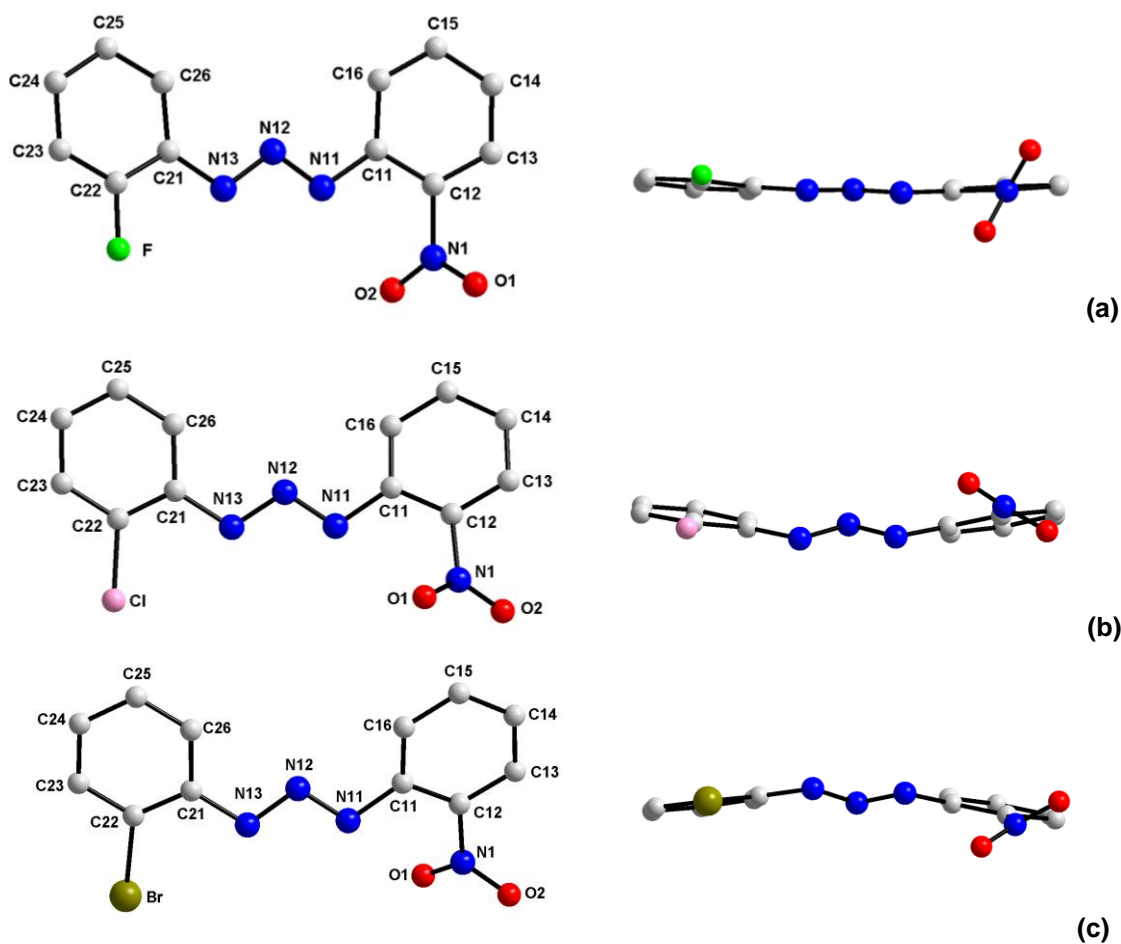


Figura - 35: Projeção dos íons triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (a), $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (b) e $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (c) isolados do ambiente de coordenação do Au(I) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela - 16: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar ($^\circ$) dos complexos (1), (2) e (3). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s	Ângulo interplanar
(1)	C11–C16 / C21–C26	0,0042 / 0,0051	8,67(2)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0042 / 0,000	7,45(3)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0051 / 0,000	4,32(3)
	C11–C16 / N1, O1, O2	0,0051 / 0,000	58,54(2)
(2)	C11–C16 / C21–C26	0,0100 / 0,0087	20,42(2)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0100 / 0,000	19,76(3)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0087 / 0,000	30,41(2)
	C11–C16 / N1, O1, O2	0,0087 / 0,000	40,19(2)
(3)	C11–C16 / C21–C26	0,0075 / 0,0105	17,44(2)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0075 / 0,000	21,30(3)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0105 / 0,000	28,38(2)
	C11–C16 / N1, O1, O2	0,0105 / 0,000	38,89(4)

4.1.1.1. Supramolecularidade dos complexos (1), (2) e (3)

Todas as ligações de hidrogênio discutidas a seguir para os complexos de ouro(I) foram identificadas conforme parametrização do programa *Platon*¹³¹, sendo todas baseadas em modelos já existentes na literatura.

No complexo (1) existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O e interações aromáticas C-H...Ph, as quais formam um arranjo supramolecular unidimensional.

Neste complexo pode se observar a formação de dímeros centrossimétricos formados por ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C44-H44...O1' onde a distância do átomo doador C44 ao átomo receptor O1' é 3,2436 Å e o ângulo C44-H44...O1' é 135,75°, conforme representando na figura 36 e na tabela 17. [Código de simetria ('): -x, -y, z].

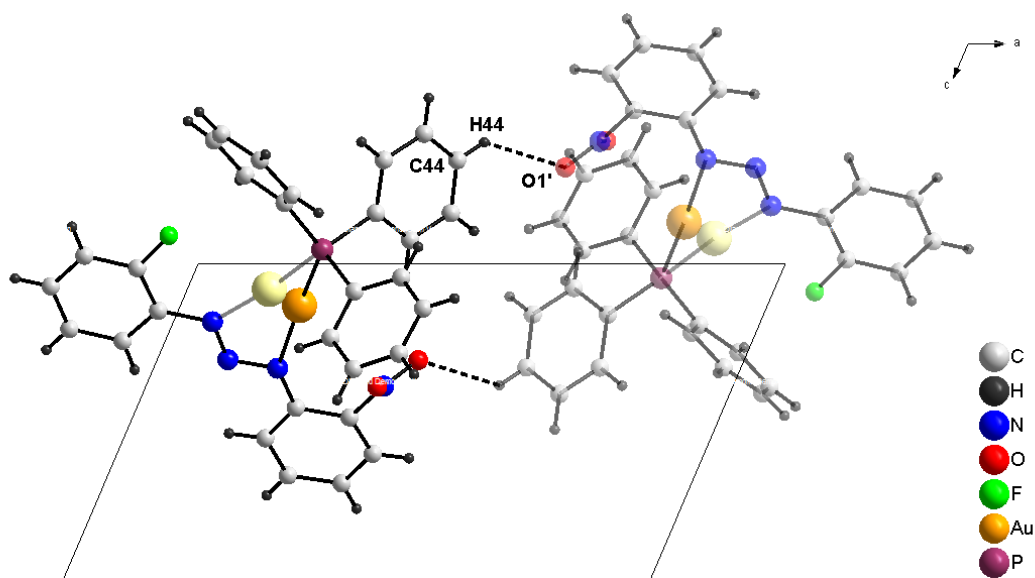


Figura - 36: Projeção no eixo cristalográfico **b** dos dímeros centrossimétricos formados pela ligação de hidrogênio não-clássica C44-H44...O1', apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria ('): -x, -y, z].

¹³¹ SPEK, A. L.; PLATON: *A multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.

Tabela - 17: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O do complexo **(1)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<D–H...A (°)
C44–H44...O1'	0,93	2,512	3,2436	135,75

[Código de simetria ('): -x, -y, z]

Esses dímeros se reproduzem em uma cadeia 1-D infinita na direção cristalográfica [001] via ligação de hidrogênio não clássicas aromáticas (interações intermoleculares aromáticas) C–H...M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático). Estas interações envolvem um átomo de hidrogênio polarizado de um grupo doador C–H de um anel fenila do triazenido ligante de uma unidade molecular de um complexo e um anel aceptor de uma fenila da trifenilfosfina resultando na formação de um arranjo supramolecular 1-D.

É válido salientar que “M” é denominado o centro do anel fenila e as distâncias relacionadas a esse ponto são d(M) (distância do centro do anel H...M), e D(M) (distância do átomo doador ligado ao hidrogênio ao centro do anel X...M).

No complexo **(1)** os fragmentos que envolvem a determinação destas interações são C11–C16 / C51''–C56'' para formação do arranjo supramolecular 1-D conforme representação na figura 37. [Código de simetria (''): x, 1,5 -y, 0,5 +z]

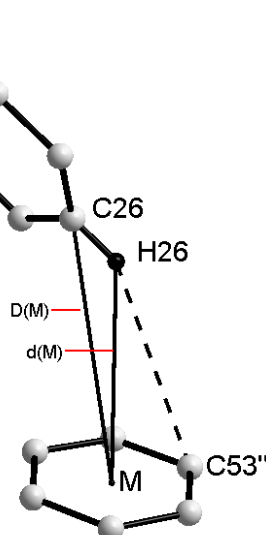


Figura - 37: Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio não-clássica aromática C–H...Ph no complexo **(1)** C21–C26 / C51''–C56''. [Código de simetria (''): x, 1,5 -y, 0,5 +z]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centróide do anel aromático.

Essas interações intermoleculares aromáticas C–H...M reproduzem os dímeros centrossimétricos em uma cadeia infinita unidimensional na direção cristalográfica [001] conforme representando na figura 38.

Além das definições anteriores são necessárias as determinações de ângulos e distâncias entre os dois anéis. Estas distâncias e ângulos estão listados na tabela 18.

Tabela - 18: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do complexo **(1)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C26–H26...C53'' (1)	C26...C53'' 4,176	H26...C53'' 3,337	C26–H26...C53'' 150,83	C26...M 4,055	H26...M 3,357	C26–H26...M 133,66

M = ponto centróide do anel aromático.
[Código de Simetria ('')]: x, 1,5 -y, 0,5 +z]

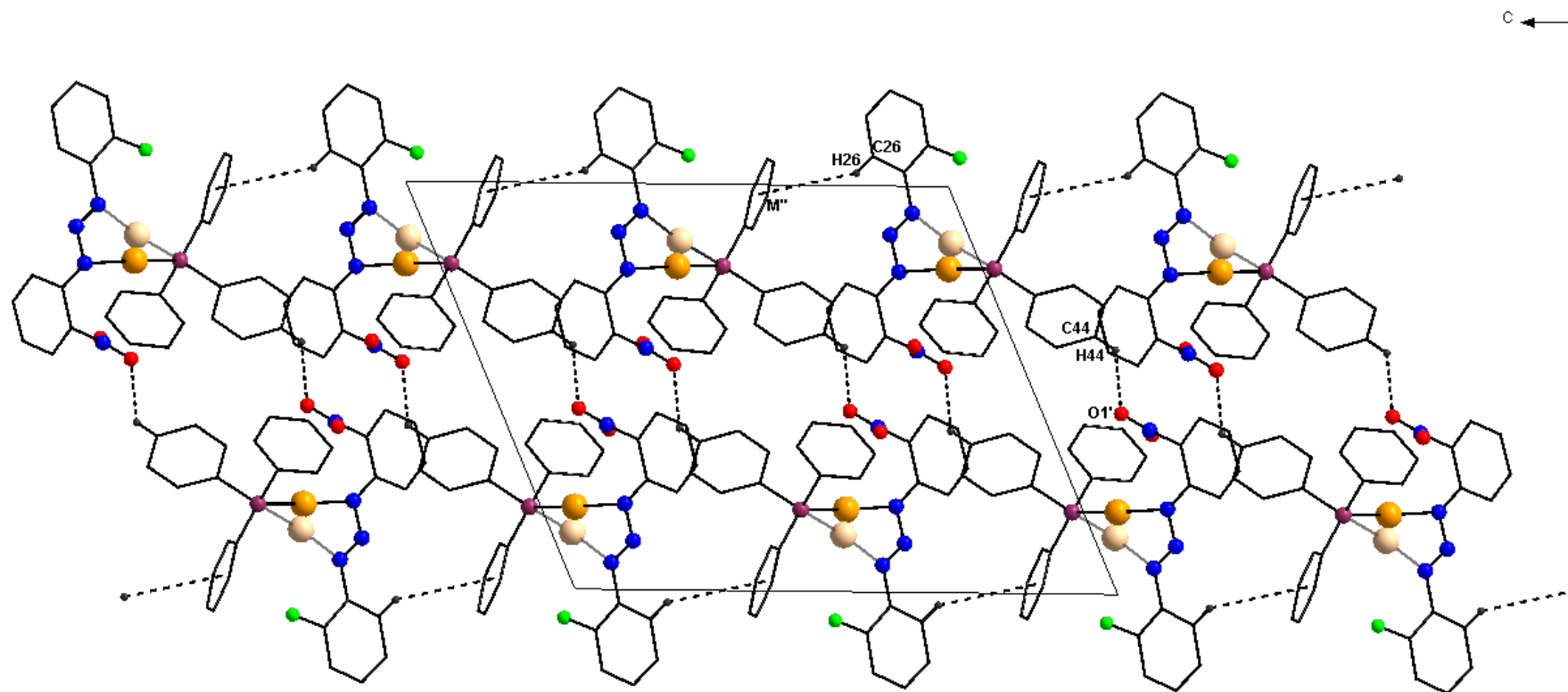


Figura - 38: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo **(1)** formado por dímeros centrossimétricos ao longo do eixo **b** apresentando conteúdo parcial de cela unitária. O arranjo 1-D ocorre na direção cristalográfica [001] via ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C26-H26...M'' (M'' = ponto centróide anel fenila C51''-C56'') mostradas como linhas tracejadas. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da estrutura. [Código de simetria ('): -x, -y, z; (''): x, 1,5 -y, 0,5 +z].

As estruturas dos complexos **(2)** e **(3)** são constituídas por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas, do tipo C–H...M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático). Estas interações envolvem um átomo de hidrogênio polarizado de um grupo doador C–H de um anel fenila da trifenilfosfina de uma unidade molecular de um complexo e um anel acceptor de outra fenila da trifenilfosfina resultando na formação de dímeros centrossimétricos. Esses dímeros se reproduzem por esse mesmo tipo de interação formando um arranjo supramolecular 1-D.

Nos complexos **(2)** e **(3)** os fragmentos que envolvem a determinação destas interações são **(2)** C31 – C36 / C41'– C46' e **(3)** C31 – C36 / C51'- C56' para formação dos dímeros centrossimétricos conforme representação na figura 39 (a) e (b) respectivamente.

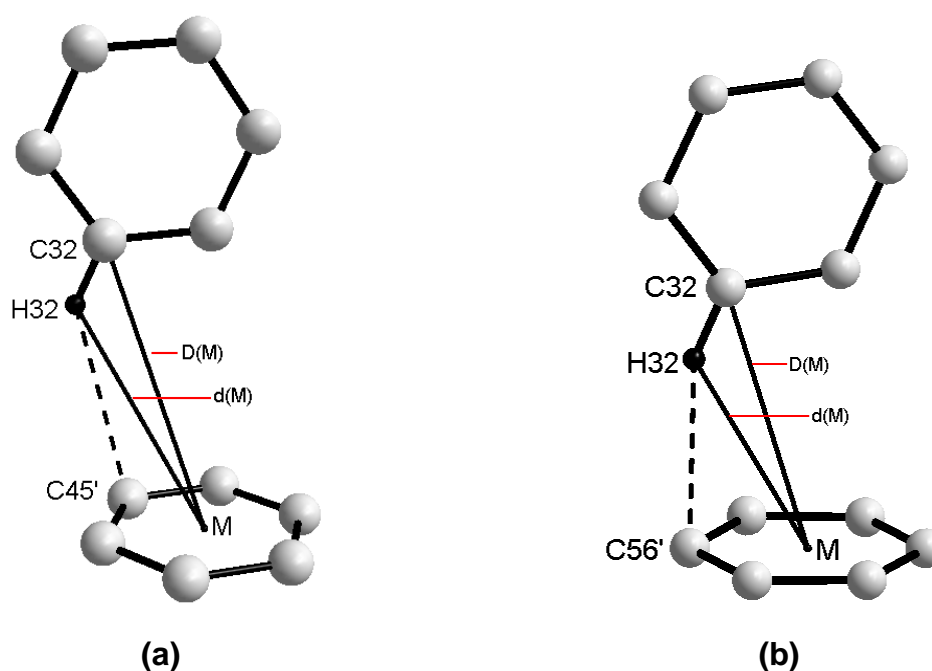


Figura - 39: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromática C – H...Ph dos dímeros dos complexos **(2)** C31 – C36 / C41'- C46' em **(a)** e **(3)** C31 – C36 / C51'- C56' em **(b)**. [Códigos de simetria ('): -x, -y, -z para **(2)** e 1-x, 2-y, -z para **(3)**]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centroide do anel aromático.

Além das definições anteriores são necessárias as determinações de ângulos e distâncias entre os dois anéis. Estas distâncias e ângulos estão listados na tabela 19.

Tabela - 19: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) dos dímeros dos complexos **(2)** e **(3)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C32–H32...C45' (2)	C32...C45' 3,658	H32...C45' 2,882	C32–H32...C45' 141,75	C32...M 3,957	H32...M 3,365	C32–H32...M 123,68
C32–H32...C56' (3)	C32...C56' 3,836	H32...C56' 3,076	C32–H32...C56' 140,06	C32...M 3,946	H32...M 3,363	C32–H32...M 122,61

M = ponto centróide do anel aromático.

[Códigos de Simetria: (') : -x, -y, -z para **(2)**; (') : 1-x, 2-y, -z para **(3)**].

Nas figuras 40 e 41 estão projetados os dímeros centrossimétricos dos complexos **(2)** e **(3)**, respectivamente, formados pelas interações aromáticas.

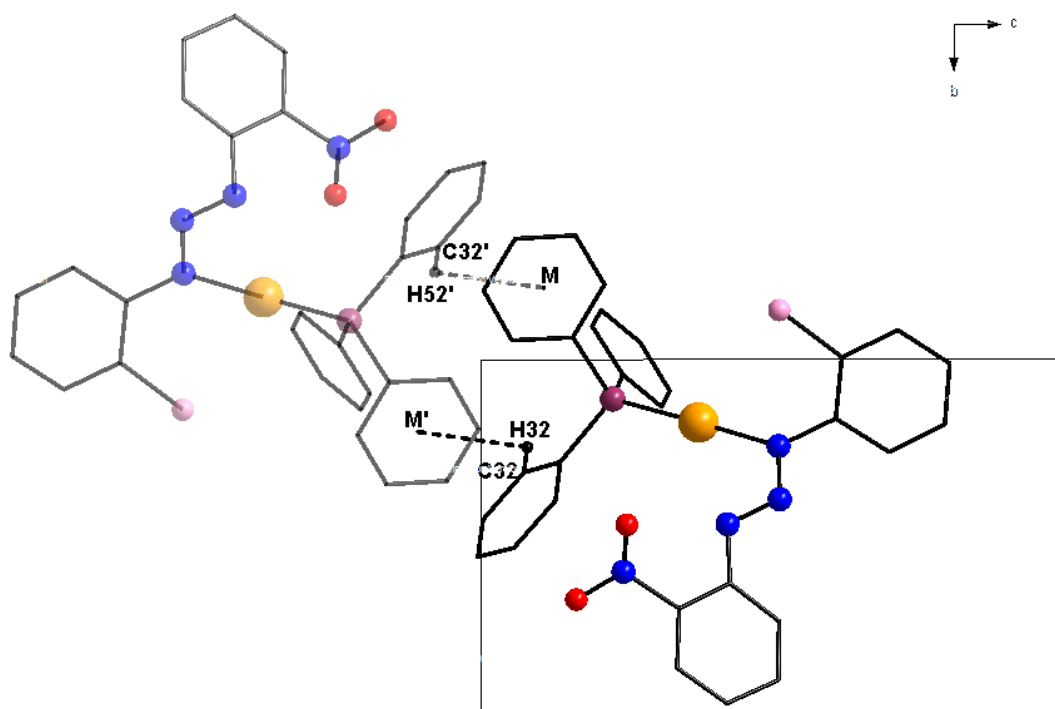


Figura - 40: Projeção dos dímeros centrossimétricos do complexo **(2)**, na direção cristalográfica do eixo **a**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C41'–C46'). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria (') : -x, -y, -z].

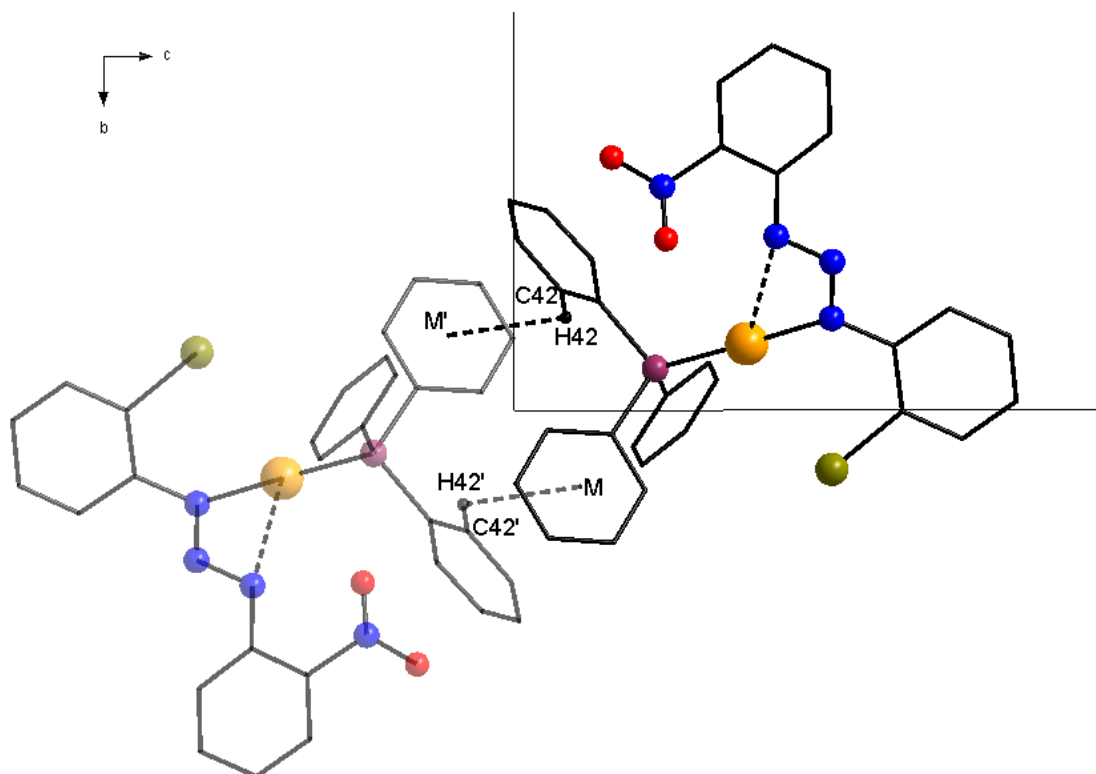


Figura - 41: Projeção dos dímeros centrossimétricos do complexo **(3)**, na direção cristalográfica do eixo **a**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H···M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C51'–C56'). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentado conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): 1-x, 2-y, -z].

Estes dímeros centrossimétricos, nas estruturas dos complexos **(2)** e **(3)**, se reproduzem por interações aromáticas (C–H···Ph), resultando em arranjos supramoleculares 1-D *via* ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas centrossimétricas C–H···M (M = centróide do anel) entre as fenilas da trifenilfosfina, ambos na direção cristalográfica [100].

Os fragmentos considerados nessas interações são **(2)**: C51–C56 / C41''–C46'' e **(3)**: C41–C46 / C51''–C56'' [Códigos de simetria (''): -1+x, y, z para **(2)** e -1+x, y, z para **(3)**]. A figura 42 apresenta os fragmentos considerados com todas as denominações, estas indispensáveis para a determinação das interações, sendo que estes valores descritos nas tabelas 20 e 21.

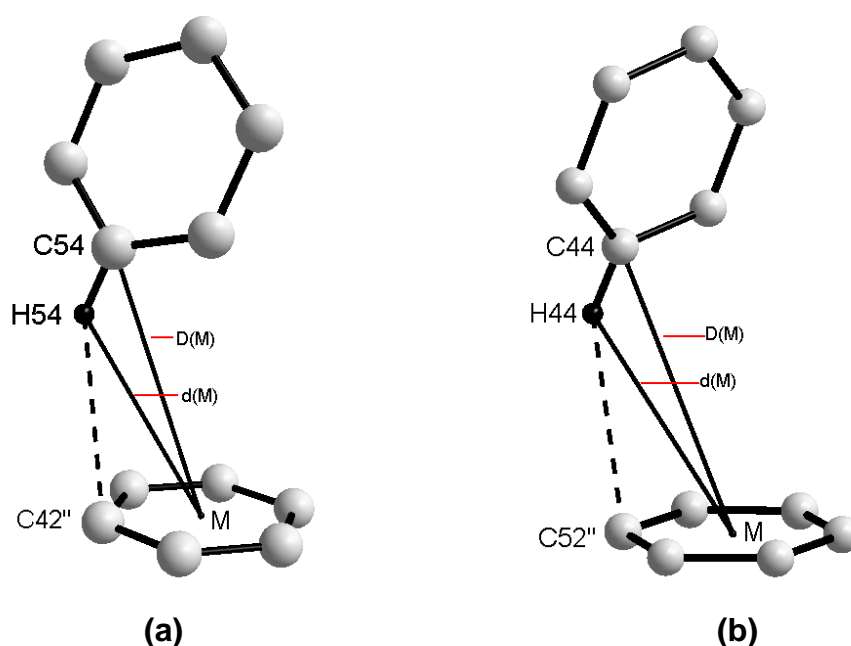


Figura - 42: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromática C – H...Ph nos complexos **(2)** C51–C56 / C41''–C46'' e **(3)**: C41–C46 / C51''–C56''. [Códigos de simetria ('): -1+x, y, z para **(2)** e -1+x, y, z para **(3)**]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centróide do anel aromático.

Tabela - 20: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do arranjo 1-D do complexo **(2)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C54–H54...C42''	C54...C42''	H54...C42''	C54–H54...C42''	C54...M	H54...M	C54–H54...M
(2)	3,649	2,806	151,28	3,887	3,257	126,85

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de Simetria: ("): -1+x, y, z para **(2)**].

Tabela - 21: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do arranjo 1-D do complexo **(3)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C44–H44...C52''	C44...C52''	H44...C52''	C44–H44...C52''	C44...M	H44...M	C44–H44...M
(3)	3,658	2,821	150,43	3,911	3,291	126,03

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de Simetria: ("): -1+x, y, z para **(3)**].

Nas figuras 43 e 44 estão representadas as projeções dos arranjos supramoleculares dos complexos **(2)** e **(3)**, respectivamente, formados pelos dímeros centrossimétricos reproduzidos em uma cadeia 1-D *via* ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas centrossimétricas (C–H...Ph) na direção cristalográfica [100].

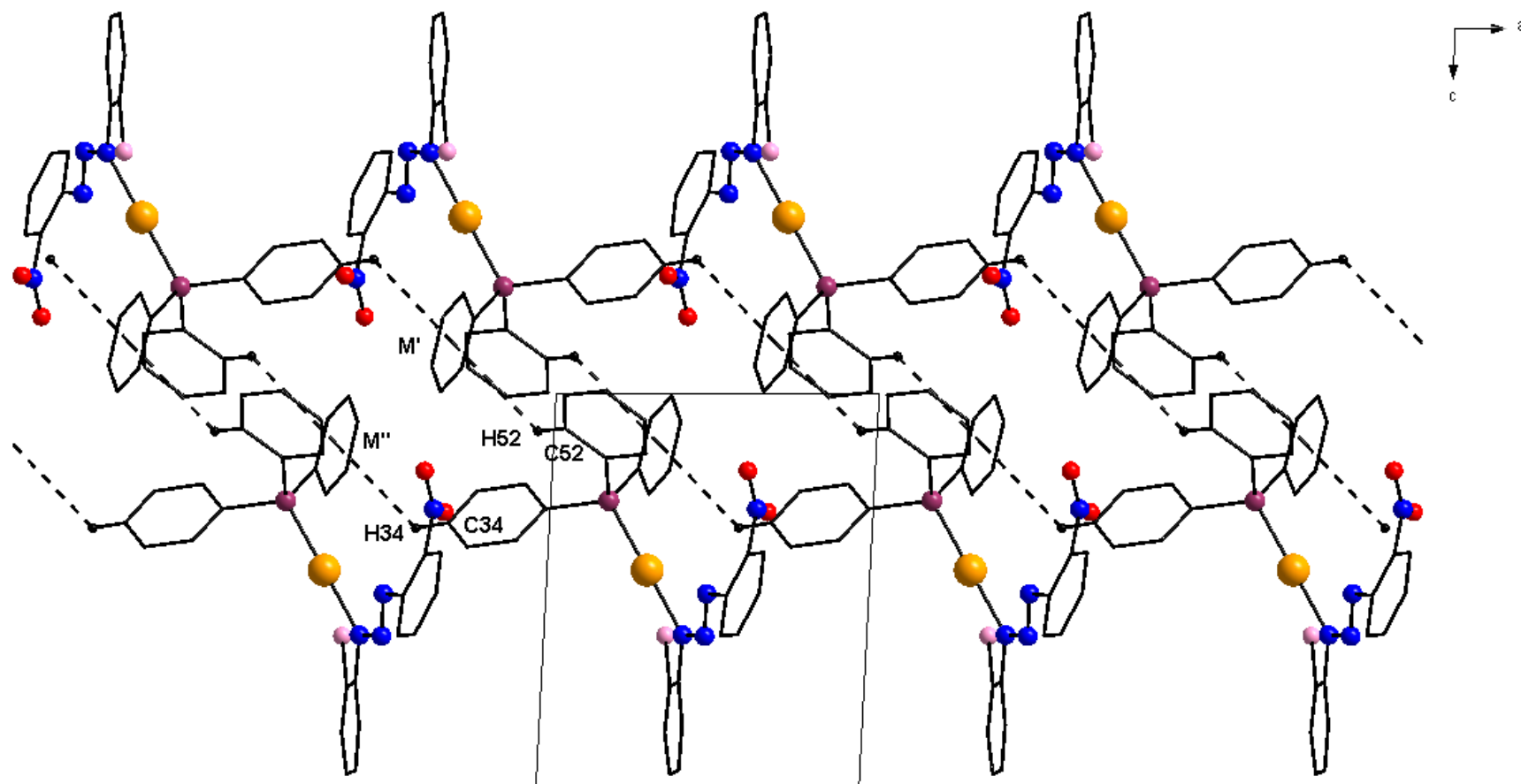


Figura - 43: Projeção do arranjo supramolecular do complexo **(2)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C54–H54···M'' (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C41''–C46''). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): -1+x, y, z].

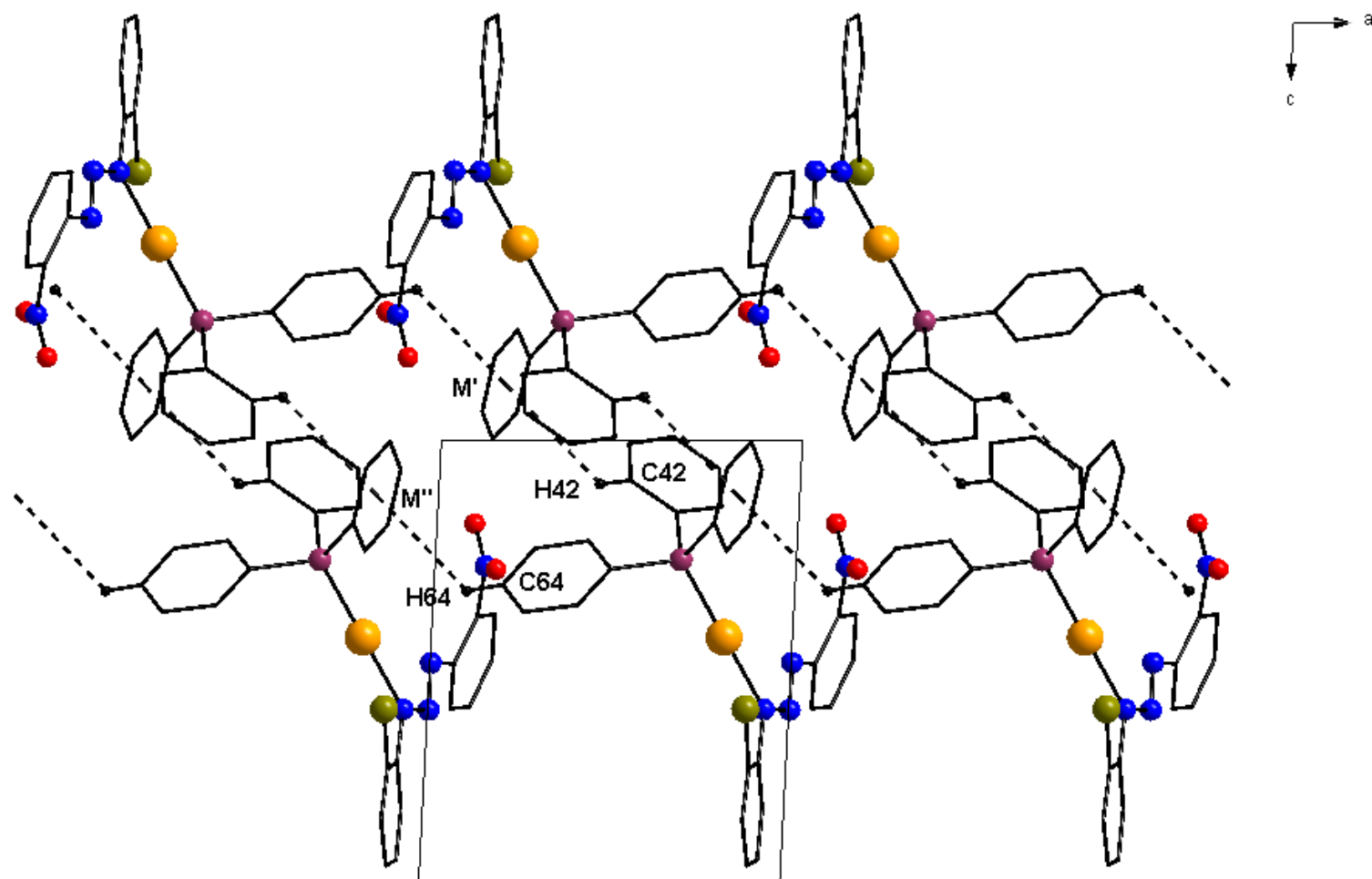


Figura - 44: Projeção do arranjo supramolecular do complexo **(3)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formados por ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C54–H54...M'' (onde M representa o ponto centróide do anel aromático C51''–C56''). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela. [Código de simetria ('): $-1+x, y, z$].

4.1.2 Complexos de paládio (4), (5) e (6)

Cristais vermelhos vítreos com hábito prismático dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** foram obtidos através das evaporações lenta das soluções-mãe das reações, contendo uma mistura de MeOH/THF/Py para todos os complexos.

Os três complexos de paládio cristalizam no sistema monoclinico com o grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹, ambos em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. Estes dois grupos espaciais são centrossimétricos com simetria de Laue $2/m$.

As figuras 45, 46 e 47 representam as moléculas dos complexos $[\text{Pd}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(4)**, $[\text{Pd}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(5)** e $[\text{Pd}(\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(6)**, respectivamente. Para melhor visualização das estruturas destacou-se a parte assimétrica, deixando a parte simétrica em coloração mais clara. Nas três figuras a seguir os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

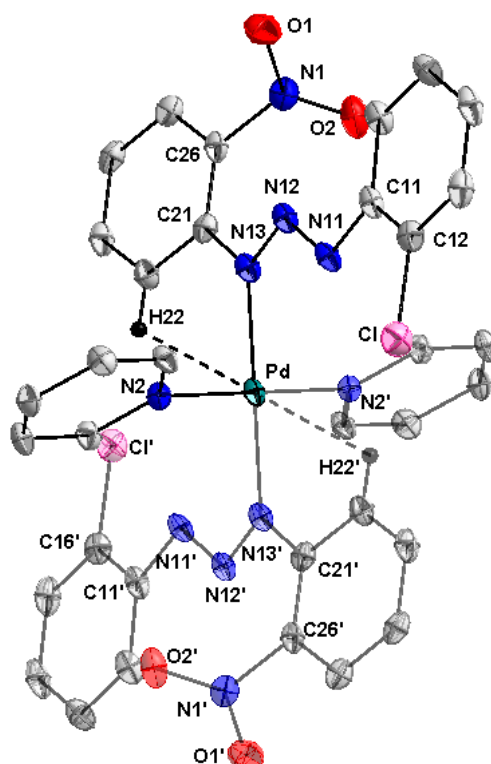


Figura - 45: Projeção estrutural do complexo **(4)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

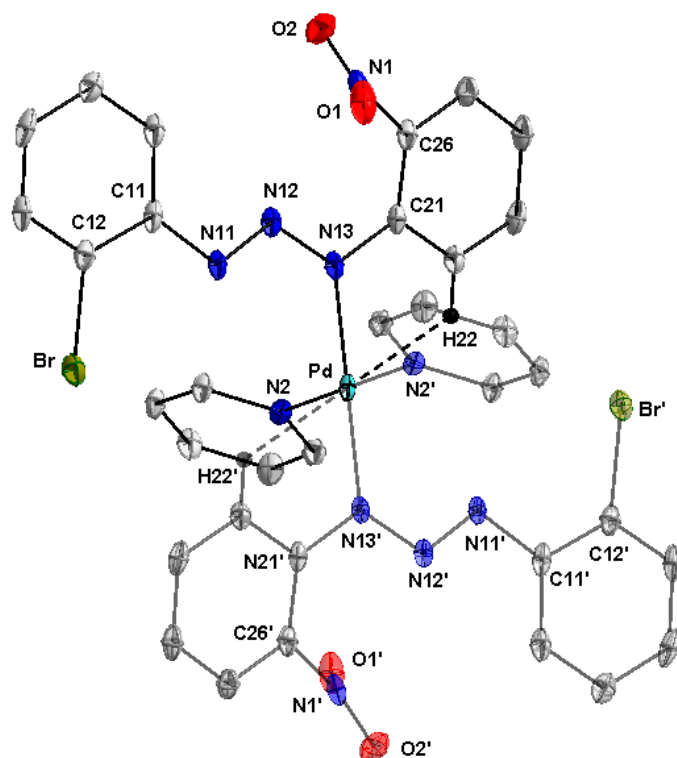


Figura - 46: Projeção estrutural do complexo (5). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

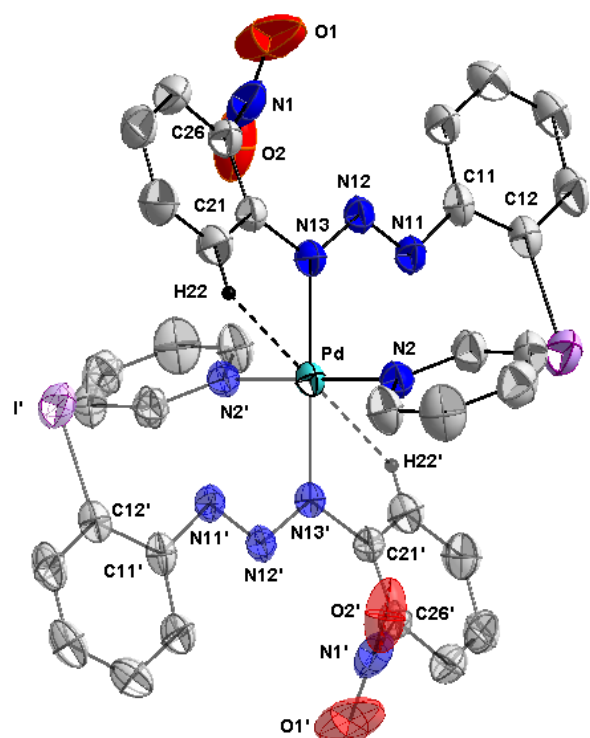


Figura - 47: Projeção estrutural do complexo (6). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): -x, -y, -z]

As estruturas cristalinas dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** são constituídas de moléculas mononucleares neutras de paládio(II), onde o centro metálico possui, em todos os complexos, geometria quadrática planar com número de coordenação igual a quatro. Essas estruturas são compostas, em todos os casos, por dois íons triazenidos assimétricos $[\text{XC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, onde X = Cl **(4)**, Br **(5)** e I **(6)** e duas moléculas neutras de piridina coordenadas ao centro metálico. Os ligantes triazenidos apresentam em um dos anéis fenila um átomo de halogênio em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro também posição *orto* a cadeia de nitrogênios.

O modo de coordenação dos ligantes $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(4)**; $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(5)** e $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(6)** é monodentado terminal, em todos os complexos o íon triazenido forma uma ligação η^1 com o centro de Pd(II). A cadeia diazoamínica encontra-se desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula de ligante dos três complexos. A carga formal negativa da cadeia de nitrogênios $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}]^-$ é contrabalaneada pela carga positiva oriunda do Pd^{2+} conferindo desta forma a eletroneutralidade de todos os complexos.

Em todos os complexos de paládio os íons Pd(II) localizam-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Pd: 0,0000 ; 0,0000 ; 0,0000] correspondentes a uma simetria local 2/m. Esta posição especial no grupo $P2_1/c$ ocupada pelo paládio, em todos os complexos, determina que as moléculas dos complexos são compostas por 2 íons ligantes triazenidos assimétricos $[\text{XC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ [onde X = Cl, Br e I para **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente] e duas moléculas neutras de piridina, coordenadas em geometria *trans*, simetricamente dependentes entre si através de um centro de inversão localizado no átomo de paládio.

Os complexo de paládio situam-se sobre um eixo de rotação de ordem 2, ou seja, as partes simétricas dos compostos é gerada através da operação de simetria -x, -y, -z com as piridinas coordenadas em geometria *trans*, simetricamente dependentes entre si através de um centro de inversão localizado no átomo de paládio.

Em todos os complexos de paládio se observam interações anagósticas nos complexos conforme pode ser observado nas figuras 45 a 47. Na tabela 22

se encontram listados os parâmetros geométricos das interações anagósticas dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)**.

Tabela - 22: Parâmetros geométricos para as interações anagósticas dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)**.

Complexo	$d(\text{M}\cdots\text{H})$ (Å) Pd \cdots H22	$d(\text{M}\cdots\text{C})$ (Å) Pd \cdots C22	M \cdots H–C (°) Pd \cdots H22–C22
(4)	2,6970	3,190	113,98
(5)	2,7120	3,200	113,62
(6)	2,8056	3,2646	110,95

Analisando os parâmetros geométricos das interações anagósticas dos complexos observa-se que as distâncias M \cdots H situam seus valores entre 2,3 e 2,9 Å e os ângulos M \cdots H–C encontram-se entre 110 e 170° estando de acordo para a caracterização desse tipo de interação.⁵³

A geometria do paládio em todos os complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** é quadrática planar, sendo que cada átomo de paládio é constituído por um ligante triazenido **(4)** [Pd–N13 = 2,031(3) Å]; **(5)** [Pd–N13 = 2,032(4) Å]; **(6)** [Pd–N13 = 2,038(3) Å] e uma molécula neutra de piridina **(4)** [Pd–N2 = 2,033(3) Å]; **(5)** [Pd–N2 = 2,026(3) Å]; **(6)** [Pd–N2 = 2,033(3) Å] com ângulos **(4)** [N13–Pd–N2 = 91,18(11) e N2'–Pd–N13 = 88,82(11)°]; **(5)** [N13–Pd–N2 = 91,54(18) e N2'–Pd–N13 = 88,46(18)°]; **(6)** [N13–Pd–N2 = 92,20(12) e N2'–Pd–N13 = 87,80(12)°], todos próximos a 90°, confirmando a geometria.

A tabela 23 permite comparar as distâncias Pd–N_(triazeno); Pd–N_(piridina) e os ângulos N_(triazeno)–Pd–P_(piridina) dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)**, bem como as distâncias e os ângulos envolvidos na cadeia triazenídica, deste trabalho com os complexos de paládio(II) sintetizados por Hörner e colaboradores⁹⁷ (**H2**) e por Crespan⁹⁹ (**C1**).

Tabela - 23: Comparação de distâncias e ângulos de ligação dos complexos de paládio com a literatura (Å, °).

	(4)	(5)	(6)	(H2) ⁹⁷	(C1) ⁹⁹
Pd–N _{triazeno}	2,031(3)	2,032(4)	2,038(3)	2,021(3)	2,041(4)
Pd–N _(piridina)	2,033(3)	2,026(4)	2,033(3)	2,039(3)	2,032(4)
N11=N12	1,292(4)	1,290(6)	1,283 (4)	1,283(5)	1,322(5)
N12–N13	1,323(4)	1,321(6)	1,322(4)	1,325(5)	1,329(6)
N _r –Pd–N _(Py)	91,18(11)	91,54(18)	92,20(12)	91,54(14)	90,84(15)
N _r –Pd–N' _(Py)	88,82(11)	88,46(18)	87,80(12)	88,38(18)	89,16(15)
N11–N12–N13	112,8(3)	113,2(4)	114,5(3)	111,0(3)	111,4(5)

[Códigos de simetria ('): 2-x, -y, 2-z para (4) e (5); -x, -y, -z para (6); -x, -y, -z para (H2) e 1-x, -y+2, -z para (C1)].

Analisando os valores da tabela 23 podemos observar que os valores das distâncias Pd–N são todos compreendidos entre 2,02 e 2,04 Å, que são menores que a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos que é 2,08 Å¹². As distâncias N–N são 1,32 Å aproximadamente e as N=N estão compreendidas 1,27 e 1,32 Å. A literatura apresenta para essas ligações N–N e N=N distâncias de 1,44 e 1,24 respectivamente. Estes valores intermediários entre os valores característicos para essas ligações simples e duplas entre os átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia de nitrogênios em direção aos substituintes terminais. Na tabela 24, encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os complexos.

Tabela - 24: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)**. Desvio padrão entre parênteses.

	(4)	(5)	(6)
Pd–N13	2,031(3)	2,032(4)	2,038(3)
Pd–N2	2,033(3)	2,026(4)	2,033(3)
N11–N12	1,292(4)	1,290(6)	1,283 (4)
N12–N13	1,323(4)	1,321(6)	1,322(4)
N13–C21	1,406(4)	1,411(7)	1,398(4)
N11–C11	1,421(4)	1,419(7)	1,424(4)
C12–X	1,742(4)	1,894(6)	2,091(4)
C26–N1	1,497(4)	1,484(7)	1,479(6)
N1–O1	1,212(4)	1,215(6)	1,179(6)
N1–O2	1,215(4)	1,221(6)	1,199(6)
N13–Pd–N2	91,18(11)	91,54(18)	92,20(12)
N13–Pd–N2'	88,82(11)	88,46(18)	87,80(12)
N11–N12–13	112,8(3)	113,2(4)	114,5(3)

(X): Cl para **(4)**, Br para **(5)** e I para **(6)**.

[Códigos de simetria ('): 2-x, -y, 2-z para **(4)** e **(5)**; -x, -y, -z para **(6)**].

Os complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** cristalizam no sistema monoclinico com o grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹, ambos em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. Estes dois grupos espaciais são centrossimétricos com simetria de Laue $2/m$, todos incluindo quatro fórmulas elementares (Z) na cela unitária. No grupo espacial $P2_1/c$ o conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores 1 , 2 , 2_1 e o plano de espelhamento translação c , incluindo a combinação $2/c$ vista na direção cristalográfica $[010]$. A figura 48 apresentam uma relação entre os pictogramas com os operadores de simetria e a projeção da cela para os complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente.

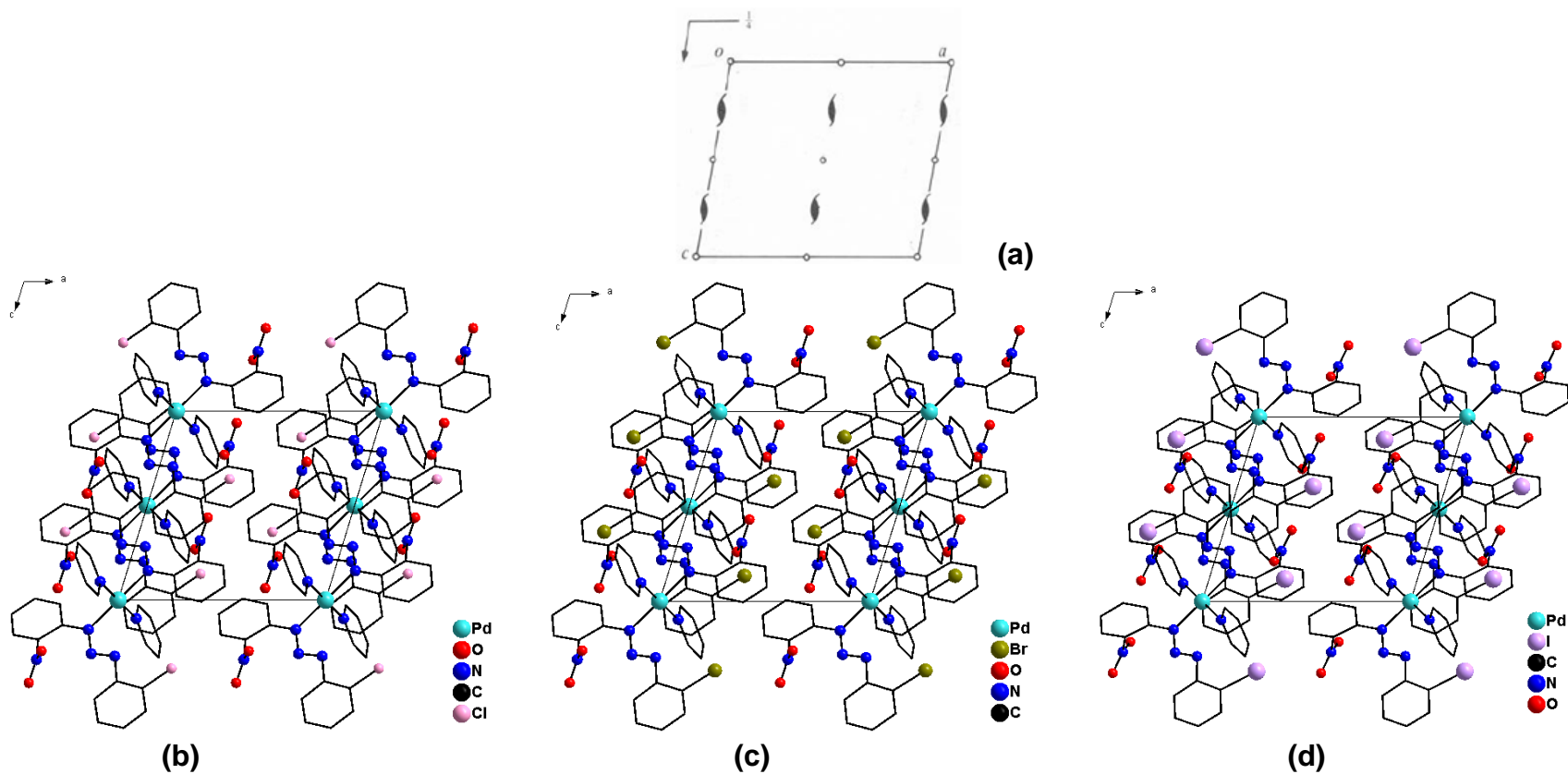


Figura - 48: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/c$ retirado do *International tables for crystallography*. Celas unitárias monoclinica dos complexo (4), (5) e (6) no plano ac em (b), (c) e (d) respectivamente.

Na figura 49 (a), (b) e (c) podemos analisar os íons ligantes parcialmente isolados do ambiente de coordenação do paládio dos complexos **(4)**, **(5)** e **(6)** respectivamente. Observa-se que os ligantes triazenidos $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(4)**, $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(5)** e $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(6)** não sofrem um significativo desvio da planaridade (valores na tabela 25), por serem fragmentos aromáticos, fragmentos estes que através de efeito de ressonância –M contribuem para uma coplanaridade no fragmento formado pelo ligante triazenido ligado ao centro metálico de Pd(II). A deslocalização eletrônica dos elétrons π do substituinte nitro (o-NO₂) muito próxima da cadeia diazoamínica N11–N12–N13 resultam em ângulos interplanares de aproximadamente 60° entre o grupo nitro e o fragmento aromático C11–C16, isso se deve provavelmente pelo grupo nitro estar em posição *orto*, já que isso não é observado quando temos grupamento nitro em posições *meta*⁹⁹ e *para*⁸³, onde o grupamento nitro se encontra praticamente coplanar ao anel fenila do ligante triazendo.

Os efeitos eletrônicos e as interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio são fatores que também podem contribuir para o desvio médio da planaridade global dos compostos.

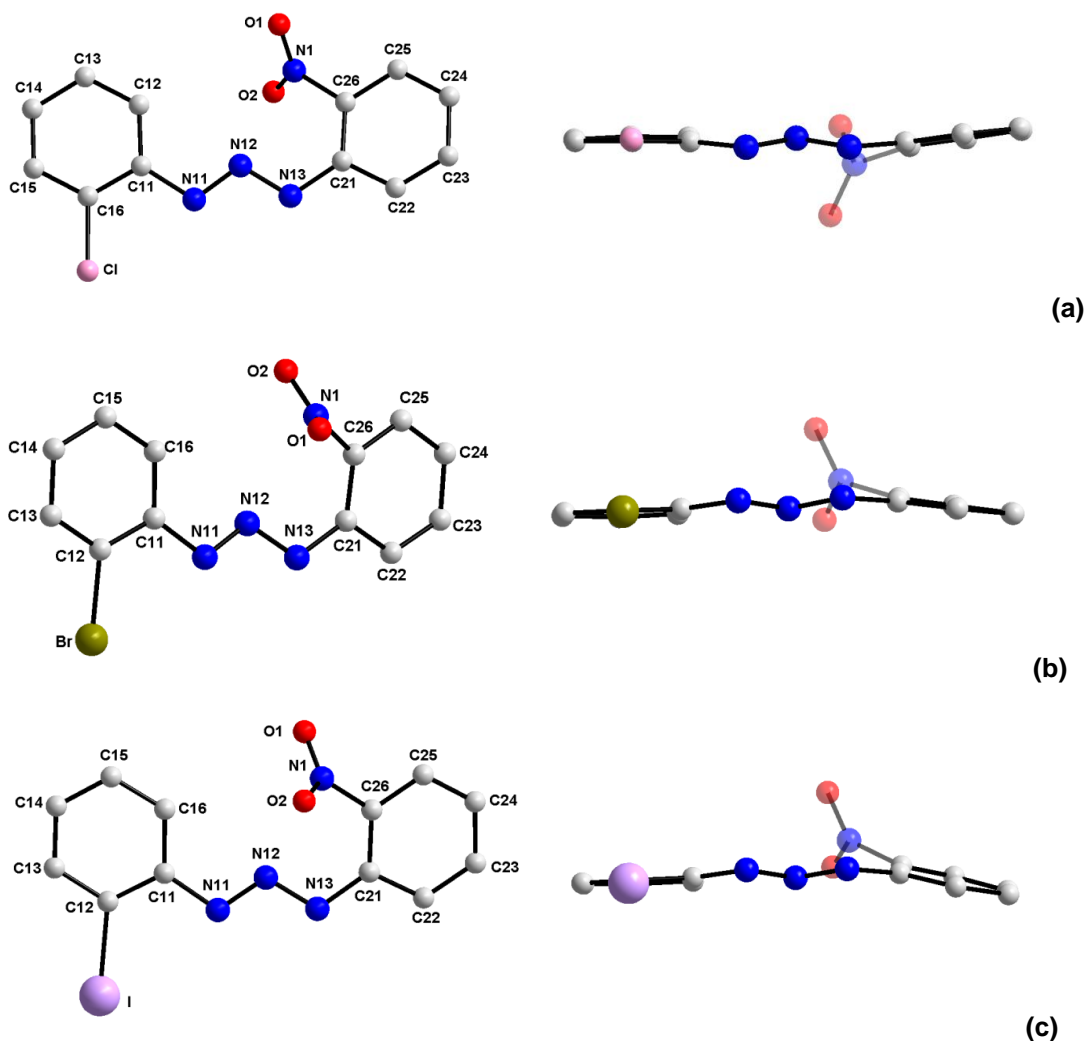


Figura - 49: Projeção dos íons triazenidos $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (a), $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (b) e $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (c) isolados do ambiente de coordenação do Pd(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela - 25: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (4), (5) e (6). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s	Ângulo interplanar
(4)	C11–C16 / C21–C26	0,0145 / 0,0120	8,24(2)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0145 / 0,000	12,97(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0120 / 0,000	18,72(4)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0120 / 0,000	61,06(4)
(5)	C11–C16 / C21–C26	0,0129 / 0,0124	9,35(3)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0129 / 0,000	13,08(5)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0124 / 0,000	19,30(6)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0124 / 0,000	61,38(4)
(6)	C11–C16 / C21–C26	0,0120 / 0,0188	8,24(2)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0120 / 0,000	12,97(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0188 / 0,000	18,72(4)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0188 / 0,000	61,06(4)

4.1.2.1. Supramolecularidade dos complexos (4), (5) e (6)

Todas as ligações de hidrogênio discutidas a seguir para os complexos de paládio(II) foram identificadas conforme parametrização do programa *Platon*¹³¹, sendo todas baseadas em modelos já existentes na literatura.

No complexo (4) existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O envolvendo os átomos de hidrogênio da molécula de piridina e os átomos de oxigênio do grupamento nitro formando um arranjo supramolecular bidimensional. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do complexo (4) estão listados na tabela 26.

As interações intermoleculares C31-H31...O1' e C32-H32...O1' formam um arranjo unidimensional na direção cristalográfica [001] onde as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores com um acceptor bifurcado [$R_1^2(5)$]. As distâncias entre os átomos doadores C31 e C32 com o acceptor bifurcado O1' são de 3,140(4) e 3,108(5) Å, com ângulos de 120 e 121° respectivamente. [Código de simetria ('): -x, -y, 1-z].

Esse arranjo supramolecular 1-D se expande para 2-D via ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C33-H33...O2'' que se reproduzem na direção cristalográfica [010] onde a distância entre o átomo doador C33 e o acceptor O2'' é 3,181(4) Å e o ângulo 133°. [Código de simetria (''): 2-x, -y, 3-z].

É possível identificar na figura 50 que as moléculas do complexo (4) estão relacionadas através de um eixo de rotação-translação 2_1 resultando na formação de um arranjo supramolecular 2-D nas direções cristalográficas [010] e [001].

Tabela - 26: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C-H...O do complexo (4).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<D-H...A (°)
C31-H31...O1'	0,93	2,57	3,140(4)	120
C32-H32...O1'	0,93	2,52	3,108(5)	121
C33-H33...O2''	0,93	2,47	3,181(4)	133

[Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z; (''): 2-x, -y, 3-z].

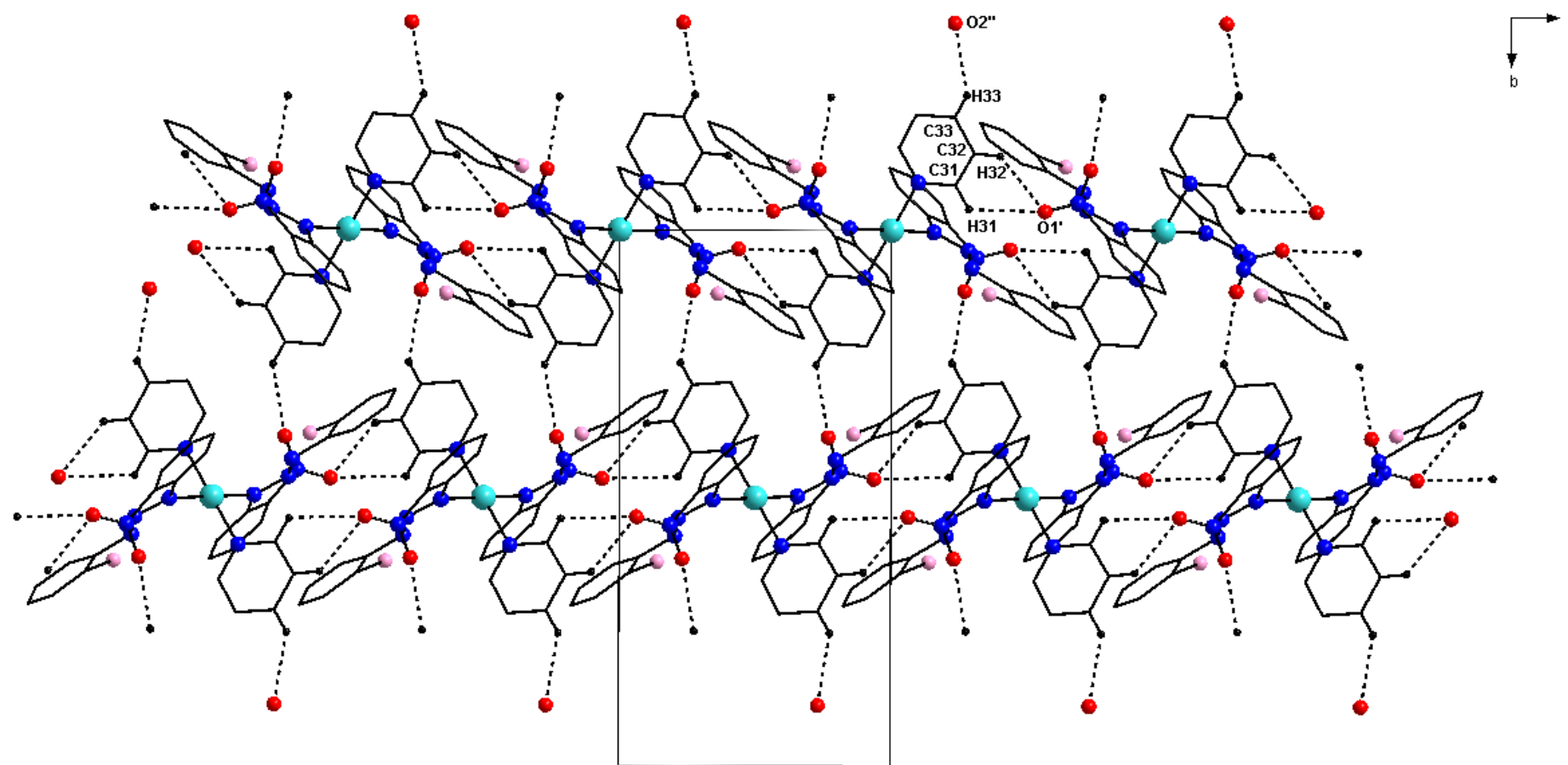


Figura - 50: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(4)** no eixo cristalográfico **a** formado *via* ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C31-H31...O1'; C32-H32...O1' [$R_1^2(5)$] e C33-H33...O2''. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização da estrutura apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z; (''): 2-x, -y, 3-z].

No complexo **(5)** existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O e C-H...Br. As do tipo C-H...O envolvem os átomos de hidrogênio da molécula de piridina e os átomos de oxigênio do grupamento nitro e as do tipo C-H...Br abrangem os átomos de hidrogênio de um anel fenila terminal do ligante triazenido com o halogênio do outro ligante resultando um arranjo supramolecular bidimensional. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do complexo **(5)** estão listados na tabela 27.

As interações intermoleculares C33–H33...O1' formam um arranjo unidimensional na direção cristalográfica [010] onde as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador com um oxigênio aceptor. As distâncias entre o átomo doador C33 ao aceptor O1' é de 3,173(6) Å, com ângulo de 133°. [Código de simetria ('): -x, -y, 1-z].

Esse arranjo 1-D se expande para 2-D através das interações intermoleculares C34–H34...O2''; C35–H35...O2'' [$R_1^2(5)$] e C14–H14...Br''' que se reproduzem na direção cristalográfica [001]. As moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C34 e C35 com um aceptor bifurcado O2''. As distâncias entre os átomos doadores C34 e C35 com o aceptor bifurcado O2'' são de 3,127(7) e 3,197(2) Å, com ângulos de 122 e 118° respectivamente. A distância entre o átomo doador e C14 ao aceptor Br''' é 3,049(2) Å, apresentando ângulo de 144°. [Códigos de simetria (''): 2-x, -y, 3-z; ('''): x, ½-y, ½+z].

É possível identificar na figura 51 que as moléculas do complexo **(5)** estão relacionadas através de um eixo de rotação-translação 2_1 resultando na formação de um arranjo supramolecular 2-D nas direções cristalográficas [010] e [001].

Tabela - 27: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e C–H...Br do complexo **(5)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<D–H...A (°)
C33–H33...O1'	0,93	2,467(3)	3,173(6)	132
C34–H34...O2''	0,93	2,531(2)	3,127(7)	122
C35–H35...O2''	0,93	2,647(3)	3,197(2)	118
C14–H14...Br'''	0,93	3,049(2)	3,841(2)	144

[Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z; ('''): 2-x, -y, 3-z; (''''): x, ½-y, ½+z].

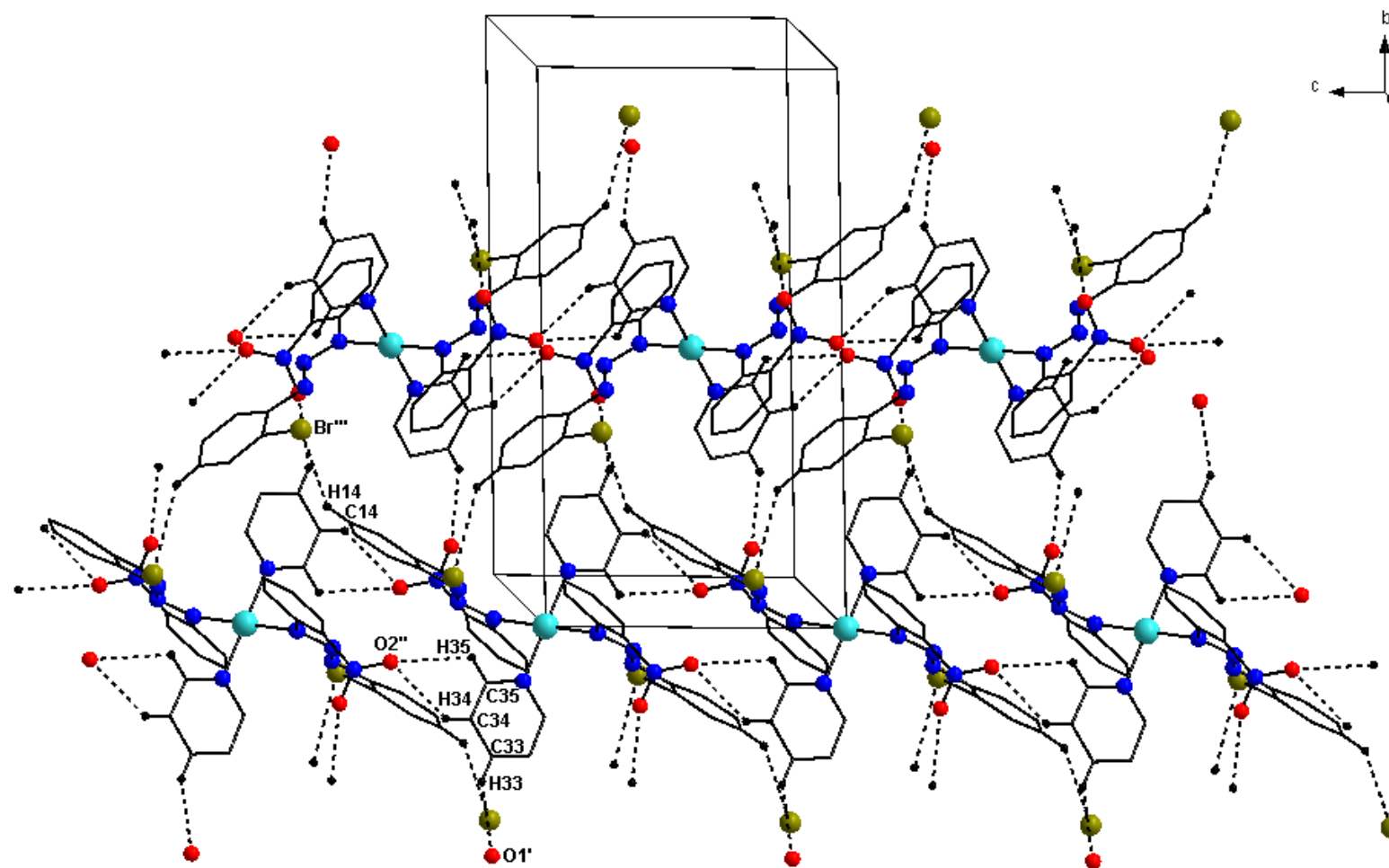


Figura - 51: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(5)**, na direção cristalográfica do eixo **a** inclinado, formado por ligações de hidrogênio não-clássicas C33–H33···O1', C34–H34···O2''; C35–H35···O2'' e C14–H14···Br'''. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de célula unitária. [Códigos de simetria ('): -x, -y, 1-z, (''): 2-x, -y, 3-z, (''): x, ½-y, ½+z].

No complexo **(6)** existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas centrossimétricas C-H...O e interações C-I...O-N¹³². As do tipo C-H...O-N envolvem os átomos de hidrogênio da molécula de piridina e um dos átomos de oxigênio (O1) do grupamento nitro e as do tipo C-I...O abrangem os átomos de iodo com o átomo de oxigênio (O1) do grupamento nitro do outro ligante triazenido resultando um arranjo supramolecular bidimensional. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio e das interações I...O do complexo **(6)** estão listados nas tabelas 29 e 30.

As interações intermoleculares C32-H32...O1' formam um arranjo unidimensional na direção cristalográfica [001] onde as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo de carbono doador com um oxigênio aceptor. As distâncias entre o átomos doador C32 ao aceptor O1' é de 3,2747(2) Å, com ângulo de 139°. [*Código de simetria* ('): -x, -y, 1-z].

Esse arranjo supramolecular 1-D se expande para 2-D *via* interações centrossimétricas C12-I...O1''-N1'' que se reproduzem na direção cristalográfica [100] onde a distância entre o iodo e o oxigênio é 3,443(1) apresentando ângulo de 151°, sendo estes valores semelhantes aos encontrados na literatura para interações iodo...nitro conforme podemos analisar na tabela 28. [*Código de simetria* ("): -1+x, y, z].

Tabela - 28: Comparações dos parâmetros geométricos para a interação I...O do complexo **(6)** com a literatura (Å, °).

Complexo	I...O (Å)	< C-I...O (°)	Referência
(6)	3,443(1)	151	
	3,521(4)	154	132
	3,415(18)	158	133
	3,385(16)	155	133

É possível identificar na figura 52 que as moléculas do complexo **(6)** estão relacionadas através de um eixo de rotação-translação 2₁ resultando na formação de um arranjo supramolecular 2-D nas direções cristalográficas [001] e [100].

¹³² GARDEN, S. J.; et al., *Acta Cryst.*, B58: 701-709, **2002**.

¹³³ GARDEN, S. J.; et al., *Acta Cryst.*, E62: o3762-o3764, **2006**.

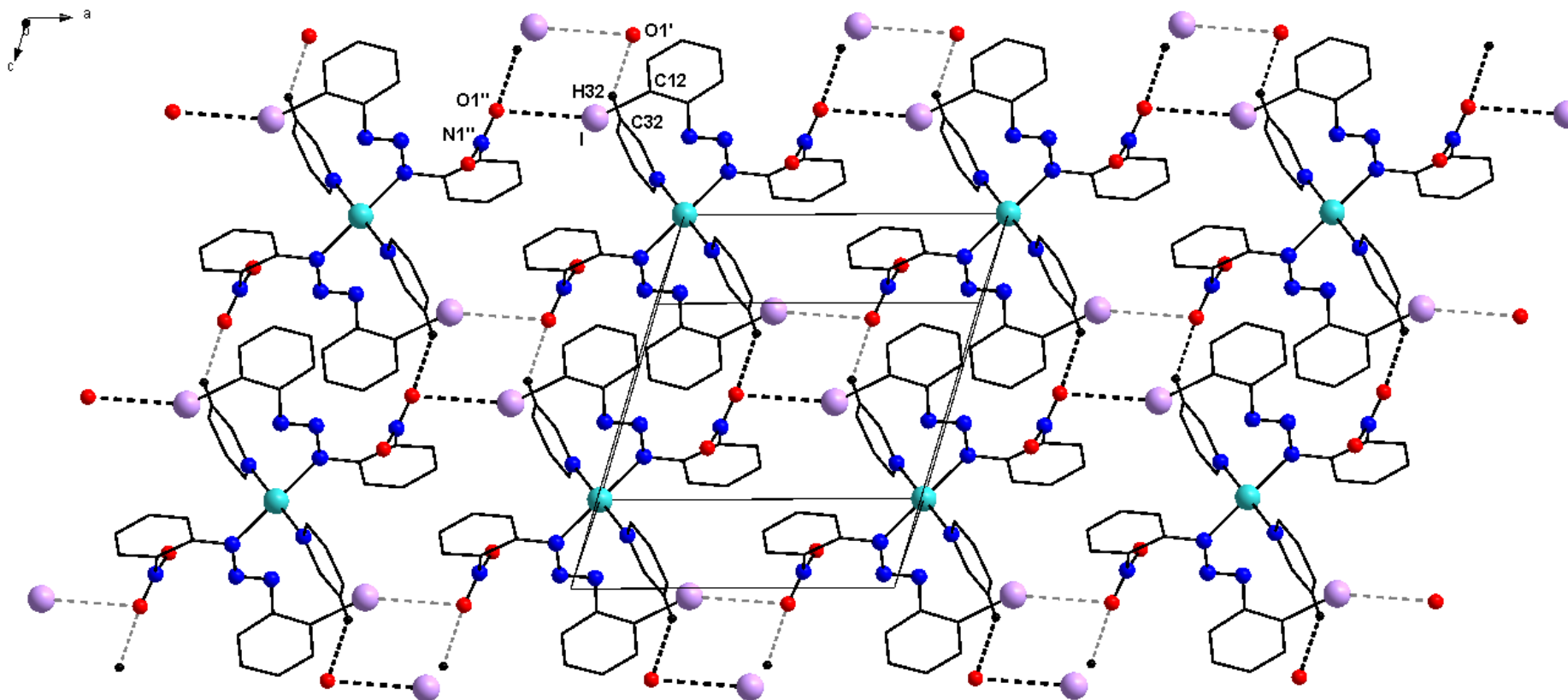


Figura - 52: Projeção do arranjo supramolecular do complexo **(6)**, na direção cristalográfica do eixo **b** inclinado, formado por ligações de hidrogênio não-clássicas C32–H32...O1' e interações C12–I...O1''–N1''. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria ('): $-1+x, y, z$; (''): $-1+x, y, z$].

Tabela - 29: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e do complexo **(6)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C32–H32...O1'	0,93	2,618(3)	3,2747(2)	139

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

Tabela - 30: Parâmetros geométricos das interações I...O do complexo **(6)**

C–I...O–X	I...O (Å)	< C–I...O (°)	< I...O–X (°)
C12–I...O1''–N1''	3,443(1)	151	112

[Código de simetria ("): -1+x, y, z].

4.1.3 Complexos de platina **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)**

Cristais vermelhos vítreos com hábito prismático dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)** foram obtidos através das evaporações lenta das soluções-mãe das reações, contendo uma mistura de MeOH/THF/Py para todos os complexos.

O complexo **(7)** apresenta um sistema cristalino *ortorrômbico*, cristalizando no grupo espacial *Pbcn* (n° 60 – *International Tables for crystallography*)¹¹ com simetria de Laue *mmm*. Os complexos **(8)** e **(9)** apresentam um sistema cristalino *ortorrômbico*, cristalizando no grupo espacial não centrossimétrico *P2₁2₁2₁* (n° 19 – *International Tables for crystallography*)¹¹ com simetria de Laue *mmm*.

A estrutura do complexo **(7)** é centrossimétrica, composta por dois íons triazenido assimétricos [C₆H₄NNNC₆H₄(NO₂)]⁻ e duas moléculas neutras de piridina coordenadas ao centro metálico. A figuras 53 representa a molécula do complexo [Pt(C₆H₄NNNC₆H₄NO₂)₂(C₅H₅N)₂] **(7)**, onde os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias. Para melhor visualização da estrutura destacou-se a parte assimétrica, deixando a parte simétrica em coloração mais clara, e os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos.

No complexo **(7)** observa-se a existência de ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas intramoleculares do tipo C–H...N. Os átomos envolvidos nessas interações são hidrogênios dos ligantes triazenidos e das moléculas de piridina com o átomo de nitrogênio da cadeia diazoamínica. As distâncias dos átomos doadores C36 e C22 ao átomos aceptores bifurcados

N11 e N11' são 3,207(3) e 3,191(3) Å, com ângulos C36–H36⋯N11 e C22–H22⋯N11' de 173 e 135°, respectivamente. [Código de simetria ('): -x, y, ½-z].

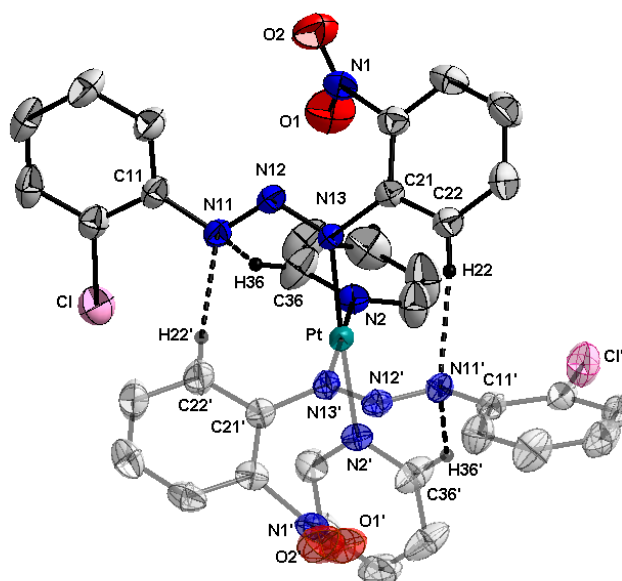


Figura - 53: Projeção estrutural do complexo (7). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%, com ênfase nas interações intramoleculares. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização da estrutura. [Código de simetria ('): -x, y, ½-z]

As estruturas dos complexos (8) e (9) são acêntricas, compostas por dois íons triazenido assimétricos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ e $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, respectivamente, com duas moléculas neutras de piridina coordenadas aos centros metálicos. As figuras 54 e 55 representam as moléculas dos complexos $[\text{Pt}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (8) e $[\text{Pt}(\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (9), onde os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias. Para melhor visualização das estruturas os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos.

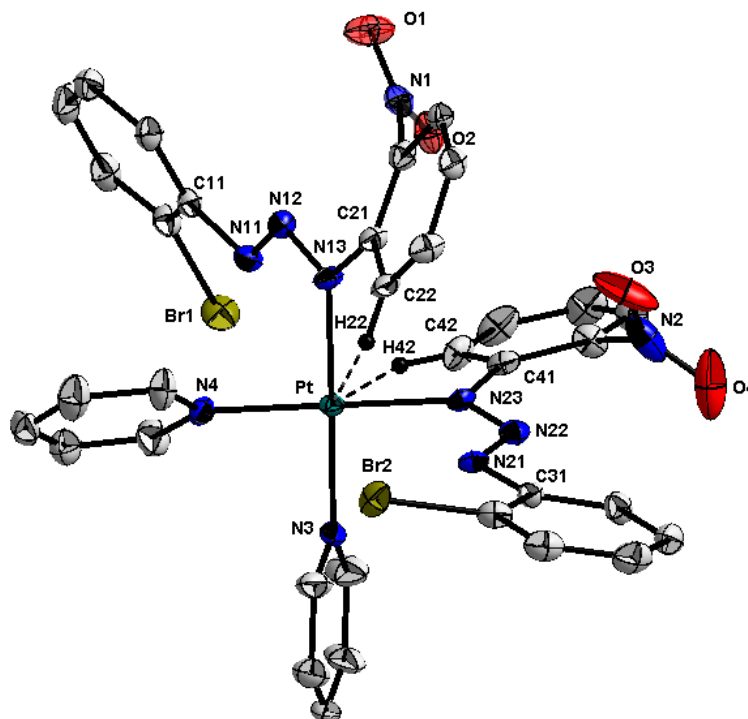


Figura - 54: Projeção estrutural do complexo (8). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

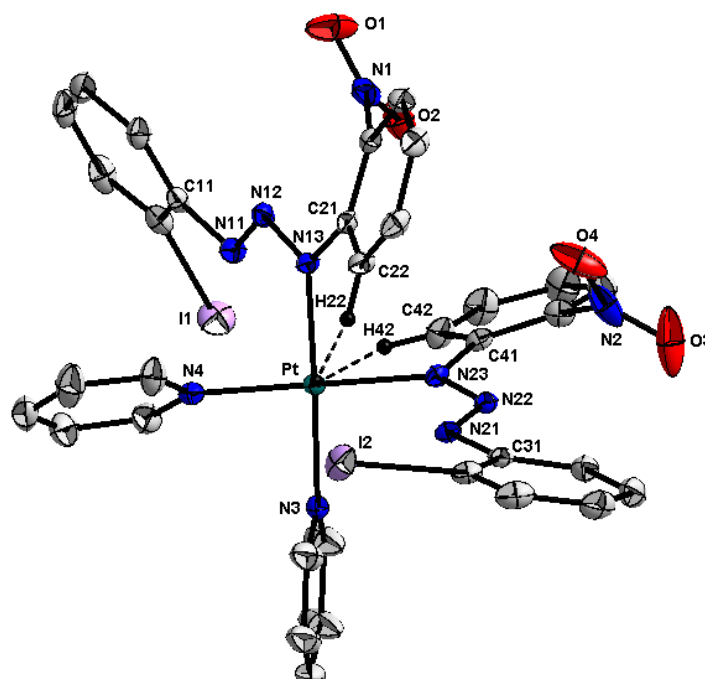


Figura - 55: Projeção estrutural do complexo (9). Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

As estruturas dos complexos **(10)** e **(11)** são acêntricas, onde **(10)** é composta por um íon triazenido assimétricos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, um átomo de cloro e duas moléculas neutras de piridina e **(11)** um íon triazenido assimétrico $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, um átomo de cloro e duas moléculas neutras de trifenilfosfina coordenadas ao centro metálico. No complexo **(11)** observa-se a presença de fracas interações intramoleculares $\pi\cdots\pi$ entre os anéis fenila C41–C46 / C71–C76 das moléculas de trifenilfosfina com distância de 3,846 Å.

As figuras 56 e 57 representam as moléculas dos complexos $[\text{PtCl}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **(10)** e $\{\text{Pt}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}\}$ **(11)**, onde os átomos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias. Para melhor visualização das estruturas os átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos.

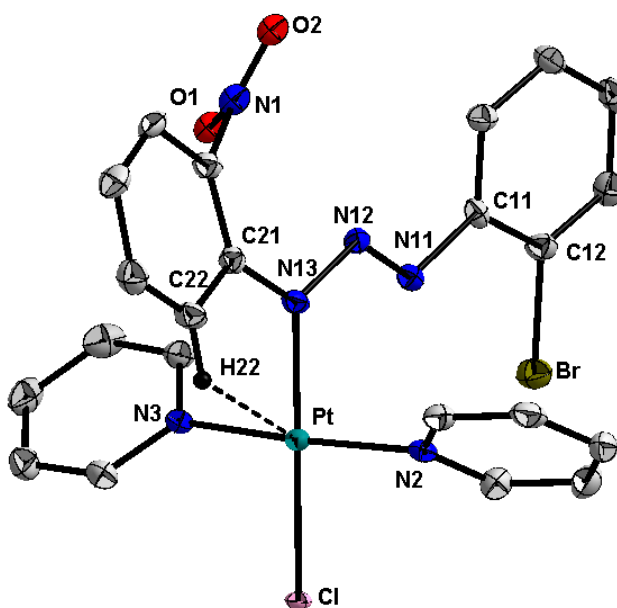


Figura - 56: Projeção estrutural do complexo **(10)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

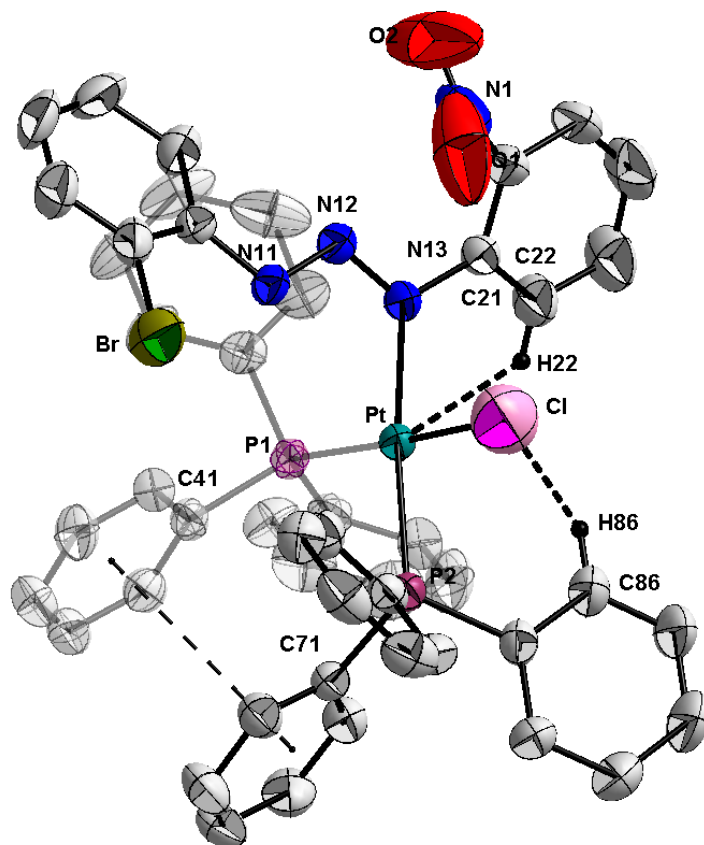


Figura - 57: Projeção estrutural do complexo **(11)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

As estruturas cristalinas dos complexos **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)** são constituídas de moléculas mononucleares neutras de platina(II), onde o centro metálico possui, em todos os complexos, geometria quadrática planar com número de coordenação igual a quatro. Os ligantes triazenidos, em todos os compostos de platina, apresentam em um dos anéis fenila um átomo de halogênio em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro também posição *orto* a cadeia de nitrogênios.

O modo de coordenação dos ligantes em todos os complexos é monodentado terminal, onde o íon triazenido forma uma ligação η^1 com o centro de Pt(II). A cadeia diazoamínica encontra-se desprotonada, conferindo uma carga formal -1 para cada molécula de ligante dos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)**. A carga formal negativa da cadeia de nitrogênios $[-N=N-N^-]$ é contrabalanceada pela carga positiva oriunda da platina(II), conferindo desta forma a eletroneutralidade destes complexos. Nos complexos **(10)** e **(11)** além da cadeia diazoamínica com carga formal -1, há também um átomo de cloro,

com carga formal -1, os quais são contrabalanceados pelo átomo de platina, resultando na eletroneutralidade dos mesmos.

O átomo de platina para o complexo **(7)** localiza-se na posição cristalográfica x, y, z com coordenadas fracionárias [Pt: $\frac{1}{2}$; 0,45205; $\frac{1}{4}$], possuindo um simetria local $.2.$, determinando que a parte assimétrica do complexo é composta por um íon ligante triazenido [$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$]⁻ e uma molécula neutra de piridina completando a esfera de coordenação do platina. A parte simétrica do composto é gerada através da operação de simetria $-x, y, \frac{1}{2}-z$ com as piridinas coordenadas em geometria *cis*, simetricamente dependentes entre si através de um centro de inversão localizado no átomo de platina.

Os átomos de platina nos complexos **(8)** e **(9)** localizam-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Pt: 0,52225; 0,54110; 0,59558] **(8)** e [0,52038; 0,05024; 0,09859] **(9)**. Estes dois complexos são acêntricos, o que determina que suas estruturas sejam compostas por dois íons ligantes triazenidos [$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$]⁻ **(8)** e [$\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$]⁻ **(9)** e duas moléculas neutras de piridina em geometria *cis*, independentes entre si simetricamente.

Os átomos de platina nos complexos **(10)** e **(11)** localizam-se em posições cristalográficas x, y, z com coordenadas fracionárias [Pt: 0,79562; 0,04268; 0,57564] **(10)** e [0,42672; 0,33443; 0,22772] **(11)**. Estes dois complexos são acêntricos, o que determina que suas estruturas sejam compostas por um íon ligante triazenido [$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$]⁻, duas moléculas neutras de piridina em geometria *trans* e um átomo de cloro para **(10)** e um íon triazenido [$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$]⁻, duas moléculas neutras de trifenilfosfina em geometria *cis* e um átomo de cloro para o complexo **(11)**.

Nos complexo **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)** observa-se a existência de fracas interações anagósticas, onde os átomos envolvidos nessas interações são hidrogênios dos ligantes triazenidos e o centro metálico, conforme pode ser observado nas figuras anteriores e na tabela 31 se encontram listados os parâmetros geométricos das interações anagósticas dos complexos **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)**.

Tabela - 31: Parâmetros geométricos para as interações anagósticas dos complexos **(8)**, **(9)**, **(10)** e **(11)**.

Complexo	$d(M\cdots H)$ (Å)	$d(M\cdots C)$ (Å)	$M\cdots H-C$ (°)
(8)	Pt\cdotsH22	Pt\cdotsC22	Pt\cdotsH22-C22
	2,8372	3,2638	110
(9)	Pt\cdotsH42	Pt\cdotsC42	Pt\cdotsH42-C42
	2,7373	3,2560	114
(9)	Pt\cdotsH22	Pt\cdotsC22	Pt\cdotsH22-C22
	2,8213	3,2761	110
(10)	Pt\cdotsH42	Pt\cdotsC42	Pt\cdotsH42-C42
	2,7630	3,2312	113
(10)	Pt\cdotsH22	Pt\cdotsC22	Pt\cdotsH22-C22
	2,8450	3,2979	111
(11)	Pt\cdotsH22	Pt\cdotsC22	Pt\cdotsH22-C22
	2,8320	3,3010	112

Analisando os parâmetros geométricos das interações anagósticas dos complexos observa-se que as distâncias $M\cdots H$ situam seus valores entre 2,3 e 2,9 Å e os ângulos $M\cdots H-C$ encontram-se entre 110 e 170° estando de acordo para a caracterização desse tipo de interação.⁵³

A geometria da platina em todos os complexos é quadrática planar, dsp^2 . No complexo **(7)** o átomo de platina é constituído por um ligante triazenido [Pt-N13 = 2,0387(18) Å] e uma molécula neutra de piridina [Pt-N2 = 2,0285(19) Å, com ângulos [N13-Pt-N2 = 87,29(8), N13'-Pt-N13 = 96,49(11) e N2-Pt-N2' = 89,02(11)°], todos próximos a 90°, confirmando a geometria que é completada por um centro de inversão localizado no átomo de platina. [Código de simetria ('): -x, y, ½-z]. Nos complexos **(8)** e **(9)** os átomos de platina são constituídos por dois ligantes triazenido **(8)** [Pt-N13 = 2,008(7) e Pt-N23 = 2,026(7) Å]; **(9)** [Pt-N13 = 2,009(15) e Pt-N23 = 2,025(17) Å], e duas moléculas neutra de piridina **(8)** [Pt-N3 = 2,026(7) e Pt-N4 = 2,035(7) Å]; **(9)** [Pt-N3 = 2,034(17) e Pt-N4 = 2,034(18) Å], com ângulos **(8)** [N13-Pt-N23 = 89,70(3); N3-Pt-N23 = 91,30(3); N13-Pt-N4 = 90,40(7) e N3-Pt-N4 = 88,50(3)°] **(9)** [N13-Pt-N23 = 89,35(7); N3-Pt-N23 = 92,40(7); N13-Pt-N4 = 90,65(7) e N3-Pt-N4 = 87,61(7)°] todos próximos a 90°, confirmando a geometria dsp^2 . No complexo **(10)** o centro metálico é composto por um ligante triazenido [Pt-N13 = 2,018(3) Å], duas moléculas neutras de piridina [Pt-N2 = 2,024(4) e Pt-N3 = 2,011(4) Å], e um átomo de cloro [Pt-Cl = 2,335(9) Å], com ângulos de [N13-Pt-N3 =

88,91(14); N13–Pt–N2 = 89,25(14); N3–Pt–Cl = 91,66(10) e N2–Pt–Cl = 90,34(10)]. No complexo **(11)** o centro metálico é constituído por um ligante triazenido [Pt–N13 = 2,070(5) Å], duas moléculas neutras de trifenilfosfina [Pt–P1 = 2,249(16) e Pt–P2 = 2,270(16) Å], e um átomo de cloro [Pt–Cl = 2,238(4) Å], com ângulos de [N13–Pt–Cl = 84,12(18); N13–Pt–P1 = 93,35(16); P2–Pt–Cl = 84,43(10) e P1–Pt–P2 = 98,11(6)]. Na tabela 32 podemos comparar distâncias e ângulos envolvidos na geometria de coordenação dsp^2 com complexos semelhantes encontrados na literatura.

Tabela - 32: Comparação de distâncias e ângulos de ligação dos complexos de platina(II) com a literatura.

	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	V1 ⁸³	V2 ⁸³	X1 ⁸⁴
Pt-N_{triazeno}	2,038(18)	2,008(7) 2,026(7)	2,009(15) 2,025(17)	2.018(3)	2.070(5)	2,031(3)	2,042(5)	2.078(5)
Pt-N_{piridina}	2,028(19)	2,026(7)	2,034(17)	2.024(4)	----	2,034(3)	2,022(6)	----
	----	2,035(7)	2,034(18)	2.011(4)	----	----	----	----
N=N	1,279(2)	1,280(10)	1,272(2)	1.281(5)	1.278(7)	1,278(4)	1,276(8)	1.307(7)
N-N	1,325(3)	1,323(10)	1,326(2)	1.333(5)	1.339(7)	1,332(4)	1,318(7)	1.309(7)
Pt-Cl	----	----	----	2.335(9)	2.238(4)	----	----	2.3569(16)
Pt-P_(Ph)	----	----	----	----	2.249(16) 2.270(16)	----	----	2.2724(17) 2.2496(16)
N_t-Pt-N_t	96,49(11)	89,70(3)	89,35(7)	----	----	90,71(157)	90,6(3)	----
N_t-Pt-N_{Py}	89,29(8)	91,30(3)	90,65(7)	88.91(14)	----	90,80(13)	91,0(2)	----
		90,4(3)	92,40(7)	89.25(14)	----	----	----	----
N_{py}-Pt-N_{Py}	89,02(11)	88,50(3)	87,61(7)	----	----	88,2(2)	87,96(16)	----
N-N=N	114,21(18)	113,9(7) 111,9(8)	113,9(16) 113,67(17)	112.9(3)	113.2(5)	114,0(4)	113,7(3)	112.7(5)
Cl-Pt-P_{Ph}	----	----	----	----	84.43(10)	----	----	85.11(6)
P_{Ph}-Pt-P_{Ph}	----	----	----	----	98.11(6)	----	----	99.28(6)
N_t-Pt-Cl	----	----	----	----	84.12(18)	----	----	85.81(15)
N_t-Pt-P_{Ph}	----	----	----	----	93.35(16)	----	----	89.93(15)

Analisando os valores da tabela 32 podemos observar que os valores das distâncias Pt–N são todos compreendidos entre 2,00 e 2,07 Å, que são menores que a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos que é 2,08 Å¹². As distâncias N–N são 1,30 – 1,32 Å aproximadamente e as N=N estão compreendidas 1,27 e 1,30 Å. A literatura apresenta para essas ligações N–N e N=N distâncias de 1,44 e 1,24 respectivamente. Estes valores intermediários entre os valores característicos para essas ligações simples e duplas entre os átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia triazenídica em direção aos substituintes terminais. Nas tabelas 33 e 34, encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os complexos de platina.

Tabela - 33: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos **(7)**, **(8)** e **(9)**. Desvio padrão entre parênteses.

	(7)	(8)	(9)
Pt–N13	2,038(18)	2,008(7)	2,009(15)
Pt–N23	----	2,026(7)	2,025(17)
Pt–N _{Py}	Pt–N2 = 2,028(19)	Pt–N3 = 2,026(7) Pt–N4 = 2,035(7)	Pt–N3 = 2,034(17) Pt–N4 = 2,034(18)
N11–N12	1,279(2)	1,280(10)	1,272(2)
N12–N13	1,325(3)	1,323(10)	1,326(2)
N21–N22	----	1,286(10)	1,282(2)
N22–N23	----	1,331(10)	1,330(2)
N13–C21	1,408(3)	1,404(11)	1,399(2)
N23–C41	----	1,405(11)	1,414(3)
N11–C11	1,410(3)	1,395(10)	1,413(3)
N21–C31	----	1,426(10)	1,403(3)
C12–X	1,738(3)	1,893(9)	2,904(2)
C32–X	----	1,908(10)	2,103(2)
C26–N1	1,504(3)	1,497(12)	1,485(3)
C46–N2	----	1,483(13)	1,475(3)
N1–O1	1,165(3)	1,198(11)	1,208(2)
N1–O2	1,212(3)	1,220(11)	1,217(2)
N2–O3	----	1,200(15)	1,216(3)
N2–O4	----	1,234(16)	1,220(2)
N _i –Pt–N _{Py}	N13–Pt–N2 = 87,29(8)	N13–Pt–N4 = 90,40(3)	N13–Pt–N4 = 90,65(7)
N _{Py} –Pt–N _{Py}	N2'–Pt–N2' = 89,02(11)	N3–Pt–N4 = 88,50(3)	N3–Pt–N4 = 87,61(7)
N _i –Pt–N _i	N13–Pt–N13' = 96,49(11)	N13–Pt–N23 = 89,35(7)	N13–Pt–N23 = 89,35(7)
N _i –Pt–N _{Py}	N13'–Pt–N2' = 87,29(8)	N23–Pt–N3 = 91,30(3)	N23–Pt–N3 = 92,40(7)
N11–N12– N13	114,21(18)	113,9(7)	113,9(16)
N21–N22– N23	----	111,9(8)	113,67(17)

X = Cl para **(7)**, Br para **(8)** e I para **(9)**.

[Código de simetria ('): -x, y, ½-z].

Tabela - 34: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos **(10)** e **(11)**. Desvio padrão entre parênteses.

	(10)	(11)
Pt–N13	2,015(5)	2,070(5)
Pt–Cl	2,3358(14)	2,238(4)
Pt–P	-----	Pt–P1 = 2,2499(16)
	-----	Pt–P2 = 2,2700(16)
Pt–N _{Py}	Pt–N2 = 2,020(6)	-----
	Pt–N3 = 2,009(5)	-----
N11–N12	1,281(8)	1,278(7)
N12–N13	1,334(7)	1,339(7)
N13–C21	1,403(9)	1,413(8)
N11–C11	1,416(8)	1,410(8)
C12–Br	1,900(7)	1,895(8)
C26–N1	1,554(6)	1,546(14)
N1–O1	1,1762	1,148(19)
N1–O2	1,1938	1,160(19)
N _t –Pt–N _{Py}	N3–Pt–N13 = 88,8(2)	-----
	N2–Pt–N13 = 89,3(2)	-----
N _{Py} –Pt–Cl	N3–Pt–Cl = 91,76(15)	-----
	N2–Pt–Cl = 90,26(15)	-----
Cl–Pt–P	-----	Cl–Pt–P2 = 84,43(10)
N _t –Pt–Cl	-----	N11–Pt–Cl = 84,12(18)
P–Pt–P	-----	P1–Pt–P2 = 98,11(6)
N _t –Pt–P	-----	N11–Pt–P1 = 93,35(16)
N11–N12– N13	112,9(5)	113,2(5)

O complexo **(7)** apresenta um sistema cristalino *ortorrômbico*, cristalizando no grupo espacial *Pbcn* (n° 60 – *International Tables for crystallography*)¹¹. A cela unitária ortorrômbica do complexo **(7)** é formada por quatro fórmulas elementares e a projeção do preenchimento da cela está elucidada na figura 59, a qual apresenta os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial *Pbcn* retirado do *Internation Tables for Crystallography*¹¹.

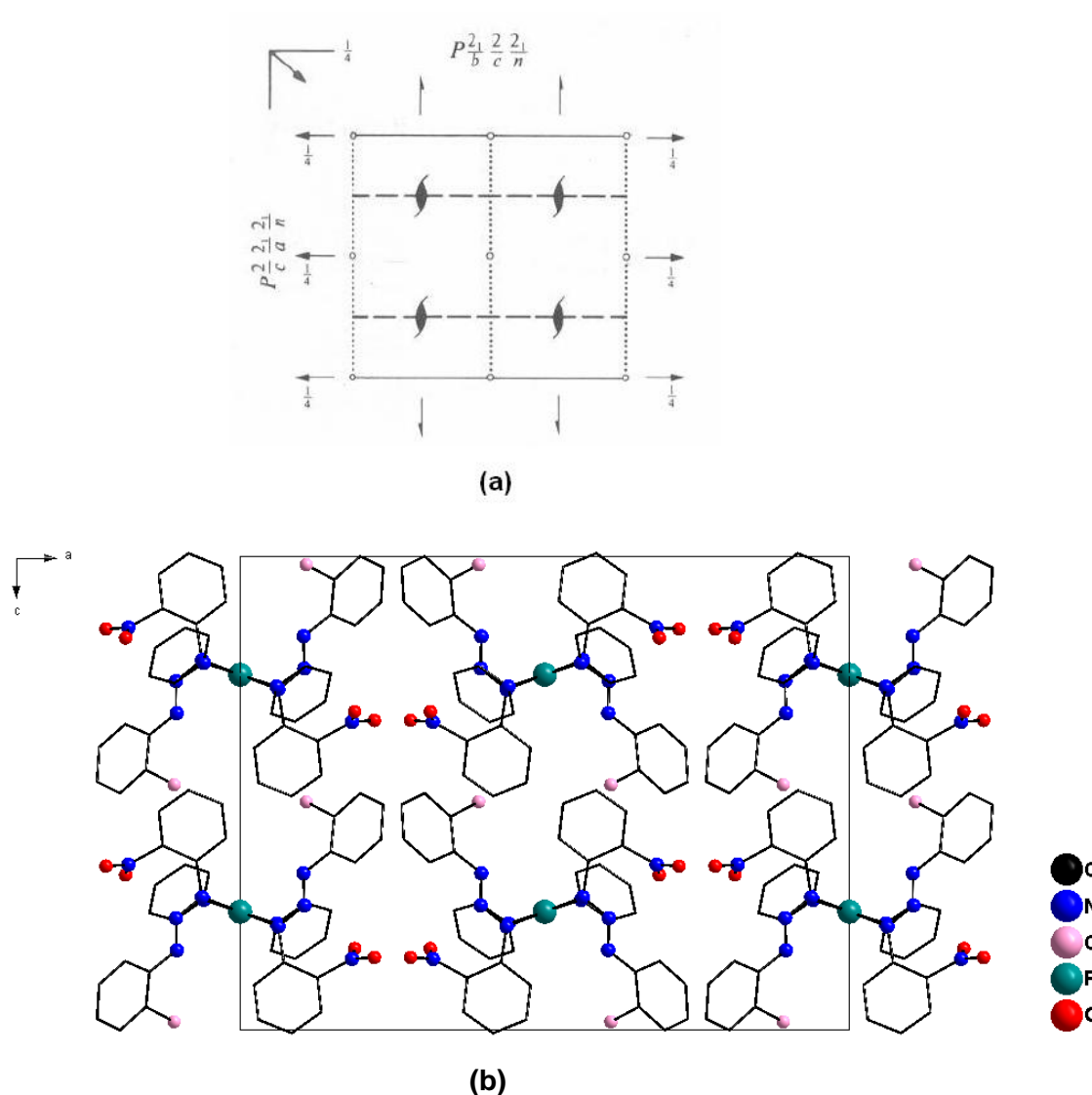


Figura - 58: Projeção (a) pictograma do grupo espacial $Pbcn$ retirado do *International Tables for Crystallography*¹¹ e (b) da cela unitária do complexo **(7)** no plano ac .

Os complexos **(8)** e **(9)** apresentam um sistema cristalino *ortorrômbico*, cristalizando no grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12_1$ (n° 19 – *International Tables for crystallography*)¹¹ com simetria de Laue mmm . A classe de reflexões coletadas ($h.k.l$), não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um tipo de Bravais P na cela unitária. O grupo espacial $P2_12_12_1$ é um grupo quiral e de acordo com os valores de parâmetro Flack [(8) 1,0363 e esd 0,0127; (9) -0,0039 e esd 0,017] as configurações representadas das estruturas moleculares envolvem as opções corretas, embora os cristais envolvam as misturas racêmicas de complexos. As celas unitárias dos complexos incluem quatro fórmulas elementares, as quais se relacionam entre si por três eixos de rotação-translação (2_1) ortogonais entre si. As reproduções

dos conteúdos de cela para o grupo espacial não-centrossimétrico $P2_12_12_1$ está elucidada na figura 60, onde podem ser analisados os operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica dos complexos **(8)** e **(9)**, respectivamente.

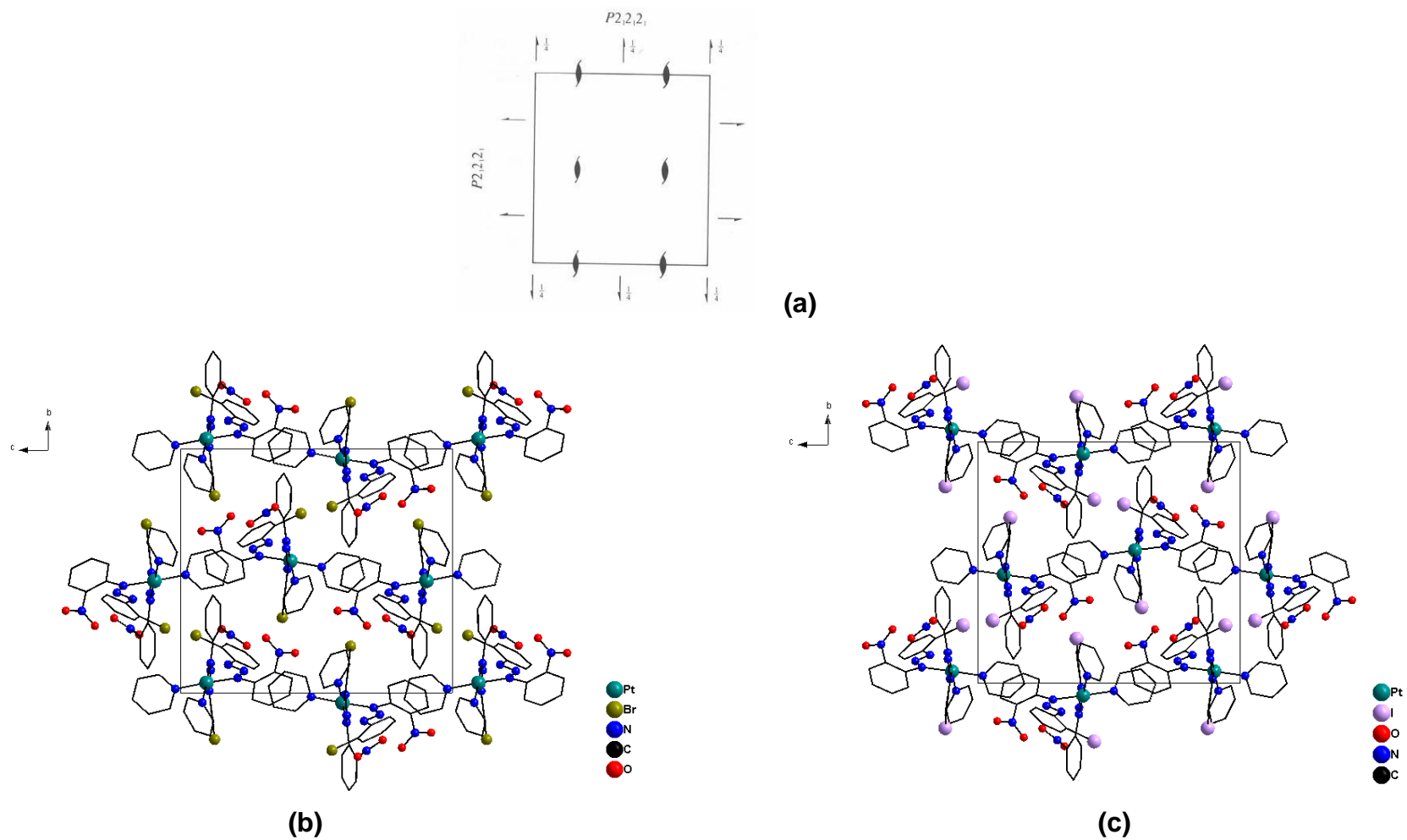


Figura - 59: (a) Pictograma do grupo espacial $P2_12_12_1$ retirado do *International Tables for Crystallography*.¹¹ (b) e (c) Projeção da cela ortorrômbica dos complexos (8) e (9) no plano ac , respectivamente. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

O complexo **(10)** apresenta um sistema cristalino *ortorrômbico*, cristalizando no grupo espacial *Pbca* (n° 61 – *International Tables for Crystallography*)¹¹ pertencente ao tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional primitiva. A simetria de Laue *mmm*, pertinente a este grupo espacial, define a simetria da rede tridimensional. O conteúdo de cela elementar é gerado pelos operadores $2/m$, 2_1 , bem como, planos de espelhamento-translação *a*, *b* e *c* paralelos aos seus respectivos eixos *a*, *b* e *c*.

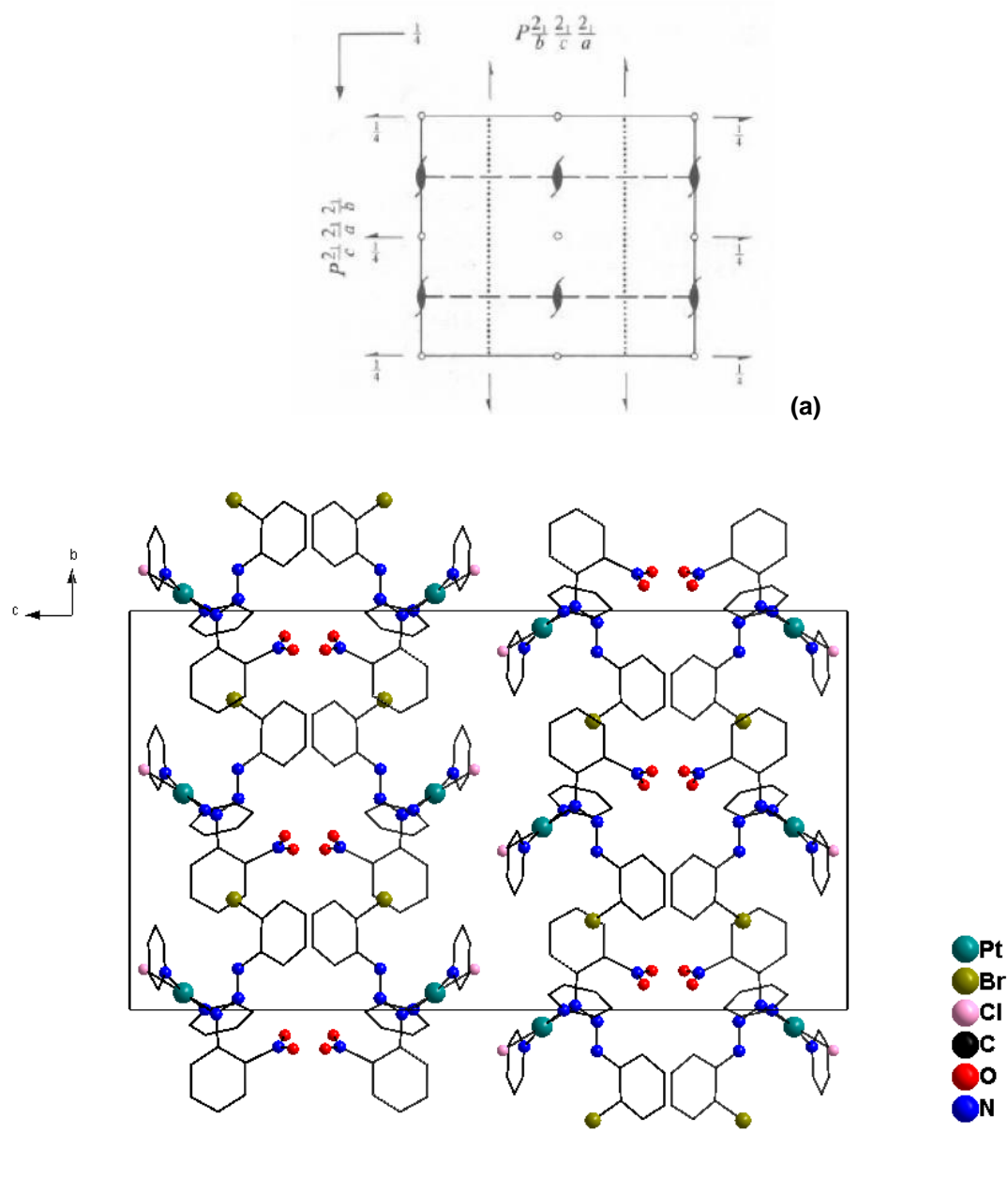


Figura - 60: (a) Pictograma do grupo espacial *Pbca* retirado do *International Tables for Crystallography*.¹¹ (b) Projeção da cela ortorrômbica do complexo **(10)** no plano *bc*. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

O complexo **(11)** cristaliza em um sistema *monoclínico* no grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹ em uma rede primitiva, tipo de Bravais P na rede cristalina tridimensional. Este grupo espacial é centrossimétrico com simetria de Laue $2/m$, incluindo quatro fórmulas elementares (Z) na cela unitária. No grupo espacial $P2_1/n$ o conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores $\bar{1}$, 2_1 e um plano de translação n paralelo ao plano ac , sendo importante destacar que esse grupo espacial envolve uma transformação especial do grupo espacial $P2_1/c$ com a troca dos eixos cristalográficos a e c , sendo que o a corresponde a diagonal dos eixos cristalográficos ac dos grupo espacial padrão $P2_1/c$. A figura 61 apresenta uma relação entre o pictograma com os operadores de simetria e a projeção da cela para o complexo **(11)**.

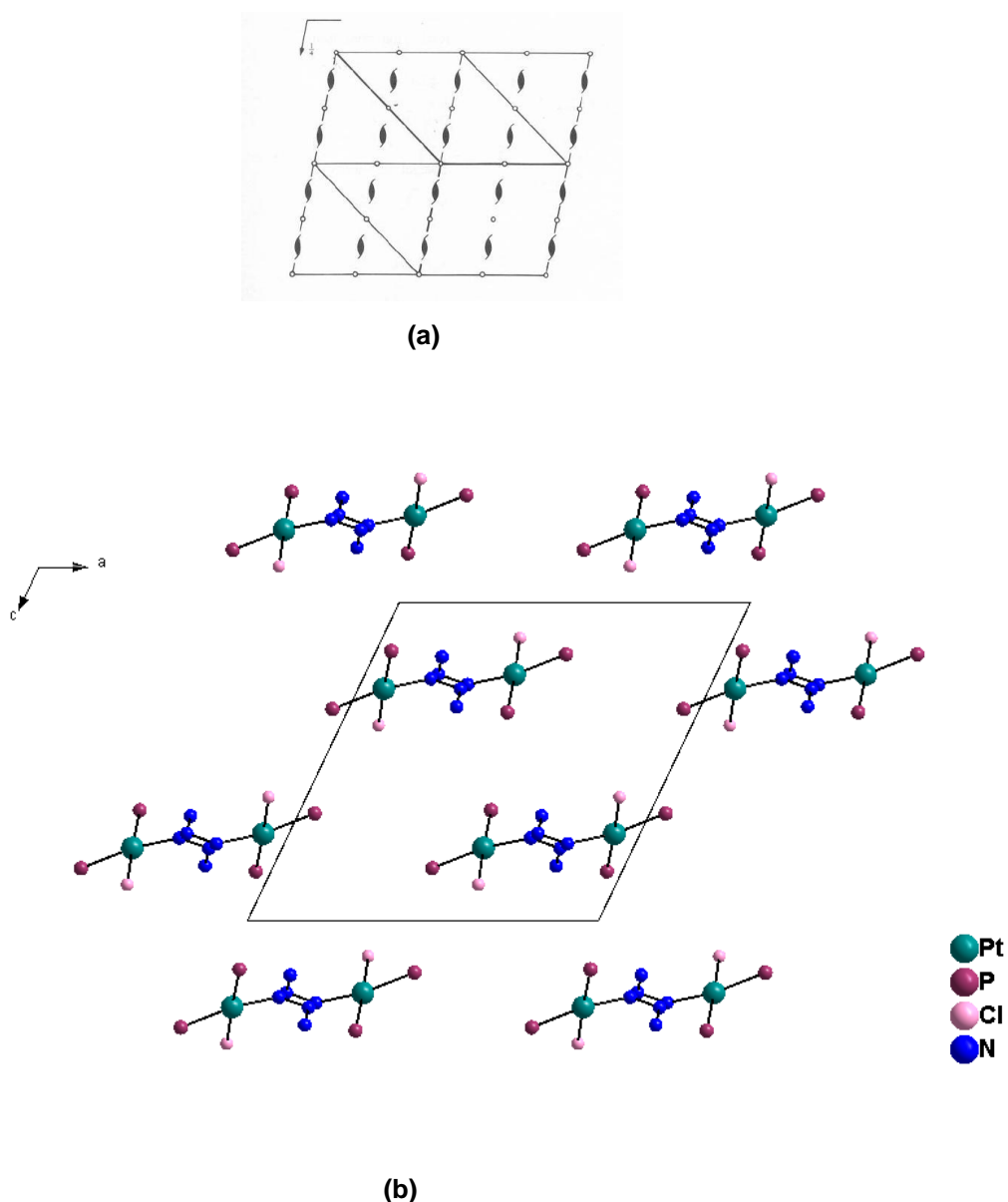


Figura - 61: (a) Pictograma do grupo espacial $P2/n$ retirado do *International Tables for Crystallography*.¹¹ (b) Projeção da cela monoclinica do complexo **(11)** no plano **ac**. Alguns átomos omitidos para melhor visualização.

Analisando os íons ligantes parcialmente isolados do ambiente de coordenação da platina nos complexos **(7)** ao **(11)**, pode-se verificar uma pequena variação do desvio da planaridade dos fragmentos dos ligantes, porém notam-se significativos valores dos ângulos interplanares entre estes fragmentos. Estes valores estão listados na tabela 35 conforme se pode observar nas Figuras a seguir.

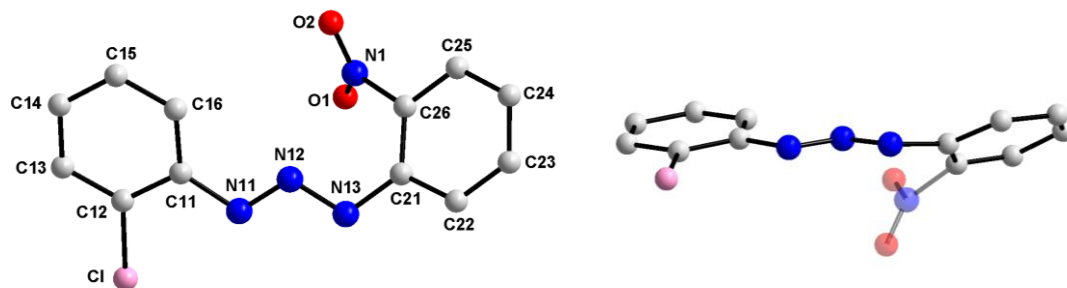


Figura - 62: Projeção dos íons triazenidos $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo **(7)** isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.

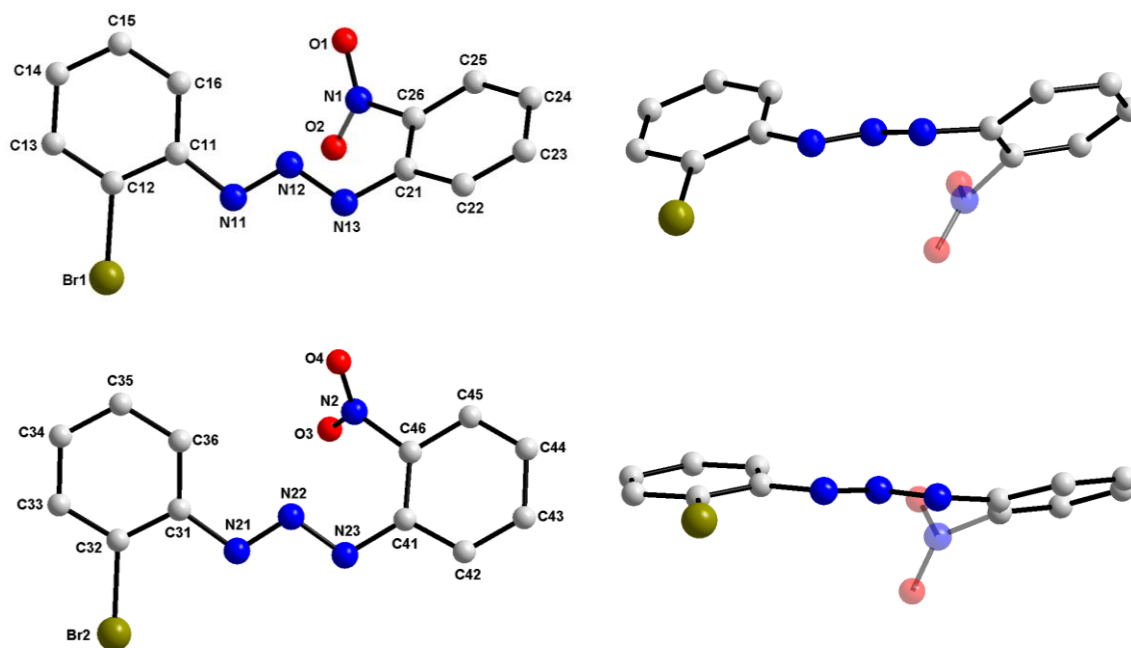
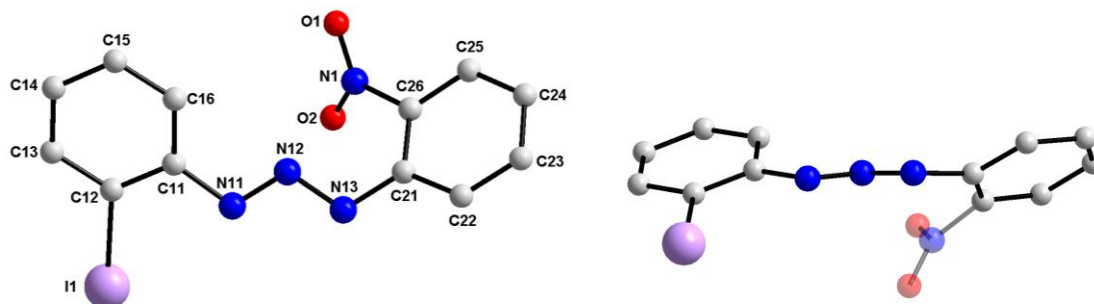


Figura - 63: Projeção dos íons triazenidos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo **(8)** isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.



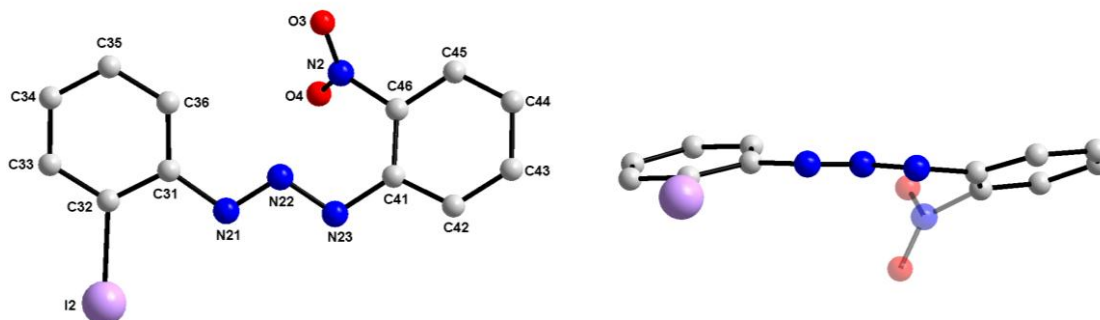


Figura - 64: Projeção dos íons triazenidos $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo **(9)** isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.

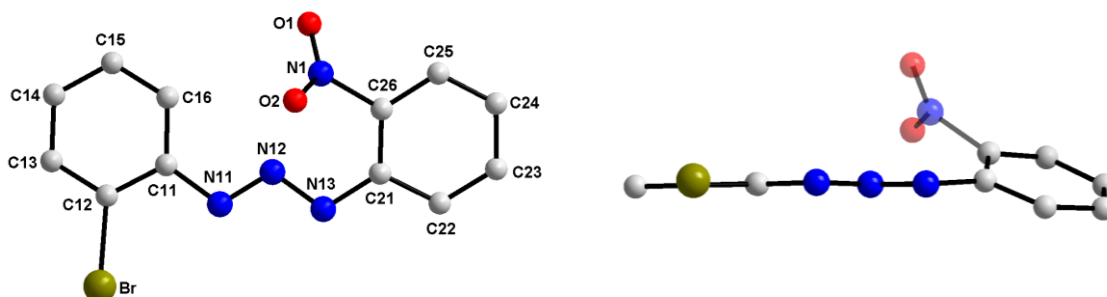


Figura - 65: Projeção dos íons triazenidos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo **(10)** isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.

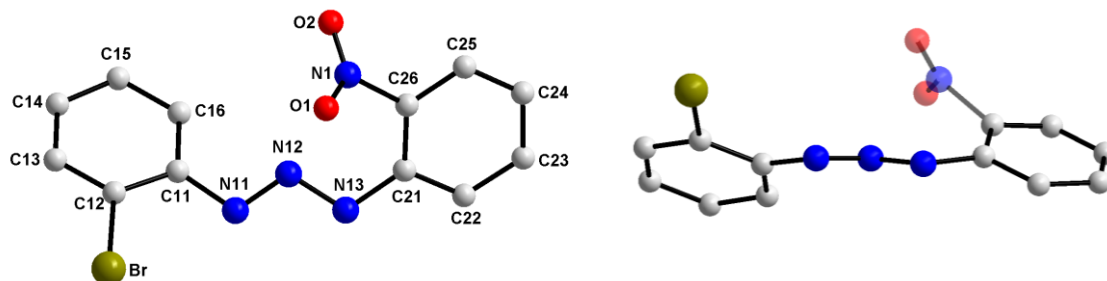


Figura - 66: Projeção dos íons triazenidos $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ do complexo **(11)** isolados do ambiente de coordenação da Pt(II) indicando o desvio da planaridade global.

Tabela - 35: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos (7) ao (11). Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s	Ângulo interplanar
(7)	C11–C16 / C21–C26	0,0049 / 0,0205	35,43(5)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0049 / 0,000	4,98(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0205 / 0,000	31,53(4)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0205 / 0,000	54,07(5)
(8)	C11–C16 / C21–C26	0,0057 / 0,0126	55,39(4)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0057 / 0,000	24,97(5)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0126 / 0,000	34,12(6)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0126 / 0,000	51,96(3)
	C31–C36 / C41–C46	0,0056 / 0,0094	23,08(3)
	C31–C36 / N21, N22, N23	0,0056 / 0,000	10,55(5)
	C41–C46 / N21, N22, N23	0,0094 / 0,000	20,34(6)
	C41–C46 / N2, O3, O4	0,0094 / 0,000	60,55(3)
(9)	C11–C16 / C21–C26	0,0025 / 0,0112	51,46(4)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0025 / 0,000	24,43(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0112 / 0,000	31,85(4)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0112 / 0,000	53,82(4)
	C31–C36 / C41–C46	0,0089 / 0,0173	24,54(5)
	C31–C36 / N21, N22, N23	0,0089 / 0,000	14,39(5)
	C41–C46 / N21, N22, N23	0,0173 / 0,000	20,42(6)
	C41–C46 / N2, O3, O4	0,0173 / 0,000	58,68(5)
(10)	C11–C16 / C21–C26	0,0031 / 0,0212	26,49(4)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0031 / 0,000	2,88(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0212 / 0,000	26,78(5)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0212 / 0,000	56,30(3)
(11)	C11–C16 / C21–C26	0,0107 / 0,0192	54,29(4)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0107 / 0,000	33,10(4)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0192 / 0,000	25,16(4)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0192 / 0,000	54,50(3)

Na estruturas dos complexos de platina observa-se que os fragmentos dos ligantes triazenidos $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (7), $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (8), $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (9), $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (10) e $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ (11) não sofrem um significativo desvio da planaridade, por serem fragmentos aromáticos, fragmentos estes que através de efeito de ressonância –M contribuem para uma coplanaridade no fragmento formado pelo ligante triazenido ligado ao centro metálico de Pt(II). A deslocalização eletrônica dos elétrons π do substituinte nitro (o-NO₂) muito

próxima da cadeia diazoamínica resultam em consideráveis valores dos ângulos interplanares de 45-60° entre o grupo nitro e o fragmento aromático que ele está coordenado. Isso se deve provavelmente pelo grupo nitro estar em posição *orto*, já que isso não é observado quando temos grupamento nitro em posições *meta*⁹⁹ e *para*⁸³, onde o grupamento nitro se encontra praticamente coplanar ao anel fenila do ligante triazendo. Os efeitos eletrônicos e as interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio são fatores que também podem contribuir para o desvio médio da planaridade global dos compostos.

4.1.3.1. Supramolecularidade dos Complexos de Platina

No complexo (7) existe a presença de interações intermoleculares C-H...O e C-H...Ph resultando na formação de um arranjo supramolecular tridimensional.

Primeiramente as moléculas do complexo (7) se reproduzem formando uma arranjo bidimensional direção cristalográfica [100] e [001] *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C13–H13...O2ⁱ (Tabela 37) e interações aromáticas C25–H25...Mⁱⁱ, conforme representado na figura 69.

Na interação C13–H13...O2ⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C13 da molécula de piridina com o acceptor O2ⁱ do grupo nitro. A distância entre o átomo doador C13 ao acceptor O2ⁱ é 3,4058 Å, com ângulo de 140,24°. [*Código de simetria* (i): 1.5-x, ½-y, ½+z].

A interação aromática C25–H25...Mⁱⁱ ocorre entre o átomo doador C25 do anel fenila terminal do triazeno com o acceptor Mⁱⁱ (ponto centróide C11–C16). A distância do doador C25 ao acceptor Mⁱⁱ é 3,339 Å com ângulo de 119,60°. Os fragmentos que envolvem a determinação dessa interação são C21–C26 / C11ⁱⁱ–C16ⁱⁱ conforme representação na Figura 68 e descrição dos parâmetros geométricos na tabela 36. [*Código de simetria* (ii): x, -y, -½+z].

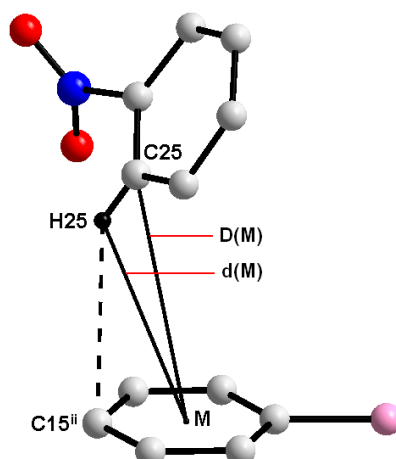


Figura - 67: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...Ph C21–C26 / C11ⁱⁱ–C16ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria (ⁱⁱ): x, -y, -1/2+z].

Tabela - 36: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H...Ph) do complexo (**7**).

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C25–H25...C15 ⁱⁱ	C25...C15 ⁱⁱ	H25...C15 ⁱⁱ	C25–H25...C15 ⁱⁱ	C25...M	H25...M	C15–H15...M
	3,8737	3,115	140,02	3,883	3,339	119,60

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de simetria (ⁱⁱ): x, -y, -1/2+z].

A figura 69 apresenta a projeção no plano **ac** do arranjo supramolecular 2-D formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C13–H13...O2ⁱ e interações aromáticas C25–H25...Mⁱⁱ. [Códigos de simetria (ⁱ): 1.5-x, 1/2-y, 1/2+z; (ⁱⁱ): x, -y, -1/2+z].

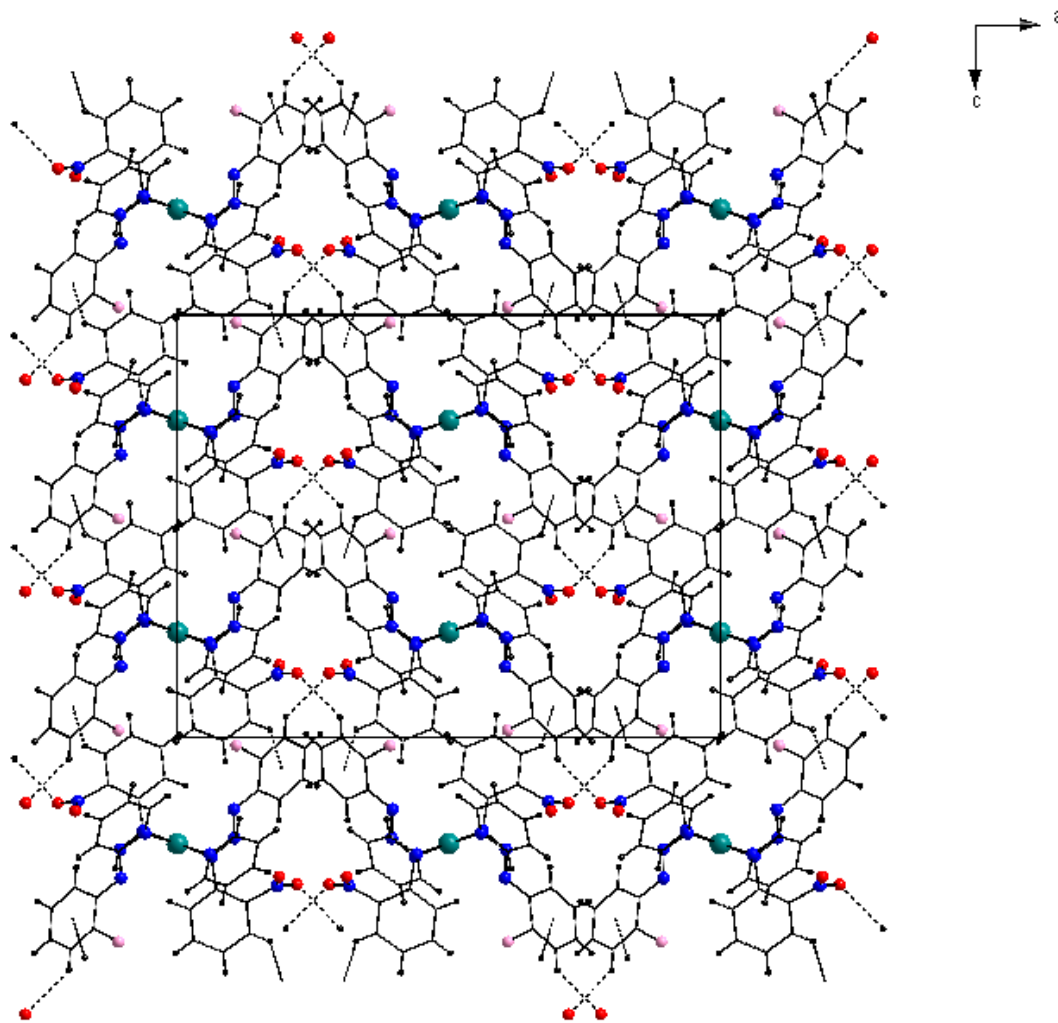


Figura - 68: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(7)**, na direção cristalográfica do eixo **b**, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C13–H13···O2ⁱ e C25–H25···Mⁱⁱ, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria (ⁱ): 1.5-x, ½-y, ½+z; (ⁱⁱ): x, -y, -½+z].

Ocorre a expansão do arranjo 2-D para 3-D *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C33–H33···O2ⁱⁱⁱ (Tabela 37), as quais reproduzem as moléculas na direção cristalográfica [010]. Nesta interação as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C33 da molécula de piridina com o aceptor O2ⁱⁱⁱ do grupo nitro, onde a distância entre o átomo doador C33 ao aceptor O2ⁱⁱⁱ é 3,4697 Å e o ângulo é 167,28°. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): x, 1+y, z].

Na figura 70 está a projeção do arranjo supramolecular tridimensional com projeção no eixo cristalográfico **b**, formado pelas interações C13–H13···O2ⁱ, C25–H25···Mⁱⁱ e C33–H33···O2ⁱ com crescimento nas direções cristalográficas [100], [010] e [001]. [Códigos de simetria (ⁱ): 1.5-x, ½-y, ½+z; (ⁱⁱ): x, -y, -½+z; (ⁱⁱⁱ): x, 1+y, z].

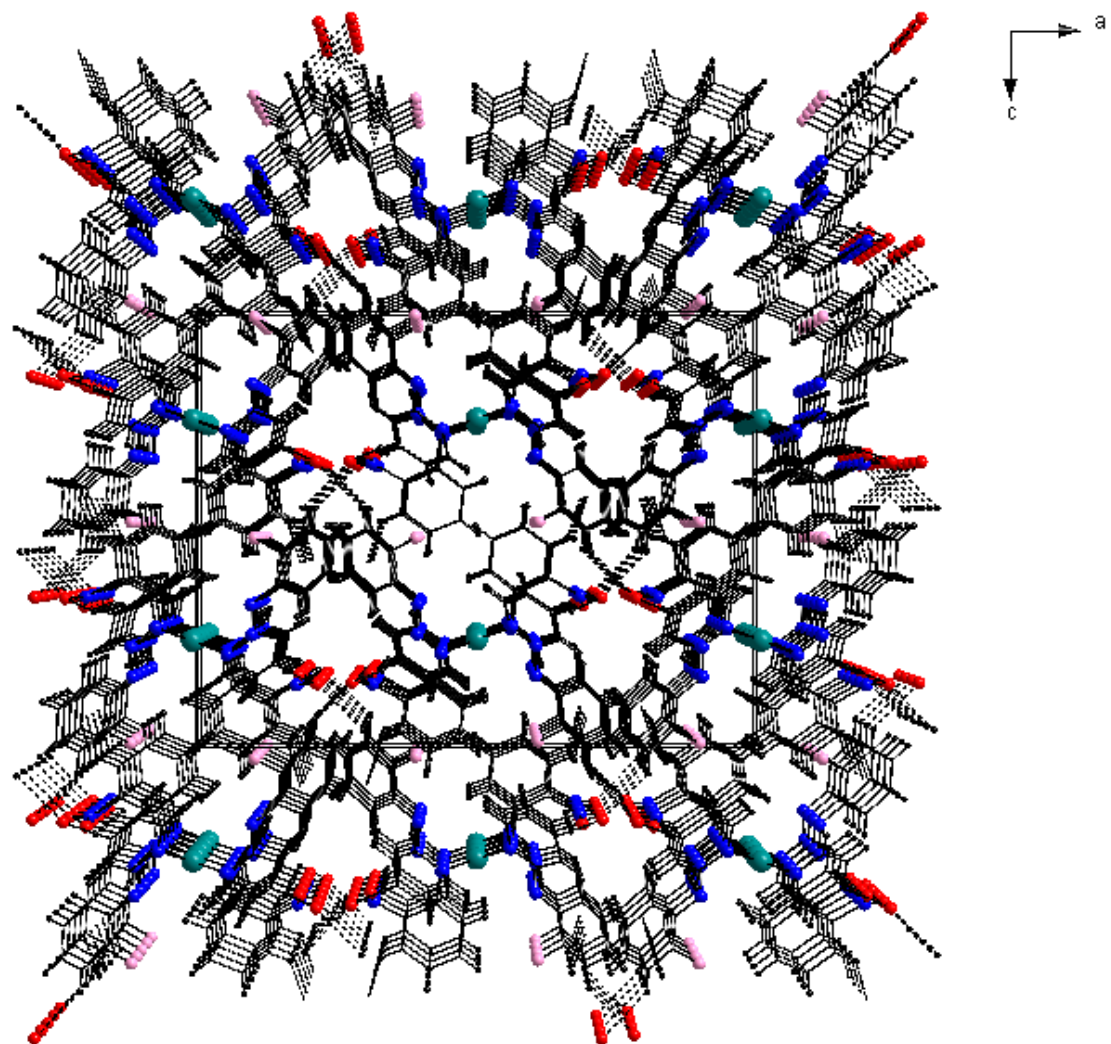


Figura - 69: Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo **(7)** na direção cristalográfica do eixo **b**, formando por interações C13–H13...O2ⁱ, C25–H25...Mⁱⁱ e C33–H33...O2ⁱⁱⁱ, apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria (i): 1.5-x, ½-y, ½+z; (ii): x, -y, -½+z; (iii): x, 1+y, z].

Tabela - 37: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e do complexo **(7)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C13–H13...O2 ⁱ	0,93	2,6385	3,4058	140
C33–H33...O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,5564	3,4697	167

[Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, -y, ½+z, (ⁱⁱⁱ): 2-x, -½+y, ½-y].

No complexo **(8)** existe a presença de interações intermoleculares C–H...O, C–H...Ph, C–Br...Ph e C–Br...O–N, resultando na formação de um arranjo supramolecular tridimensional.

Primeiramente as moléculas do complexo **(8)** se reproduzem através de um eixo de rotação translação (2₁), paralelo ao eixo **a**, formando uma cadeia infinita na direção cristalográfica [001], via ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52...O3ⁱ, C53–H53...O3ⁱ [*R*₁²(5)] e interações aromáticas C15–H15...Mⁱⁱ, onde M é o ponto centróide do anel C31–C36.

Nas interações C52–H52...O3ⁱ e C53–H53...O3ⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C52 e C53 da molécula de piridina com o acceptor bifurcado O4ⁱ do grupo nitro. As distâncias entre os átomos doadores C52 e C53 ao acceptor bifurcado O4ⁱ são 3,160(2) e 3,250(5) Å, com ângulos de 127 e 118°. [Código de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z].

A interação aromática C15–H15...Mⁱⁱ ocorre entre o átomo doador C15 do anel fenila terminal do triazeno com o aceptores π (ponto centróide C31–C36). A distância do doador C15 ao acceptor Mⁱⁱ é 3,385 Å com ângulo de 143°. Os fragmentos que envolvem a determinação dessa interação são C11–C16 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ conforme representação na figura 71 e descrição dos parâmetros geométricos na tabela 38. [Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z, (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z].

Tabela - 38: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H...Ph) do complexo **(8)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C15–H15...C32 ⁱⁱ	C15...C32 ⁱⁱ	H15...C32 ⁱⁱ	C15–H15...C32 ⁱⁱ	C15...M	H15...M	C15–H15...M
	3,6513	2,811	150,85	3,385	2,593	143,35

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de simetria (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z].

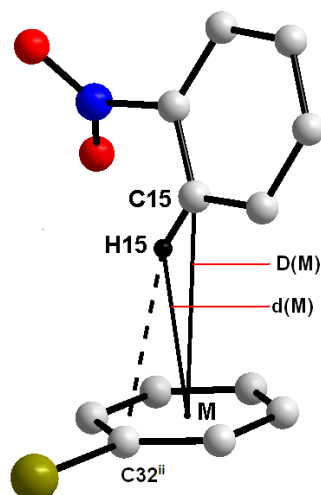


Figura - 70: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...Ph C11–C16 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z].

A figura 72 apresenta a projeção no eixo **b** inclinado do arranjo supramolecular 1-D formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52...O3ⁱ, C53–H53...O3ⁱ [$R_1^2(5)$] e C15–H15...Mⁱⁱ com reprodução na cristalográfica [001]. As interações C52–H52...O3ⁱ e C53–H53...O3ⁱ [Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z, (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z].

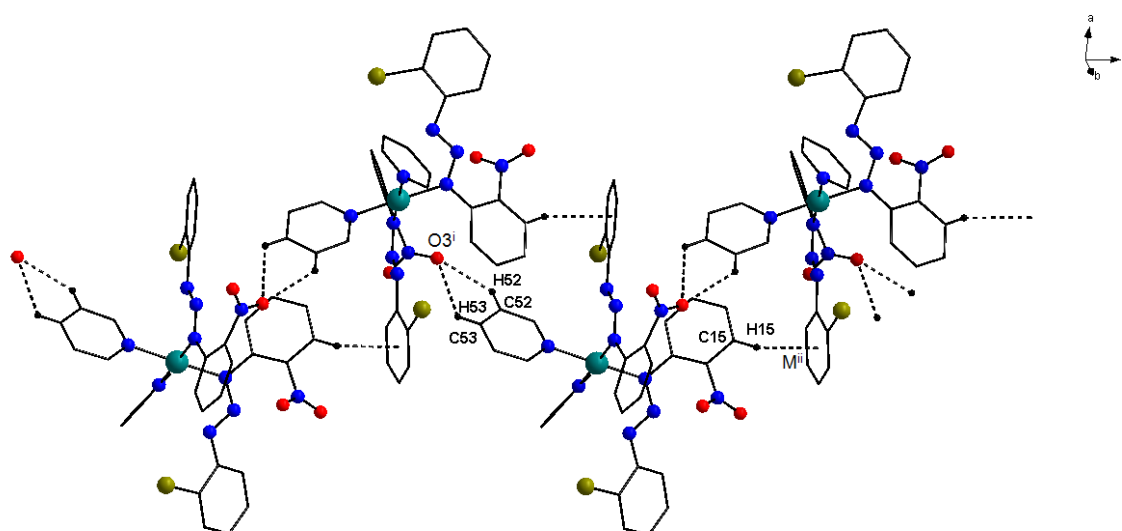


Figura - 71: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (**8**), na direção cristalográfica do eixo **b** inclinado, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52...O3ⁱ, C53–H53...O3ⁱ [$R_1^2(5)$] e C15–H15...Mⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z, (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z].

No complexo **(8)** também observa-se a presença de interações halogenadas C–Br \cdots π . Segundo Prasana e Row⁵⁰ alguns parâmetros geométricos devem ser considerados quando analisamos uma interação C–halogênio \cdots π , conforme se observa na representação adaptada para o complexo **(8)** na figura 73. Esses parâmetros são: ângulos (Φ) G \cdots C42ⁱⁱⁱ \cdots Br1, (ω) G \cdots M \cdots Br1, (θ) G \cdots C22 \cdots Br1 e distâncias (D_{pln}) G \cdots Br1, (D_{lin}) C42ⁱⁱⁱ \cdots Br1 e (D_{Atm}) M \cdots Br1. Na tabela 39 encontram-se os valores dos parâmetros da interação C–Br \cdots π do complexo **(8)** em comparação com os valores de parâmetros que confirmam a validade desta interação, levando em consideração que o raio de van der Waals do átomo de bromo é 1,85 Å e D_{Max} é 3,91 Å⁵¹, sendo o valor limite das distâncias dos parâmetros da interação C–Br \cdots π para compostos encontrados na literatura.

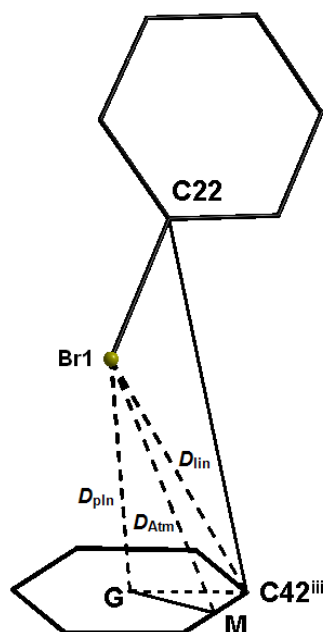


Figura - 72: Detalhes dos parâmetros da interação C–Br \cdots π . Ângulos (Φ) G \cdots C42ⁱⁱⁱ \cdots Br1, (ω) G \cdots M \cdots Br1, (θ) G \cdots C22 \cdots Br1 e distâncias (D_{pln}) G \cdots Br1, (D_{lin}) C42ⁱⁱⁱ \cdots Br1 e (D_{Atm}) M \cdots Br1.

Tabela - 39: Valores dos parâmetros geométricos da interação C–Br \cdots π .

	(Φ) G \cdots C42 ⁱⁱⁱ \cdots Br1	(ω) G \cdots M \cdots Br1	(θ) G \cdots C22 \cdots Br1	(D_{pln}) G \cdots Br1	(D_{lin}) C42 ⁱⁱⁱ \cdots Br1	(D_{Atm}) M \cdots Br1
(8) (C22–Br1 \cdots G ⁱⁱⁱ)	67°	77°	43°	3,543 Å	3,829 Å	3,598 Å
C–X \cdots π	50° < Φ < 90°	ω < 90°	θ < 60°	$D_{\text{pln}} < D_{\text{max}}$	$D_{\text{lin}} < D_{\text{max}}$	$D_{\text{Atm}} < D_{\text{max}}$

D_{max} C–X \cdots π = 3,91 Å⁵¹ (X = Br)

[Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, 1.5-y, 1-z].

Sendo assim, observamos a formação de um arranjo supramolecular 1-D *via* interações halogenadas C22–Br1⋯Gⁱⁱⁱ (onde G = ponto centróide do anel aromático C41ⁱⁱⁱ–C46ⁱⁱⁱ). A interação ocorre entre o átomo doador C22 de um anel fenila terminal do triazeno com o acceptor π (ponto centróide C41ⁱⁱⁱ–C46ⁱⁱⁱ). A distância do doador C22 ao acceptor Gⁱⁱⁱ é 3,543 Å e os fragmentos que envolvem a determinação dessa interação são C21–C26 / C41ⁱⁱⁱ–C46ⁱⁱⁱ e podem ser observados na figura 73 acima. Através dessa interação as moléculas se reproduzem na direção cristalográfica [100], através de um eixo de rotação translação (2₁), paralelo ao eixo **a**, conforme representando na figura 74. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, 1.5-y, 1-z]

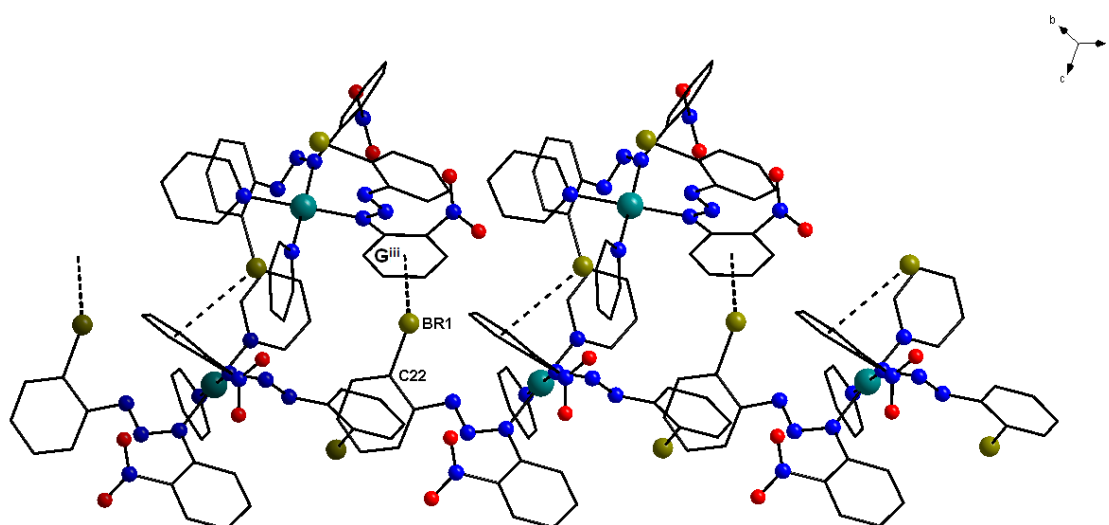


Figura - 73: Projeção do arranjo supramolecular 1-D, no eixo cristalográfico **b** inclinado, formado pelas interações C22–Br1⋯Gⁱⁱⁱ (onde G = ponto centróide do anel aromático C41ⁱⁱⁱ–C46ⁱⁱⁱ). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, 1.5-y, 1-z]

Desta forma a cadeia 1-D formada pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52⋯O3ⁱ, C53–H53⋯O3ⁱ e C15–H15⋯Mⁱⁱ expande-se para um arranjo supramolecular 2-D através das interações C22–Br1⋯Gⁱⁱⁱ, conforme a projeção na figura 75 do arranjo supramolecular 2-D no plano **ac**. [Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z; (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, ½+z; (ⁱⁱⁱ): ½+x, 1.5-y, 1-z].

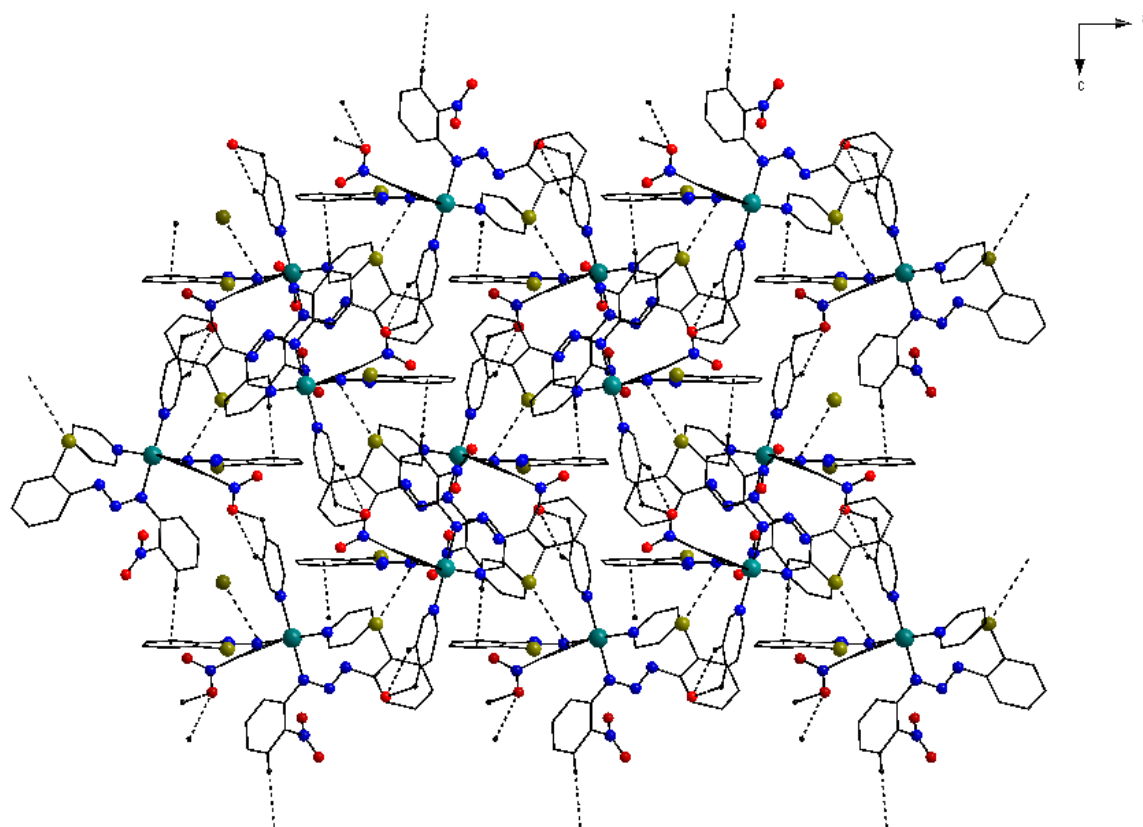


Figura - 74: Projeção do arranjo supramolecular 2-D no plano **ac** formado pelas interações C52–H52...O3ⁱ, C53–H53...O3ⁱ, C15–H15...Mⁱⁱ e C22–Br1...Gⁱⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria (ⁱ): $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (ⁱⁱ): $1.5-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, 1.5-y, 1-z$].

Ocorre uma expansão do arranjo 2-D para 3-D através de interações bromo-nitro. Nestas interações o átomo Br2 da molécula de origem faz contato com o oxigênio O1 do grupo nitro da molécula vizinha, com os parâmetros geométricos $\text{Br2}\cdots\text{O1}^{\text{iv}} = 3,3175 \text{ \AA}$ (menor que a soma dos raios de van de waal dos átomos envolvidos que é de $3,37 \text{ \AA}^{134}$) e $\text{C32}-\text{Br2}\cdots\text{O1}^{\text{iv}} = 161^\circ$. A reprodução destas interações produzem uma cadeia unidimensional, gerada pelo operador de simetria 2_1 perpendicular ao plano **bc**, na direção cristalográfica [010] conforme a figura 76. [Código de simetria (^{iv}): $1-x, -\frac{1}{2}+y, 1.5-z$].

¹³⁴ LOMMERSE, J. P. M.; et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 3108-3116, 1996.

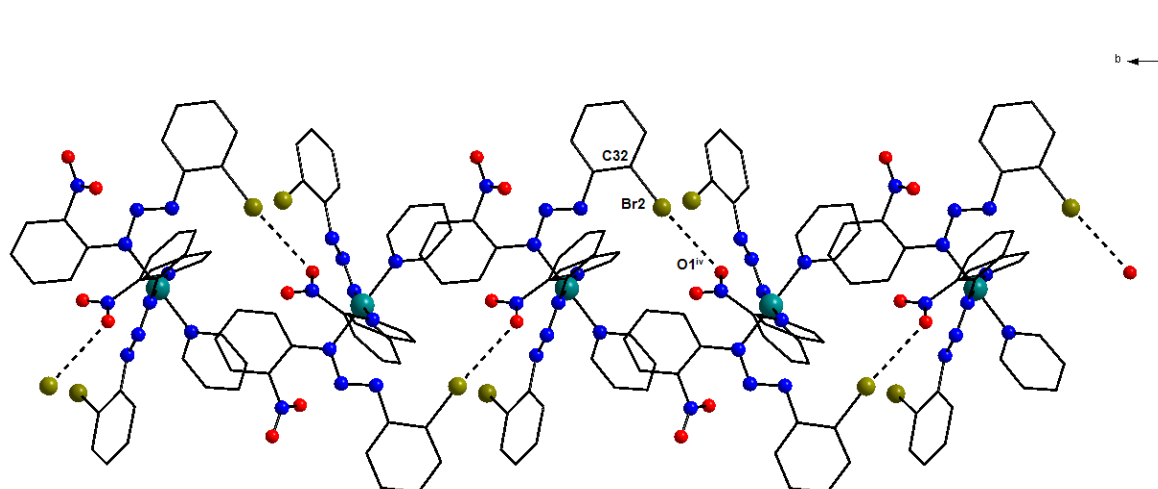


Figura - 75: Projeção da cadeia 1-D no eixo cristalográfico **c** formada pelas interações C32–Br2...O1^{iv}. Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (^{iv}): 1-x, -1/2+y, 1.5-z].

O arranjo supramolecular 3-D pode ser visualizado na figura 77, sendo formado por interações C52–H52...O3ⁱ, C53–H53...O3ⁱ, C15–H15...Mⁱⁱ, C22–Br1...Gⁱⁱⁱ e C32–Br2...O1^{iv} com reprodução nas direções cristalográficas [100], [010] e [001] através de eixos de rotação translação 2₁ paralelos ao eixo **a** e perpendicular ao plano **bc**. [Códigos de simetria (ⁱ): 1/2-x, 1-y, -1/2+z; (ⁱⁱ): 1.5-x, 1-y, 1/2+z; (ⁱⁱⁱ): 1/2+x, 1.5-y, 1-z; (^{iv}): 1-x, -1/2+y, 1.5-z].

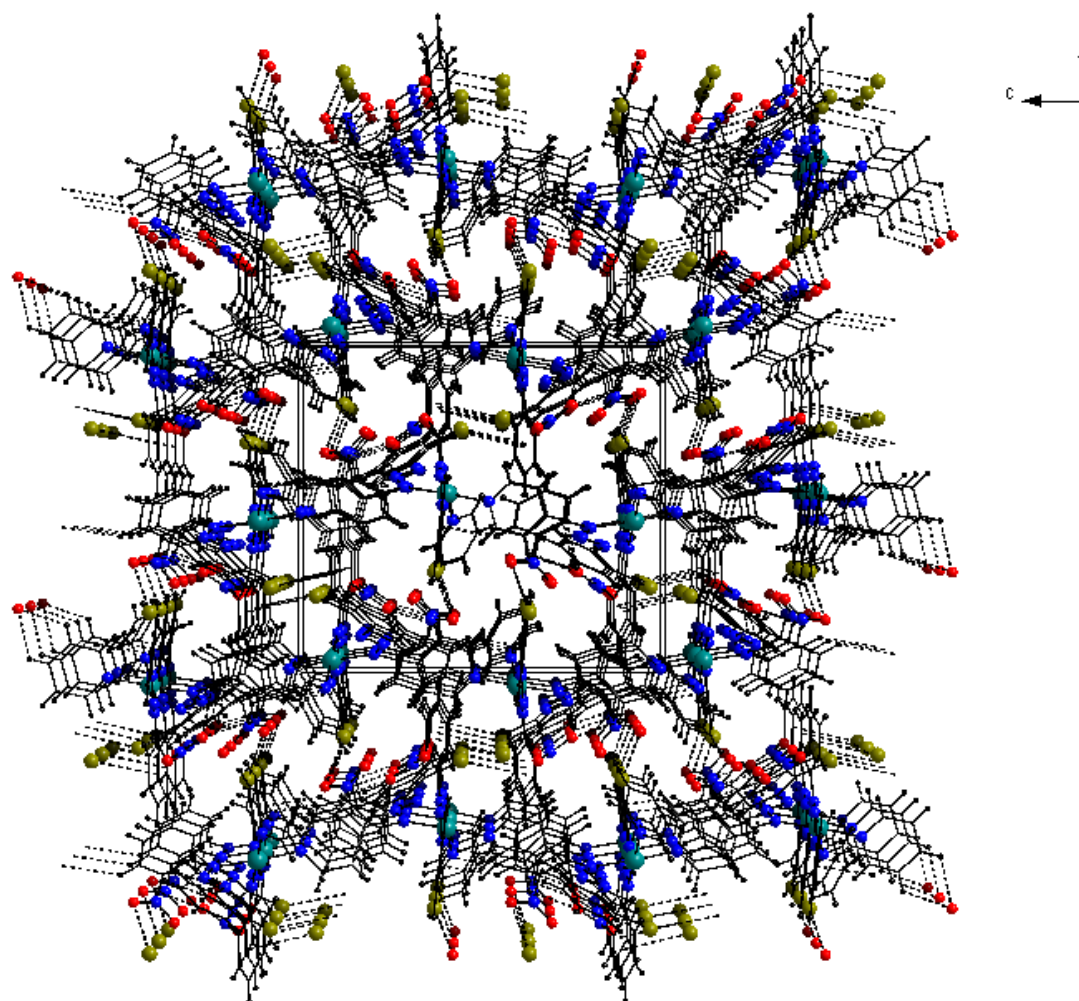


Figura - 76: Projeção do arranjo supramolecular 3-D do complexo **(8)** na direção cristalográfica do eixo **a**, formando por interações C52–H52···O3ⁱ, C53–H53···O3ⁱ, C15–H15···Mⁱⁱ, C22–Br1···Gⁱⁱⁱ e C32–Br2···O1^{iv}, apresentando conteúdo parcial de célula unitária. [Códigos de simetria (ⁱ): $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (ⁱⁱ): $1.5-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, 1.5-y, 1-z$; (^{iv}): $1-x, -\frac{1}{2}+y, 1.5-z$].

Tabela - 40: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e do complexo (8).

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C52–H52...O3 ⁱ	0,93	2,511	3,160(2)	127
C53–H53...O3 ⁱ	0,93	2,707	3,250(5)	118

[Código de simetria (ⁱ): ½-x, 1-y, -½+z].

No complexo (9) existe a presença de ligações de hidrogênio não clássicas intermoleculares C–H...O, C–H...Ph e interações C–I...O–N, resultando na formação de um arranjo supramolecular bidimensional.

Primeiramente as moléculas do complexo (9) se reproduzem através de um eixo de rotação translação (2₁), perpendicular ao plano **bc**, formando uma cadeia infinita na direção cristalográfica [001], via ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52...O4ⁱ e interações aromáticas C53–H53...Mⁱ e C25–H25...Mⁱⁱ, onde M é o ponto centróide do anel C31–C36.

Nas interações C52–H52...O4ⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C52 da molécula de piridina com o O4ⁱ acceptor do grupo nitro. A distância entre o átomo doador C52 o acceptor O4ⁱ é 3,303(3) Å com ângulo de 145°, conforme a tabela 42. [Código de simetria (ⁱ): ½-x, -y, ½+z].

As interações aromáticas C53–H53...Mⁱ e C25–H25...Mⁱⁱ ocorrem entre os átomos doadores C53 de uma piridina e C25 de um anel fenila terminal do triazeno, ambas com os aceptores π (ponto centróide C31–C36). As distâncias dos doadores C53 e C25 aos aceptores Mⁱ e Mⁱⁱ são 3,5762 e 3,3561 Å com ângulos de 147 e 140°, respectivamente. Os fragmentos que envolvem a determinação dessas interações são C51–C55 / C31ⁱ–C36ⁱ e C21–C26 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ conforme representação na figura 77 e descrição dos parâmetros geométricos na tabela 41. [Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, -y, ½+z; (ⁱⁱ): 1.5-x, -y, ½+z].

Tabela - 41: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H...Ph) do complexo (9).

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C53–H53...C36 ⁱ	C53...C36 ⁱ	H53...C36 ⁱ	C53–H53...C36 ⁱ	C53...M	H53...M	C53–H53...M
	3,7341	2,8237	170,71	3,5762	2,7360	147,87
C25–H25...C33 ⁱⁱ	C25...C33 ⁱⁱ	H25...C33 ⁱⁱ	C25–H25...C33 ⁱⁱ	C25...M	H25...M	C25–H25...M
	3,7299	2,791	169,84	3,3561	2,5661	140,75

M = ponto centróide do anel aromático.

[Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, -y, ½+z; (ⁱⁱ): 1.5-x, -y, ½+z].

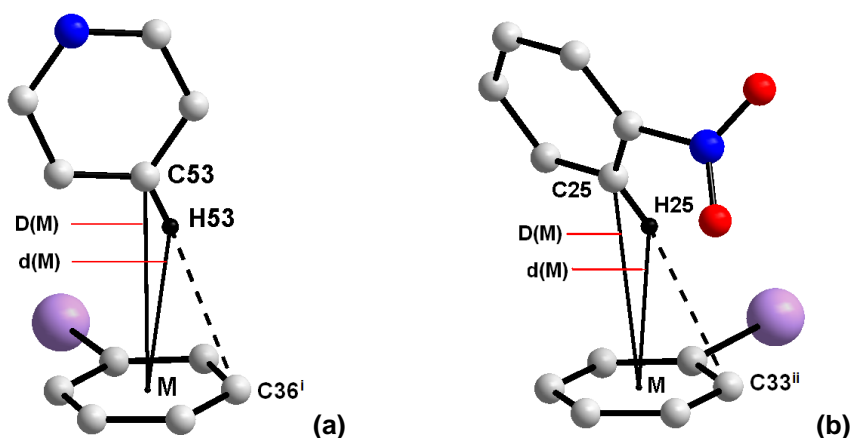


Figura - 77: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...Ph (a) C51–C55 / C31ⁱ–C36ⁱ e (b) C21–C26 / C31ⁱⁱ–C36ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Códigos de simetria (i): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$].

A figura 78 apresenta a projeção no eixo **b** do arranjo supramolecular 1-D formado pelas interações C52–H52...O4ⁱ, C53–H53...Mⁱ e C25–H25...Mⁱⁱ com reprodução na cristalográfica [001]. [Código de simetria (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$].

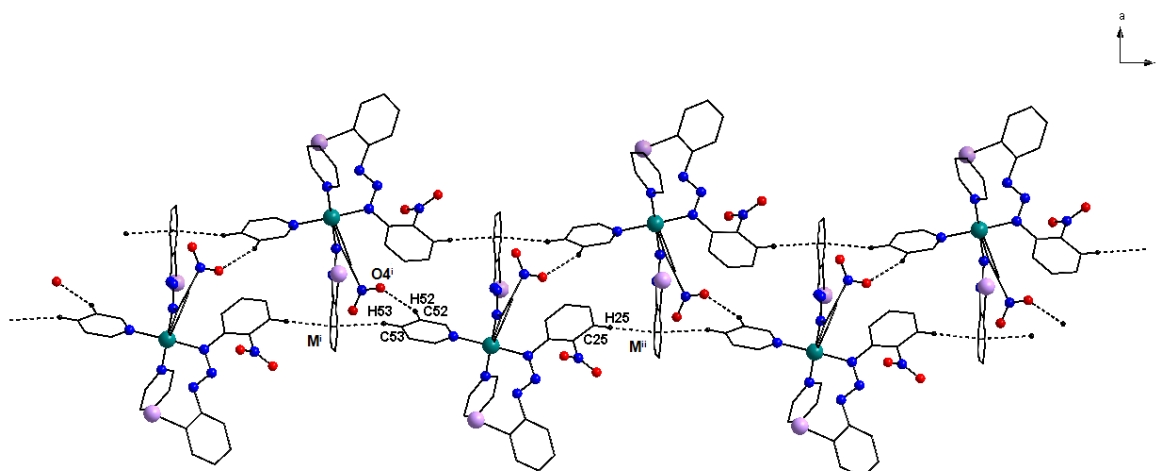


Figura - 78: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (9), na direção cristalográfica do eixo **b**, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C52–H52...O4ⁱ e interações aromáticas C53–H53...Mⁱ e C25–H25...Mⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria (i): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$].

No complexo (9) também ocorre a formação de um arranjo supramolecular 1-D *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C61–H61...O2ⁱⁱⁱ (Tabela 42) e interações C32–I2...O1ⁱⁱⁱ e C32–I2...O2ⁱⁱⁱ (Tabela 42). Estas interações se reproduzem na direção cristalográfica [010], através de um eixo

de rotação translação (2_1), perpendicular ao plano **bc**, expandindo desta forma o arranjo 1-D para 2-D.

As ligações de hidrogênio C61–H61...O2ⁱⁱⁱ ocorrem entre o átomo doador C61 de uma molécula de piridina com o acceptor O2ⁱⁱⁱ do grupo nitro, sendo que distância entre o átomo doador C61 ao acceptor O2ⁱⁱⁱ é 3,145(3) Å, com ângulo de 123°.

As moléculas também possuem interações iodo-nitro com três centros, o átomo I2 da molécula de origem faz contato com ambos os oxigênios (O1 e O2) do grupo nitro da molécula vizinha, com os parâmetros geométricos I2...O1ⁱⁱⁱ = 3,4224 Å; I2...O2ⁱⁱⁱ = 3,4536 Å; C32–I2...O1ⁱⁱⁱ = 161,33°; C32–I2...O2ⁱⁱⁱ = 161,35° e O1ⁱⁱⁱ...I2...O2ⁱⁱⁱ = 36,46°. A reprodução destas interações produzem uma cadeia de anéis $C(6)C(6)[R_2^1(4)]^{135}$ gerados pelo operador de simetria 2_1 perpendicular ao plano **bc**. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): 2-x, -1/2+y, 1/2-z].

Na figura 79 encontra-se a projeção, no eixo **a** inclinado, do arranjo supramolecular 1-D, formando pelas interações C61–H61...O2ⁱⁱⁱ, C32–I2...O1ⁱⁱⁱ e C32–I2...O2ⁱⁱⁱ, com reprodução na direção cristalográfica [010]. Na figura 80 encontra-se projetado, no plano **bc**, o arranjo supramolecular 2-D com reprodução nas direções cristalográficas [001] e [010], onde as moléculas se reproduzem através de um eixo rotação (2_1) translação paralelo ao eixo **a** e perpendicular ao plano **bc**. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): 2-x, -1/2+y, 1/2-z].

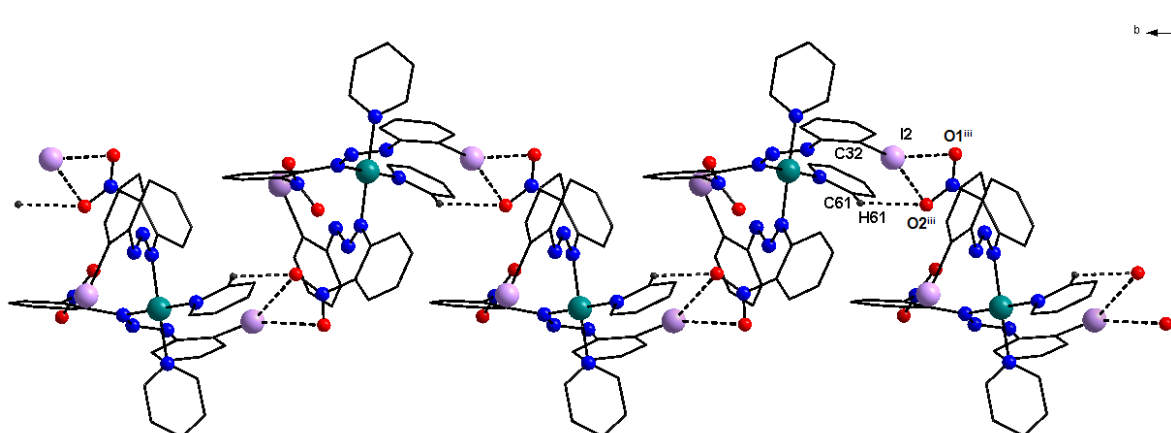


Figura - 79: Projeção do arranjo supramolecular 1-D do complexo (**9**), na direção cristalográfica do eixo **a** inclinado, formado pelas ligações de hidrogênio não-clássicas C61–H61...O2ⁱⁱⁱ e interações C32–I2...O1ⁱⁱⁱ e C32–I2...O2ⁱⁱⁱ $C(6)C(6)[R_2^1(4)]$. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): 2-x, -1/2+y, 1/2-y].

¹³⁵ GARDEN, S. J.; et al; *Acta Cryst.*; E62: o3762-o3764, **2006**.

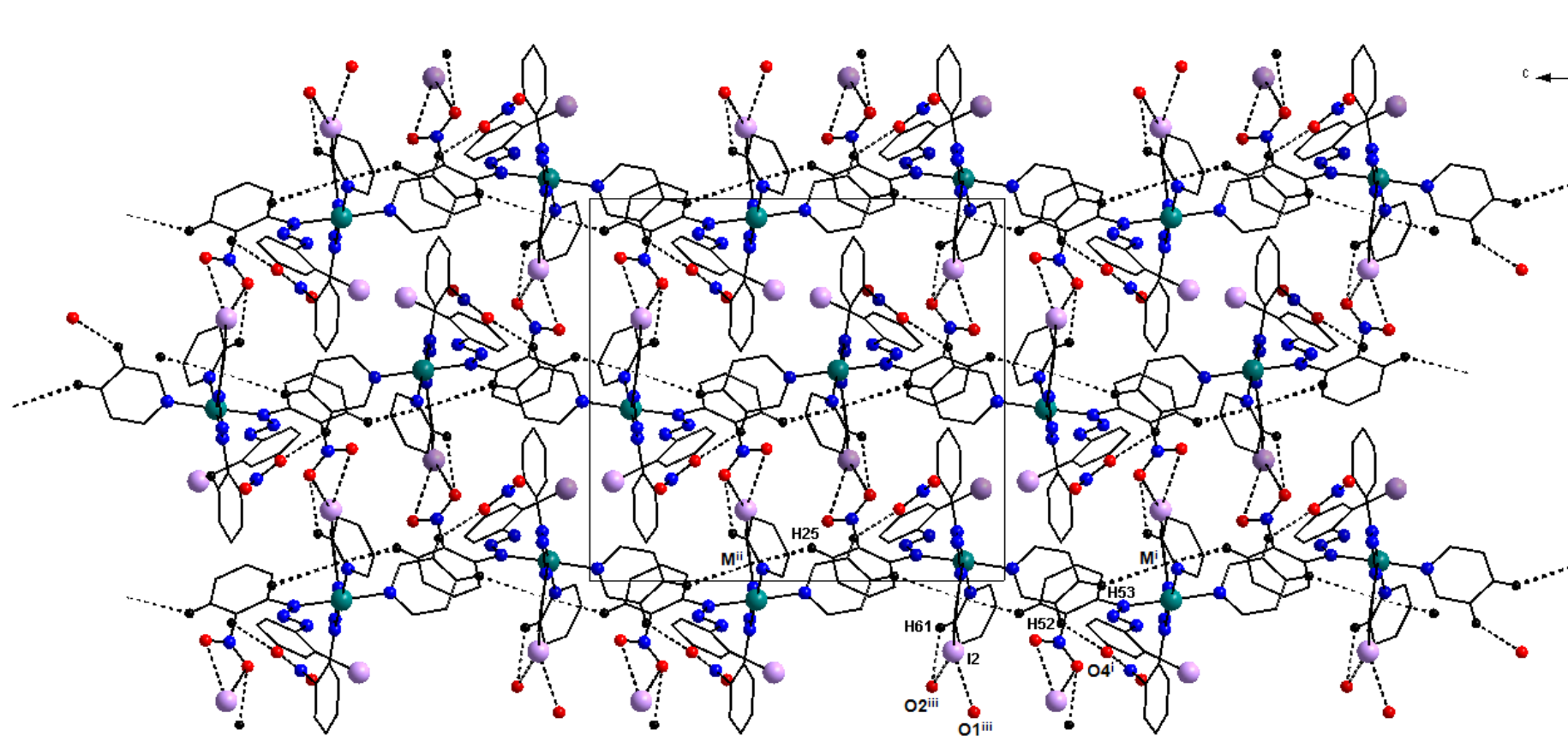


Figura - 80: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(9)** na direção cristalográfica do eixo **a**, formando por interações C52–H52...O4ⁱ, C61–H61...O2ⁱⁱⁱ, C53–H53...Mⁱ, C25–H25...Mⁱⁱ, C32–I2...O1ⁱⁱⁱ e C32–I2...O2ⁱⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização apresentando conteúdo parcial de cela unitária. [Códigos de simetria: (i): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii): $1.5-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iii): $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-y$].

Tabela - 42: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e do complexo **(9)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C52–H52...O4 ⁱ	0,93	2,48	3,303(3)	145
C61–H61...O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,53	3,145(3)	123

[Códigos de simetria (ⁱ): ½-x, -y, ½+ z, (ⁱⁱⁱ): 2-x, -½+y, ½-y].

Tabela - 43: Parâmetros geométricos das interações I...O do complexo **(9)**

C–I...O–X	I...O (Å)	< C–I...O (°)	< I...O– X (°)
C32–I2...O1 ⁱⁱⁱ –N1 ⁱⁱⁱ	3,4224	161	98
C32–I2...O2 ⁱⁱⁱ –N1 ⁱⁱⁱ	3,4536	161	96

[Código de simetria (ⁱⁱⁱ): 2-x, -½+y, ½-y].

No complexo **(10)** existe a presença de interações intermoleculares C–H...O, C–H...Cl e C–H...Br resultando na formação de um arranjo supramolecular tridimensional.

Primeiramente as moléculas do complexo **(10)** formam uma cadeia infinita na direção cristalográfica [100], via ligações de hidrogênio não-clássicas C14–H14...Brⁱ, conforme pode ser observado na figura 81.

Na interação C14–H14...Brⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre os átomos doadores C14 de um anel fenila terminal do triazeno com o aceptor Brⁱ, substituínte de uma fenila terminal do triazeno vizinho. A distância entre o átomo doador C14 ao aceptor Brⁱ é 3,8157(2) Å, com ângulo de 145°. [Código de simetria (ⁱ): ½+x, y, 1.5-z].

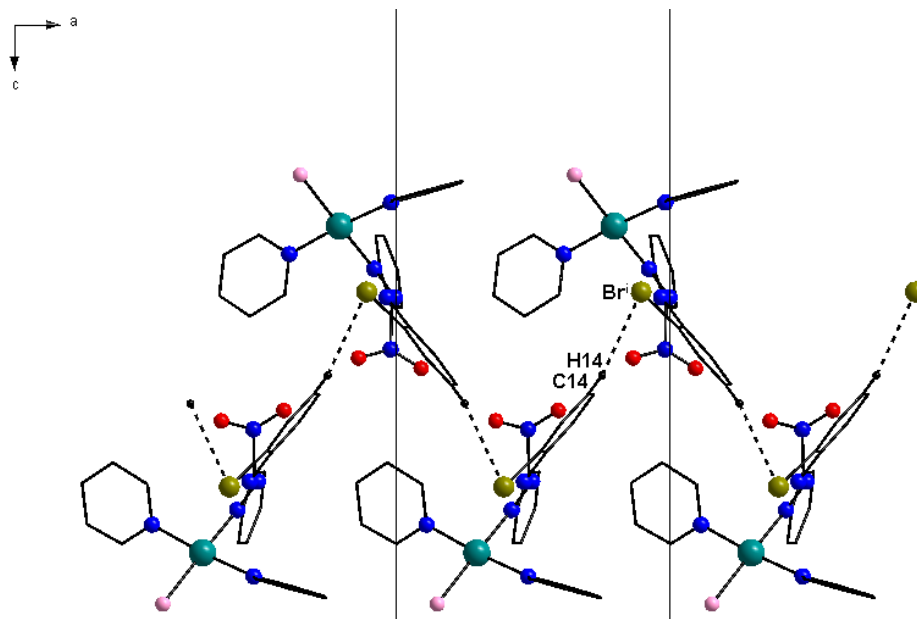


Figura - 81: Projeção da cadeia 1-D na direção cristalográfica do eixo **b** formada por ligações de hidrogênio não-clássicas C14–H14...Brⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações foram omitidos, apresentando conteúdo parcial de célula unitária. [Código de simetria (ⁱ): $\frac{1}{2}+x, y, 1.5-z$].

As interações C13–H13...O1ⁱⁱ e C43–H43...O1ⁱⁱⁱ expandem a cadeia 1-D para um arranjo supramolecular 2-D, reproduzindo as moléculas nas direções cristalográficas [010] e [100] respectivamente, conforme a figura 82. [Códigos de simetria (ⁱⁱ): $1-x, \frac{1}{2}+y, 1.5-z$, (ⁱⁱⁱ): $1-x, y, z$].

Na interação C13–H13...O1ⁱⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C13 um anel fenila terminal do triazeno e com o acceptor Oⁱⁱ do grupo nitro da molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C13 ao acceptor Oⁱⁱ é 3,3144(3) Å, com ângulos de 122°. [Código de simetria (ⁱⁱ): $1-x, \frac{1}{2}+y$].

Na interação C43–H43...O1ⁱⁱⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C43 de uma piridina e com o acceptor Oⁱⁱⁱ do grupo nitro da molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C43 ao acceptor Oⁱⁱⁱ é 3,3736(3) Å, com ângulos de 160°. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): $1-x, y, z$].

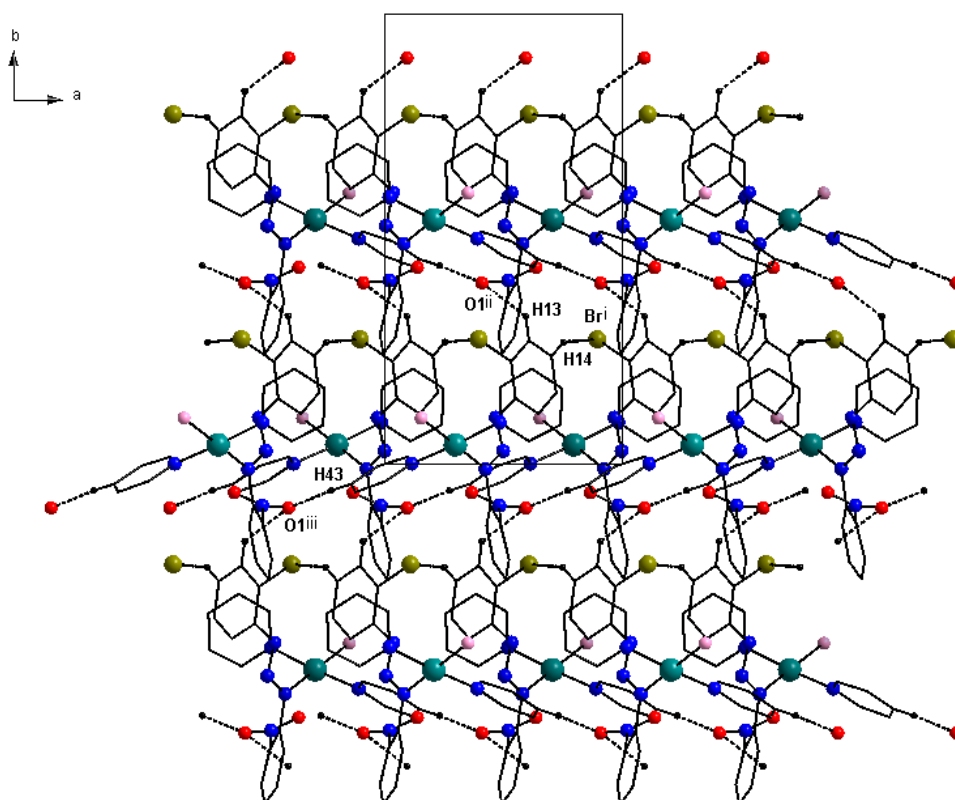


Figura - 82: Projeção do arranjo supramolecular 2-D, no eixo cristalográfico c , formando pelas interações $C14-H14 \cdots Br^i$, $C13-H13 \cdots O1^{ii}$ e $C43-H43 \cdots O1^{iii}$. Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos, apresentando o conteúdo parcial de célula unitária. [Códigos de simetria (i): $\frac{1}{2}+x, y, 1.5-z$; (ii): $1-x, \frac{1}{2}+y, 1.5-z$; (iii): $1-x, y, z$].

No complexo **(10)** também existe a presença de ligações de hidrogênio não-classicas $C32-H32 \cdots Cl^{iv}$ e $C45-H45 \cdots Cl^v$ que expandem o arranjo 2-D para 3-D.

Na interação $C32-H32 \cdots Cl^{iv}$ as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C32 de uma piridina e com o aceptor Cl^{iv} de uma molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C32 ao aceptor Cl^{iv} é 3,6038(3) Å, com ângulos de 144°. [Código de simetria (iv): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$].

Na interação $C45-H45 \cdots Cl^v$ as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C35 de uma piridina e com o aceptor Cl^v de uma molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C45 ao aceptor Cl^v é 3,6198(2) Å, com ângulos de 141°. [Código de simetria (v): $-x, -y, 2-z$].

Desta forma, o arranjo supramolecular apresenta crescimento nas direções cristalográficas [100], [010] e [001], conforme elucidado na figura 83.

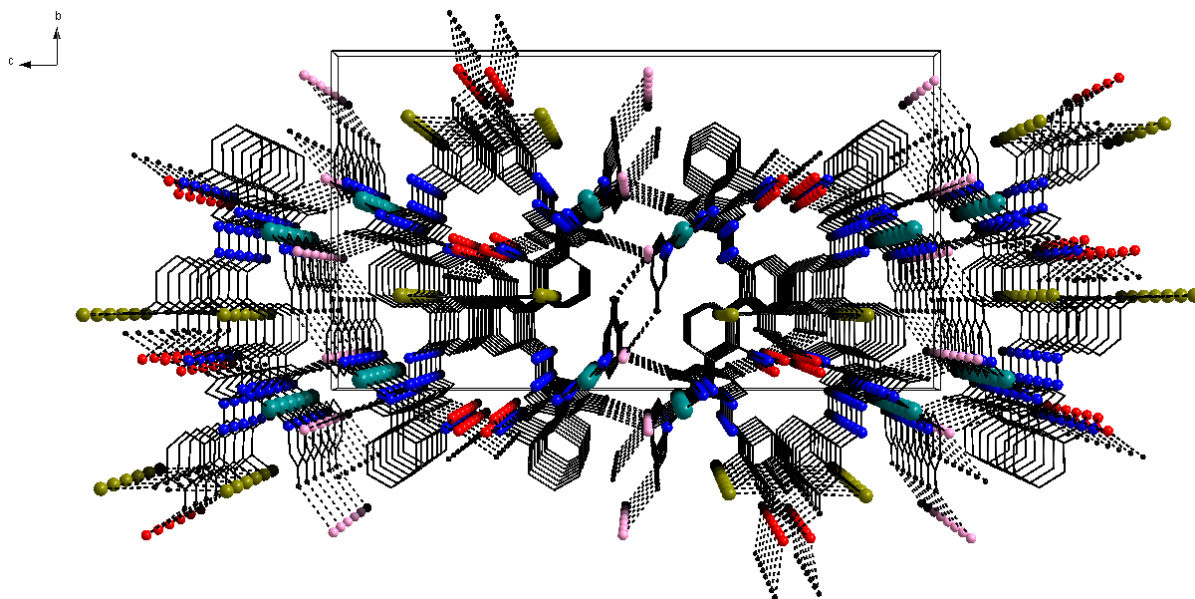


Figura - 83: Projeção do arranjo supramolecular 3-D, no eixo cristalográfico **a**. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária.

Tabela - 44: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O, C–H...Cl e C–H...Cl do complexo **(10)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C14–H14...Br ⁱ	0,93	3,00	3,8157(2)	145
C13–H13...O1 ⁱⁱ	0,93	2,71	3,3144(3)	122
C43–H43...O1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,58	3,1450(3)	160
C32–H32...Cl ^{iv}	0,93	2,80	3,6038(3)	144
C45–H45...Cl ^v	0,93	2,84	3,6198(2)	141

[Códigos de simetria (ⁱ): $\frac{1}{2}+x, y, 1.5-z$; (ⁱⁱ): $1-x, \frac{1}{2}+y, 1.5-z$; (ⁱⁱⁱ): $1-x, y, z$; (^{iv}): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 2-z$; (^v): $-x, -y, 2-z$].

No complexo **(11)** existe a presença de interações intermoleculares C–H...O e C–H...Ph resultando na formação de um arranjo supramolecular bidimensional.

Primeiramente observa-se a formação de dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C73–H73...Mⁱ. A interação aromática ocorre entre o átomo doador C73 de um anel fenila terminal da trifenilfosfina com o aceptor Mⁱ (ponto centróide C61ⁱ–C66ⁱ) de um anel fenila terminal da trifenilfosfina vizinha. A distância do doador C73 ao aceptor Mⁱ é 3,340 Å com ângulo de 140,45°. Os fragmentos que envolvem a determinação dessa interação são C71–C76 / C61ⁱ–C66ⁱ conforme representação na figura 84

e descrição dos parâmetros geométricos na tabela 45. [Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, -z].

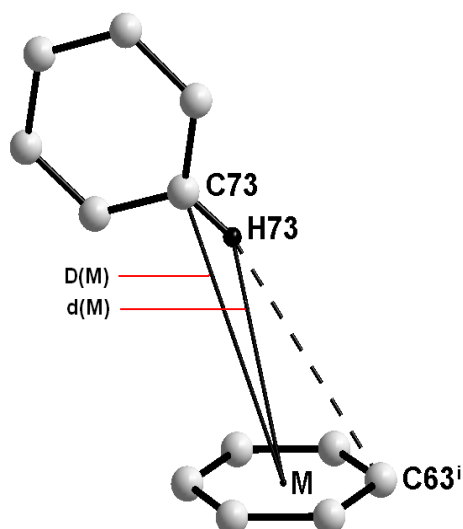


Figura - 84: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C-H...Ph C71-C76 / C61ⁱ-C66ⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide do anel aromático. [Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, -z].

Tabela - 45: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C-H...Ph) do complexo (11).

D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D-H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph-H-M (°)
C73-H73...C63 ⁱ	C73...C63 ⁱ	H73...C63 ⁱ	C73-H73...C63 ⁱ	C73...M	H73...M	C73-H73...M
	4,752	3,873	158,93	4,100	3,340	140,44

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, -z].

Na figura 85 está elucidada a projeção do par de dímeros centrossimétricos formados por um centro de inversão localizado no centro da face **ab** da cela.

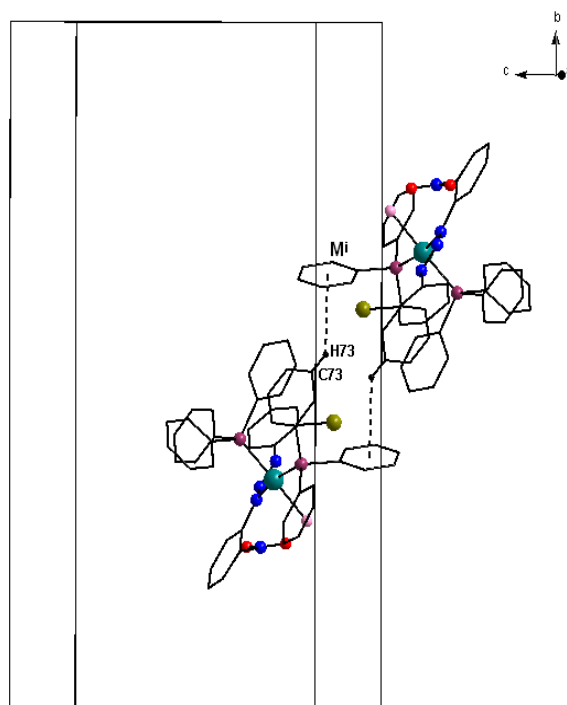


Figura - 85: Projeção, no eixo cristalográfico **a** inclinado, dos dímeros centrossimétricos formados pelas interações C73–H73...Mⁱ (M = ponto centróide anel C61ⁱ–C66ⁱ), com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, -z].

Posteriormente ocorre a reprodução desses dímeros nas direções cristalográficas [100] e [101], resultando em um arranjo supramolecular 2-D formado por camadas de dímeros centrossimétricos.

As ligações de hidrogênio não-clássicas C84–H84...O2ⁱⁱ reproduzem os dímeros na direção cristalográfica [100] formando uma cadeia 1-D, como pode ser observado na figura 86. Nesta interação as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C84 de uma fenila da molécula de trifenilfosfina com o aceitador O2ⁱⁱ do grupo nitro. A distância entre o átomo doador C84 ao aceitador O2ⁱⁱ é 3,2774 Å, com ângulo de 131,44°. [Código de simetria (ⁱⁱ): 1+x, y, z].

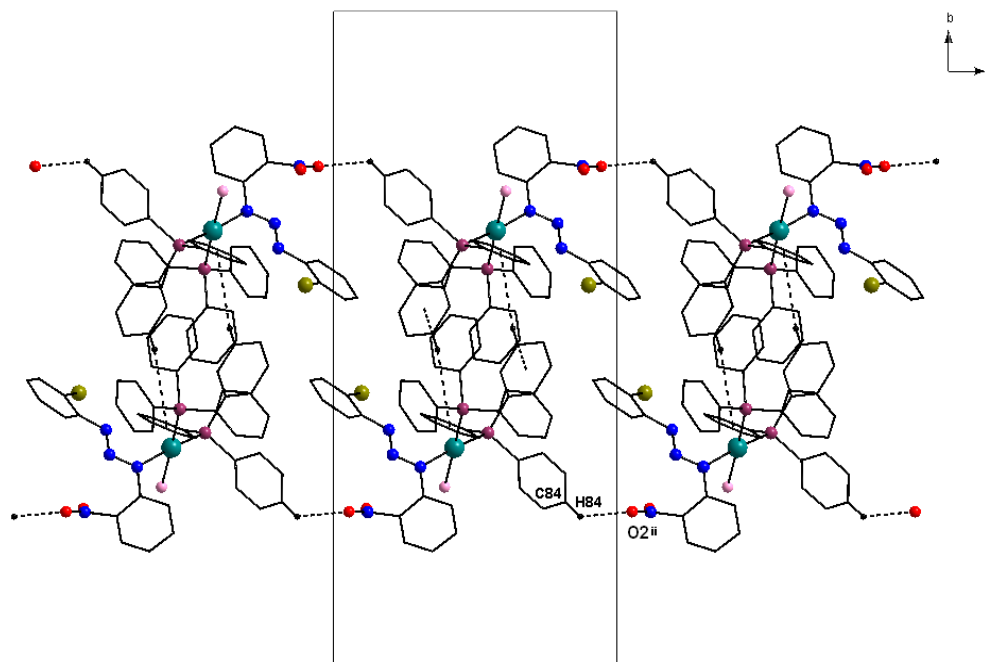


Figura - 86: Projeção no eixo cristalográfico *c* do arranjo supramolecular 1-D formado pela reprodução dos dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C84–H84...O2ⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização com apresentação do conteúdo parcial de célula unitária. [Código de simetria (ⁱⁱ): 1+x, y, z].

As interações C13–H13...O1ⁱⁱⁱ, C85–H85...Mⁱⁱⁱ (M = ponto centróide C61ⁱⁱⁱ–C66ⁱⁱⁱ) e C14–H14...Mⁱⁱⁱ (M = ponto centróide C21ⁱⁱⁱ–C26ⁱⁱⁱ) expandem a cadeia 1-D, formada por pares de dímeros centrossimétricos, para um arranjo supramolecular 2-D formando por camadas desses pares de dímeros na direção cristalográfica [101]. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, ½-y, ½+z].

Na interação C13–H13...O1ⁱⁱⁱ as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C13 de uma fenila terminal do triazeno com o acceptor O2ⁱⁱⁱ do grupo nitro. A distância entre o átomo doador C13 ao acceptor O2ⁱⁱⁱ é 3,1310 Å, com ângulo de 114,66°. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): ½+x, ½-y, ½+z].

A interação aromática C85–H85...Mⁱⁱⁱ ocorre entre o átomo doador C85 de um anel fenila da trifenilfosfina com o acceptor Mⁱⁱⁱ (ponto centróide C61ⁱⁱⁱ – C66ⁱⁱⁱ) de um anel fenila da trifenilfosfina vizinha. A distância do doador C85 ao acceptor Mⁱⁱⁱ é 3,138 Å com ângulo de 137,46°. A outra interação aromática C14–H14...Mⁱⁱⁱ ocorre entre o átomo doador C14 de uma fenila terminal do triazeno com o acceptor Mⁱⁱⁱ (ponto centróide C21ⁱⁱⁱ – C26ⁱⁱⁱ) de um anel fenila do triazeno vizinho. A distância do doador C14 ao acceptor Mⁱⁱⁱ é 2,935 Å com ângulo de 147,52°.

Os fragmentos que envolvem a determinação dessas interações são C81–C86 / C61ⁱⁱⁱ–C66ⁱⁱⁱ e C14–H14 / C21ⁱⁱⁱ–C26ⁱⁱⁱ, conforme representação na figura 87 e descrição dos parâmetros geométricos na tabela 46. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

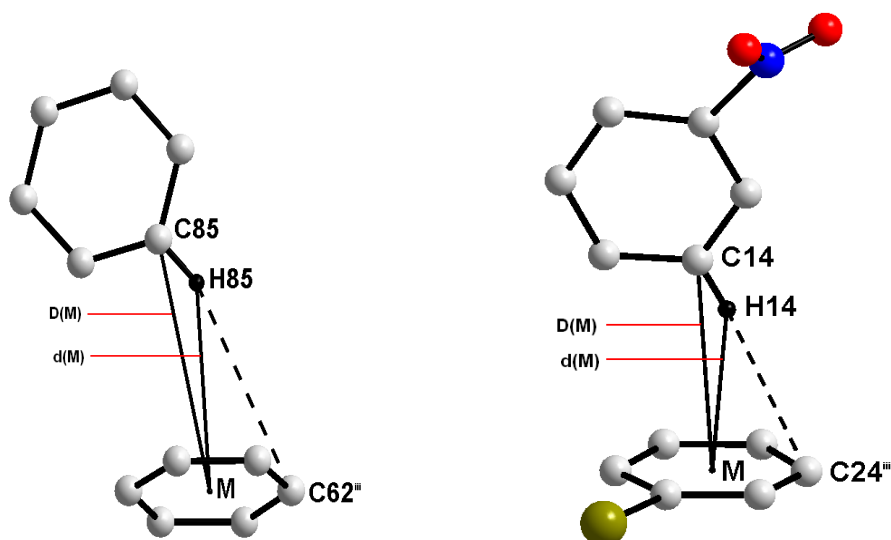


Figura - 87: Projeção dos fragmentos envolvidos nas ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas C–H...Ph C81–C86 / C61ⁱⁱⁱ–C66ⁱⁱⁱ e C14–H14 / C21ⁱⁱⁱ–C26ⁱⁱⁱ. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização do esquema. M = ponto centróide dos anéis aromáticos. [Código de simetria (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

Tabela - 46: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas intermoleculares (C–H...Ph) do complexo (**11**).

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C85–H85...C62ⁱⁱⁱ	C85...C62 ⁱⁱⁱ 4,3771	H85...C62 ⁱⁱⁱ 3,513	C85–H85...C62 ⁱⁱⁱ 155,63	C85...M 3,875	H85...M 3,138	C62–H62...M 137,45
C14–H14...C24ⁱⁱⁱ	C14...C24 ⁱⁱⁱ 4,067	H14...C24 ⁱⁱⁱ 3,143	C14–H14...C24 ⁱⁱⁱ 171,43	C14...M 3,753	H14...M 2,935	C14–H14...M 147,51

M = ponto centróide dos anéis aromáticos.
[Código de simetria (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

A figura 88 apresenta a projeção no plano *bc* do arranjo supramolecular 2-D formado pela reprodução dos dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C84–H84...O2ⁱⁱ, C13–H13...O1ⁱⁱⁱ, C85–H85...Mⁱⁱⁱ e C14–H14...Mⁱⁱⁱ, sendo que o arranjo apresenta crescimento nas direções cristalográficas [100] e [101]. [Códigos de simetria: (ⁱⁱ): $1+x, y, z$, (ⁱⁱⁱ): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

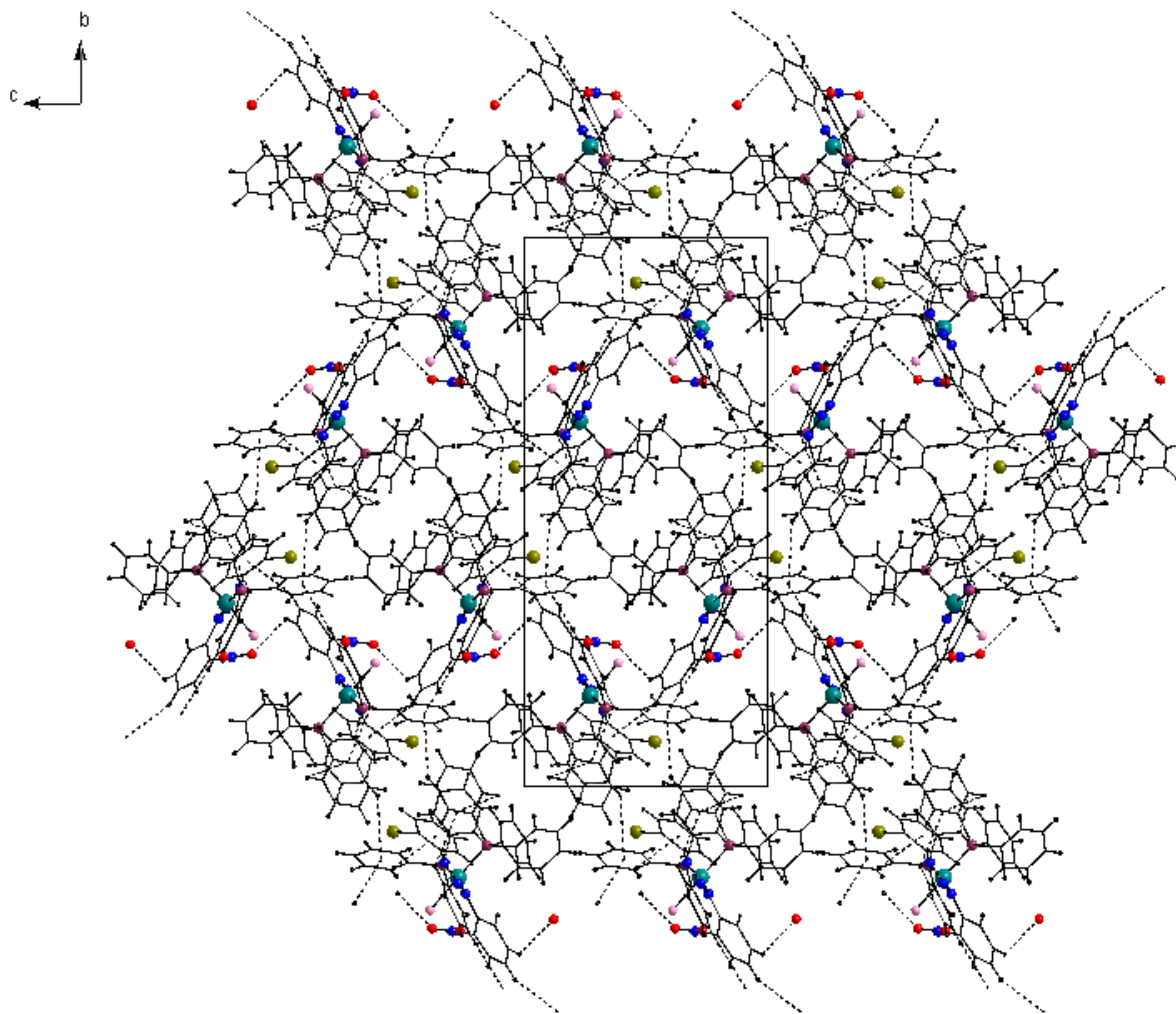


Figura - 88: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(11)**, na direção cristalográfica do eixo **a**, formado pela reprodução dos dímeros centrossimétricos *via* ligações de hidrogênio não-clássicas C84–H84···O2ⁱⁱ, C13–H13···O1ⁱⁱⁱ, C85–H85···Mⁱⁱⁱ e C14–H14···Mⁱⁱⁱ. [Códigos de simetria: (ii): 1+x, y, z, (iii): ½+x, ½-y, ½+z].

Tabela - 47: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O e do complexo **(11)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C84–H84...O2 ⁱⁱ	0,93	2,5868	3,2774(2)	131
C13–H13...O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,6267	3,1310(2)	114

[Códigos de simetria ⁽ⁱ⁾: 1-x, 1-y, -z, ⁽ⁱⁱ⁾: 1+x, y, z].

4.1.4. Complexos de prata **(12)** e **(13)**

Cristais vermelhos vítreos com hábitos prismáticos dos complexos **(12)** e **(13)** foram obtidos através da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de MeOH/CH₃CN/Py e MeOH/CH₃CN/DMSO respectivamente.

Os complexos cristalizam em um sistema *monoclínico* no grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)¹¹, em uma rede primitiva e tipo de Bravais *P* na rede cristalina tridimensional. Possui simetria de Laue $2/m$ que equivale à classificação desse grupo espacial como centrossimétrico incluindo quatro fórmulas elementares (*Z*) na cela unitária.

Nas figuras 89 e 90 estão elucidadas as moléculas dos complexos **(12)** {[Ag(IC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)]₂} e **(13)** [Ag(FC₆H₄NNNC₆H₄NO₂)(C₁₈H₁₅P)], sendo que para melhor visualização destacou-se a parte assimétrica do **(12)**, deixando a parte simétrica em coloração mais clara. Os átomos dos dois complexos estão representados na forma de elipsóides térmicos com suas respectivas simbologias.

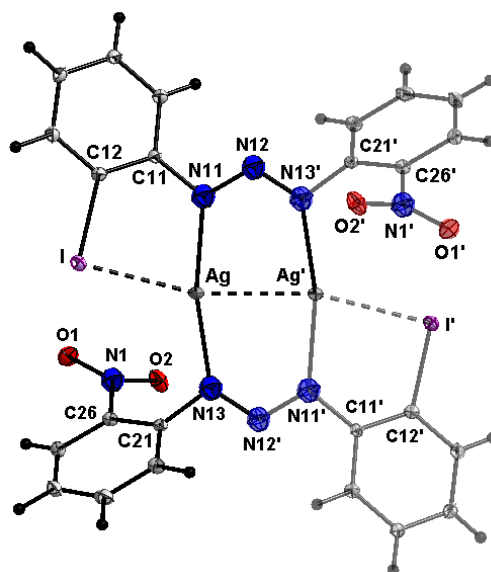


Figura - 89: Projeção estrutural do complexo **(12)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

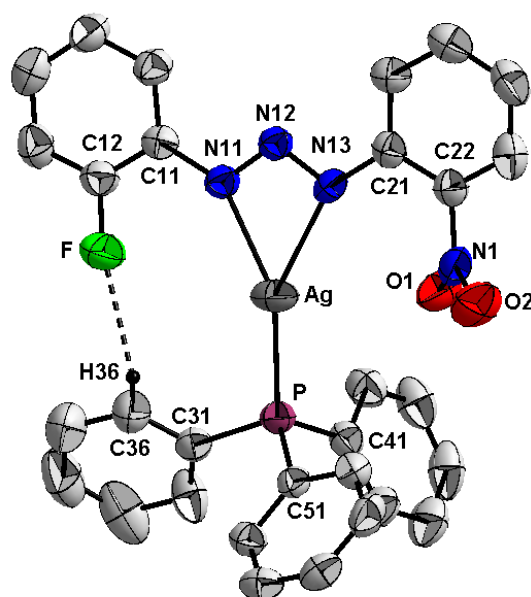


Figura - 90: Projeção estrutural do complexo **(13)**. Elipsóides térmicos com nível de probabilidade de 50%.

A estrutura cristalina do complexo **(12)** é constituída de moléculas binucleares neutras de prata(I), centrossimétricas, onde os centros metálicos possuem geometria linear com número de coordenação igual a dois. A estrutura é composta, por dois íons triazenidos assimétricos $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$ coordenados ao centro metálico. Os ligantes triazenidos apresentam em um dos anéis fenila um átomo de halogênio (iodo) em posição

orto a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro também posição *orto* a cadeia de nitrogênios.

A estrutura cristalina do complexo **(13)** é constituída de moléculas mononucleares neutras de prata(I), onde os centros metálicos possuem geometria trigonal com número de coordenação igual a três. A estrutura é composta, por um íon triazenido assimétrico $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ e uma molécula neutra de trifenilfosfina coordenados ao centro metálico. O ligante triazenido apresenta em um dos anéis fenila um átomo de halogênio (flúor) em posição *orto* a cadeia diazoamínica e no outro anel um grupo nitro também posição *orto* a cadeia de nitrogênios. Observa-se também, na figura 90, uma ligação de hidrogênio intramolecular $\text{C36-H36}\cdots\text{F}$ [$\text{C36}\cdots\text{F} = 3,008(4) \text{ \AA}$; $\text{C36-H36}\cdots\text{F} = 118,34^\circ$].

O modo de coordenação dos ligantes $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(12)** e $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ **(13)** são em ponte, sendo que no complexo **(12)** os íons triazenidos formam um anel de oito membros com os centros metálicos. A cadeia diazoamínica, de ambos os compostos, encontra-se desprotonada conferindo uma carga formal -1 para a molécula de cada ligante nos complexos. A carga formal negativa da cadeia de nitrogênios $[-\text{N}=\text{N}-\text{N}]^-$ é contrabalanceada pela carga positiva oriunda de cada Ag^+ conferindo desta forma a eletroneutralidade dos compostos.

No complexo **(12)** o íon Ag(I) localiza-se em posições cristalográficas x , y , z com coordenadas fracionárias [Ag : 0,92665; 0,18170; 0,98170] determinando que a parte assimétrica do complexo é composta por um íon ligante triazenido $[\text{IC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$, simetricamente independente entre si, que completa a esfera de coordenação da prata. O complexo situa-se sobre um eixo de rotação de ordem 2, ou seja, a parte simétrica do composto é gerada através da operação de simetria $2-x$, $-y$, $2-z$ com o centro de inversão localizado no centro da interação $\text{Ag}\cdots\text{Ag}'$.

No complexo **(13)** o íon Ag(I) localiza-se em posições cristalográficas x , y , z com coordenadas fracionárias [Ag : 0,37584; 0,32193; 0,04449] determinando que o complexo é constituído por um íon ligante triazenido $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ e uma molécula neutra de trifenilfosfina, que completa a esfera de coordenação da prata.

Basicamente a geometria de coordenação do complexo **(12)** é linear distorcida em função dos ângulos próximos a 180° ($N11-Ag-N13 = 163,30^\circ$) conforme apresentando na figura 91 (a). O átomo de Ag no complexo encontra-se coordenado por dois ânions 1-(2-iodofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 [$Ag-N11 = 2,2039(15)$ e $Ag-N13 = 2,1897(15)$ Å] e as respectivas ligações geradas pelo operador de inversão, situado entre os átomos metálicos $Ag \cdots Ag'$, [$Ag'-N11'$ e $Ag-N13'$; *código de simetria* ('): 2-x, -y, 2-z].

O complexo **(12)** apresenta interação metálica (argentofilicidade) com distância igual a $2,7334(3)$ Å e interação polarizada oriunda do iodo ($Ag \cdots I = 2,865$ Å), que se encontra na esfera de coordenação do átomo de prata. Desta forma admite-se que a geometria de coordenação do complexo se expande de linear distorcida para quadrática planar distorcida. A geometria quadrática planar é considerada uma geometria rara para os compostos de prata(I), sendo estimado que existam na literatura poucos compostos com essa geometria de coordenação.¹³⁶

A expansão da geometria do complexo **(12)** é observada através das ligações $Ag-N11 = 2,2039(15)$ e $Ag-N13 = 2,1897(15)$ Å e das interações $Ag \cdots Ag' = 2,7335(3)$ e $Ag \cdots I = 2,8653(3)$ Å, com os ângulos para a geometria quadrática distorcida $N13-Ag-Ag' = 80,02(4)$; $N11-Ag-Ag' = 88,55(4)$; $N13-Ag-I = 113,92(4)$ e $N11-Ag-I = 81,62(4)^\circ$, onde estes ângulos apresentam distorções de aproximadamente 10, 2, 23 e 9° , respectivamente, sendo todos próximos a 90° confirmando a geometria de coordenação.

No complexo **(13)** a geometria de coordenação é trigonal planar distorcida, em função dos ângulos próximos a 120° . O átomo de prata no complexo está coordenado a um ânion 1-(2-fluorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazenido através dos átomos N11 e N13 e a uma molécula de trifetilfosfina através do átomo de fósforo [$Ag-N13 = 2,364(3)$; $Ag-N11 = 2,319(3)$ e $Ag-P = 2,350(9)$ Å]. Os ângulos envolvidos na geometria de coordenação são $N13-Ag-P = 152,72(8)$; $N11-Ag-P = 150,18(8)$ e $N11-Ag-N13 = 54,04(10)^\circ$ apresentado distorções de 32, 30 e 66° respectivamente, conforme a figura 91 (b).

¹³⁶ YOUNG, A. G.; HANTON, L. R., *Coord. Chem. Rev.*, 252, 1346-1386, 2008.

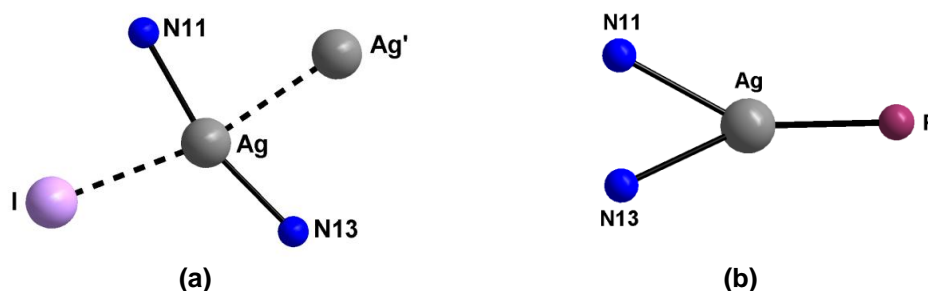


Figura - 91: Projeções das geometrias de coordenação dos átomos de Ag(I) dos complexo **(12)** em (a) e do complexo **(13)** em (b). [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

A tabela 48 permite comparar as distâncias $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, $\text{Ag}-\text{N}_{(\text{triazeno})}$; e $\text{Ag}\cdots\text{X}$ (X = halogênios), os ângulos $\text{N11}-\text{Ag}-\text{N13}$ bem como as distâncias e os ângulos envolvidos na cadeia triazenídica do complexo **(12)** com os complexos de prata(I) sintetizados e descritos na dissertação de Mestrado de Locatelli¹⁶, no qual o complexo **(12)** faz parte da continuidade do trabalho referido, conforme apresentado no apêndice B.

A tabela 49 apresenta uma comparação entre as distâncias e os ângulos de ligações envolvidos no complexo **(13)** com os complexos semelhantes sintetizados por Fank¹²⁴.

Tabela - 48: Comparação dos comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) entre o complexo **(12)** com a literatura.

	(12)	(L1) ¹⁶	(L2) ¹⁶	(L3) ¹⁶
$\text{Ag}\cdots\text{Ag}$	2,7334(3)	2,7364(3)	2,8042(3)	2,8088(4)
$\text{Ag}-\text{N11}$	2,2039(15)	2,215(4)	2,2039(15)	2,217(2)
$\text{Ag}-\text{N13}$	2,1897(15)	2,210(4)	2,1897(15)	2,198(2)
$\text{Ag}\cdots\text{X}$	2,865(3)	2,752(4)	3,143(1)	3,181(2)
$\text{N11}-\text{N12}$	1,304(2)	1,314(6)	1,293(2)	1,287(3)
$\text{N12}-\text{N13}$	1,289(2)	1,266(6)	1,309(2)	1,310(3)
Modo de coordenação do ligante	Ponte	Ponte	Ponte	Ponte
$\text{N11}-\text{Ag}-\text{N13}$	163,30(6)	153,38(15)	159,26(6)	159,64(8)
$\text{N11}-\text{N12}-\text{N13}$	116,76(14)	116,1(4)	115,68(15)	115,81(19)

X = I para **(12)**, F para **(L1)**, Cl para **(L2)** e Br para **(L3)**.

Tabela - 49: Comparação dos comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) entre o complexo **(13)** com a literatura.

	(13)	(F1) ¹²⁴	(F2) ¹²⁴	(F3) ¹²⁴
Ag-N(11)	2,364(3)	2,341(2)	2,363(2)	2.3665(10)
Ag-N(13)	2,319(3)	2,406(2)	2,396(2)	2.332(3)
Ag-P(1)	2,3509(9)	2,3821(8)	2,3811(10)	2.3665(10)
N11–N12	1,295(3)	1,284(3)	1,289(3)	1,291(4)
N12–N13	1,310(3)	1,315(3)	1,298(3)	1,305(6)
Modo de coordenação do ligante	Ponte	Ponte	Ponte	Ponte
N(11)-N(12)-N(13)	109,5(3)	109,7(2)	109,72(18)	109,1(3)
N(13)-Ag-P(1)	120,18(8)	155,45(7)	151,42(5)	146,37(8)
N(11)- Ag -N(13)	54,04(10)	53,35(8)	53,86(6)	54,14(11)
P(1)-Ag-N(11)	152,78(8)	148,45(6)	150,08(5)	158,89(8)

Analisando os valores das tabelas 48 e 49 podemos observar que os valores das distâncias Ag–N são todos compreendidos entre 2,1 e 2,4 Å, que são intermediários ao valor da soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos que é 2,20 Å¹². As distâncias N–N e N=N possuem valores muito próximos, em torno de 1,2 e 1,3 Å. A literatura apresenta para essas ligações N–N e N=N distâncias de 1,44 e 1,24 respectivamente. Estes valores intermediários entre os valores característicos e próximos entre si, para essas ligações simples e duplas entre os átomos de nitrogênio da cadeia diazoamínica, demonstra a deslocalização dos elétrons através da cadeia de nitrogênios em função da coordenação em ponte que todos os complexos apresentam. Na tabela 50 encontram-se listados os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação selecionados para os complexos.

Tabela - 50: Comprimentos de ligações (Å) e ângulos de ligações selecionados (°) nos complexos **(12)** e **(13)**. Desvio padrão entre parênteses.

	(12)	(13)
Ag... Ag'	2,7334(3)	-----
Ag – N11	2,1901(14)	2,319(3)
Ag – N13	2,1901(14)	2,364(3)
Ag – P	-----	2,3509(9)
Ag...I	2,8653(3)	-----
P – C	-----	P – C31 = 1,806(4)
	-----	P – C41 = 1,808(4)
	-----	P – C51 = 1,822(3)
N11–N12	1,289(2)	1,295(3)
N12–N13	1,304(2)	1,310(4)
N11–C11	1,417(2)	1,398(4)
N13–C21	1,419(2)	1,387(4)
C12–X	2,1079(17)	1,352(4)
C–N1	C26 – N1 = 1,523(3)	C22 – N1 = 1,468(4)
N1–O1	1,188(2)	1,220(4)
N1–O2	1,212(2)	1,227(4)
N11 – Ag – N13	163,30(6)	54,04(10)
N11 – Ag...I	81,62(4)	-----
N11 – Ag...Ag'	85,55(4)	-----
N13 – Ag...Ag'	80,02(4)	-----
N11 – Ag – P	-----	150,18(8)
N13 – Ag – P	-----	152,72(8)
N11–N12– N13	116,76(14)	109,5(3)

X = I para **(12)** e F para **(13)**.

[Código de simetria ('): -x+2, -y, -z+2] para **(12)**.

No grupo espacial $P2_1/n$ o conteúdo total de cela elementar é gerado pelos operadores $\bar{1}$, 2_1 e um plano de translação n paralelo ao plano ac , sendo importante destacar que esse grupo espacial envolve uma transformação especial do grupo espacial $P2_1/c$ com a troca dos eixos cristalográficos a e c , sendo que o a corresponde a diagonal dos eixos cristalográficos ac do grupo espacial padrão $P2_1/c$. A figura 92 apresenta uma relação entre o pictograma com os operadores de simetria e as projeções das celas dos complexos **(12)** e **(13)**.

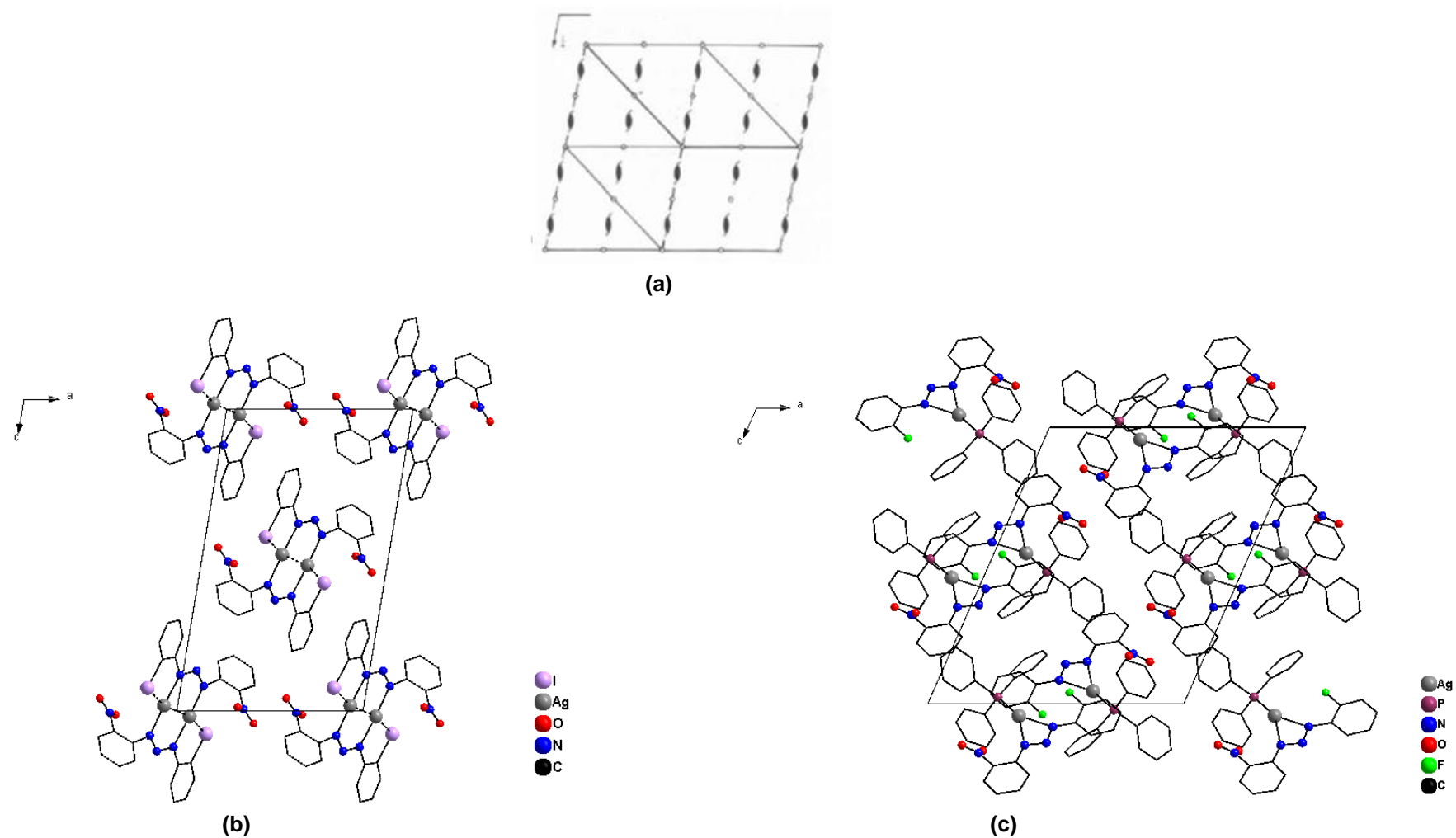


Figura - 92: (a) Pictograma para o grupo espacial $P2_1/n$ retirado do *International tables for crystallography*.¹¹ (b) e (c) celas unitárias monoclinica dos complexos **(12)** e **(13)** no plano ac . Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização.

Observa-se no complexo **(12)** a formação de um anel de oito membros N_6Ag_2 formado pelos átomos [Ag—N11—N12—N13'—Ag'—N11'—N12'—N13], conforme ilustrado na figura 93. Foi encontrado um valor de r.m.s = 0,0774 Å, para o anel de oito membros, sendo consideravelmente planar.¹¹⁸

A força da eletronegatividade do halogênio apresenta grande influência na planaridade do anel de oito membros, quanto mais eletronegativo o halogênio maior o desvio da planaridade. Quando estes halogênios são flúor, cloro e bromo os valores de r.m.s são 0,1830; 0,1078 e 0,0990 Å respectivamente.¹⁶

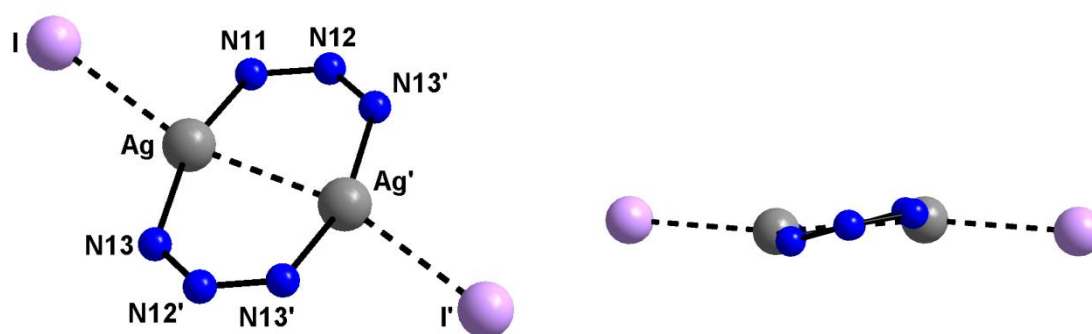


Figura - 93: Projeção do anel de oito membros, constituído pelos átomos de Ag e as cadeias triazenídicas, incluindo a ligação polarizada Ag...iodo. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

Quando analisamos os íons ligantes parcialmente isolados do ambiente de coordenação da prata nos complexos **(12)** e **(13)** verificamos que os ligantes triazenidos, $[IC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$ e $[FC_6H_4NNNC_6H_4(NO_2)]^-$, não sofre um significativo desvio da planaridade, por ser formado por fragmentos aromáticos, que através de efeito de ressonância –M contribuem para uma coplanaridade nos fragmentos formados pelos ligantes triazenido ligados aos centros metálicos de Ag(I), conforme as figuras 94 e 95. A deslocalização eletrônica dos elétrons π do substituinte nitro (o- NO_2) muito próxima da cadeia diazoamínica N11–N12–N13 resultam em ângulos interplanares de aproximadamente 52 e 47° entre o grupo nitro e o fragmento aromático C21–C26 para **(12)** e **(13)** respectivamente, conforme a tabela 51. Isso se deve provavelmente ao fato do grupo nitro estar em posição *orto*, já que isso não é observado quando temos grupamento nitro em posições *meta*⁹⁹ e *para*⁸³, onde

o grupamento nitro se encontra praticamente coplanar ao anel fenila do ligante triazenido. Os efeitos eletrônicos e as interações intra ou intermoleculares *via* ligações de hidrogênio são fatores que também podem contribuir para o desvio médio da planaridade global dos compostos.

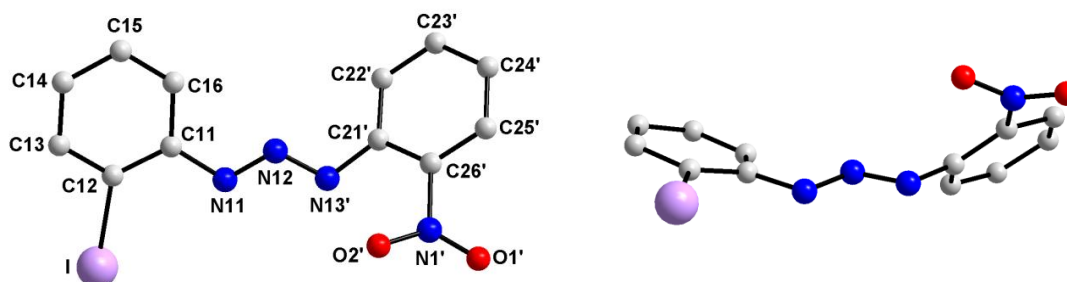


Figura - 94: Projeção dos íons triazenidos $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ isolados do ambiente de coordenação da $\text{Ag}(\text{I})$ indicando o desvio da planaridade global. [Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

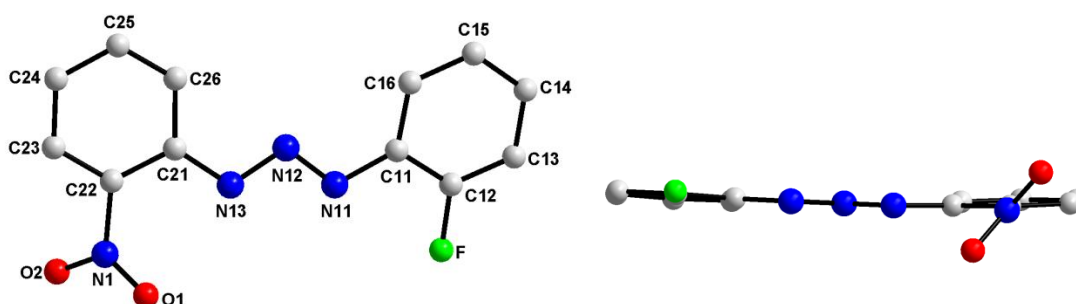


Figura - 95: Projeção dos íons triazenidos $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]^-$ isolados do ambiente de coordenação da $\text{Ag}(\text{I})$ indicando o desvio da planaridade global.

Tabela - 51: Desvio médio quadrático da planaridade, r.m.s (Å) e ângulo interplanar (°) dos complexos **(12)** e **(13)**. Desvio padrão entre parênteses.

Complexo	Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
(12)	C11–C16 / C21'–C26'	0,0170 / 0,0088	55,45(5)
	C11–C16 / N11, N12, N13'	0,0145 / 0,000	19,29(3)
	C21'–C26' / N11, N12, N13'	0,0120 / 0,000	51,99(7)
	C21'–C26' / N1', O1', O2'	0,0120 / 0,000	36,49(7)
(13)	C11–C16 / C21–C26	0,0036 / 0,0029	6,67(5)
	C11–C16 / N11, N12, N13	0,0036 / 0,000	2,39(3)
	C21–C26 / N11, N12, N13	0,0029 / 0,000	43,81(5)
	C21–C26 / N1, O1, O2	0,0029 / 0,000	47,89(6)

[Código de simetria ('): 2-x, -y, 2-z]

4.1.4.1. Supramolecularidade dos complexos de prata(I)

No complexo (**12**) existe a presença de interações intermoleculares C-H \cdots O, C-I \cdots O-N e Ag \cdots I, resultando na formação de um arranjo supramolecular bidimensional.

Primeiramente as ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C25-H25 \cdots O1ⁱ formam uma cadeia 1-D com crescimento da direção cristalográfica [-1+10], como pode ser observado na figura 96 e na tabela 52. Nesta interação as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C25 de uma fenila terminal do triazeno com o acceptor O1ⁱ do grupo nitro da molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C25 ao acceptor O1ⁱ é 3,2451(2) Å, com ângulo de 119,92°. [Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, 2-z].

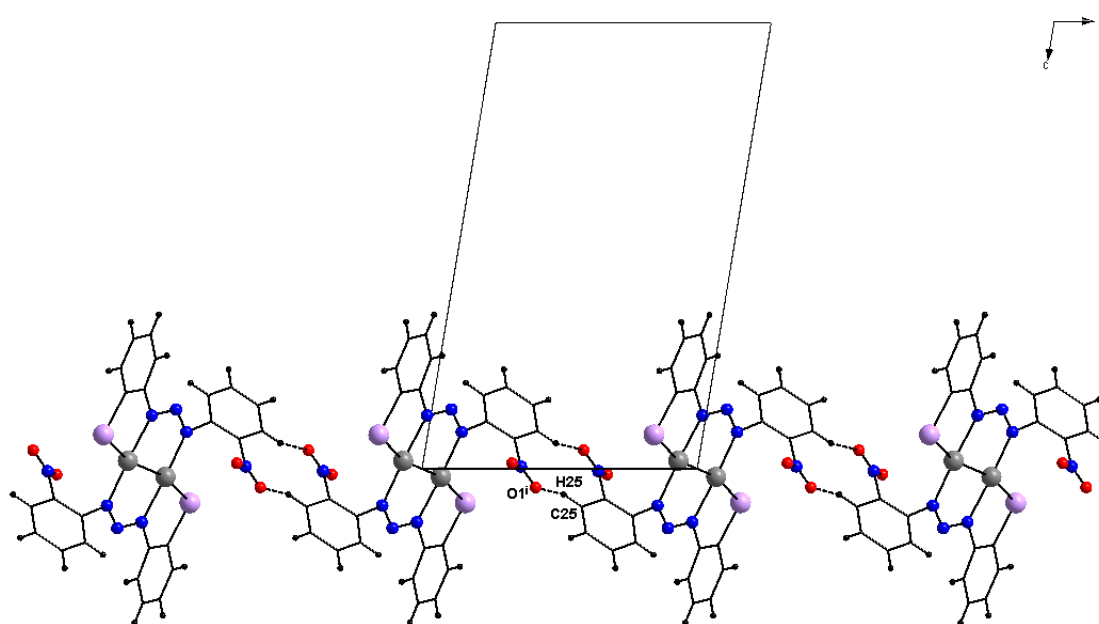


Figura - 96: Projeção no eixo **b** da cadeia 1-D formada pelas interações centrossimétricas C25-H25 \cdots O1ⁱ, com apresentação do conteúdo parcial de cela unitária. [Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, 2-z].

Ocorre também a formação de um arranjo 1-D através das interações C12-I \cdots O2ⁱⁱ-N1ⁱⁱ, Ag \cdots Iⁱⁱⁱ e Ag \cdots I^{iv} que se reproduzem na direção cristalográfica [010], resultando, desta forma, em um arranjo bidimensional.

Na interação C12-I \cdots O2ⁱⁱ-N1ⁱⁱ o iodo da molécula de origem faz contato com a molécula de oxigênio (O2ⁱⁱ) do grupo nitro da molécula vizinha. A

interação possui reprodução na direção cristalográfica [010] com os parâmetros geométricos $I\cdots O2^{ii} = 3,107 \text{ \AA}$; $C12-I\cdots O2^{ii} = 153,36^\circ$ (Tabela 53). [*Código de simetria* (ⁱⁱ): x, 1+y, z].

As moléculas também associam-se através de interações intermoleculares $Ag\cdots I^{iii}$ e $Ag\cdots I^{iv}$ com distâncias de 3,6716 e 3,4407 \AA respectivamente. [*Códigos de simetria* (ⁱⁱⁱ): x, -1+y, z, (^{iv}): 2-x, 1-y, 2-z].

As figuras 97 e 98 apresentam a elucidação do arranjo supramolecular 2-D formado pelas interações $C25-H25\cdots O1^i$, que apresenta crescimento na direção cristalográfica [-1+10], $C12-I\cdots O2^{ii}-N1^{ii}$, $Ag\cdots I^{iii}$ e $Ag\cdots I^{iv}$ que apresentam crescimento na direção cristalográfica [010].

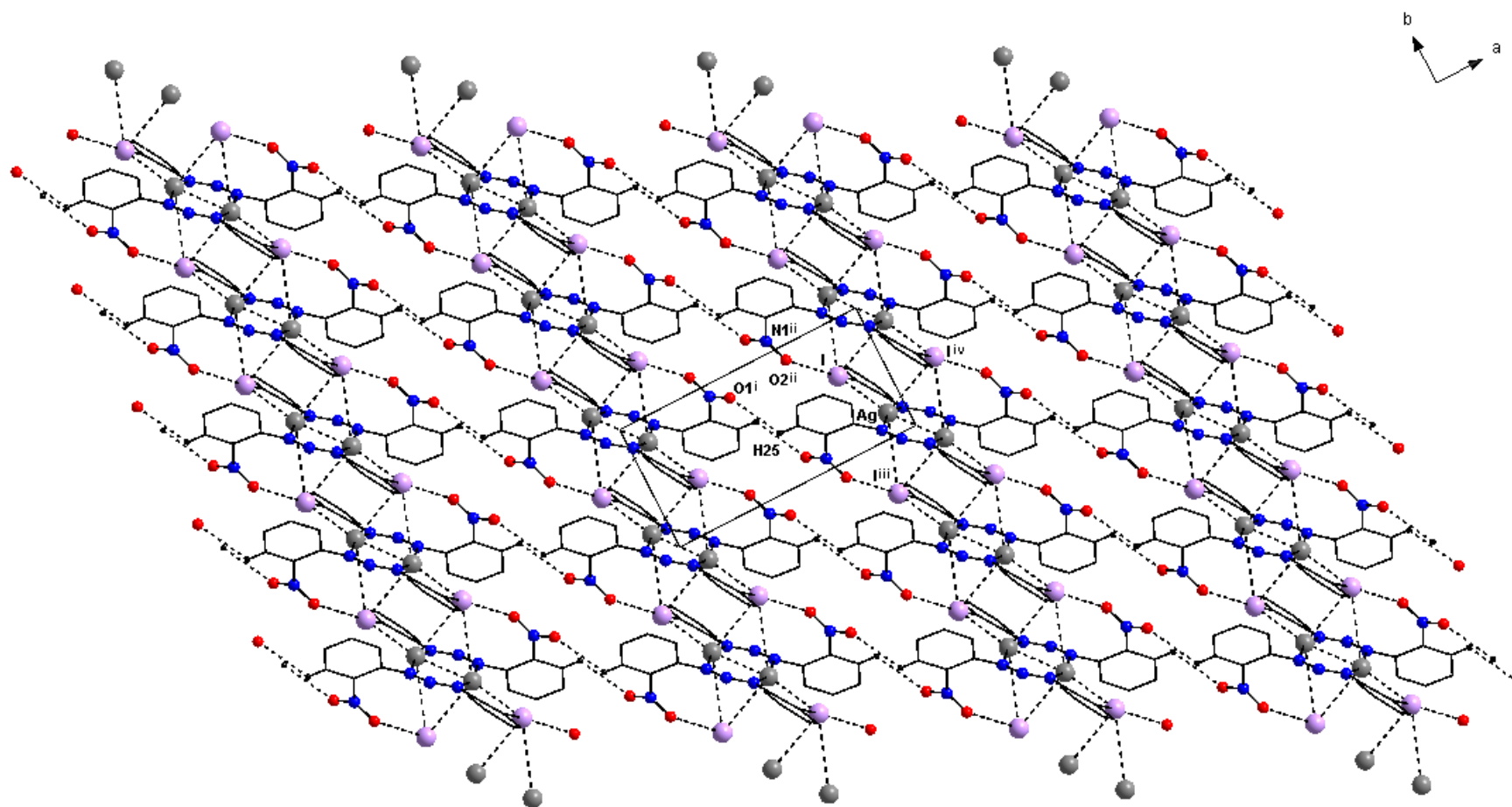


Figura - 97: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo (**12**) na direção cristalográfica do eixo *c*, formando por interações C25–H25...O1ⁱ, C12–I...O2ⁱⁱ–N1ⁱⁱ, Ag...Iⁱⁱⁱ e Ag...I^{iv} apresentando conteúdo parcial de célula unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Códigos de simetria (i): 1-x, 1-y, 2-z; (ii): x, 1+y, z; (iii): x, -1+y, z; (iv): 2-x, 1-y, 2-z].

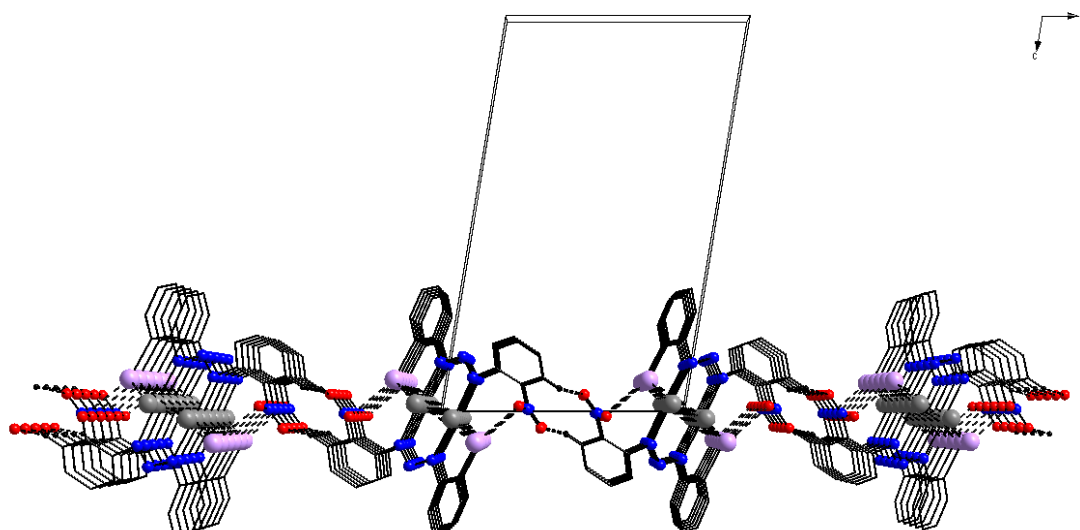


Figura - 98: Projeção do arranjo supramolecular 2-D do complexo **(12)** na direção cristalográfica do eixo *b*, apresentando conteúdo parcial de célula unitária. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização.

Tabela - 52: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas C–H...O do complexo **(12)**.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D–H...A (°)
C25–H25...O1 ⁱ	0,93	2,6796	3,2451	119

[Código de simetria (ⁱ): 1-x, 1-y, 2-z].

Tabela - 53: Parâmetros geométricos das interações I...O do complexo **(12)**

C–I...O–X	I...O (Å)	< C–I...O (°)	< I...O–X (°)
C12–I...O2 ⁱⁱ –N1 ⁱⁱ	3,107	153,36	130

[Código de simetria (ⁱⁱ): x, 1+y, z].

No complexo **(13)** existe a presença de interações intermoleculares C–H...O, C–H...Ph resultando na formação de um arranjo supramolecular unidimensional.

As moléculas do complexo **(13)** associam-se primeiramente na forma de dímeros centrossimétricos (Figura 99) através de ligações de hidrogênio não-clássicas centrossimétricas C54–H54...O2'. Nesta interação as moléculas associam-se através de uma interação entre o átomo doador C54 de uma fenila da trifenilfosfina com o aceptor O2' do grupo nitro da molécula vizinha. A distância entre o átomo doador C54 ao aceptor O2' é 3,2300(2) Å, com ângulo de 132°. [Código de simetria (ⁱ): -x, 1-y, 2-z].

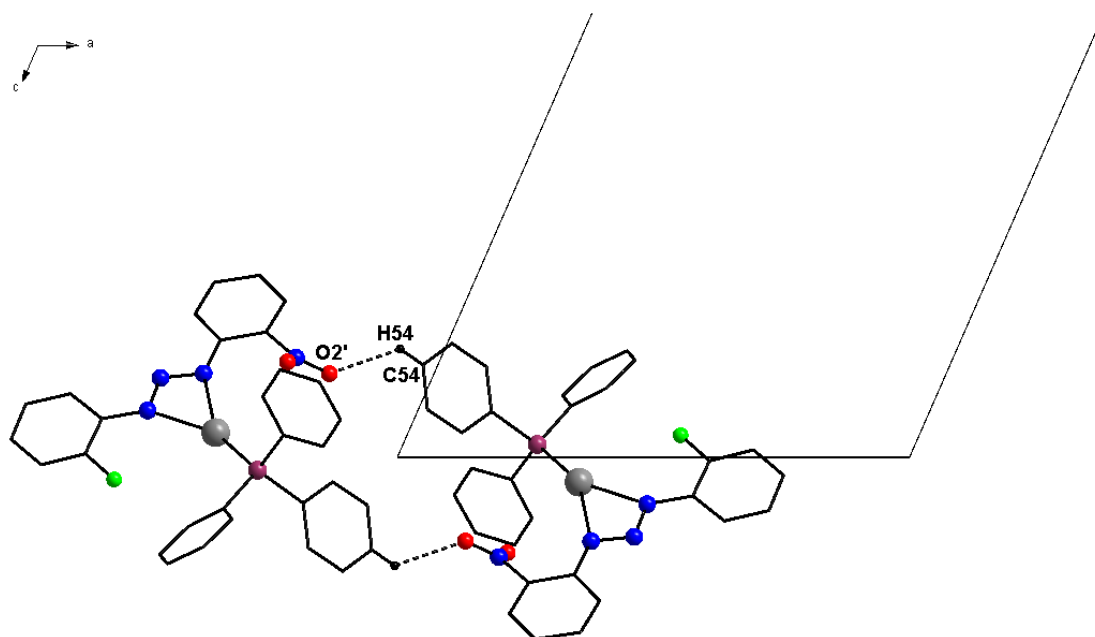


Figura - 99: Projeção dos dímeros centrossimétricos no eixo cristalográfico **b** formado pelas interações C54–H54···O2'. Átomos de hidrogênio que não participam das interações omitidos para melhor visualização. [Código de simetria ('): -x, 1-y, 2-z].

Esses dímeros centrossimétricos são formados por uma operação de inversão localizada no centro da aresta do eixo **b** sendo reproduzidos *via* interações aromáticas C23–H23···M'' (M = ponto centróide do anel aromático C41''–C46'').

Esses dímeros se reproduzem em uma cadeia 1-D infinita na direção cristalográfica [1-10] *via* ligação de hidrogênio não clássicas aromáticas (interações intermoleculares aromáticas) C–H···M (onde M representa o ponto centróide do anel aromático). Estas interações envolvem um átomo de hidrogênio polarizado de um grupo doador C–H de um anel fenila do triazenido ligante de uma unidade molecular de um complexo e um anel acceptor de uma fenila da trifenilfosfina resultando na formação de um arranjo supramolecular 1-D.

É válido salientar que “M” é denominado o centro do anel fenila e as distâncias relacionadas a esse ponto são d(M) (distância do centro do anel H···M), e D(M) (distância do átomo doador ligado ao hidrogênio ao centro do anel X···M).

Nos complexos **(13)** os fragmentos que envolvem a determinação destas interações são C21–C26 / C41''–C46'' para formação do arranjo

supramolecular 1-D conforme representação na figura 100. [Código de simetria ("): -x, 1-y, 2-z]

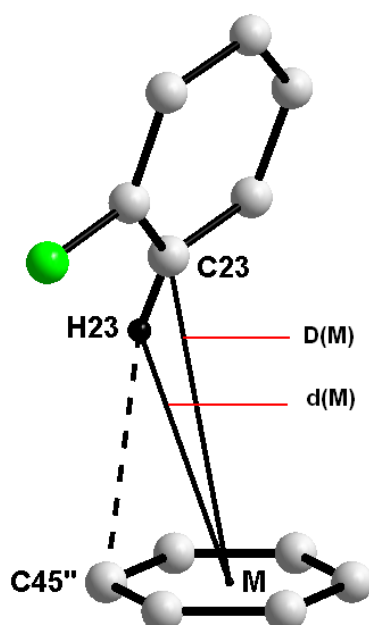


Figura - 100: Projeção do fragmento envolvido na ligação de hidrogênio não-clássica aromática C–H...Ph no complexo **(13)** C21–C26 / C41''–C46''. [Código de simetria ("): -x, 1-y, 2-z]. Os átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização do esquema. M = Ponto centróide do anel aromático.

Além das definições anteriores são necessárias as determinações de ângulos e distâncias entre os dois anéis. Estas distâncias e ângulos estão listados na tabela 54.

Tabela - 54: Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio não-clássicas aromáticas (C–H...Ph) do complexo **(13)**.

D–H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	<D–H...A (°)	D(M) (Å)	d(M) (Å)	<Ph–H–M (°)
C23–H23...C45'' (13)	C23...C45'' 3,7622	H23...C45'' 2,861	C23–H23...C45'' 163,59	C23...M 3,744	H23...M 2,999	C23–H23...M 138,23

M = ponto centróide do anel aromático.

[Código de Simetria ("): -x, 1-y, 2-z]

As interações aromáticas reproduzem os dímeros resultando na formação de um arranjo supramolecular 1-D com crescimento da direção cristalográfica [1-10], conforme elucidado na figura 101. [Código de simetria ("): -x, 1-y, 2-z].

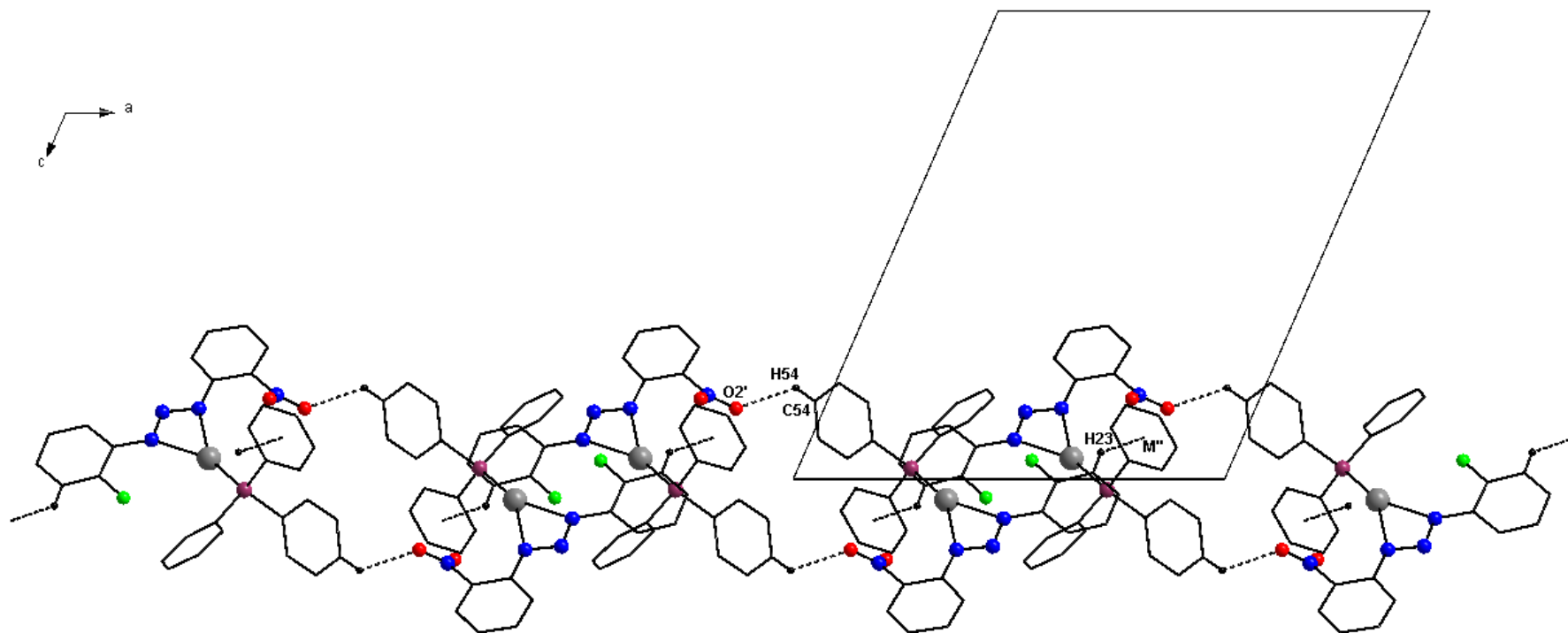


Figura - 101: Projeção no eixo *b* da cadeia 1-D formada pela reprodução dos dímeros centrossimétricos $C54-H54 \cdots O2'$, pelas interações $C23-H23 \cdots M'''$, com apresentação do conteúdo parcial de célula unitária. [Códigos de simetria ('): $-x, 1-y, 2-z$; (''): $-x, 1-y, 2-z$].

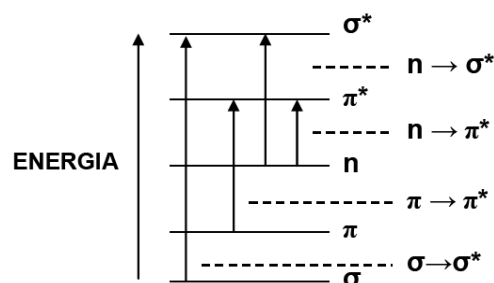
Tabela - 55: Parâmetros geométricos para a ligação de hidrogênio não-clássica C-H...O do complexo (13).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	< D-H...A (°)
C54-H44...O2 ⁱ	0,93	2,5868	3,2300(2)	132

4.2. Análises dos pré-ligantes (A), (B), (C) e (D)

Foi realizada a caracterização por espectroscopia UV/Vis¹³⁷ de todos os pré-ligantes, visando informações importantes sobre as transições eletrônicas e os coeficientes de absorvidade molar (ϵ). Os compostos foram solubilizados em etanol, ambos em concentração 5 μ M, formando soluções fortemente coloridas.

Em virtude das restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas, quatro transições são observadas e permitidas. São as dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) e de elétrons não ligados (orbitais atômicos) para orbitais antiligantes ($n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$).¹³⁸ O esquema abaixo apresenta de forma resumida todas as informações anteriores.



Esquema - 17: Níveis de energia e transições eletrônicas permitidas para moléculas ligantes.

A atribuição das transições eletrônicas¹³⁹ com os respectivos comprimentos de onda e a absorvidade molar dos quatro pré-ligantes estão listadas na tabela 56. Os espectros de absorção com os respectivos coeficientes de absorvidade molar (ϵ) podem ser verificados nas figuras a seguir.

A relevante diferença nos valores de comprimento de onda dos compostos está relacionada aos diferentes substituintes nos anéis fenila terminal. Sendo que

¹³⁷ SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Ident. Espect. De Comp. Organ.*; 5ªEd.; Edt LTC, São Paulo-SP; **1991**.

¹³⁸ FARIAS, R. F.; *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*; Ed. Átomo, Campinas, SP, **2005**.

¹³⁹ KHRAMOV, D. M.; BICLAWSKI, C. W.; *J. Org. Chem.*, 72: 9407-9414, **2007**.

quanto mais disponíveis estiverem os elétrons n destes substituintes para interagir com o sistema π do anel aromático, por consequência maior será o deslocamento da banda de absorção por meio de ressonância. Em suma, interações como estas entre elétrons n e π causam deslocamentos nas bandas de absorção para comprimentos de onda maiores.¹⁴⁰

Tabela - 56: Transições eletrônicas, comprimentos de onda (λ nm) e absortividade molar dos pré-ligantes.

Pré-ligantes	λ	λ	λ	λ	$\log \epsilon$
(A)	395	327	275	225	4,18
(B)	392	329	277	230	4,30
(C)	392	328	275	225	4,34
(D)	395	324	275	220	4,42
Atribuição	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$	
Grupo	N=N	(-N-N=N-)	ar-NO ₂	C-X	

X = F: (A), Cl: (B), Br: (C) e I: (D).
 $\epsilon = (\text{mol.L.cm}^{-1})$

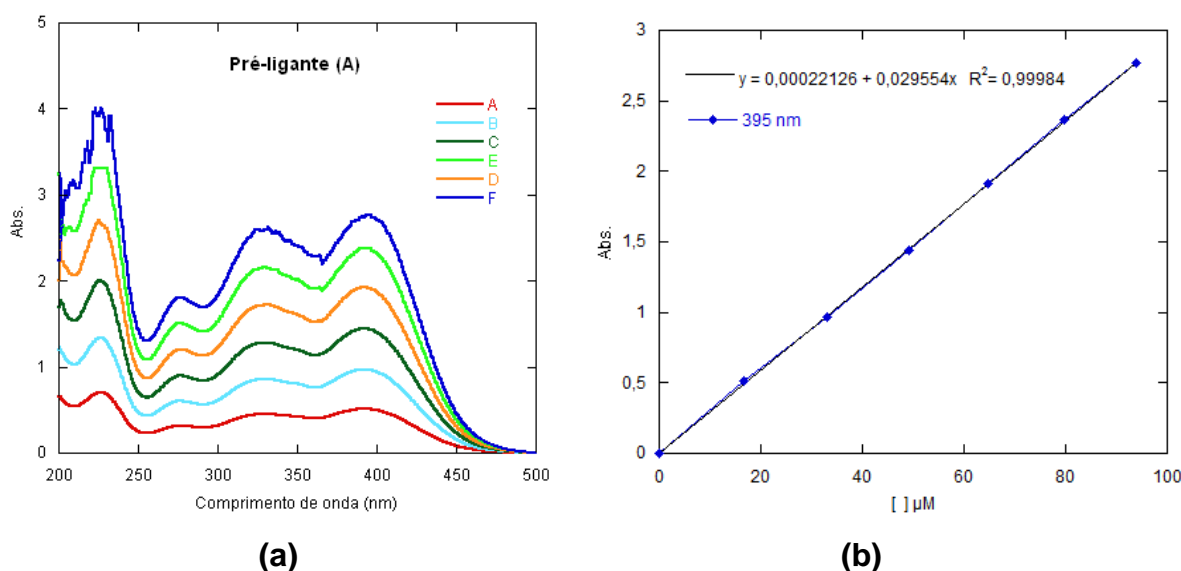


Figura - 102: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (A). Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,20; D – 67,75; E – 79,65; F – 93,80 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (A) para a banda $\lambda = 395$ nm para determinação da absortividade molar (ϵ) em (b).

¹⁴⁰ PAVIA, D.; et al.; *Introdução à Espectroscopia*; Tradução da 4ª. Ed. Norte America, Ed. Cengage Learning, 2010.

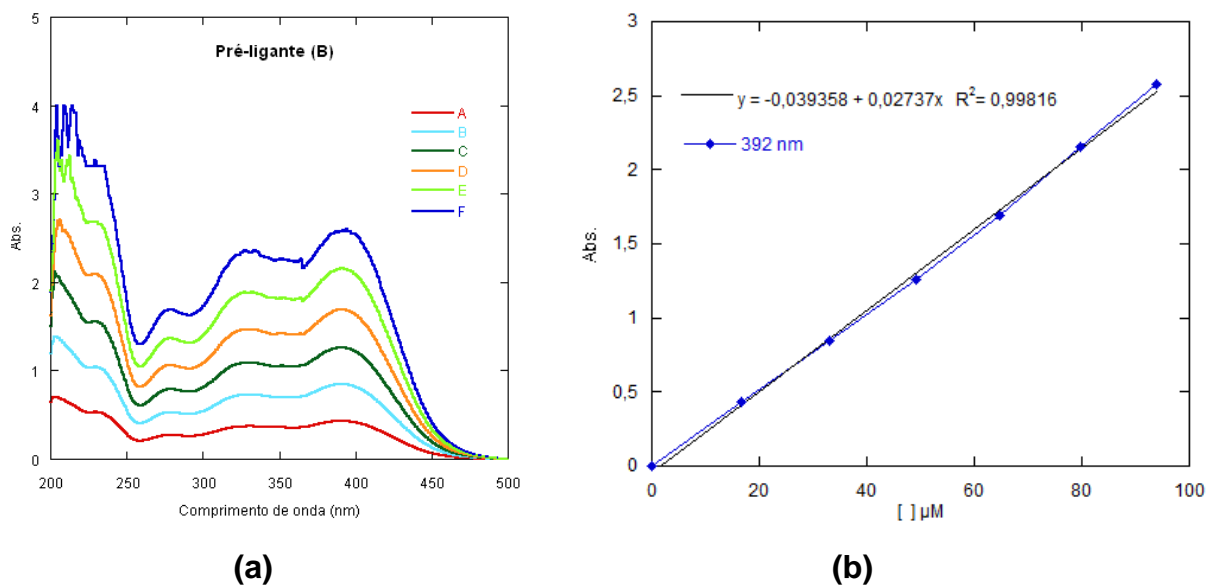


Figura - 103: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (B). Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,19; D – 64,74; E – 79,64; F – 93,78 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (B) para a banda $\lambda = 392$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).

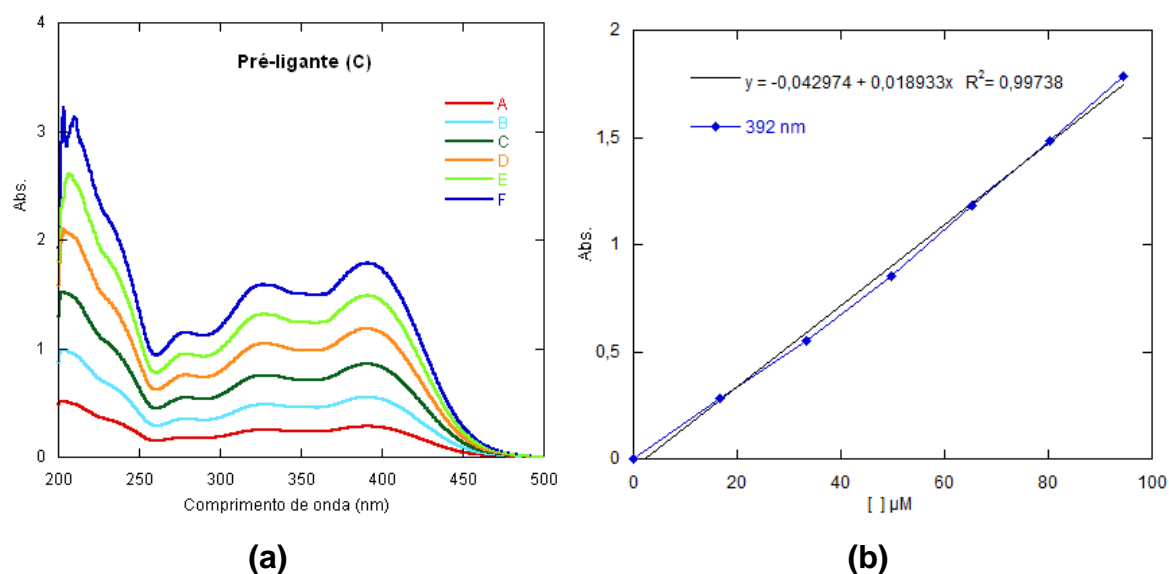


Figura - 104: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (C). Concentrações (μM) A – 16,67; B – 33,12; C – 49,19; D – 64,74; E – 79,64; F – 93,78 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (C) para a banda $\lambda = 392$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).

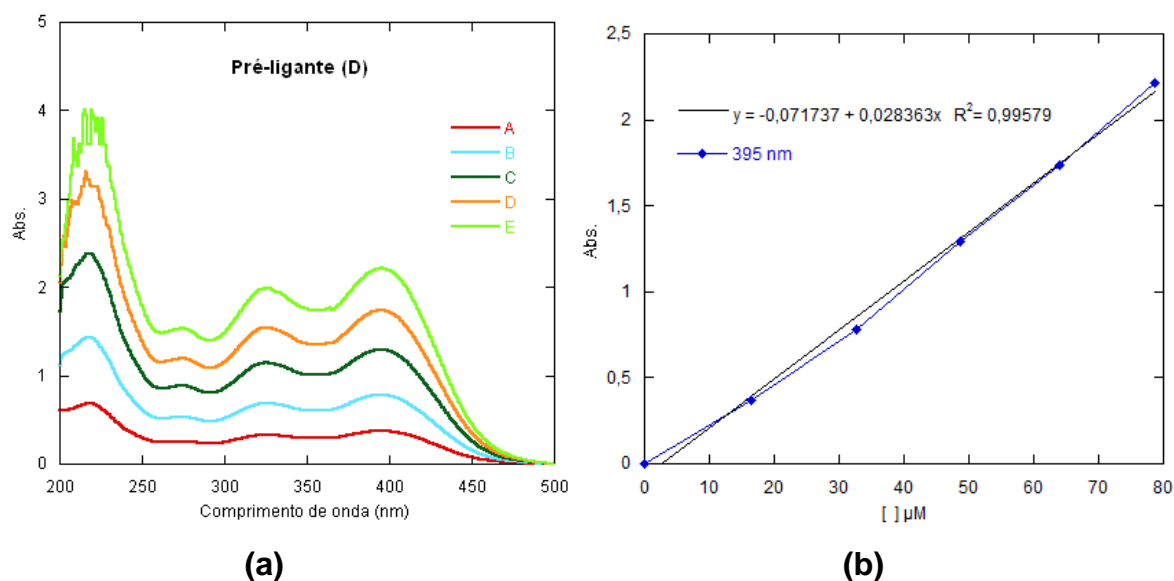
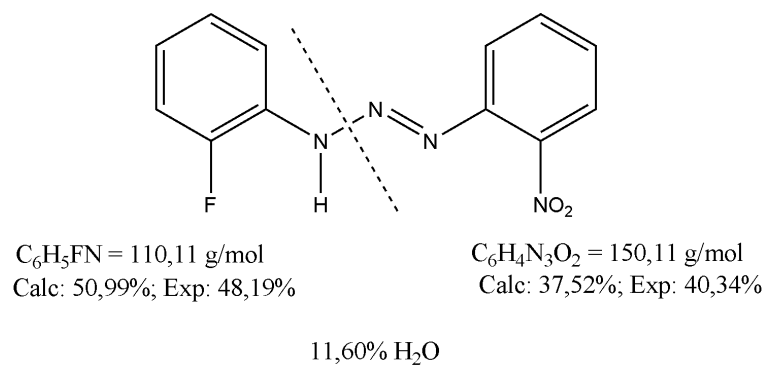


Figura - 105: Espectros eletrônicos do Pré-ligante (**D**). Concentrações (μM) A – 16,48; B – 32,74; C – 48,64; D – 64,01; E – 78,74 em (a). Curva de calibração do Pré-ligante (**D**) para a banda $\lambda = 395 \text{ nm}$ para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).

As análises termogravimétricas dos pré-ligantes foram realizadas em atmosfera inerte, com fluxo de 10 mL min^{-1} de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de 25-800 $^\circ\text{C}$.

O pré-ligante (**A**) inicia sua decomposição em 44 $^\circ\text{C}$ e possui seu máximo em 50 $^\circ\text{C}$. A decomposição térmica acontece em quatro etapas, conforme o termograma na figura 106. Observa-se duas perdas de massa iniciais que juntas totalizam aproximadamente 11%, sendo relacionadas a perda de água da amostra. As duas etapas restantes correspondem a decomposição do pré-ligante conforme a proposta de decomposição apresentada no esquema abaixo.



Esquema - 18: Proposta de mecanismo de decomposição do pré-ligante (**A**).

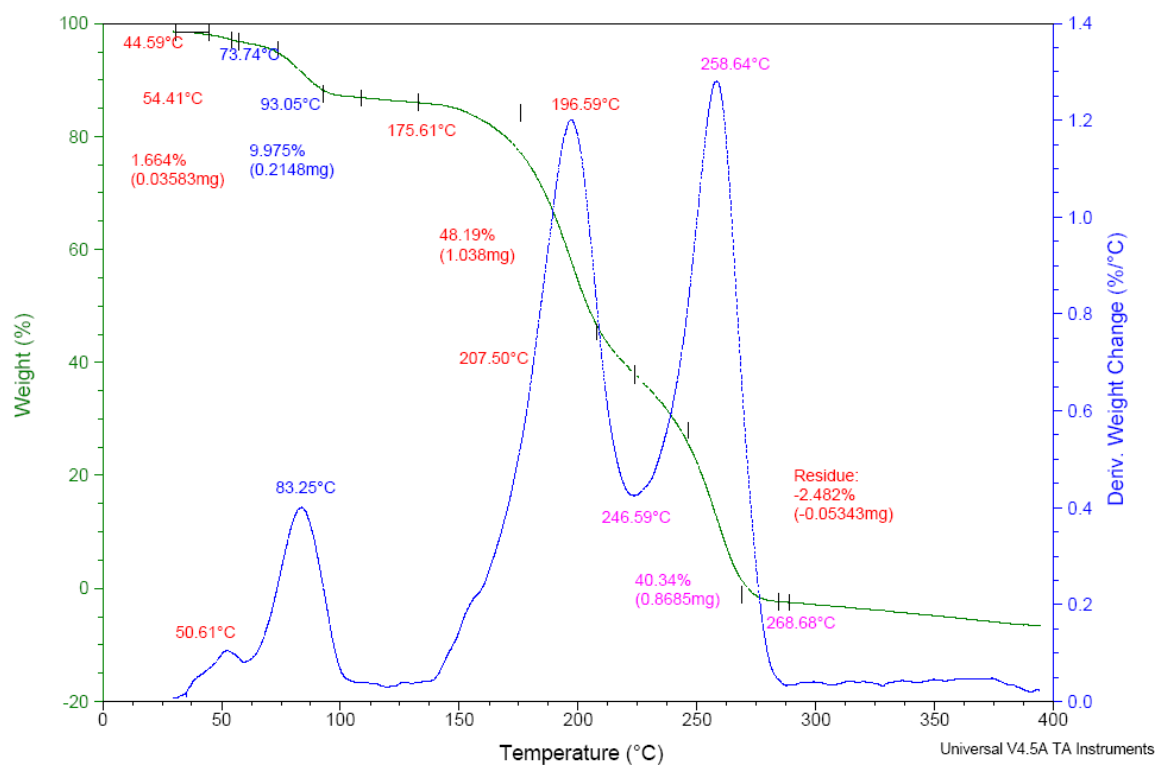


Figura - 106: Termograma do pré-ligante **(A)**.

O pré-ligante **(B)** inicia sua decomposição em 86°C e possui seu máximo em 101°C. A decomposição térmica acontece em duas etapas, observando-se perdas de massa de 6,45% relacionada a umidade presente na amostra e 67,72% relacionado a decomposição do pré-ligante **(B)**, conforme pode-se observar no termograma na figura 107.

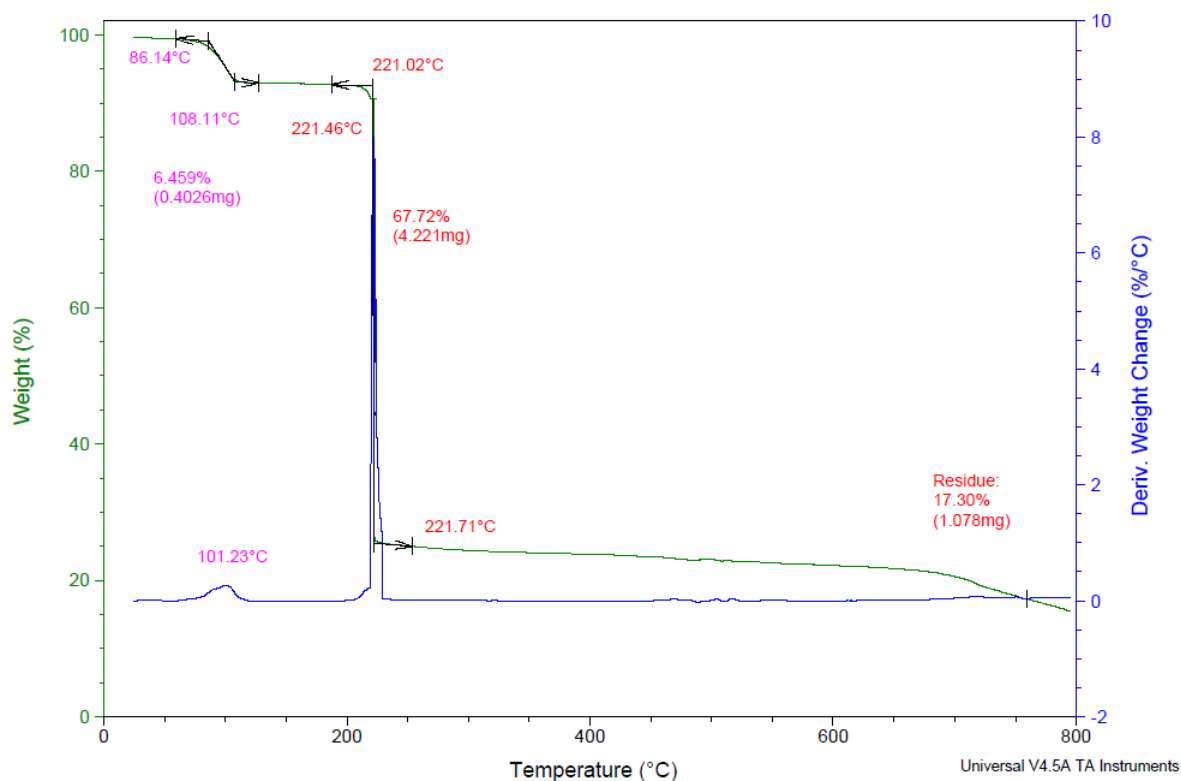


Figura - 107: Termograma do pré-ligante **(B)**.

O pré-ligante **(C)** inicia sua decomposição em 114°C e possui seu máximo em 131°C. A decomposição térmica acontece em duas etapas, observando-se perdas de massa de 9,26% (umidade da amostra) e 78,37% relacionada a decomposição do pré-ligante **(C)**, conforme pode-se observar no termograma na figura 108.

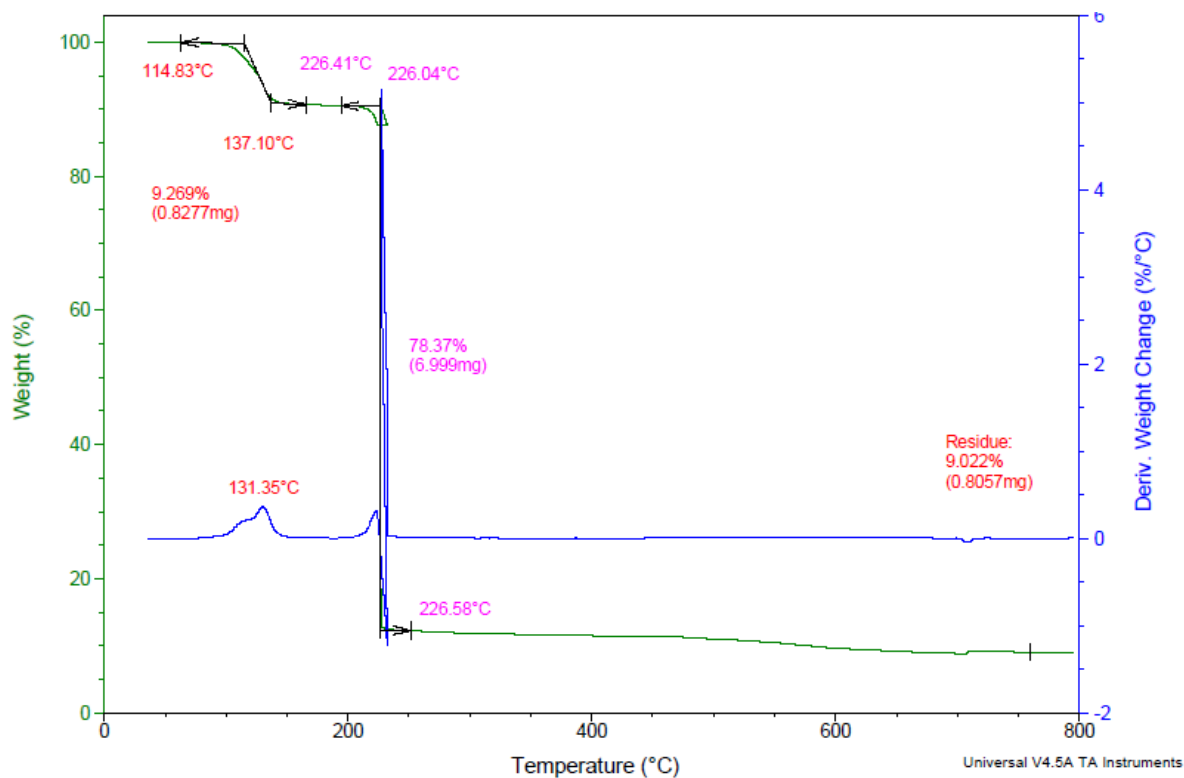


Figura - 108: Termograma do pré-ligante (C).

O pré-ligante (D) inicia sua decomposição em 173°C e possui seu máximo em 190°C. A decomposição térmica acontece em duas etapas, observando-se perdas de massa de 75,20% relacionada a decomposição do pré-ligante (D) conforme pode-se observar no termograma na figura 109.

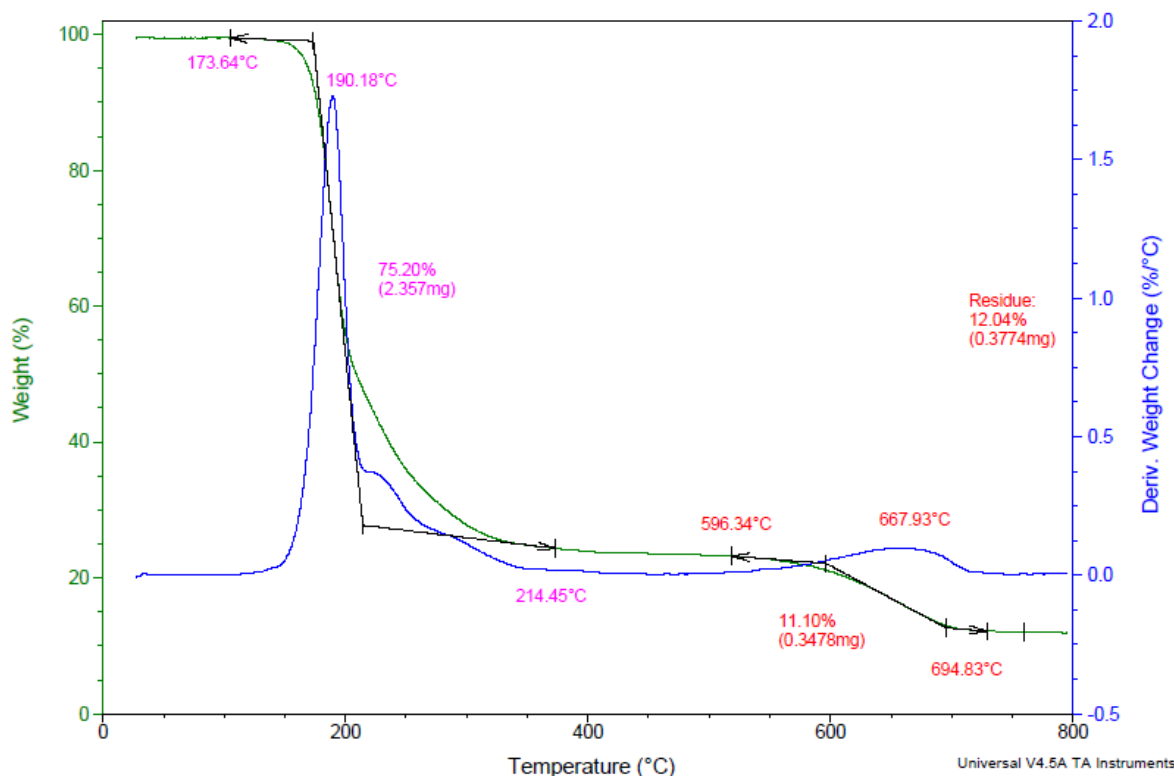


Figura - 109: Termograma do pré-ligante **(D)**.

Quando comparamos as análises UV/Vis com as análises de TGA podemos observar que o valor do coeficiente de absorvidade molar tem relação com a temperatura de decomposição dos compostos. Sendo assim compostos com um alto valor de T.d. apresentam também um alto valor de ϵ .¹³⁹

A análise por espectroscopia na região do infravermelho¹⁴¹, do pré-ligante **(D)**, prestou informações relacionadas às bandas de absorção da cadeia triazenídica e dos substituintes presentes nos anéis fenila terminais do composto. As principais bandas observadas foram: ν (N-H) = 3449 e 3292 cm^{-1} ; ν (N=N) = 1443 cm^{-1} ; ν (N-N) = 1149 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1578 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ = 1496 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ = 1338 cm^{-1} ; ν (C-I) = 629 cm^{-1} , conforme o espectro apresentando na figura 110.

¹⁴¹ NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorg. And Coord. Comp*; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.

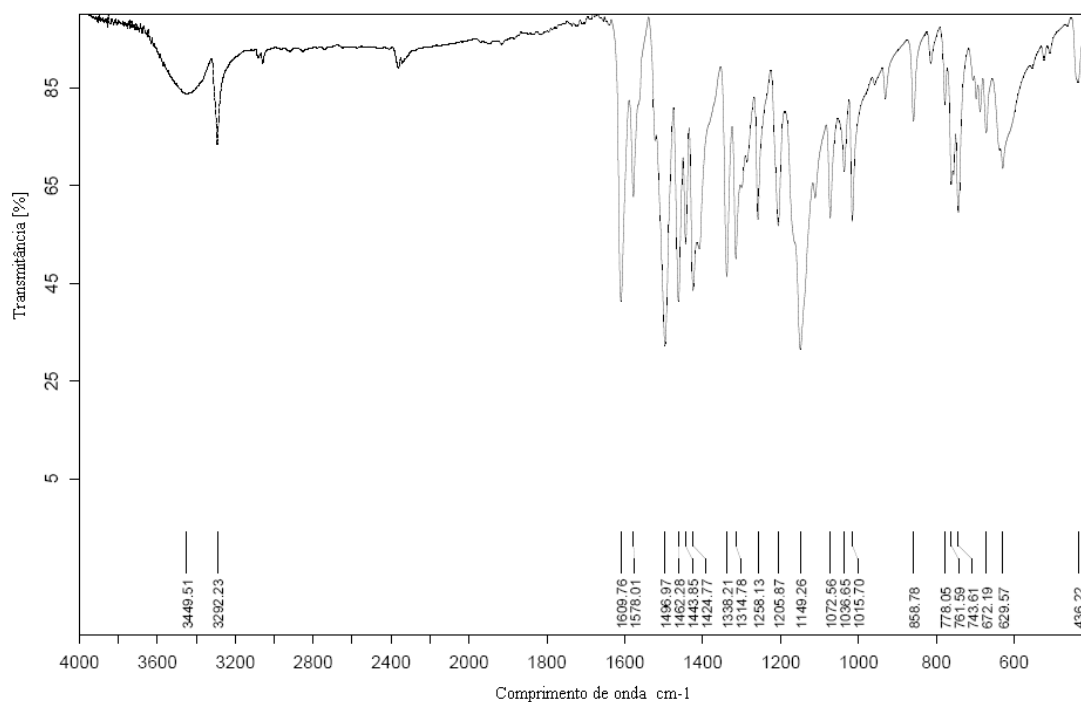


Figura - 110: Espectro IV do Pré-ligante (D).

O pré-ligante (D) também foi caracterizado por ressonância magnética de próton (Fig 111). Os dados do RMN ^1H estão listados na tabela 57.

Tabela - 57: Caracterização do pré-ligante (D) por RMN ^1H (δ : ppm).

Pré-ligante (D)	RMN ^1H
	$\delta = 12.21$ (s, 1H, NH) $\delta = 8.10$ (d, $J=7.82\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.96$ (t, 7.81Hz, 2H) $\delta = 7.75$ (t, $J=8.04\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.53$ (d, $J=8.01\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.46$ (t, $J=7.48\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.28$ (t, $J=7.42\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.15$ (t, $J=7.41\text{Hz}$, 1H, ArH)



O diagnóstico de LMA também é feito a partir do aspirado de medula óssea e seu tratamento é mais complicado que da LLA, sendo que através da quimioterapia 60% dos pacientes apresentam remissão completa da doença ao visto que apenas 15 a 30% dos pacientes permanecem livres da doença por 5 anos. O tratamento tem como objetivo induzir o desaparecimento dos blastos na medula óssea utilizando fármacos como o citarabina e a daunorrubicina. Porém o transplante de medula é uma boa alternativa para o tratamento da LMA.¹⁴³

A quimioterapia feita com citarabina induz uma remissão completa na maioria dos pacientes com LLA e LMA, contudo remissões ao longo prazo ocorrem somente em 25% dos pacientes.¹⁴⁴ Após a remissão o tratamento irá depender dos resultados da citogenética e das condições clínicas do paciente, sendo que se intensificam as doses de quimioterápicos ou se parte para os transplantes de medula óssea. As combinações de quimioterápicos apresentam vantagens, sendo que estas drogas quando combinadas podem diminuir a resistência tumoral e causar efeitos sinérgicos, também podem ocorrer diminuição dos efeitos colaterais, pois as doses de cada medicamento serão menores e o efeito citotóxico ocorrerá em locais distintos do organismo.^{145 146}

Alguns triazenos são utilizados no desenvolvimento de moléculas que possam atuar contra o câncer, como citados anteriormente na revisão de literatura. A determinação da citotoxicidade em amostras de medula óssea, de pacientes leucêmicos atendidos no setor de Hematologia-Oncologia do HUSM (Hospital Universitário de Santa Maria, RS) estão apresentados nas tabelas que seguem abaixo.

Tabela - 58: Citotoxicidade do complexo (1).

	% de células mortas		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
100 µM	11,73	61,01	22,88
50 µM	-7,47*	52,34	6,36
12,5 µM	1,86	55,52	15,8

* Não é ativo.

¹⁴⁴ WEISS, M. et al.; *J. Clin. Oncol.*; 14: 2480-2485, **1996**.

¹⁴⁵ GOODMAN, L. S.; GILMAN, A. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 9. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, **2006**.

¹⁴⁶ ROCHA MAIA, V. et al. *Administração de quimioterapia antineoplásica no tratamento de hemopatias malignas*. Protocolos de Enfermagem, HEMORIO, **2010**.

Tabela - 59: Citotoxicidade do complexo (2).

	% de células mortas		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
100 µM	57,43	53,26	16,36
50 µM	29,12	60,28	-3,46*
12,5 µM	0,4	42,22	10,77

* Não é ativo

Tabela - 60: Citotoxicidade do complexo (3).

	% de células mortas	
	Amostra 2	Amostra 3
100 µM	67,05	26,21
50 µM	53,81	10,52
12,5 µM	56,13	23,42

Atualmente, uma série de derivados do 1,3,5-triazeno-2,4-diamino foram sintetizados com estrutura semelhante aos antibióticos aminoglicosídeos, os quais foram capazes de inibir etapas da replicação bacteriana, possivelmente por interferir no sítio de codificação ribossomal.^{147, 148, 149} Outro estudo realizado em 2001 divulgou hidroxitriazenos com atividade frente a bactérias Gram-positivas.¹⁵⁰ Em 2008, Hörner e colaboradores³¹ realizaram estudos com 15 diferentes compostos triazenos inéditos e evidenciaram que 12 deles possuíam alguma atividade antibacteriana contra bactérias como *Streptococcus agalactie*, *S. saprophyticus*, *Corynebacterium SP.* e *E. cloacae*.

A atividade antibacteriana foi analisada pela técnica da microdiluição em caldo, com a determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM), seguindo o documento M7A6 do *Clinical and laboratorial Standards Institute* 2010. Utilizaram-se 8 cepas padrões ATCC e 21 obtidas do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), sendo 18 Gram-positivas e 11 Gram-negativas. Os resultados da atividade antibacteriana dos complexos de ouro frente a bactérias estão apresentados nas tabelas que seguem baixo.

¹⁴⁷ ZHOU, Y. et al.; *Antimicrobial Agents Chemotherapy*. 49: 4942-4949, **2005**.

¹⁴⁸ ZHOU, Y. et al.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*.; 16: 5451-5456, **2006**.

¹⁴⁹ ZHOU, Y. et al.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*.; 17: 1206-1210, **2007**.

¹⁵⁰ GOSWAMI, A K; PUROHIT, D N.; *Analytical Science*.; 17: 1789-1791, **2001**.

Tabela - 61: Resultado da atividade antibacteriana do complexo (1).

Cepa selecionada	Resultado
<i>S. aureus</i> 03	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 28	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 29	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 44	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 53	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 56	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 60	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 67	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 76	8µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 06	128µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 64	128µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 99	128µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 21	64µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 50	64µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 92	32µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 102	64µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 111	64µg/mL
Cepa selecionada	Resultado
SCN N° 4	8 µg/mL
SCN N° 138	16 µg/mL
SCN N° 48	8 µg/mL
SCN N° 153	16 µg/mL
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 700603	128 µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	128 µg/mL
<i>S. epidermidis</i> ATCC 12228	128 µg/mL
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212	16 µg/mL
<i>S. aureus</i> ATCC 29213	32 µg/mL
<i>E. coli</i> ATCC 35218	128 µg/mL
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	16 µg/mL
VRE ATCC 51299	16 µg/mL

Tabela - 62: Resultado da atividade antibacteriana do complexo (2).

Cepa selecionada	Resultado
<i>S. aureus</i> 03	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 28	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 29	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 44	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 53	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 56	16µg/mL
<i>S. aureus</i> 60	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 67	8µg/mL
<i>S. aureus</i> 76	16µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 06	128µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 64	128µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> 99	128µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 21	128µg/mL

<i>Acinetobacter baumannii</i> 50	64µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 92	64µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 102	128µg/mL
<i>Acinetobacter baumannii</i> 111	128µg/mL
Cepa selecionada	Resultado
SCN N° 4	4 µg/mL
SCN N° 138	8 µg/mL
SCN N° 48	8 µg/mL
SCN N° 153	8 µg/mL
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 700603	128 µg/mL
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	128 µg/mL
<i>S. epidermidis</i> ATCC 12228	16 µg/mL
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212	32 µg/mL
<i>S. aureus</i> ATCC 29213	32 µg/mL
<i>E. coli</i> ATCC 35218	128 µg/mL
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	32 µg/mL
VRE ATCC 51299	32 µg/mL

Foram realizadas avaliações da atividade de clivagem do DNA plasmidial *pUC18*. O DNA plasmidial *pUC18* foi extraído de bactérias *Escherichia coli*, geneticamente modificadas, pela técnica da lise alcalina. O ensaio *screening* de clivagem foi realizado em diferentes concentrações de cada composto (3,75; 1,875 e 0,375µM), nos pHs 6,5 (tampão PIPES) e 8,0 (tampão TRIS) e nas temperaturas de 37 e 50 °C. A clivagem do DNA foi avaliada através de eletroforese em gel de agarose 0,8%. Os complexos **(1)** e **(3)** apresentaram clivagem em pH 6,5 e temperatura de 50°C, sendo que o composto **(2)** não apresentou atividade.

4.3.2. Análise termogravimétrica dos complexos

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para analisar as estabilidades térmicas dos complexos de ouro e de paládio. Para esta análise os complexos foram aquecidos a uma temperatura de 25 a 900°C, sob fluxo de nitrogênio de 10 ml/mim. Observando as curvas dos gráficos de TGA, para os complexos de ouro, nota-se que os compostos possuem uma boa estabilidade térmica, apresentado temperaturas de decomposição (Td) acima de 220 °C. O complexo **(1)** possui destaque na estabilidade térmica, com máximo em 249 °C, seguido pelo complexo **(2)** com máximo em 225 e **(3)** com 220 °C.

A boa estabilidade térmica destes compostos pode estar relacionada a efeitos eletrônicos dos substituintes nos anéis fenila terminais, ou seja, quanto maior a deslocalização eletrônica maior é a estabilidade térmica.¹³⁹

Outra razão que poderia estar contribuindo para a diferença de estabilidade térmica dos complexos é o substituinte halogenado. Observa-se que no complexo **(1)**, que possui o flúor com substituinte, que a estabilidade térmica é maior, quando comparada aos outros complexos que possuem os haletos cloro e bromo. O complexo **(1)** além de possuir um substituinte mais eletronegativo, possui ligação de hidrogênio intramolecular e interação anagóstica, o que tornaria o complexo termicamente mais estável.

De acordo com as curvas de TGA dos complexos é possível observar que a decomposição térmica dos três complexos ocorre de diferentes modos. O complexo **(1)** apresenta perda de massa em uma etapa, e os complexos **(2)** e **(3)** apresentam perdas em duas etapas. Na tabela 63 estão reunidas as informações referentes à análise termogravimétrica dos compostos de ouro.

Tabela - 63: Análise termogravimétrica dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**.

Composto	Etapas	Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição (°C)	Resíduo (%)
(1)	1	64,64	249	32,20
(2)	2	29,05 / 37,17	225 / 282	31,40
(3)	2	31,06 / 34,11	220 / 286	31,94

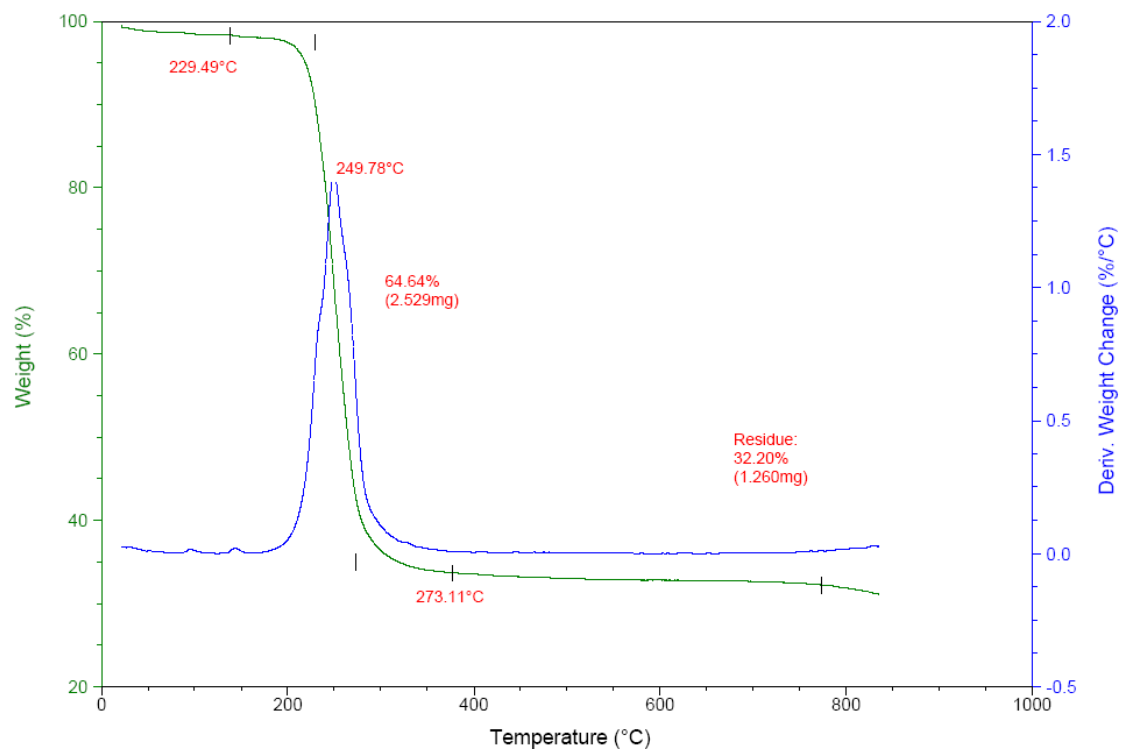


Figura - 112: Termograma do complexo (1).

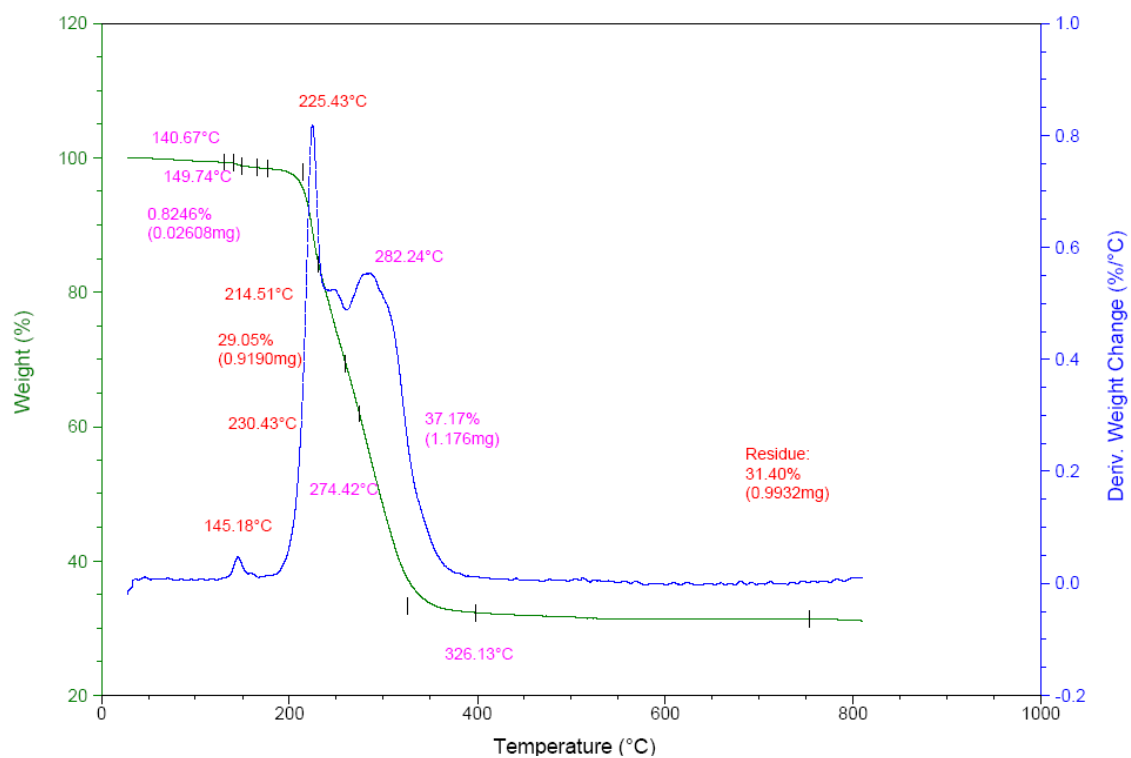


Figura - 113: Termograma do complexo (2).

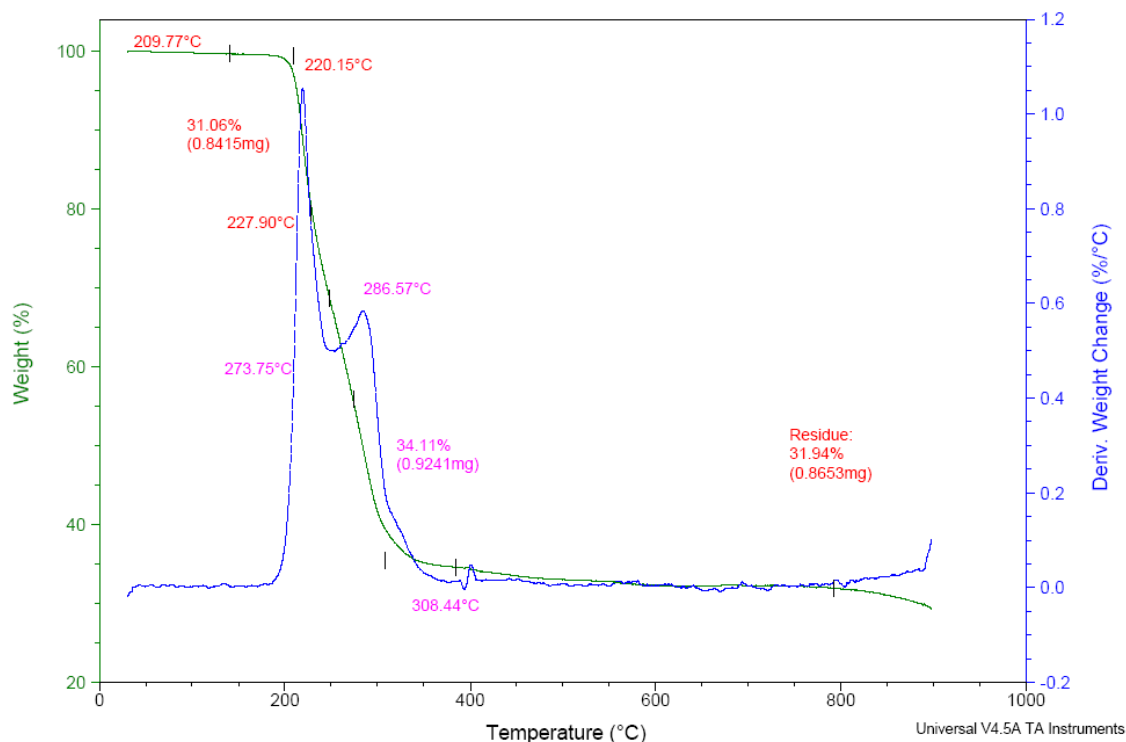


Figura - 114: Termograma do complexo **(3)**.

Observando as curvas dos gráficos de TGA, dos complexos de paládio, nota-se que os compostos possuem uma boa estabilidade térmica, apresentado temperaturas de decomposição (T_d) acima de 190°C . O complexo **(4)** possui destaque na estabilidade térmica, com $T_d = 190^\circ\text{C}$, seguido pelo complexo **(5)** com $T_d = 187$ e **(6)** com $T_d = 173^\circ\text{C}$.

A boa estabilidade térmica destes compostos pode estar relacionada a efeitos eletrônicos dos substituintes nos anéis fenila terminais, ou seja, quanto maior a deslocalização eletrônica maior é a estabilidade térmica.¹³⁹

Outra razão que poderia estar contribuindo para a diferença de estabilidade térmica dos complexos é o substituinte halogenado. Observa-se que no complexo **(6)**, que possui o cloro com substituinte, que a estabilidade térmica é maior, quando comparada aos outros complexos que possuem os haletos bromo e iodo. Os três complexos não possuem significativa diferença de T_d entre eles, isso pode estar relacionado ao fato de que suas estruturas cristalinas serem semelhantes cristalizando no mesmo grupo espacial $P2_1/c$.

De acordo com as curvas de TGA dos complexos é possível observar que a decomposição térmica dos três complexos ocorre de diferentes modos. O complexo **(4)** apresenta perda de massa em duas etapas, o complexo **(5)** e **(6)** apresentam

perdas em três etapas. Na tabela 64 estão reunidas as informações referentes à análise termogravimétrica dos compostos de paládio.

Tabela - 64: Análise termogravimétrica dos complexos (4), (5) e (6).

Composto	Etapas	Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição (°C)	Resíduo (%)
(4)	2	38,30 / 27,38	190 / 267	32,30
(5)	3	28,38 / 21,94 / 16,02	187 / 271 / 453	33,44
(6)	3	26,28 / 32,95 / 24,44	173 / 259 / 451	17,47

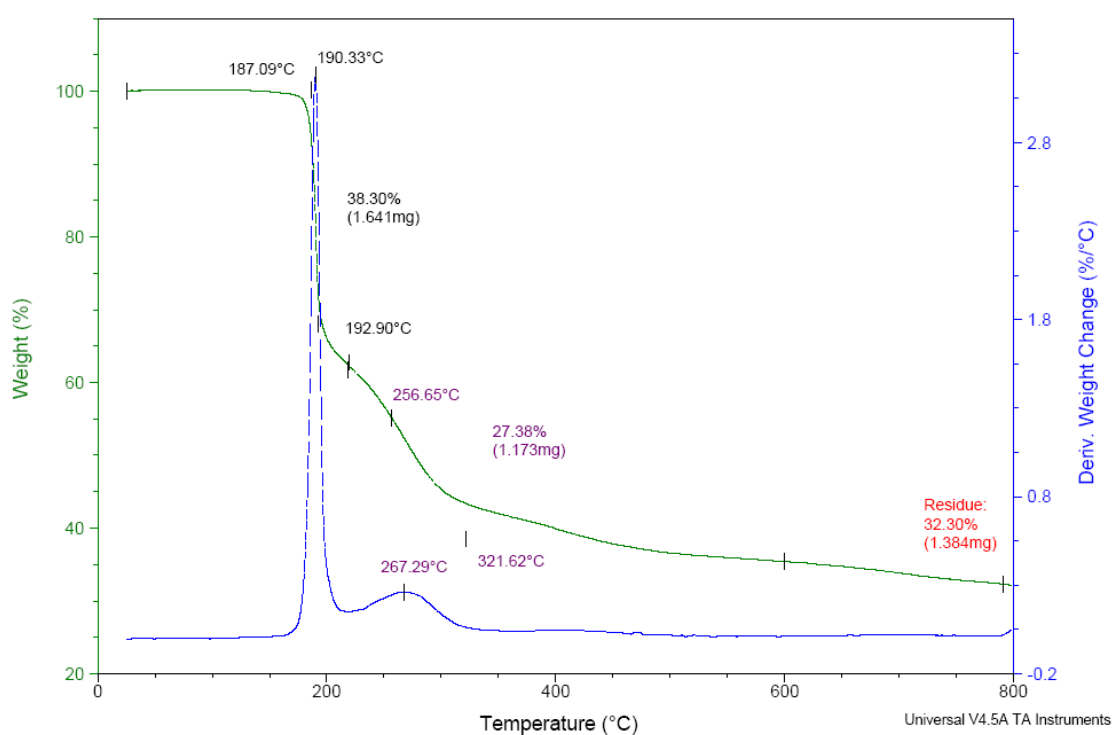


Figura - 115: Termograma do complexo (4).

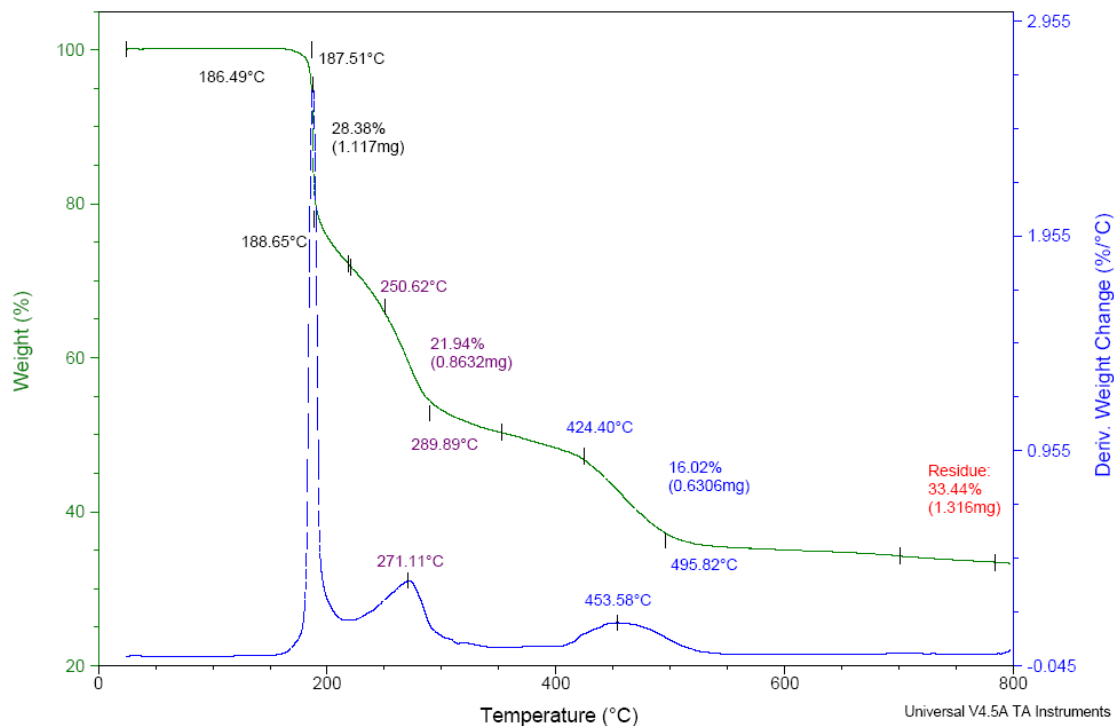


Figura - 116: Termograma do complexo (5).

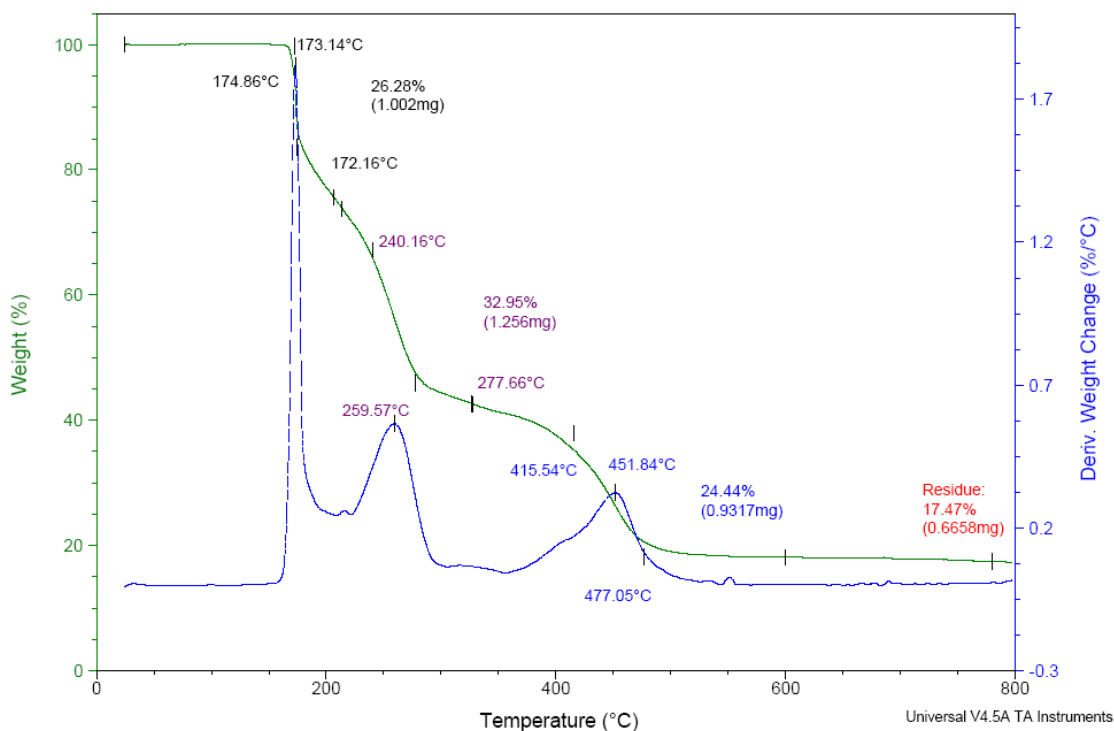


Figura - 117: Termograma do complexo (6).

4.3.3. Espectroscopia I.V. dos complexos

As análises por espectroscopia na região do infravermelho (I.V.) oferecem importantes informações com relação às bandas de absorção observadas para a

cadeia triazenídica e os substituintes presentes nas fenilas terminais dos compostos triazenos. Na tabela 65 estão reunidas todas as informações referentes às bandas de absorção dos espectros de infravermelho de todos os complexos discutidos neste trabalho. Os espectros encontram-se listados no anexo B.

Tabela - 65: Principais bandas dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para todos os complexos.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
(C=C)	1595	1599	1596	1597	1596	1595	1597	1598	1597	1593	1596	1599	1613
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1518	1510	1510	1518	1517	1512	1514	1515	1516	1513	1523	1518	1525
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1328	1338	1303	1328	1325	1315	1317	1290	1286	1313	1314	1301	1322
(N=N)	1420	1420	1416	1373	1373	1370	1388	1388	1386	1398	1381	1346	1411
$\nu_{\text{s}}(\text{N-N})$	1100	1170	1150	1155	1155	1155	1156	1158	1156	1154	1155	1155	1154
$\delta_{\text{(ar-N)}}$	850	860	855	858	858	850	856	861	860	860	856	855	859
$\nu_{\text{(ar-F)}}$	1204	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1202
$\nu_{\text{(ar-Cl)}}$	---	744	---	752	---	---	759	---	---	---	---	---	---
$\nu_{\text{(ar-Br)}}$	---	---	543	---	537	---	---	506	---	504	526	---	---
$\nu_{\text{(ar-I)}}$	---	---	---	---	---	694	---	---	692	---	---	755	---

4.3.4. Espectroscopia UV/Vis dos complexos de ouro (1), (2) e (3).

Os complexos de ouro (1), (2) e (3) foram caracterizados por espectroscopia UV/Vis. Para esta análise foram utilizadas soluções 5,00 μM dos complexos em etanol. A tabela 66 apresenta dos valores das principais bandas de absorção¹³⁹ dos complexos com os respectivos coeficientes de absortividade molar. Os espectros dos complexos encontram-se listados abaixo.

Tabela - 66: Análise UV/Vis dos complexos de ouro.

	(1)	(2)	(3)
Uv-Vis principais absorções (λ nm)	390 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$) 293 (-N-N=N-, $n \rightarrow \sigma^*$) 209 [(C=C) _{ar} , $\pi \rightarrow \pi^*$] 236 (C-F, $\pi \rightarrow \sigma^*$) $\epsilon = 21236$	390 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$) 275 (-N-N=N-, $n \rightarrow \sigma^*$) 205 [(C=C) _{ar} , $\pi \rightarrow \pi^*$] 235 (C-Cl, $\pi \rightarrow \sigma^*$) $\epsilon = 16280$	387 (N=N, $n \rightarrow \pi^*$) 267 (-N-N=N-, $n \rightarrow \sigma^*$) 210 [(C=C) _{ar} , $\pi \rightarrow \pi^*$] 235 (C-Br, $\pi \rightarrow \sigma^*$) $\epsilon = 10111$

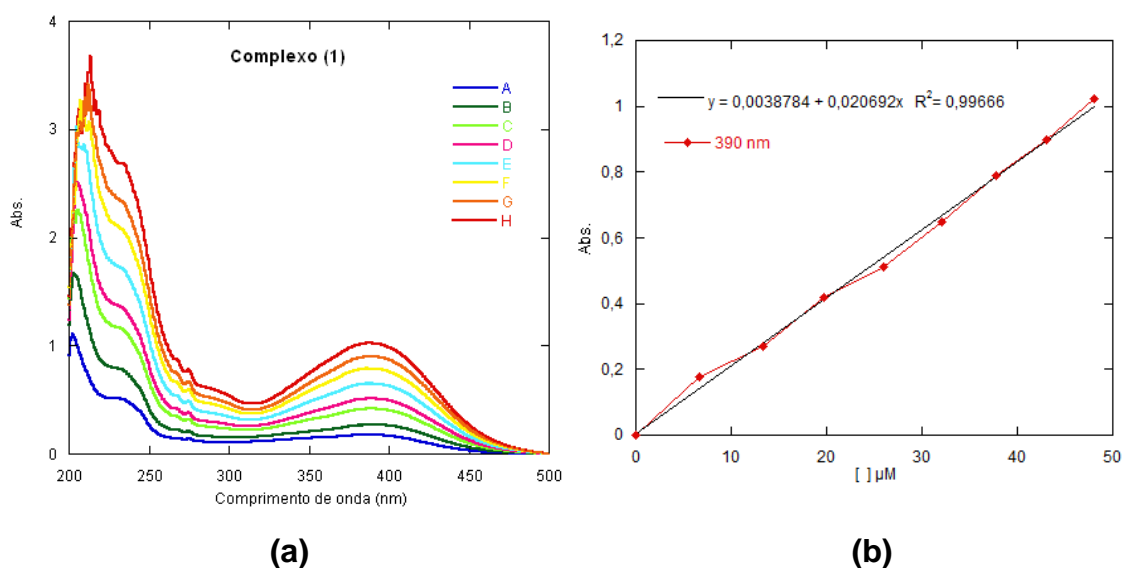


Figura - 118: Espectros eletrônicos do complexo (1). Concentrações (μM) A – 6,70; B – 13,32; C – 19,79; D – 26,04; E – 32,03; F – 37,72; G – 43,11; H – 48,10 em (a). Curva de calibração do complexo (1) para a banda $\lambda = 390$ nm para determinação da absortividade molar (ϵ) em (b).

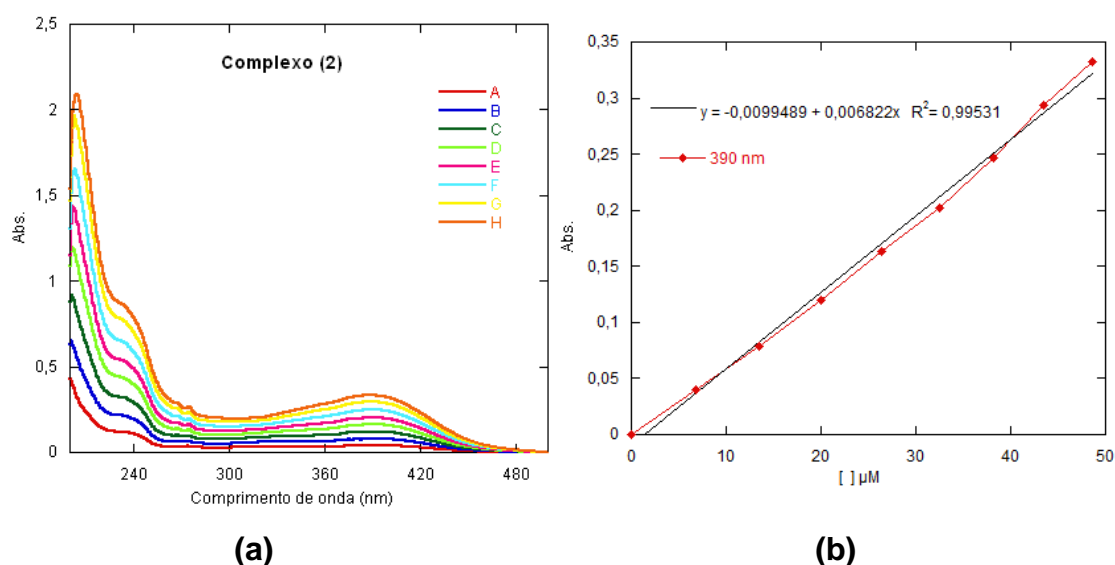


Figura - 119: Espectros eletrônicos do complexo (2). Concentrações (μM) A – 6,80; B – 13,51; C – 20,06; D – 26,41; E – 32,49; F – 38,25; G – 43,57; H – 48,57 em (a). Curva de calibração do complexo (2) para a banda $\lambda = 390$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).

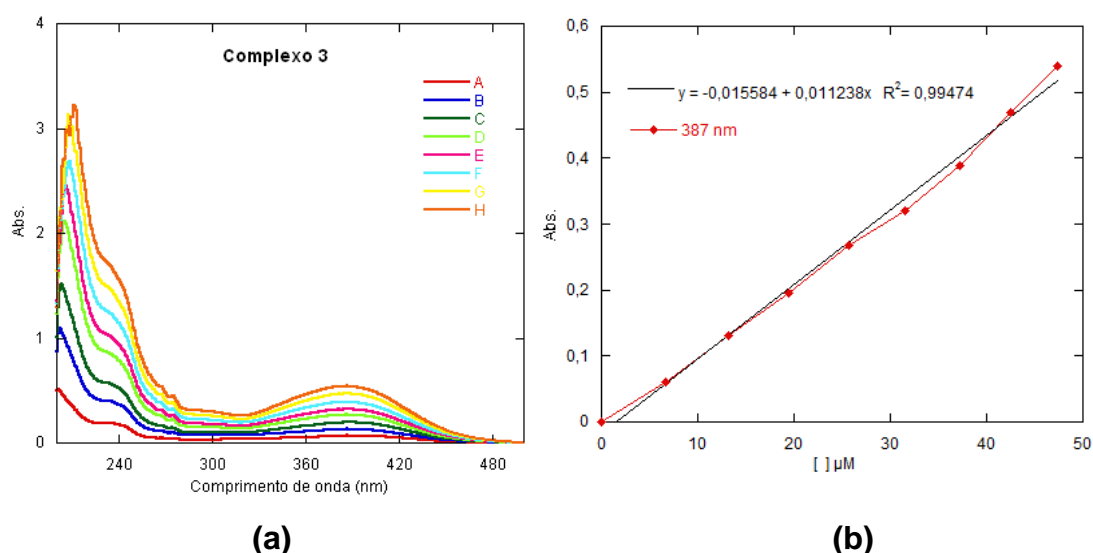
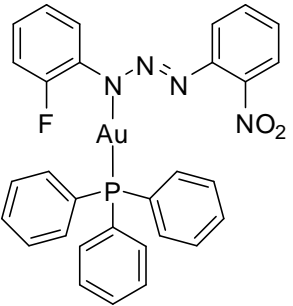
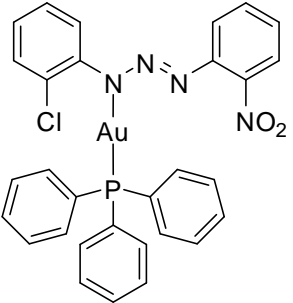
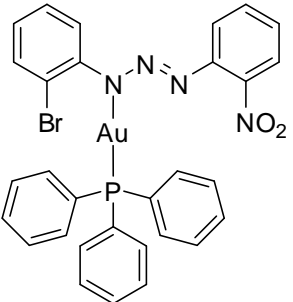


Figura - 120: Espectros eletrônicos do complexo (3). Concentrações (μM) A – 6,61; B – 13,14; C – 19,52; D – 25,69; E – 31,60; F – 37,22; G – 42,47; H – 47,38 em (a). Curva de calibração do complexo (3) para a banda $\lambda = 387$ nm para determinação da absorvidade molar (ϵ) em (b).

4.3.5. Espectroscopia RMN ^1H dos complexos de ouro (1), (2) e (3)

Os complexos de ouro foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), sendo que os espectros encontram-se no anexo C. Na tabela 67 encontram-se listados os dados referentes aos deslocamentos dos prótons dos complexos de ouro.

Tabela - 67: Dados de RMN ^1H para os complexos de ouro.

Complexos	RMN ^1H (ppm) (DMSO- d_6 /TMS, 400MHz)
 <p>(anexo C)</p>	$\delta = 7.73$ (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.43$ (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.57-7.65$ (m, 16H, ArH) $\delta = 7.54$ (m, 1H, ArH) $\delta = 7.35$ (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.29$ (t, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.21$ (t, $J=8.2\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.12$ (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H, ArH)
 <p>(anexo C)</p>	$\delta = 7.75$ (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.69$ (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.66-7.54$ (m, 16H, ArH) $\delta = 7.46$ (dd, $^1J=8.3\text{Hz}$, $^2J=1.5\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.43$ (dd, $^1J=8.1\text{Hz}$, $^2J=1.3\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.28$ (t, $J=8.4\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.17$ (t, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.09$ (t, $J=7.6\text{Hz}$, 1H, ArH)
 <p>(anexo C)</p>	$\delta = 7.74$ (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.69$ (d, $J=8.2\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.63-7.56$ (m, 17H, ArH) $\delta = 7.41$ (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.32$ (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.16$ (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, ArH) $\delta = 7.02$ (t, $J=7.2\text{Hz}$, 1H, ArH)

CONCLUSÕES

Foram sintetizados quatro pré-ligantes trizenos, sendo o pré-ligante **(D)** inédito. Não foi possível caracterizá-lo por difração de raio-X em monocristal, entretanto o composto **(D)** foi caracterizado por espectroscopia IV, RMN ^1H , UV/Vis e análise elementar.

Os substituintes halogenados e nitro proporcionaram a formação de diversos tipos de interações como C-H \cdots O, C-H \cdots π , N-O \cdots I-C, C-hal \cdots π , C-H \cdots hal resultando na formação de arranjos supramoleculares uni, bi e tridimensionais.

Com a presença do substituinte iodo na estrutura do complexo **(12)** foi possível observar a expansão da geometria de coordenação e o substituinte nitro proporcionou a formação de um arranjo supramolecular bidimensional através de ligações de hidrogênio não-clássicas C-H \cdots O e interações intermoleculares O \cdots I e Ag \cdots I. No complexo **(12)** observou-se uma interação metálica (argentofílica) com distância de 2,7334(3) Å, que é menor que a distância da prata metálica (2,88 Å).

O pré-ligante **(C)** apresentou dois tipos de estruturas cristalinas variando a estequiometria da reação, que pode ser observado nos complexos **(8)** e **(10)**.

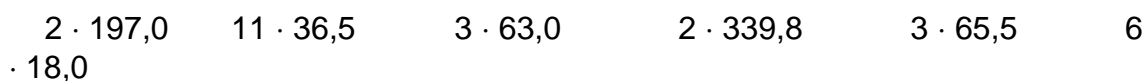
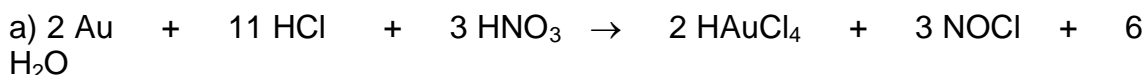
Pode-se fazer uma relação absorvidade molar/estabilidade térmica nos complexos pré-ligantes, assim como nos complexos de ouro.

Os compostos de ouro **(1)** e **(2)** apresentaram boa atividade frente às bactérias Gram-positivas equivalente a alguns antimicrobianos comercialmente disponíveis.

Os complexos de paládio **(4)**, **(5)** e **(6)** apresentaram diferentes tipos de arranjos supramolecular em função da variação do halogênio orto substituído. Observou-se a formação de anéis $[R_1^2(5)]$ nos complexos **(4)** e **(5)**. No complexo **(6)** interações envolvendo o haleto iodo. Também foi possível fazer uma relação estrutura/estabilidade térmicas destes complexos.

Anexo A

Cloro(trifenilfosfano)ouro $\text{AuCl}[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$



Dissolvem-se 14,6 g (74,1 mmol) de ouro metálico em 20 mL de água régia contidos em uma cápsula de porcelana de 100 – 200 mL (3 partes de ácido clorídrico concentrado + 1 parte de ácido nítrico concentrado, misturados com muito cuidado em capela e utilizando-se óculos de segurança). Sob aquecimento, procede-se a evaporação da mistura ácida, evitando-se a secura completa. Observa-se a liberação de gás laranja escuro de cloreto de nitrosilo. Repete-se este procedimento, evitando a secura completa, utilizando-se porções de 20 mL de ácido clorídrico concentrado, tantas vezes quantas necessárias forem, até não se observar mais a liberação de gás cloreto de nitrosilo. A massa alaranjada resultante é então dissolvida em 200 mL de etanol. Segue-se a adição de uma solução quente de 39,3 g (0,15 mmol) de trifenilfosfina em aproximadamente 800 mL de etanol. Quase que instantaneamente, forma-se um precipitado branco em uma solução que adquire coloração amarela clara. Agita-se durante ½ h. Separa-se o precipitado branco por filtração, que é lavado com uma porção de 50 mL de etanol, seguida de uma porção de 50 mL de éter dietílico. Seca-se o produto sob vácuo em dessecador contendo cloreto de cálcio.

Rendimento: 33,6 g (92% do teórico esperado).

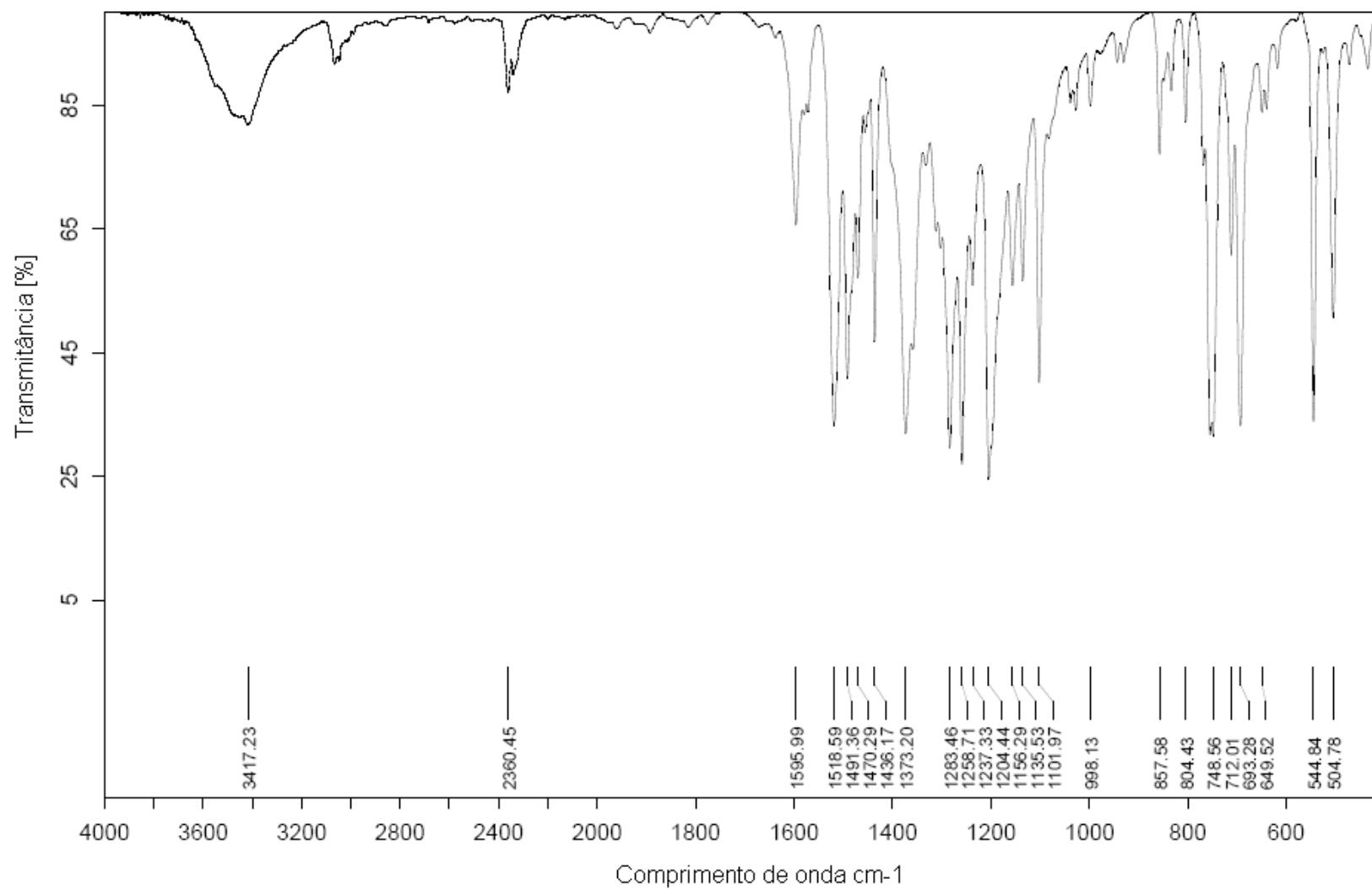
Propriedades: Sólido microcristalino branco, sensível à luz e estável ao ar. Ponto de fusão: 230 – 240 °C. Recristalizado em uma mistura 1:1 de benzeno:éter de petróleo, apresenta um ponto de fusão de 248 – 249 °C.

Caracterização: IR $[(\nu(\text{AuCl}) \text{ cm}^{-1}, \text{ nujol}): 331 \text{ (forte)}, 323 \text{ (média-forte)}]$.

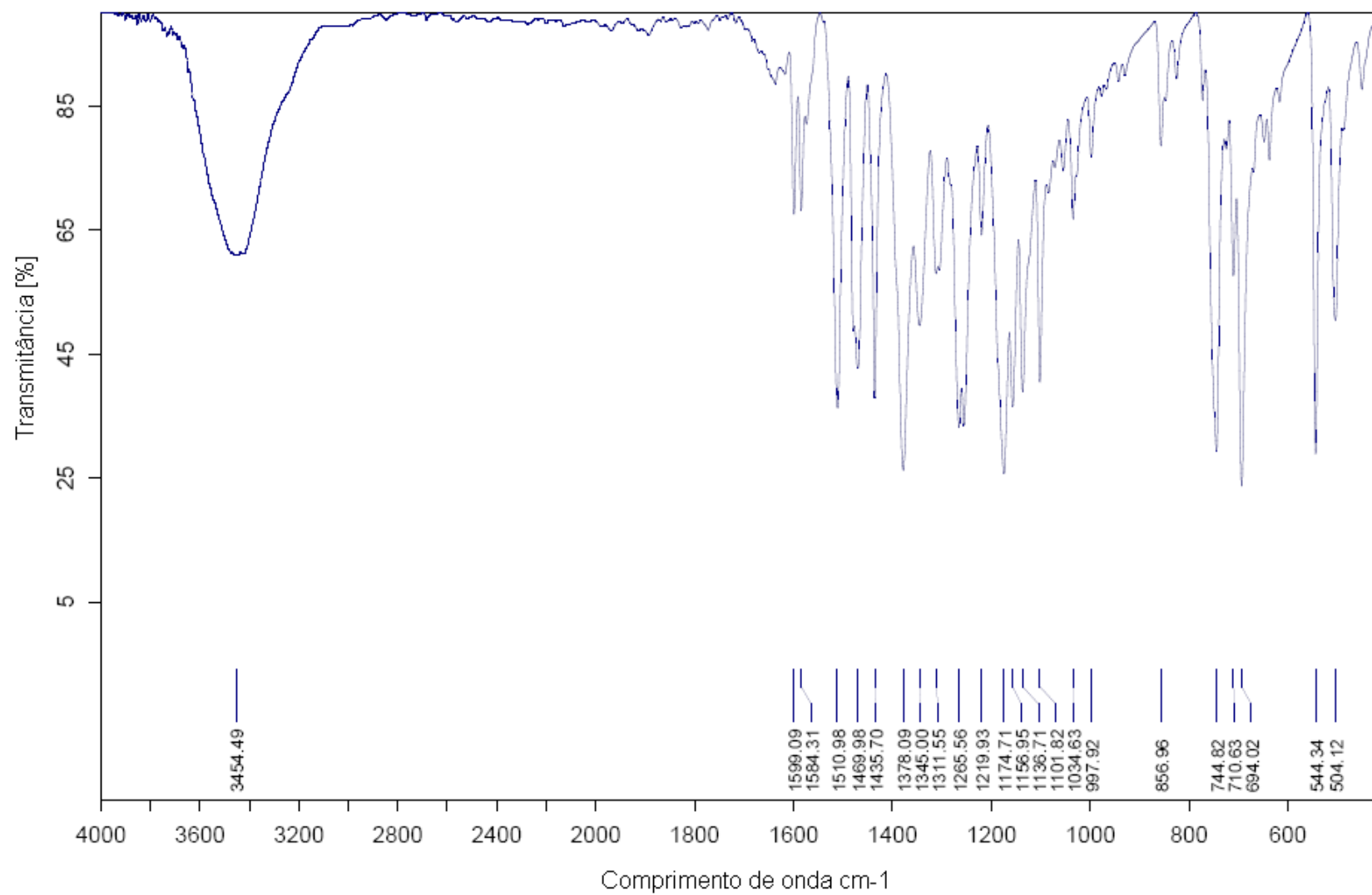
Literatura:

Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3ª. Ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, pág. 2019.

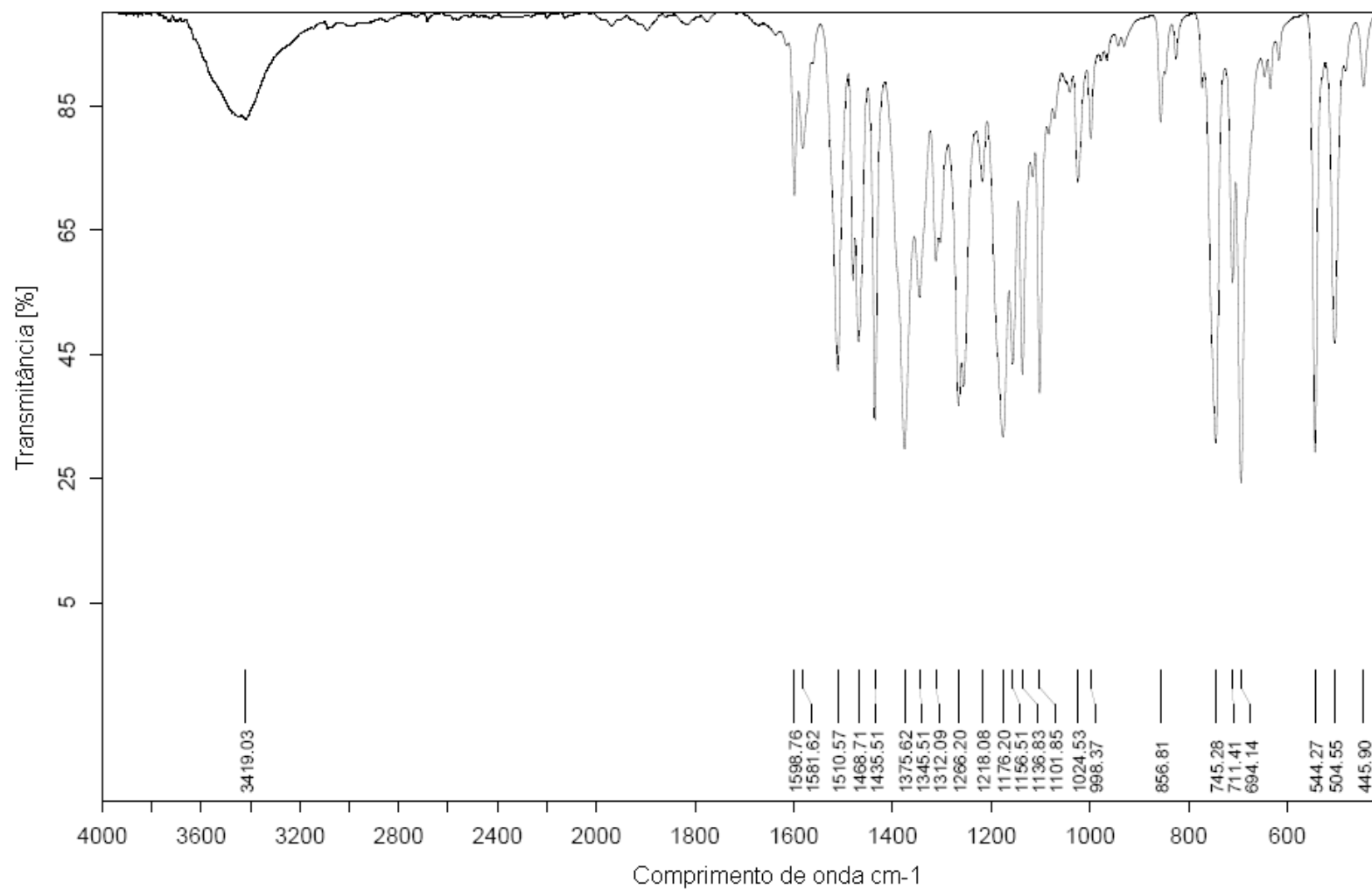
Anexo B



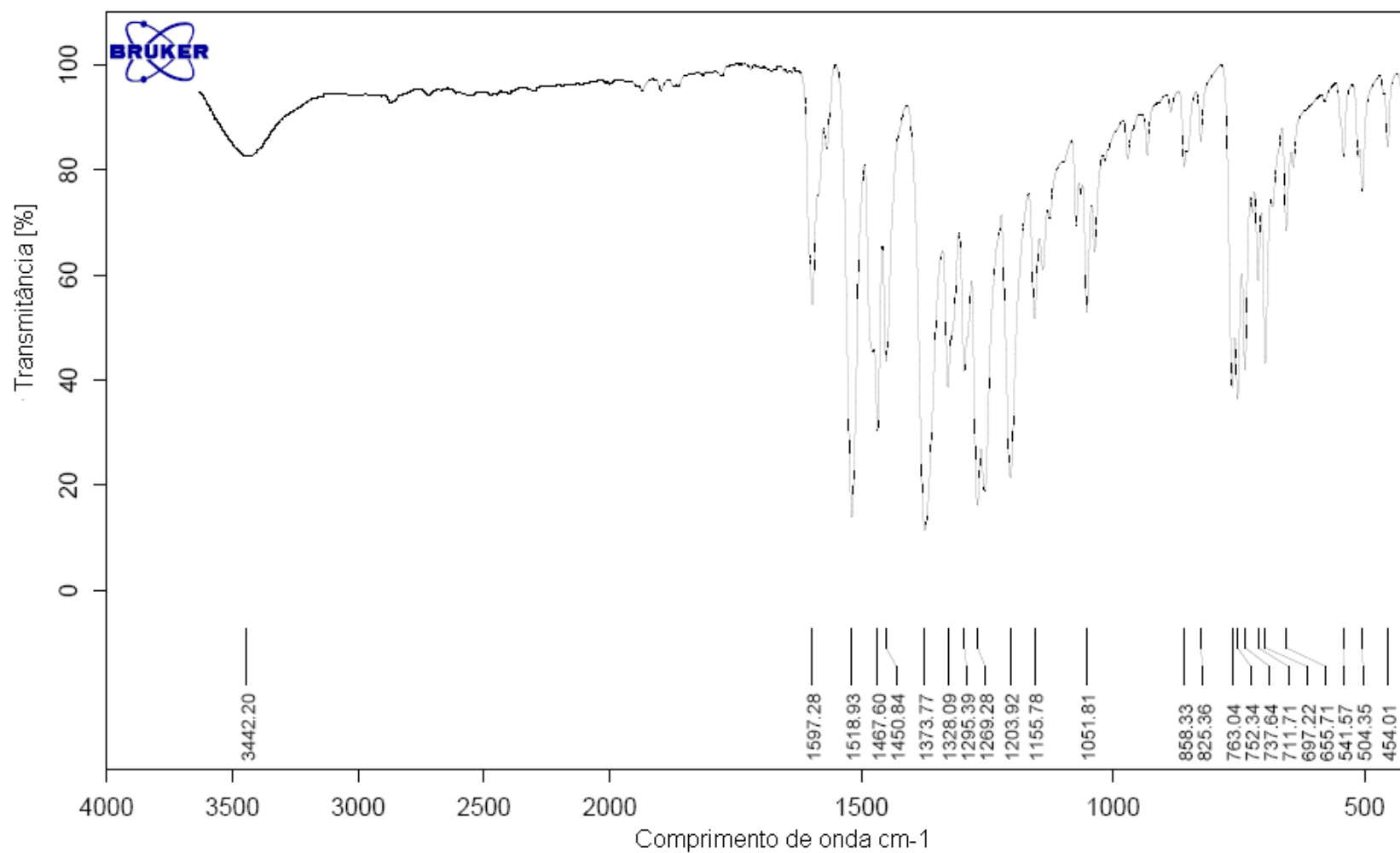
Espectro IV complexo (1).



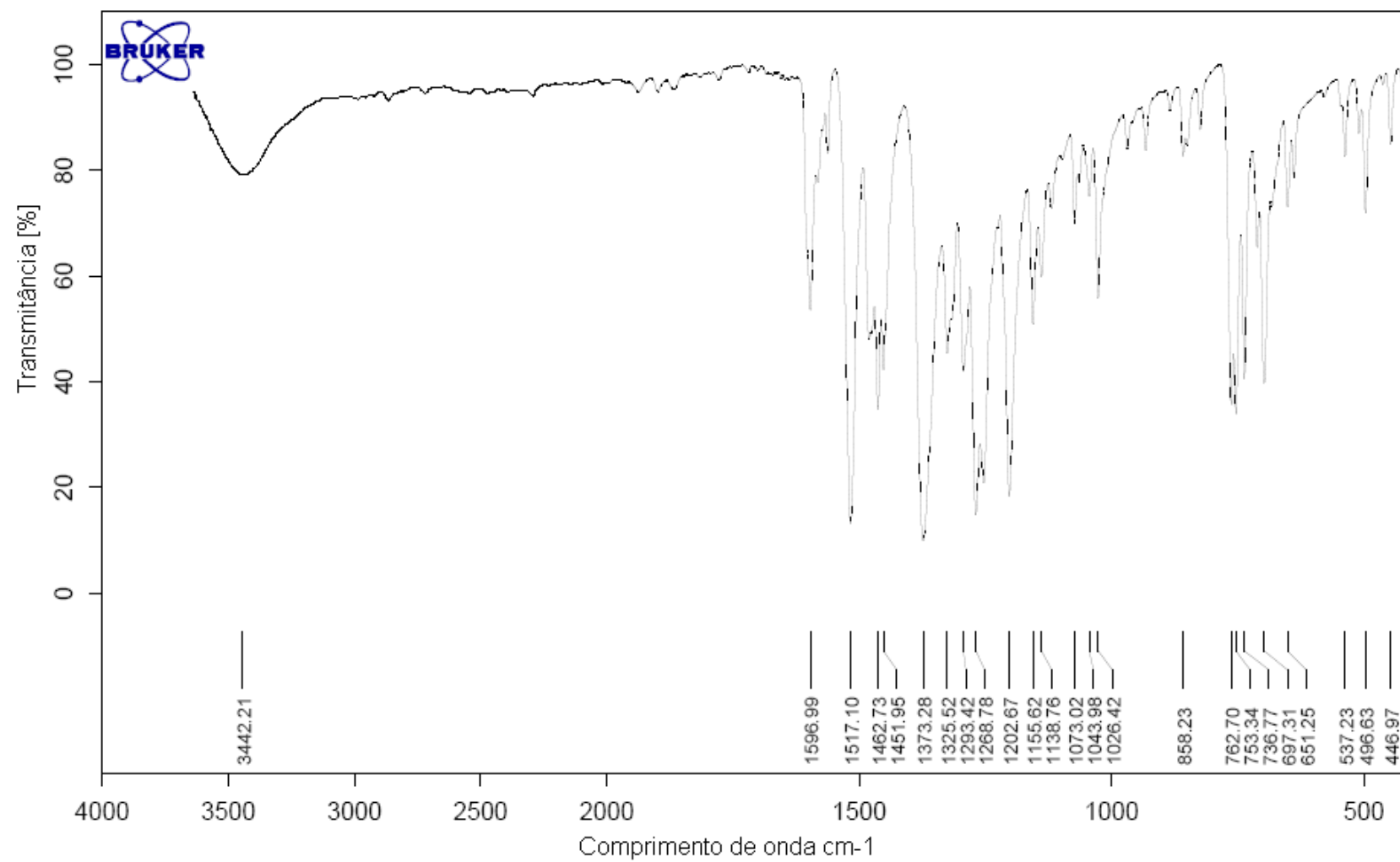
Espectro IV complexo (2).



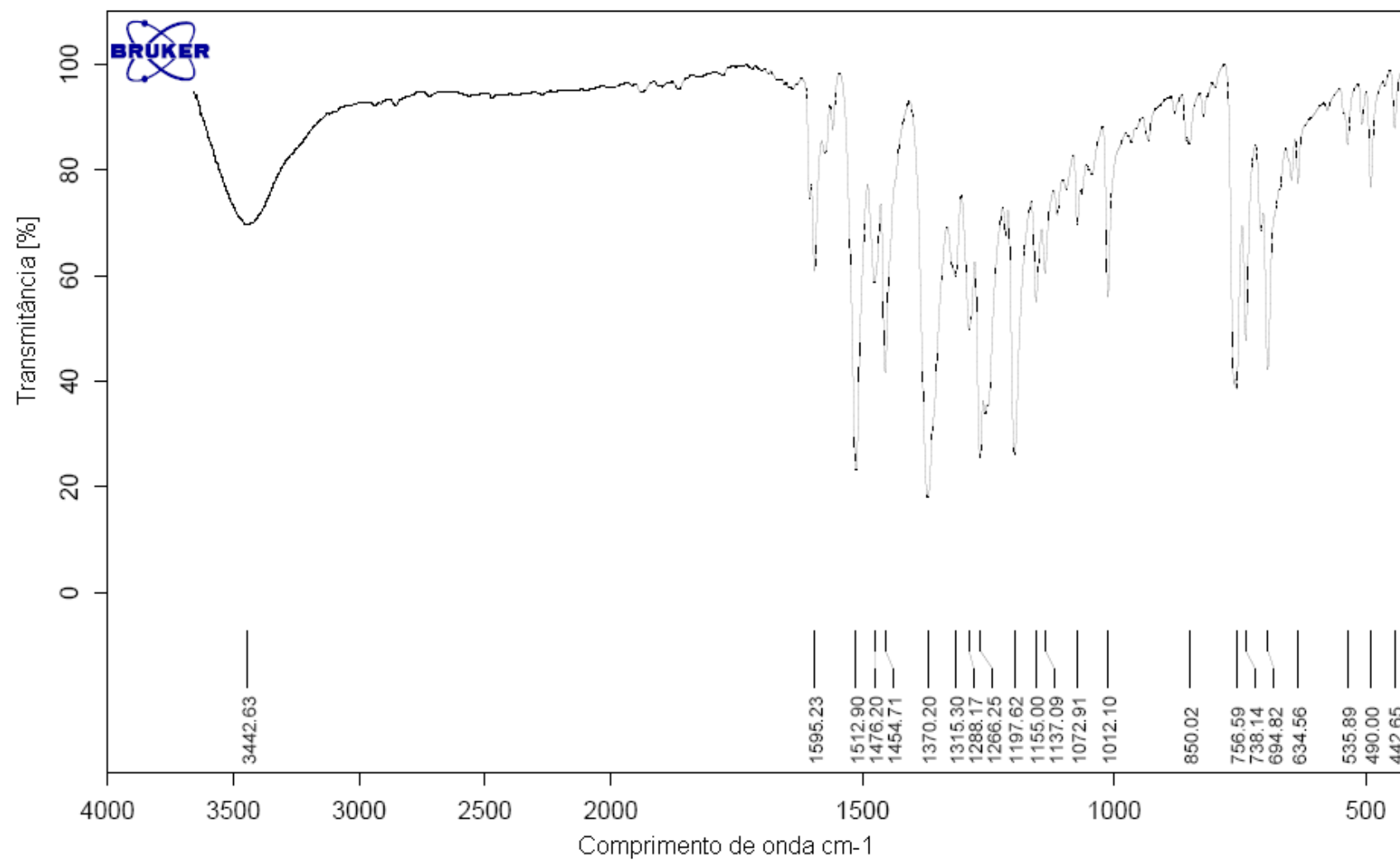
Espectro IV complexo (3).



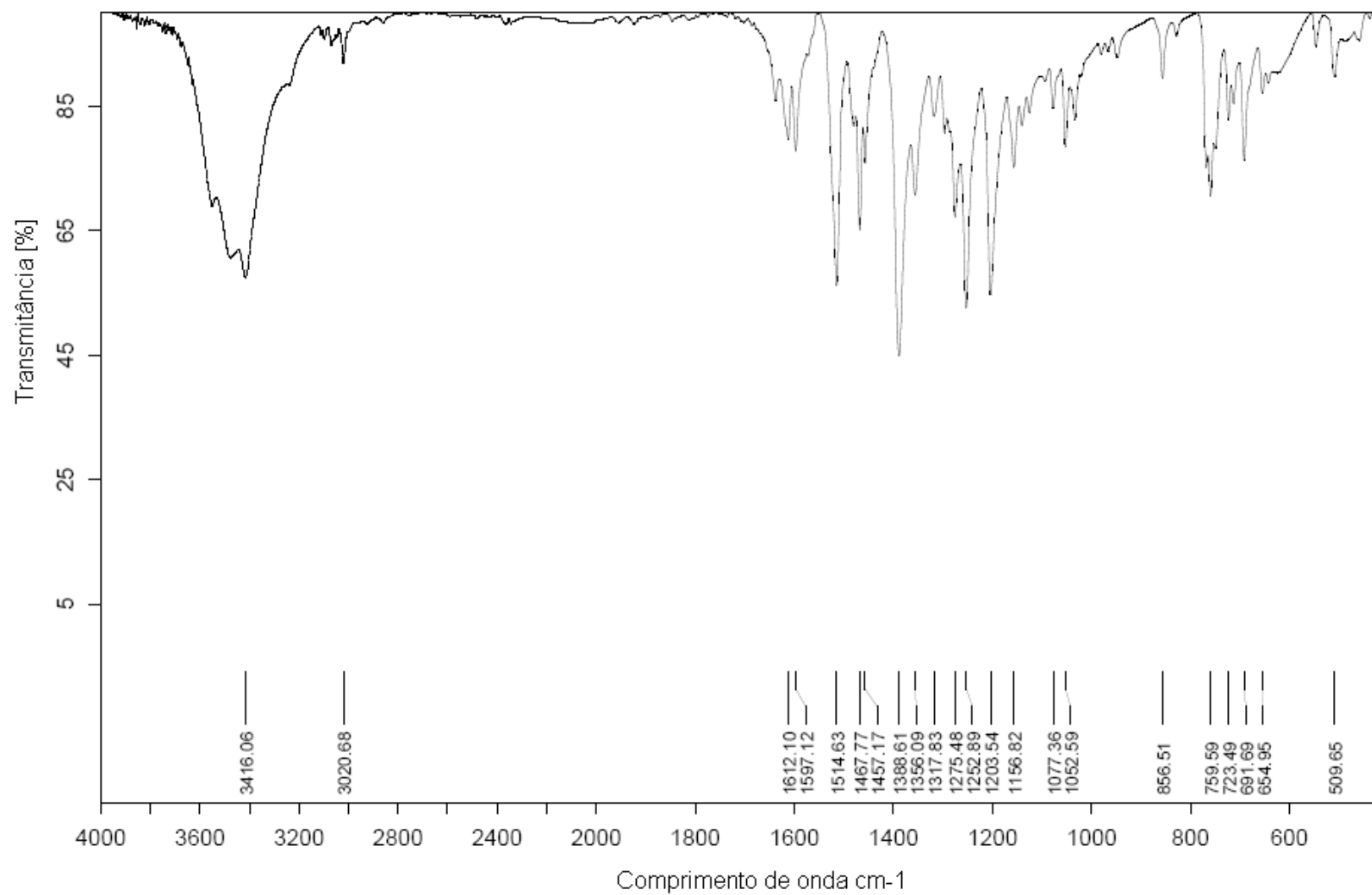
Espectro IV complexo (4).

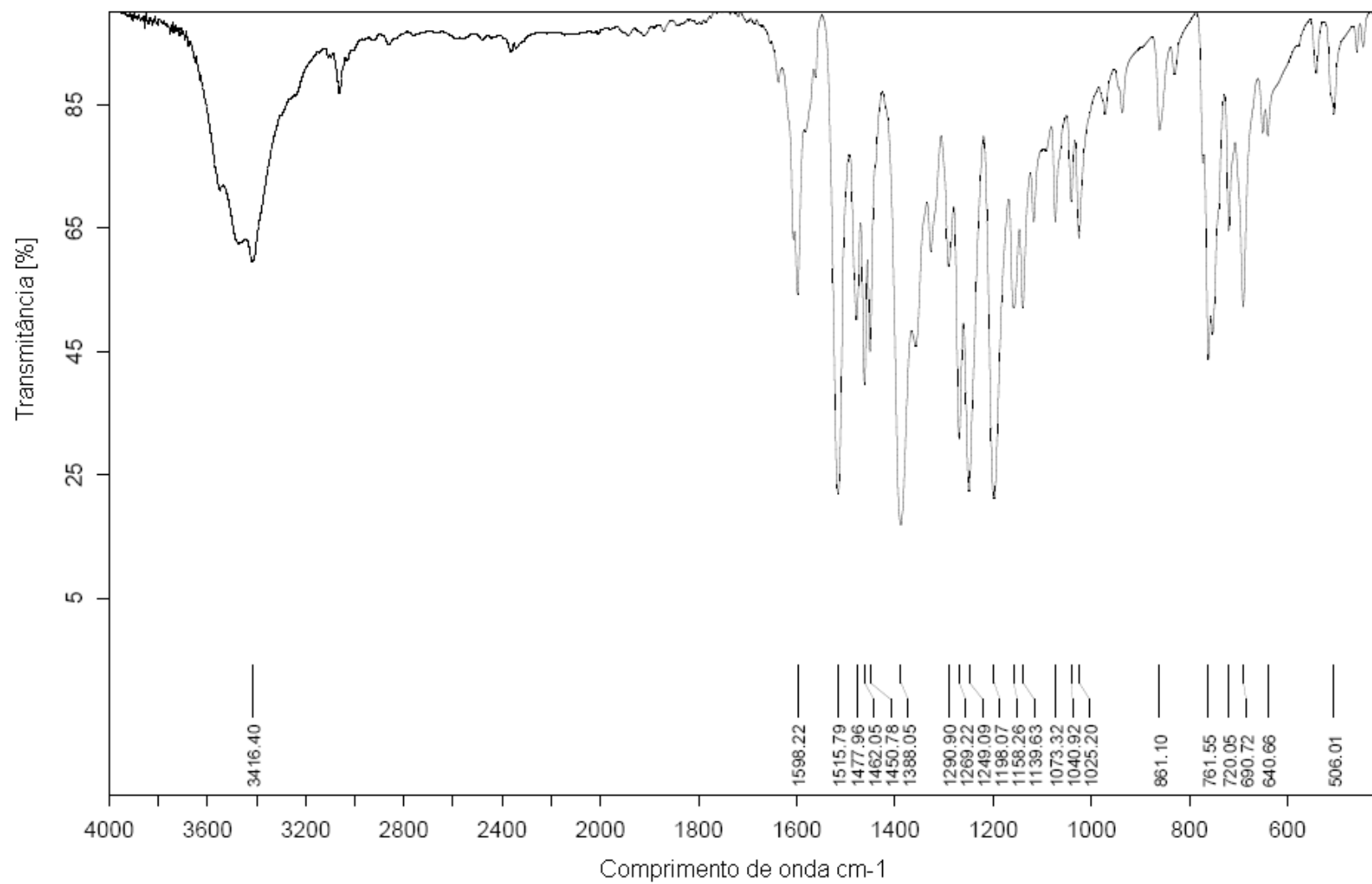


Espectro IV complexo (5).

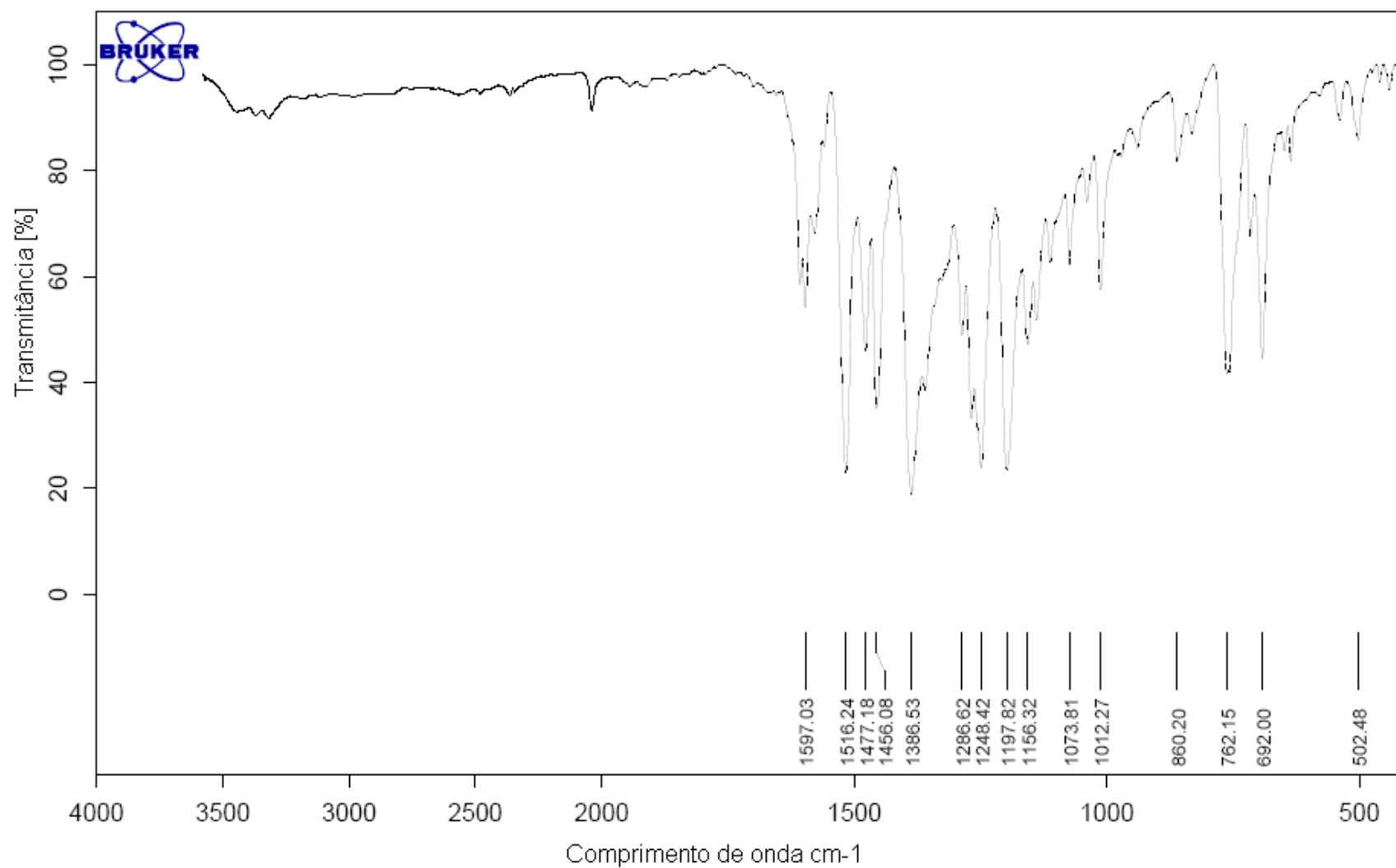


Espectro IV complexo (6).

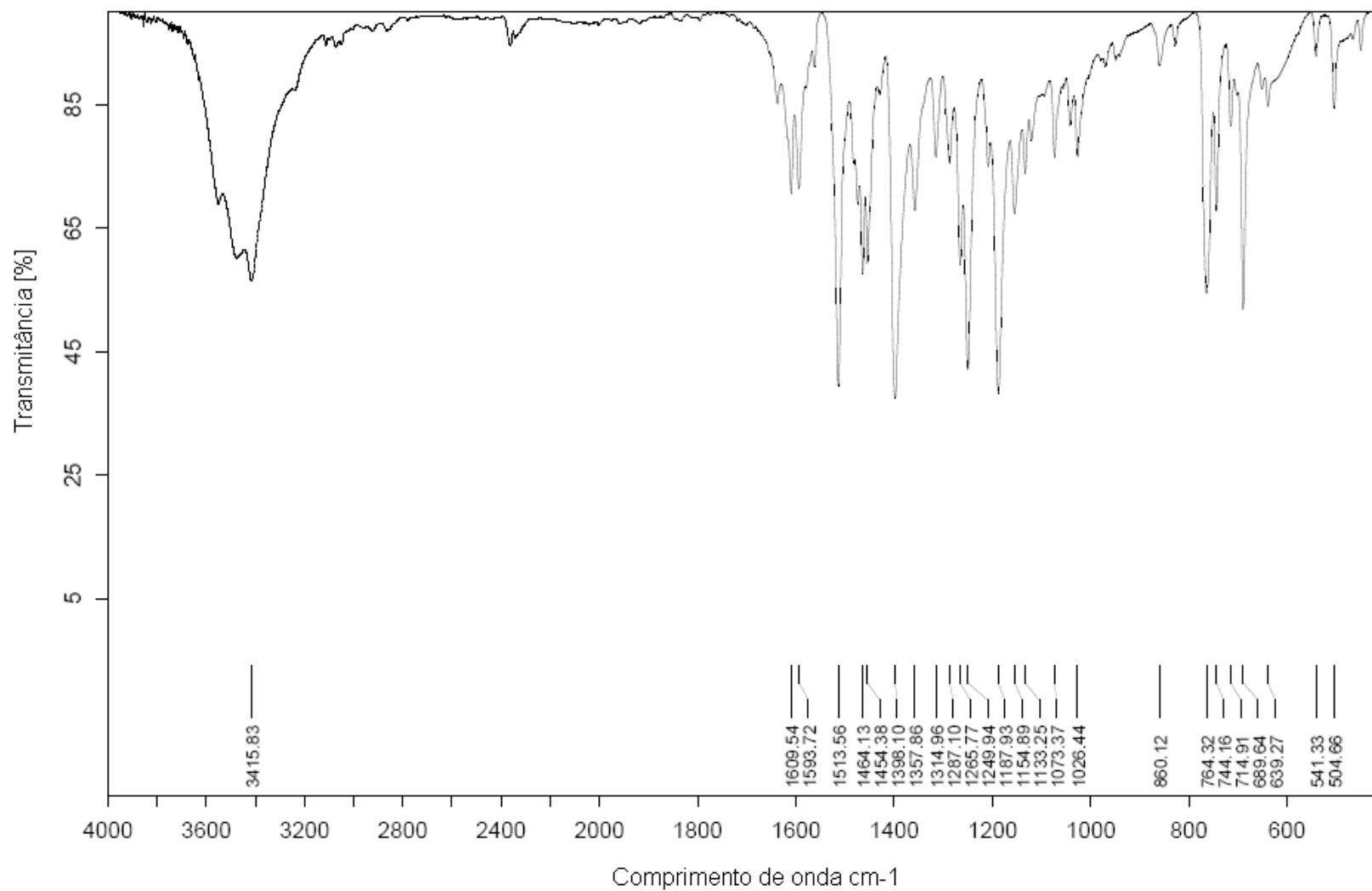


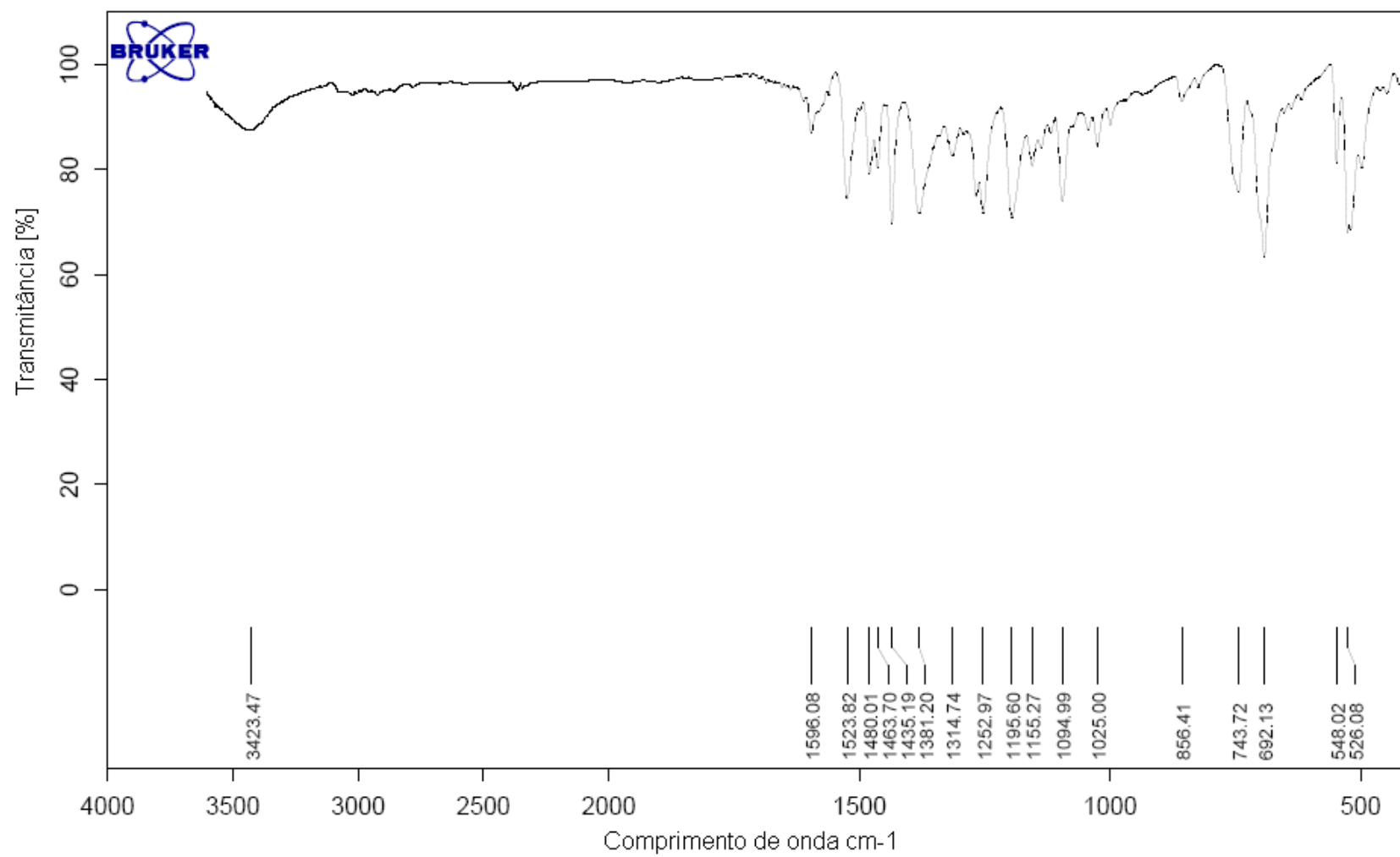


Espectro IV do complexo (8).

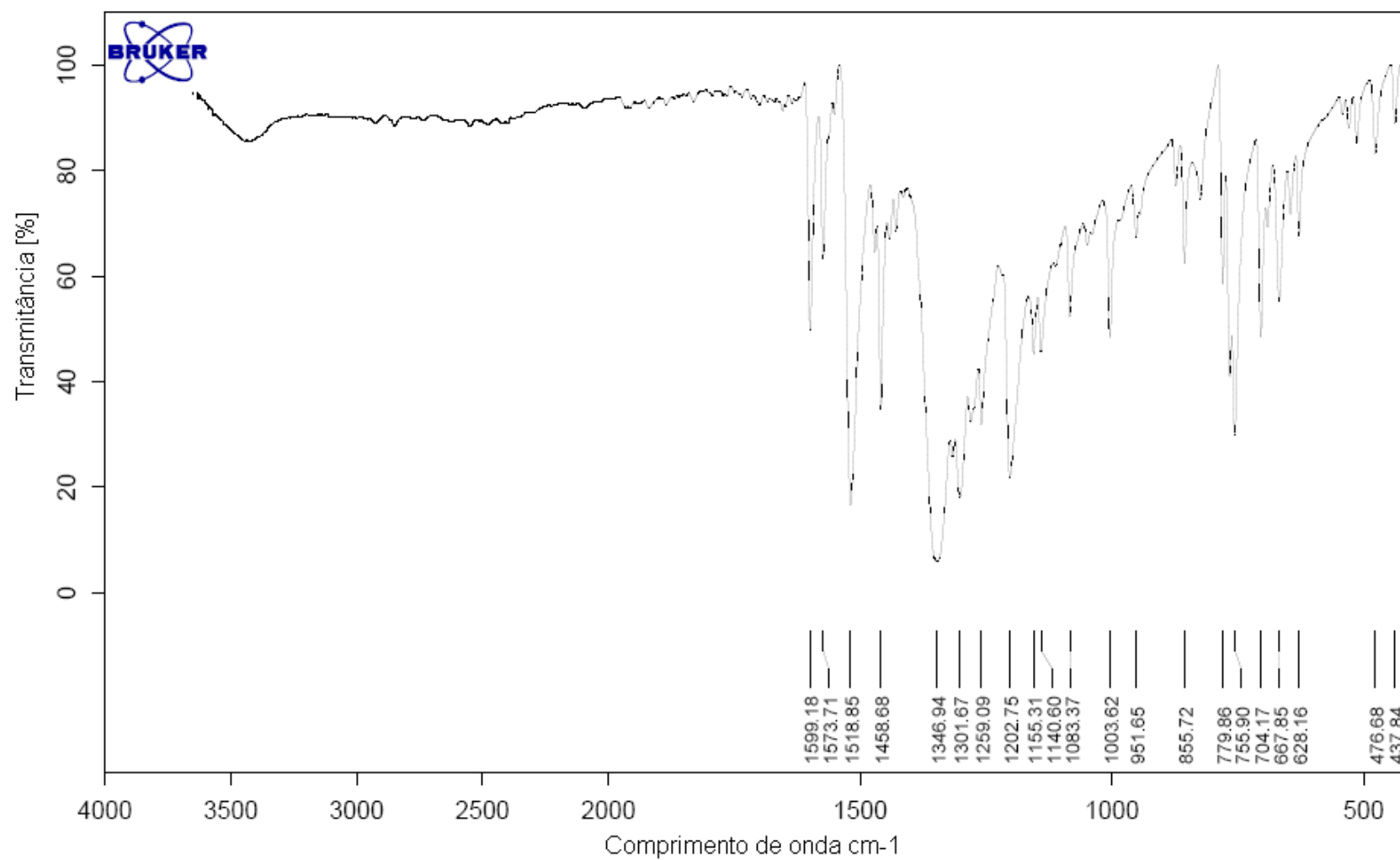


Espectro IV do complexo **(9)**.

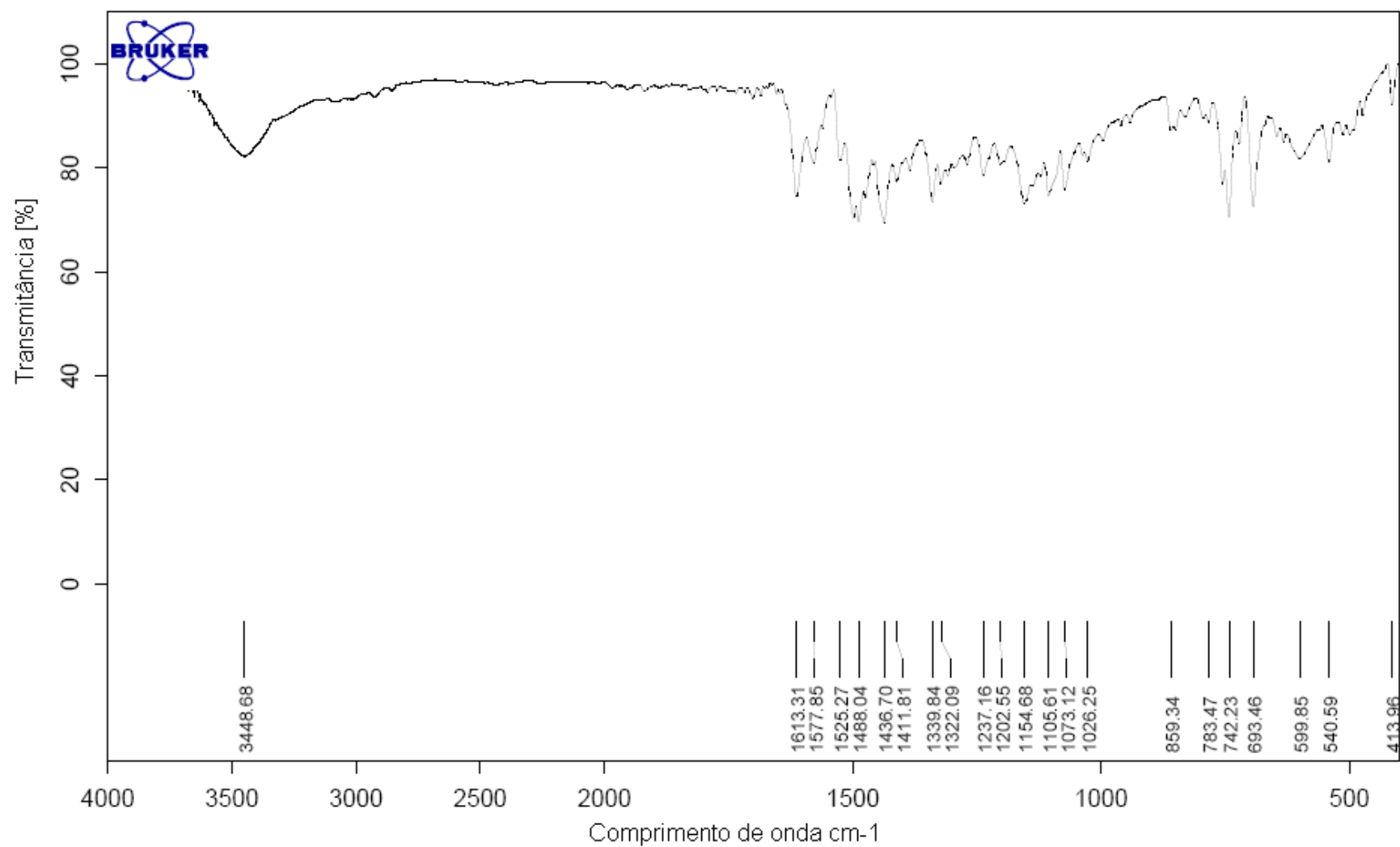
Espectro IV do complexo **(10)**.



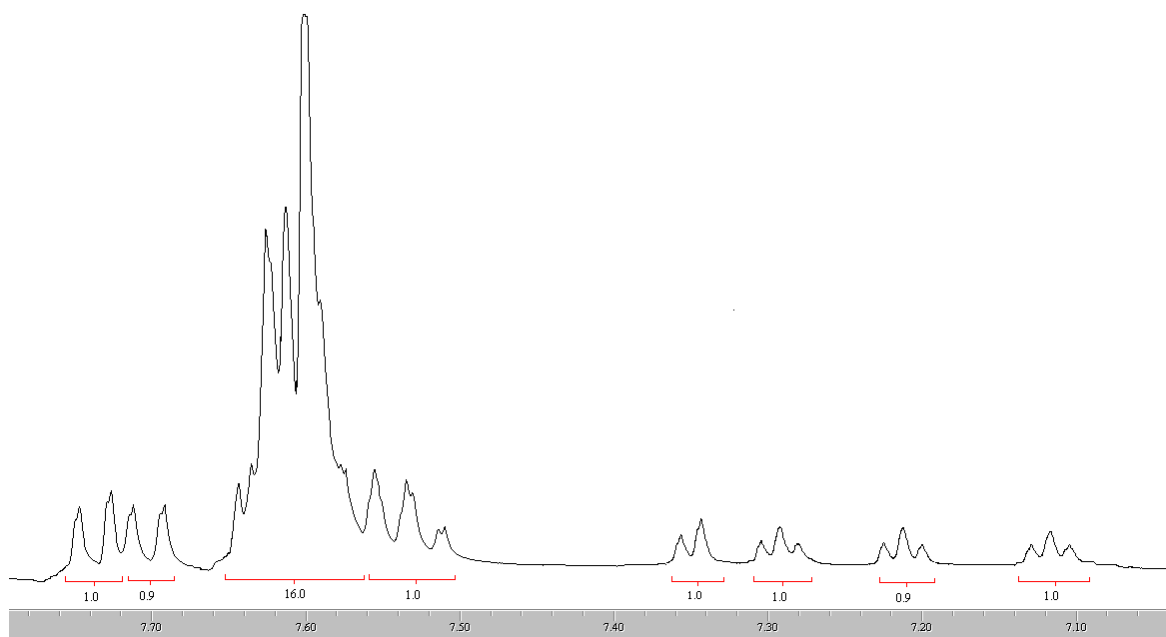
Espectro IV do complexo (11).



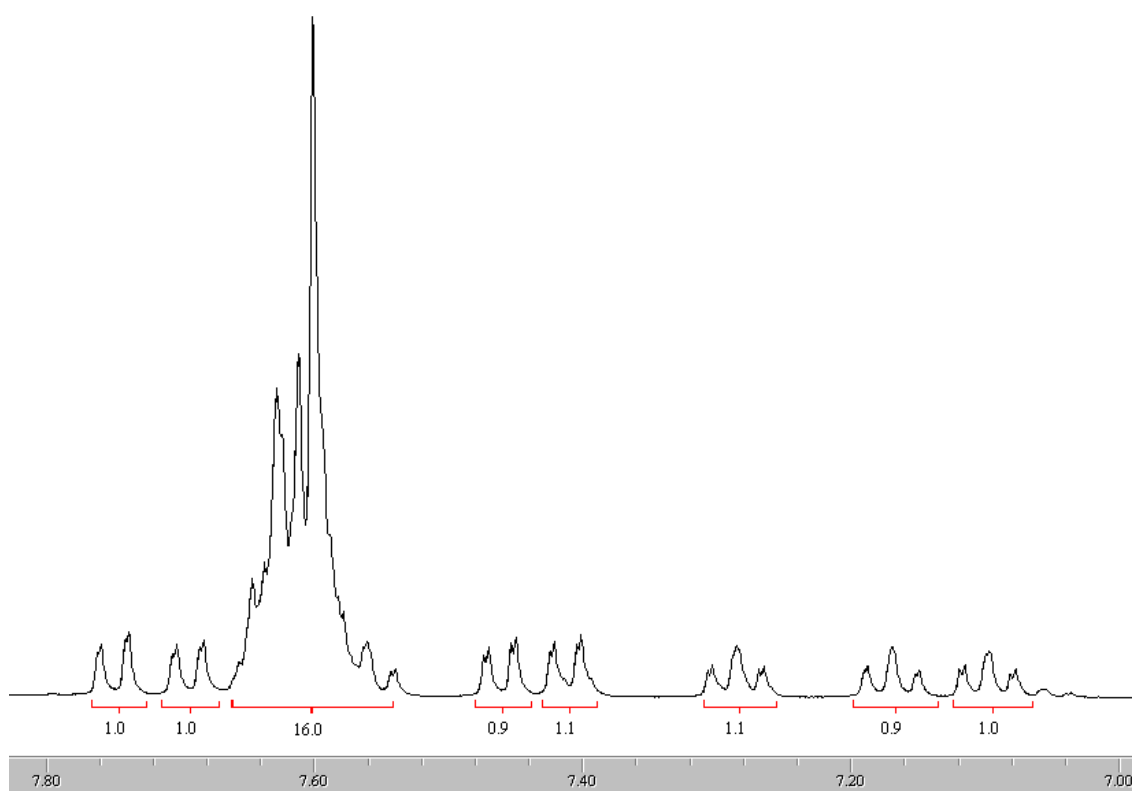
Espectro IV do complexo (12).

Espectro IV do complexo **(13)**.

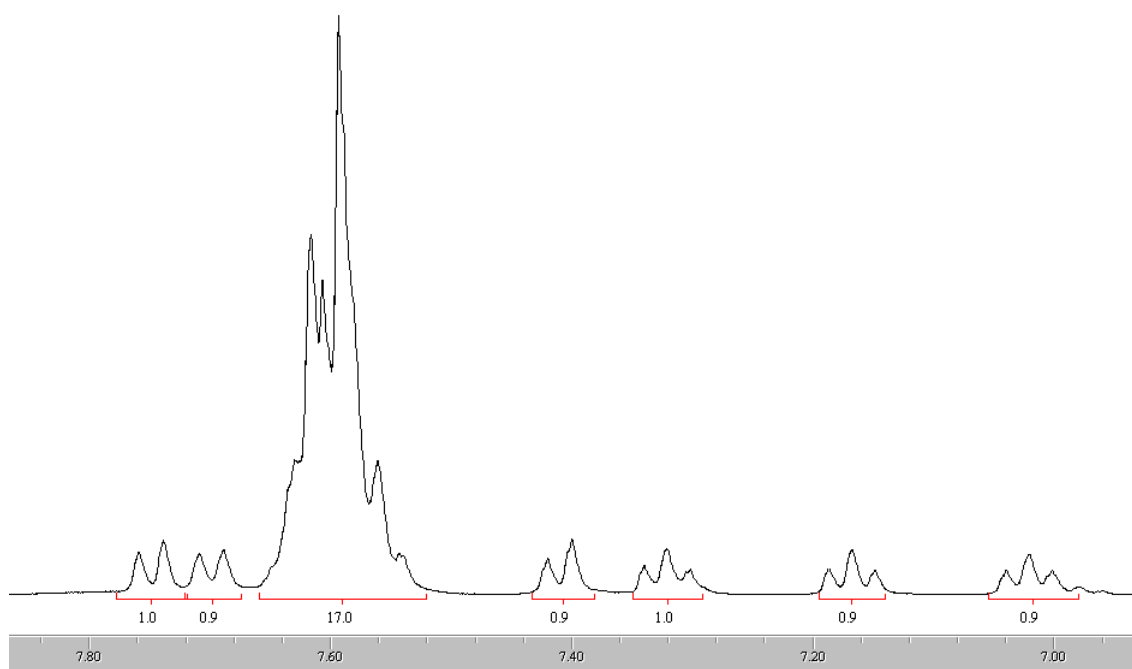
Anexo C



Espectro RMN ^1H do complexo (1)



Espectro RMN ^1H do complexo (2)



Espectro RMN ^1H do complexo (3)