

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

**SUPRAMOLECULARIDADE DE TRIAZENOS ASSIMÉTRICOS  
DISSUBSTITUÍDOS 4-(ETOXICARBONILFENIL)-2-(HALOFENIL)  
E COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Hg(II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Fernanda Broch**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

**SUPRAMOLECULARIDADE DE TRIAZENOS ASSIMÉTRICOS  
DISSUBSTITUÍDOS 4-(ETOXICARBONILFENIL)-2-(HALOFENIL)  
E COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Hg(II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Fernanda Broch**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

**SUPRAMOLECULARIDADE DE TRIAZENOS ASSIMÉTRICOS  
DISSUBSTITUÍDOS 4-(ETOXICARBONILFENIL)-2-(HALOFENIL)  
E COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Hg(II)**

**por**

**Fernanda Broch**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado 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  
**MESTRE EM QUÍMICA**

**Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**SUPRAMOLECULARIDADE DE TRIAZENOS ASSIMÉTRICOS  
DISSUBSTITUÍDOS 4-(ETOXICARBONILFENIL)-2-(HALOFENIL)  
E COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Hg(II)**

elaborada por  
**Fernanda Broch**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Manfredo Hörner  
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM**

---

**Prof. Dr. Fabio Souza Nunes  
Universidade Federal do Paraná – UFPR**

---

**Prof. Dra. Fatima Squizani  
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM**

**Santa Maria, maio de 2008**

## *DEDICATÓRIA*

---

---

Uma dedicatória especial aos meus pais,  
Izair Luiz Broch e Nair Corazza Broch,  
e à minha irmã Juliana Broch  
por todos os ditos encorajadores  
e pelo amor incondicional.

## AGRADECIMENTOS

---

Eu gostaria de agradecer as pessoas que de alguma maneira contribuíram e acreditaram na construção deste trabalho:

Sou grata ao Professor Dr. Manfredo Hörner, pela orientação desde a graduação, oportunizando conquistas, crescimento acadêmico e pessoal. Obrigada por investir seu tempo neste trabalho e em mim.

Um grande obrigado ao Professor Dr. Herton Fenner por todo apoio e por confiar acima de tudo na minha capacidade. E por ser um exemplo a ser seguido como educador!!

A Professora Dr. Fátima Squizani pela amizade e por todas as contribuições durante os meus estudos e no exame de qualificação. Este trabalho também não seria possível sem as seguintes pessoas: Paulo Villis, Mariana Behm, Vinícius Giglio, Estela Crespan, Leandro Simon, Renato Cezar, Bernardo Iglesias, Aline Locatelli, Aline Joana, Aline Marques, Juliana Fank, Rosângela e demais colegas de laboratório do *NíTriCo* e setor de química inorgânica.

Ao meu co-orientador Professor Ernesto Lang e colegas do LMI pelo trabalho desenvolvido em conjunto.

Um agradecimento especial aos amigos Maria de Fátima, Liliane, Jussara, Marlei, Laética, Guilherme, Paty, Jéssie, Marinês, Rafael, Ana, Cláudio, Matias, Lucas... pela amizade, pelos momentos de alegria e descontração e pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Estou mais agradecida do que sou capaz de dizer!!!

Aos familiares que perto ou longe sempre torceram e acreditaram em mim.

A Capes pelo suporte financeiro...

Enfim, agradeço a Deus e ao meu anjo da Guarda...

---

---

... e nunca considerem seu estudo como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável de aprender sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para o seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá o seu trabalho futuro. (Albert Einstein)



## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **SUPRAMOLECULARIDADE DE TRIAZENOS ASSIMÉTRICOS DISSUBSTITUÍDOS 4-(ETOXICARBONILFENIL)-2-(HALOFENIL) E COMPLEXOS DE Ni(II), Cu(II) E Hg(II)**

AUTORA: FERNANDA BROCH

ORIENTADOR: PROF. DR. MANFREDO HÖRNER

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 2008

Triazenos e/ou ligantes triazenidos, estrategicamente substituídos por grupos arilas terminais na cadeia diazoamínica [-N=N-N(H)-] ou triazenídica (-N<sub>3</sub><sup>-</sup>) contendo halogênio na posição *orto* e éster na posição *para*, foram avaliados quanto à ocorrência de interações intermoleculares através de ligações secundárias não-covalentes. A investigação baseou-se principalmente na difração de raios-X em monocristal para analisar estruturalmente a formação de arranjos supramoleculares formados pelas moléculas e complexos no estado sólido. Ligantes triazenidos apresentam uma variedade de modos de coordenação os quais tem motivado vários estudos estruturais desses compostos nas moléculas livres e em complexos com metais de transição. Sob este ponto de vista, apresenta-se neste trabalho a síntese e a investigação da estrutura cristalina e molecular de cinco moléculas inéditas na literatura: os pré-ligantes 1-(2-clorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno; 1-(2-bromofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno, e dos complexos mononucleares *bis*[1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio(II); *cis-bis*[3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis* (piridina)níquel(II) e *trans-bis*[3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina)cobre(II). Os ligantes *bis*(aril)triazenos, Ar-NNNH-Ar' [Ar = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X (X=F, Cl, Br, I); Ar' = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>Et] e os complexos foram preparados com bons rendimentos de acordo com condições padrões relatadas na literatura. Técnicas de ponto de fusão, espectroscopias de infravermelho, ressonância magnética nuclear e na região do ultravioleta-visível complementaram o trabalho.

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

## ABSTRACT

Master Dissertation in Inorganic Chemistry

Post-Graduated Program in Chemistry

Federal University of Santa Maria

### **SUPRAMOLECULARITY OF ASYMMETRIC DISUBSTITUTED 4-(ETHOXYCARBONYLPHENYL)-2-(HALOPHENYL)TRIAZENES AND COMPLEXES CONTAINING Ni(II), Cu(II), AND Hg(II)**

AUTHOR: FERNANDA BROCH

ACADEMIC SUPERVISOR: PROF. DR. MANFREDO HÖRNER

Santa Maria, May, 8<sup>th</sup>, 2008

Triazenes and/or triazenido ligands, strategically substituted by terminal aryl groups [-N=N-N(H)-] or (-N<sub>3</sub><sup>-</sup>) chains and containing halogen in the “*ortho*” position and ester in the “*para*” position, were evaluated in relation to the occurrence of intermolecular interactions through secondary non-covalent bonding. The research is based on the single crystal X-ray diffraction to analysis of arrangements performed by the free triazene molecules and by the triazenido complexes in the solid state. Triazenido ligands show a variety of modes of coordination which has motivated several structural studies of free triazenes and related complexes with diverse transition metals. This work report the synthesis and crystal structure of five new molecules in the literature: 1-(2-chlorophenyl)-3-(4-ethoxycarbonylphenyl)triazene; 1-(2-bromophenyl)-3-(4-ethoxycarbonylphenyl)triazene, and the mononuclear complexes *bis*[1-(4-ethoxycabonylphenyl)-3-(2-fluorophenyl)-triazenide]mercury(II), *cis-bis*[3-(2-fluorophenyl)-1-(4-carboxyphenyl)triazenide]-*bis*(pyridine)-nickel(II) and *trans-bis*[3-(2-iodophenyl)-1-(4-carboxyphenyl)triazenide]-*bis*(pyridine)copper(II). The asymmetric diaryltriazene molecules, Ar-NNNH-Ar' [Ar = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X (X=F, Cl, Br, I); Ar' = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>Et] and the related complexes were obtained in good yields in accordance with the reaction conditions of similar compounds reported in literarure. Beside the structural analysis of al compounds, melting-point, infrared, nuclear magnetic resonance and ultraviolet-visible espectroscopies wer also carried out for characterization.

*Keywords:* Triazene, triazenide complex, X-ray diffraction, supramolecular arrangement.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	6
<b>RESUMO</b> .....	8
<b>ABSTRACT</b> .....	9
<b>SUMÁRIO</b> .....	10
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	13
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	16
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	17
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS</b> .....	19
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	20
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	26
<b>2.1.</b> Aplicações de compostos triazenos.....	28
<b>2.2.</b> Azocompostos.....	33
<b>2.3.</b> Triazenos monocatenados livres.....	35
<b>2.4.</b> Triazenos monocatenados em complexos de Hg(II).....	38
<b>2.5.</b> Triazenos monocatenados em complexos de Ni(II).....	45
<b>2.6.</b> Triazenos monocatenados em complexos de Cu(II).....	51
<b>2.7.</b> Téctons.....	55
<b>CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	60
<b>3.1.</b> Reagentes, solventes e informações gerais.....	61
<b>3.2.</b> Métodos e mecanismo envolvido na síntese de triazenos monocatenados.....	61
<b>3.3.</b> Síntese dos pré-ligantes triazenos halogenados.....	64
<b>3.4.</b> Síntese dos complexos.....	67
<b>3.4.1.</b> Síntese do complexo <i>bis</i> [1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil) triazenido]mercúrio(II) ( <b>6</b> ).....	67
<b>3.4.2.</b> Síntese do triazenido complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)níquel(II) ( <b>7</b> ).....	68
<b>3.4.3.</b> Síntese do triazenido complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)cobre(II) ( <b>8</b> ).....	69
<b>3.5.</b> Equipamentos.....	70

3.5.1. Difração de raios-X em monocristal.....	70
3.5.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho.....	71
3.5.3. Espectroscopia eletrônica UV/Visível.....	72
3.5.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	72
3.5.5. Ponto de fusão.....	72
<b>CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>73</b>
4.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	74
4.1.1. Discussão dos espectros de infravermelho de pré-ligantes triazenos.....	76
4.1.2. Discussão dos espectros de infravermelho dos complexos 6 - 8.....	77
4.2. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	78
4.2.1. Discussão dos espectros de RMN das moléculas 1-5.....	79
4.3. Espectroscopia UV/ Visível.....	80
4.3.1. Discussão dos espectros de UV/ Visível das moléculas 1-5.....	81
4.4. Difração de raios-X em monocristal.....	82
4.4.1. Estudo por difração de raios-X do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno (2).....	86
4.4.2. Estudo por difração de raios-X do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (3).....	91
4.4.3. Estudo por difração de raios-X do 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato)de etila (5).....	97
4.4.4. Estudo por difração de raios-X do complexo <i>bis</i> [1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio(II) (6).....	103
4.4.5. Estudo por difração de raios-X do complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)níquel(II) (7).....	109
4.4.6. Estudo por difração de raios-X do complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)cobre(II) (8).....	115
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
<b>CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 7 – ANEXOS.....</b>	<b>130</b>
7.1. <b>Anexo A - Espectros i.v. dos Compostos 1 – 8:</b> .....	131
<b>Anexo 1:</b> Espectro no i.v. do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (1).....	131
<b>Anexo 2:</b> Espectro no i.v. do pré-ligante 1-(2-clorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (2).....	131
<b>Anexo 3:</b> Espectro no i.v. do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-	132

bromofenil)triazeno (3).....	
<b>Anexo 4:</b> Espectro no i.v. do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil)triazeno (4).....	132
<b>Anexo 5:</b> Espectro no i.v. do azocomposto (5).....	133
<b>Anexo 6:</b> Espectro no i.v. do complexo <i>bis</i> [1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio(II) (6).....	133
<b>Anexo 7:</b> Espectro no i.v. distante do complexo <i>bis</i> [1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio(II)(6).....	134
<b>Anexo 8:</b> Espectro no i.v. do complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)níquel(II) (7).....	134
<b>Anexo 9 :</b> Espectro no i.v. do complexo <i>trans-bis</i> [3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]- <i>bis</i> (piridina)cobre(II) (8).....	135
<b>7.2. Anexo B - Espectros RMN H<sup>1</sup> dos Compostos 1 – 5:</b> .....	135
<b>Anexo 10:</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (1).....	135
<b>Anexo 11:</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> do pré-ligante 1-(2-clorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (2).....	136
<b>Anexo 12:</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (3).....	136
<b>Anexo 13:</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil)triazeno e azocomposto (4) e (5).....	137
<b>7.3. Anexo C - Artigo</b>	138

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Representação estrutural de triazenos monocatenados.....	21
<b>Figura 1.2</b> - Estrutura do 1,3- <i>bis</i> (feniltriazeno)benzeno.....	21
<b>Figura 1.3</b> - Principais modos de coordenação: monodentada terminal neutra em (a); monodentada terminal aniônica em (b); quelante bidentado em (c); coordenação em ponte em (d); em ponte do tipo <i>syn-syn</i> - $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ em (e); e coordenado pelo nitrogênio central em (f).....	23
<b>Figura 1.4</b> - Evolução do número de publicações científicas relacionadas com triazenos nos últimos 60 anos. ....	24
<b>Figura 2.1</b> - Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	27
<b>Figura 2.2</b> - Fórmula estrutural da Dacarbazina <sup>®</sup> .....	28
<b>Figura 2.3</b> - Fórmula estrutural da Temozolomida <sup>®</sup> (TEM).....	29
<b>Figura 2.4</b> - Fórmulas estruturais: (a) Berenil; (b) <i>N</i> -(3-hidroxipropil)-berenil.....	31
<b>Figura 2.5</b> - Fórmulas estruturais dos compostos (a) <i>m</i> -NPAAT; (b) <i>o</i> -NPTT; (c) <i>p</i> -CIPTT.....	32
<b>Figura 2.6</b> - Representação esquemática da unidade mínima de um polímero que apresenta triazeno em sua estrutura.....	33
<b>Figura 2.7</b> - Fórmulas estruturais dos pré-ligantes: (a) CADION A; (b) CADION 2B..	33
<b>Figura 2.8</b> - Fórmulas estruturais (a) crisoidina (b) marrom de Bismark.....	34
<b>Figura 2.9</b> - Estruturas de colorantes do tipo azo.....	34
<b>Figura 2.10</b> - Fórmula estrutural do azocorante vermelho congo.....	35
<b>Figura 2.11</b> - Representação estrutural dos pré-ligantes.....	37
<b>Figura 2.12</b> - Estruturas genéricas de triazenos complexos com mercúrio(II).....	38
<b>Figura 2.13</b> - Divisão de orbitais d em diferentes campos de simetria, e resultado das configurações eletrônicas $d^8$ do íon Ni(II).....	46
<b>Figura 2.14</b> - (a) Estrutura do técton $\{Hg^{II}[NNN(PhBr)_2]_2\}$ ; (b) a secção do arranjo unidimensional $\{Hg^{II}[NNN(PhBr)_2]_n\}$ ao longo do eixo <i>b</i> .....	57
<b>Figura 2.15</b> - (a) Estrutura do técton $\{Hg^{II}[NNN(PhR)]\}$ (R=NO <sub>2</sub> , F); (b) a secção do arranjo unidimensional $\{Hg^{II}[NNN(PhR)]_n\}$ (R=NO <sub>2</sub> , F) ao longo do eixo <i>a</i> .....	57

<b>Figura 2.16</b> - (a) Estrutura do técton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$ ( $\text{R} = \text{NO}_2$ , $\text{R}' = \text{F}$ ); (b) a secção do arranjo unidimensional $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]\}_2$ ( $\text{R} = \text{NO}_2$ , $\text{R}' = \text{F}$ ) ao longo do eixo <i>a</i> .....	58
<b>Figura 2.17</b> - (a) Estrutura do técton $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$ [ $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ , $\text{R}' = \text{F}$ ]; (b) Projeção do empilhamento das unidades monoméricas do complexo na direcção cristalográfica [010].....	59
<b>Figura 3.1</b> - Estruturas dos pré-ligantes trizenos sintetizados com seus respectivos nomes e pontos de fusão e rendimento.....	65
<b>Figura 3.2</b> - Representação da fórmula estrutural do complexo $[\text{Hg}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{F})_2]$ (6).....	67
<b>Figura 3.3</b> - Representação da fórmula estrutural do complexo <i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{F})_2\text{Py}_2]$ (7).....	69
<b>Figura 3.4</b> - Representação da fórmula estrutural do complexo <i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{I})_2\text{Py}_2]$ (8).....	70
<b>Figura 4.1</b> - Espectro no i.v. distante do complexo <i>bis</i> [1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio (II) (6).....	78
<b>Figura 4.2</b> - Espectro de RMN $\text{H}^1$ do <i>pré</i> -ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil) triazeno e axocomposto (4) e (5).....	80
<b>Figura 4.3</b> - Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos 1-5.....	82
<b>Figura 4.4</b> -Representação esquemática da molécula (2).....	87
<b>Figura 4.5</b> - Projeção da estrutura molecular do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno (2). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.....	88
<b>Figura 4.6</b> - Projeção da cela elementar na direcção [001], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno ao longo da direcção cristalográfica [100].....	90
<b>Figura 4.7</b> - Projeção mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituíntes etoxila e cloro.....	91
<b>Figura 4.8</b> - Representação esquemática da molécula (3).....	94
<b>Figura 4.9</b> - Projeção da estrutura molecular do pré-ligante 1-(4-bromofenil)-3-(2-etoxicarbonilfenil)triazeno (3). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.....	94
<b>Figura 4.10</b> - Projeção da cela elementar na direcção [001], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (3) ao longo da direcção cristalográfica [100].....	95

<b>Figura 4.11-</b> Projção mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituíntes etoxila e bromo.....	97
<b>Figura 4.12-</b> Representação esquemática da molécula (5).....	99
<b>Figura 4.13-</b> Projção da estrutura molecular do 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (5).....	100
<b>Figura 4.14</b> – Projção das interações intramoleculares na molécula 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (5).....	101
<b>Figura 4.15</b> - Projção da cela elementar na direção [100], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (5) ao longo da direção cristalográfica [001].....	102
<b>Figura 4.16</b> - Projção da cela elementar na direção [010], destacando o arranjo formado em função das interações intramoleculares e intermoleculares de (5) ao longo da direção cristalográfica [001].....	102
<b>Figura 4.17</b> - Projção da estrutura molecular do complexo (6).Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.....	106
<b>Figura 4.18</b> - Projção do arranjo unidimensional formado por três unidades dímeras $[Hg^{II}(RPhNNPhR')_2][R=CH_3CH_2C(O)O, R'=F]$ ao longo da direção [110].	108
<b>Figura 4.19</b> - Projção da estrutura molecular do composto (7). Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z.....	112
<b>Figura 4.20</b> - Projção a estrutura molecular do composto (7) com a respectiva numeração dos átomos constituintes. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Código de simetria para (i) $-x, y, \frac{1}{2}z$ .....	112
<b>Figura 4.21</b> - Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas da rede cristalina do composto (7) formando uma rede supramolecular.....	114
<b>Figura 4.22</b> - Projção da estrutura molecular do complexo (8). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 30%.....	117
<b>Figura 4.23</b> – Projção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (8). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria quadrática-plana.....	118



## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> - Reação mostrando os possíveis acoplamentos.....	22
<b>Esquema 2</b> - Ativação e mecanismo de ação de DTIC e TEM.....	30
<b>Esquema 3</b> - Reações que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito de sódio.....	62
<b>Esquema 4</b> - Mecanismo da diazotação.....	63
<b>Esquema 5</b> - Reação geral de formação de um triazeno a partir de uma reação de diazotação.....	63
<b>Esquema 6</b> - Reações que envolvem a obtenção dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito isoamílico.....	64
<b>Esquema 7</b> - Reação geral de síntese dos pré-ligantes triazenos.....	64
<b>Esquema 8</b> - Mecanismos que podem ter levado a formação do azocomposto 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato)de etila ( <b>5</b> ).....	66
<b>Esquema 9</b> - Representação esquemática dos compostos obtidos.....	74
<b>Esquema 10</b> - Esquema das transições eletrônicas permitidas para os ligantes.....	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de mercúrio.....	39
<b>Tabela 2</b> - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de níquel(II).....	47
<b>Tabela 3</b> - Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de cobre(II).....	52
<b>Tabela 4</b> - Propriedades gerais dos metais de transição utilizados neste trabalho: mercúrio, níquel e cobre.....	55
<b>Tabela 5</b> - Quantidades de cada amina e nitrito de sódio utilizado para a síntese dos pré-ligantes triazeno e respectivas caracterizações.....	65
<b>Tabela 6</b> - Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os pré-ligantes (1), (2), (3), (4) e azocomposto (5).....	75
<b>Tabela 7</b> - Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os complexos (6), (7), (8).....	76
<b>Tabela 8</b> - Dados de RMN $^1\text{H}$ dos compostos (1)-(5).....	78
<b>Tabela 9</b> - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos (2), (3) e (5).....	84
<b>Tabela 10</b> - Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos (6), (7), (8).....	85
<b>Tabela 11</b> - Comprimentos (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) de ligações selecionados para o composto (2).....	88
<b>Tabela 12</b> - Comprimentos (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) de ligações selecionados para os compostos descritos na revisão bibliográfica.....	89
<b>Tabela 13</b> - Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto (2).....	91
<b>Tabela 14</b> - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (3).....	93

<b>Tabela 15-</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto (3).....	96
<b>Tabela 16-</b> Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto (3)....	96
<b>Tabela 17-</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto (5).....	100
<b>Tabela 18-</b> Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares e intermoleculares em (Å, °).....	101
<b>Tabela 19-</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionadas para o composto (6).....	106
<b>Tabela 20-</b> Coordenadas do íon Ni(II) e comprimentos de ligação selecionados para a etapa preliminar da resolução da estrutura do composto(7).....	110
<b>Tabela 21-</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto (7).....	113
<b>Tabela 22-</b> Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8).....	117
<b>Tabela 23-</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto 8.....	119

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>R</i>	Índice de discordância
<i>R<sub>w</sub></i>	Índice de discordância ponderado
<i>Z</i>	Número de fórmulas elementares na cela elementar
<i>h k l</i>	Índices de Müller
<i>a b c</i>	Eixos cristalográficos
<i>α β γ</i>	Ângulos entre eixos cristalográficos
Ph, Ø	Grupo fenila
py	Piridina
thf	Tetraidrofurano
DMF	Dimetilformamida
CADION A	1-(4-nitrofenil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
CADION 2B	1-(4-nitronaftil)-3-(4-azobenzeno)triazeno
Å	Ângstrom (=10 <sup>-10</sup> m)
°	Graus
<i>v</i>	Estiramento
<i>v<sub>s</sub></i>	Estiramento simétrico
<i>v<sub>as</sub></i>	Estiramento assimétrico
ppm	Parte por milhão
i.v.	Infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
RMN H <sup>1</sup>	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
P.F.	Ponto de fusão
r.m.s	Desvio médio de átomos em um plano
DTIC	Dacarbazina <sup>®</sup>
TEM	Temozolomida <sup>®</sup>
DNA	Ácido desoxirribonucléico
<i>NITriCo</i>	Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos
s	Singleto
d	Dubleto
t	Tripleto
q	Quarteto
m	Multipleto

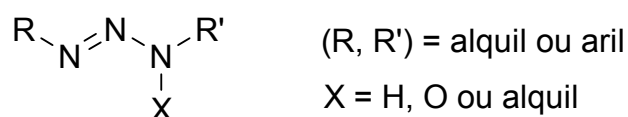
***CAPÍTULO 1 -  
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS***

---

---

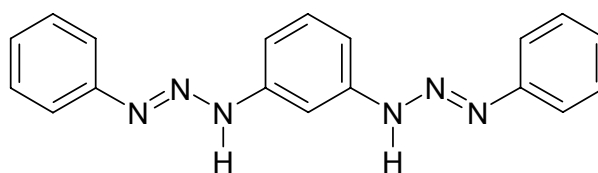
Os complexos metálicos formados por ligantes nitrogenados apresentam propriedades e aspectos estruturais muito interessantes. Dentre os compostos nitrogenados que podem atuar como ligantes e que tem atraído atenção de pesquisadores na química de coordenação destacam-se a classe dos trizenos, assunto central deste trabalho.

Os trizenos são compostos orgânicos resultantes do acoplamento de um sal de diazônio com uma amina aromática livre. São caracterizados por uma cadeia alifática constituída de três átomos de nitrogênio ligados em seqüência<sup>1</sup>, conforme representa a **Figura 1.1**. Essa cadeia de nitrogênio apresenta alta densidade eletrônica, podendo ser estabilizada pela derivação destas espécies com substituintes orgânicos, levando a formação de sucessivos análogos substituídos.



**Figura 1.1** - Representação estrutural de trizenos monocatenados.

Também são descritos na literatura compostos trizenos contendo duas cadeias diazoamínicas ligadas a um anel aromático central, conhecidos como biscatenados, conforme mostra exemplo representativo na **Figura 1.2**.<sup>2</sup>



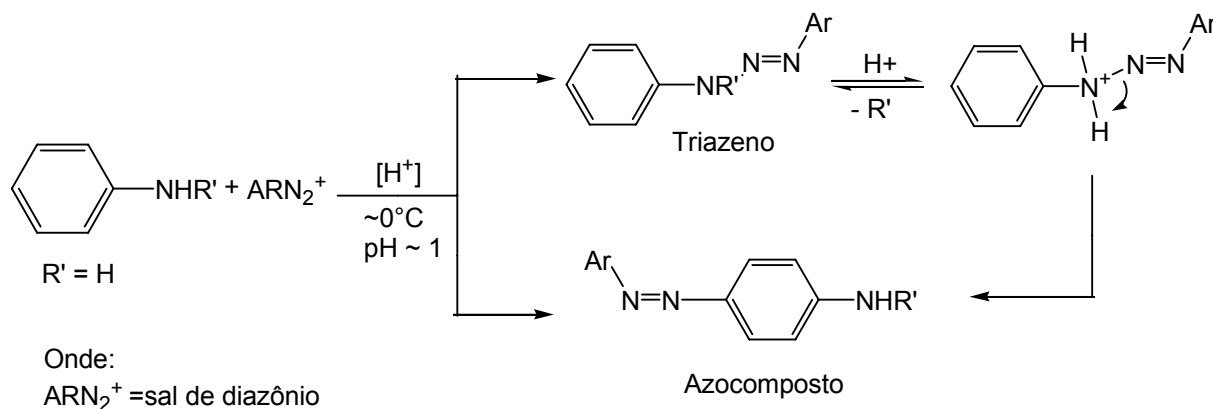
**Figura 1.2** – Estrutura do 1,3-bis(feniltriazeno)benzeno.

Em reações de acoplamento com aminas primárias ou secundárias ( $\text{Ar-NH}_2$  e  $\text{Ar-NHR}'$ , respectivamente) dois caminhos de reação são possíveis para o acoplamento: via reação de Substituição no nitrogênio resultando no triazeno ou via Substituição Eletrofílica Aromática no carbono resultando no azocomposto. Quando se tem amina primária, esta geralmente leva á formação de trizenos com

<sup>1</sup> MOORE, D. S. & ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30,1-68, **1986**.

<sup>2</sup> FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **1989**.

rendimentos excelentes, exceto quando a reatividade nucleofílica do fragmento aril é aumentada pelo efeito dos substituintes do anel, podendo assim ocorrer à formação do aminoazo. No entanto, na formação destes azocompostos o ataque inicial do íon diazônio pode ainda ser ao átomo de nitrogênio, mas a decomposição da molécula ocorre demasiadamente rápido não permitindo a sua identificação.<sup>3, 4</sup> Um exemplo de uma reação genérica encontra-se no **Esquema 1**.



**Esquema 1** – Reação mostrando os possíveis acoplamentos.

Atuando como ligantes, as unidades [-N-N-N-] da molécula de triazeno demonstram uma versatilidade nos modos de coordenação viabilizada pela geometria molecular e pela presença de sítios doadores de elétrons. Os ligantes podem atuar de forma monodentado, bidentado, quelato ou ponte mostrando notável capacidade de atender a requisitos estereoquímicos de uma enorme variedade de complexos metálicos de transição<sup>1, 5, 6, 7</sup> como mostrado na **Figura 1.3**.

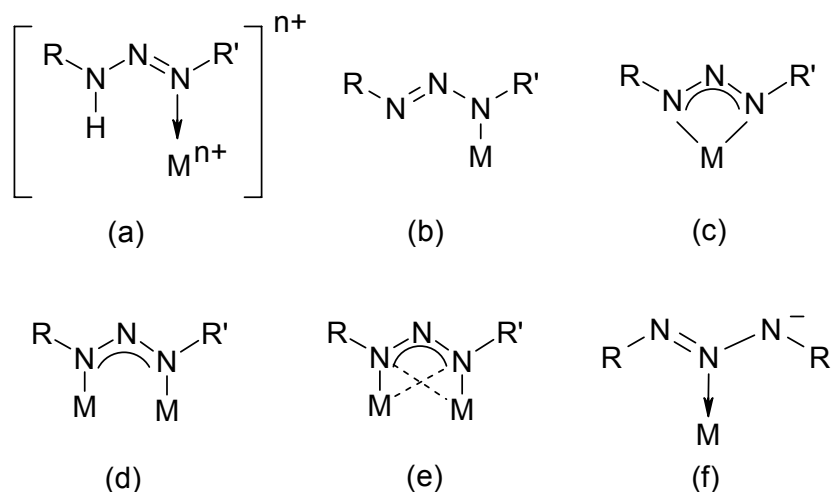
<sup>3</sup> ZOLINGER, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VHC, **1994**.

<sup>4</sup> PRIKRIL, J.; CERNY, M.; BELOHLAVOVÁ, H.; MACHACEK, V.; LYCKA, A. *Dyes and Pigments*. 72, 392-402, **2007**.

<sup>5</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; OLIVEIRA, J. S.; TELES, W.M.; FILGUEIRAS, C.A.L.; BECK, J. *J. of Organomet. Chem.*, 691, 251–254, **2006**.

<sup>6</sup> LENAN, J. T.; ROMAN, H. A.; BARROW, A. R; *J. Chem. Soc. ; Dalton Trans.*, 2183-2191, **1992**.

<sup>7</sup> PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; SATARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *J. Organomet. Chem.*, 597,164-174, **2000**.



**Figura 1.3** - Principais modos de coordenação: (a) monodentada terminal neutra<sup>8</sup>; (b) monodentada terminal aniônica<sup>9</sup>; (c) quelante bidentado<sup>10</sup>; (d) coordenação em ponte<sup>11</sup>; (e) em ponte do tipo *syn-syn* -  $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ <sup>12,13</sup>; (f) coordenado pelo nitrogênio central<sup>14</sup>.

Ânions triazenidos são isoeletrônicos com íons amidinatos [R'NH—C(R)=NR']<sup>15,16</sup> que têm sido usados com sucesso na química de metais de transição. O nitrogênio central de triazenos confere ao N-H maior acidez comparada ao N-H de amidinatos, tornando o triazenido melhor eletro-doador e conferindo assim maior facilidade de se coordenar a metais de transição.<sup>17, 18, 19, 20</sup>

Em função da sua estrutura e potencial atividade biológica, triazenos são compostos interessantes e bem importantes como tema de pesquisa não apenas na química inorgânica, o que pode ser verificado pelo crescimento do número de publicações científicas e de patentes relacionadas à triazenos principalmente na

<sup>8</sup> HÖRNER, M.; BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622, 1177-1181, **1996**.

<sup>9</sup> HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J. BECK, J.; *Acta Cryst. Section C*; C59, m424-m426, **2003**.

<sup>10</sup> HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 1, **2002**.

<sup>11</sup> RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*, 18, 3051, **1999**.

<sup>12</sup> BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2003**.

<sup>13</sup> BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch.*, 41b, 1381, **1986**.

<sup>14</sup> HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A. *Inorg. Chim. Acta*, 256, 327-329, **1997**.

<sup>15</sup> BARKER, J.; KILNER, M.; *Coord. Chem. Rev.*, 133, 219-300, **1994**.

<sup>16</sup> EDELMANN, F.T.; *Coord. Chem. Rev.*, 137, 1403-481, **1994**.

<sup>17</sup> ESCOBAR, J.J.N.; ALVARADO, C. C.; MORENO, G.R.; MORALES, D.M.; WALSH, P.J.; PARRA HAKE, M.; *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No 15, **2007**.

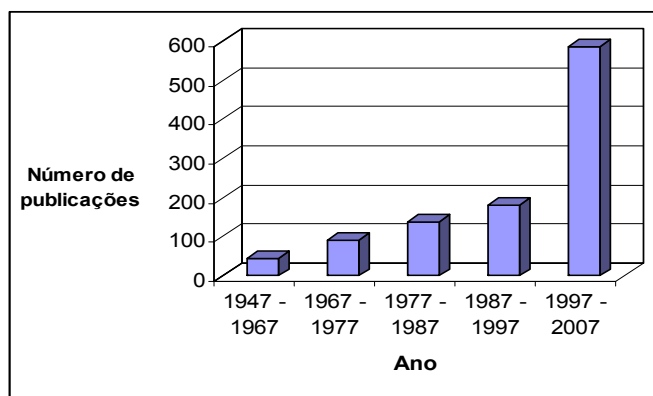
<sup>18</sup> GANTZEL, P.; WALSH, P.; *J. Inorg. Chem*, 37, 3450-3451, **1998**.

<sup>19</sup> NIMITSIRIWAT, N.; GIBSON, V. C.; MARSHALL, E. L.; *Inorganic Chemistry*, 46,(23), **2007**

<sup>20</sup> WESTHUSIN, S.; GANTZEL, P.; WALSH, P.; *J. Inorg. Chem*, 37, 5956-5959, **1998**.



última década. (**Figura 1.4**). Sua aplicabilidade se estende às diversas áreas da ciência como na síntese orgânica, na bioinorgânica e em determinações analíticas.



**Figura 1.4** – Evolução do número de publicações científicas relacionadas com triazenos nos últimos 60 anos. Pesquisa feita na *Web of Science* com a palavra chave "triazenes".<sup>21</sup>

Outro aspecto interessante relaciona-se ao fato de que compostos triazenídicos coordenados a íons metálicos apresentam interações no estado sólido que possibilitam a formação de arranjos supramoleculares 1D, 2D e 3D. É importante ressaltar que dependendo dos substituintes na fenila as interações podem aumentar significativamente. Além das ligações de hidrogênio, recentemente tem-se observado em alguns complexos triazenidos interações do tipo metal-areno  $\pi$ .<sup>22, 23</sup> Essas interações são ferramentas extremamente úteis tanto na química supramolecular como na engenharia de cristais<sup>24,25</sup> e seu entendimento contribui para a elucidação das propriedades químicas dos materiais.

<sup>21</sup> Disponível em <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi>. Acessado em 10/11/2007.

<sup>22</sup> VILLIS, P. C. M. *Tese Doutorado*, UFSM, 2007

<sup>23</sup> GIGLIO, V. F. *Dissertação Mestrado*, UFSM, 2006.

<sup>24</sup> ROESKY, H. W.; ANDRUH, M. *Coord. Chem. Rev.*, 236, 91-119, 2003.

<sup>25</sup> BRAMMER, L.; RIVAS, J.C. M.; ATENCIO, R.; FANG, S.; PIGGE, F. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3855-3867, 2000.

## Objetivos

Em vista do acima argumentado, neste trabalho sintetizaram-se ligantes monocatenados **4-(etoxicarbonilfenil)-2-(halofenil)triazeno**. Este ambiente de coordenação propiciou a ocorrência de interações intermoleculares através de ligações secundárias não-covalentes. A investigação baseou-se, principalmente, na difração de raios-X em monocristal para analisar estruturalmente a formação de arranjos supramoleculares tanto das moléculas livres como nos complexos de Hg(II), Ni(II) e Cu(II) no estado sólido.

Portanto, como objetivos desta dissertação foram definidos os seguintes itens:

1. Sintetizar uma série de moléculas halogenadas 4-(etoxicarbonilfenil)-2-(halofenil)triazeno (1), (2), (3) e (4).
2. Complexar os pré-ligantes obtidos com os metais Ni(II), Cu(II) e Hg(II) a fim de analisar estruturalmente os arranjos supramoleculares formados.
3. Elucidar as estruturas através da técnica de difração de raios-X em monocristal.
4. Identificar os compostos obtidos através de técnica de ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia na região do ultravioleta-visível.
5. Verificar a ocorrência de interações via ligações de hidrogênio clássicas, não clássicas e/ou areno  $\pi$  contribuindo assim para estudos da química supramolecular de íons Hg(II), Ni(II) e Cu(II).
6. Estudar a influência dos grupamentos substituintes da cadeia triazenídica analisando os possíveis efeitos eletrônicos que essas espécies podem apresentar no ambiente de coordenação.

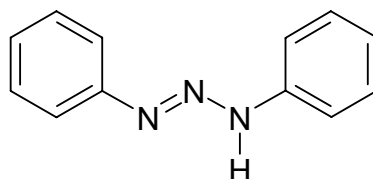
***CAPÍTULO 2 -***  
***REVISÃO DA LITERATURA***

---

---

## CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

A química dos trizenos surgiu no século XIX. Foi relatado em 1859 por Peter Griess, a primeira síntese de um composto triazeno simétrico, o 1,3-*bis*(fenil)triazeno<sup>26</sup> (**Figura 2.1**). Apenas em 1972, com o desenvolvimento da Difração de Raios-X, Gladkova e Kondrashev<sup>27</sup>, determinaram a estrutura cristalina e molecular deste composto.



**Figura 2.1-** Representação estrutural do 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

Meldola<sup>28</sup> em 1887 realizou a primeira investigação da química de coordenação de um derivado do 1,3-*bis*(fenil)triazeno. Já os alquilaril e dialquiltriazenos, menos estáveis que os diariltriazenos, foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez por Dimroth<sup>29, 30</sup> em 1903 e 1906, respectivamente.

Depois destes, inúmeros outros compostos foram sintetizados, portanto este capítulo concentra-se em selecionar e apresentar alguns exemplos de compostos que se assemelham aos compostos pertinentes a este trabalho. Foi realizada pesquisa no *Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC*<sup>31</sup> utilizando como tema de busca moléculas de pré-ligantes trizenos monocatenados, envolvendo grupamentos –F, –Cl, –Br, –I, CO<sub>2</sub>Et e complexos metálicos de pré-ligantes trizenos com os íons metálicos Hg(II), Ni(II) e Cu(II).

Além de trizenos monocatenados livres e complexos similares aos obtidos, tópicos incluindo aplicação tecnológica de trizenos, azocompostos e *téctons* serão abordados.

<sup>26</sup> GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9, 594, **1859**.

<sup>27</sup> GLADKOVA, V. F.; KONDRASHEV, Y. D., 17: 33, **1972**.

<sup>28</sup> MELDOLA, R.; STREATFEILD, F.W.; *J. Chem. Soc.*, 51, 434, **1887**.

<sup>29</sup> DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 909, **1903**.

<sup>30</sup> DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 3905, **1906**.

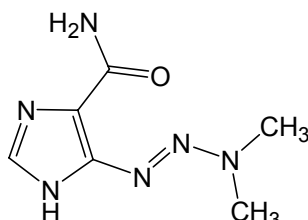
<sup>31</sup> *CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC*. Banco de Dados. Disponível em <[www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)>. Acesso em novembro, **2007**.

## 2.1- Aplicações de compostos trizenos

### 2.1.1 – Na Medicina

Um dos usos mais difundidos dos trizenos é no desenvolvimento de moléculas que apresentem atividade biológica na terapia contra o câncer. Os potenciais terapêuticos de uma variedade de trizenos bem como sua ação metabólica específica tem sido extensivamente explorada.<sup>32</sup>

Na década de 60, Shealy, Krauth e Montgomery<sup>33</sup> sintetizaram e caracterizaram o primeiro trizeno com comprovada atividade biológica, o composto 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxiamida vendido comercialmente como Dacarbazina<sup>®</sup> (DTIC) (**Figura 2.2**). A atividade como antineoplásico deste composto começou a ser estudada por Druckrey e colaboradores.<sup>34</sup> Este medicamento atua através da alquilação do DNA e é indicado para o tratamento de melanoma maligno metastático, adenocarcinoma renal, sarcomas de tecidos moles, fibrossarcomas, carcinoma medular da tireóide, neuroblastoma, tumores sólidos, linfoma maligno e doença de Hodgkin.<sup>35,36</sup>



**Figura 2.2** – Fórmula estrutural da Dacarbazina.<sup>®</sup>

Outro composto utilizado na terapia do câncer é o trizeno cíclico 3-metil-4-oxo-3,4-dihidroimidazo[5,1-*d*][1,2,3,5]tetrazina-8-carboxiamida, conhecido como Temozolomida<sup>®</sup> (TEM) (**Figura 2.3**), que possui ação contra tumores cerebrais como glioblastoma multiforme e astrocitoma anaplásico. A vantagem deste medicamento é

<sup>32</sup> SCHID, F. A.; HUTCHINSON, D. J.; *Cancer Res.*; 7, 1671-1677, **1974**.

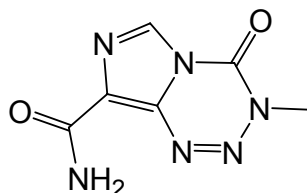
<sup>33</sup> SHEALY, Y. F.; KRAUTH, C.A.; MONTGOMERY, J.A.; *J. Org. Chem.*, 27(6), 2150, **1962**.

<sup>34</sup> DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMANN, R.; *Naturwissenschaften*, 54, 171, **1967**.

<sup>35</sup> SANADA, M. *DNA Repair*, 3, 413-420, **2004**.

<sup>36</sup> ALMEIDA, V.L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C.A.; DONNICI, C.L. *Química Nova*, 28(1), 118-1129, **2005**.

não precisar de ativação metabólica para gerar as espécies ativas alquilantes.<sup>37</sup> Em 2007, Caporaso e colaboradores publicaram um estudo piloto mostrando que a Temozolamida também pode ser eficaz nos casos de leucemia aguda.<sup>38</sup>



**Figura 2.3-** Fórmula estrutural da Temozolomida<sup>®</sup> (TEM).

Triazenos de interesse clínico como a Dacarbazina<sup>®</sup> e a Temozolamida<sup>®</sup> fazem parte de um grupo de agentes alquilantes com propriedades químicas e físicas semelhantes. Os efeitos citotóxicos e mutagênicos destes fármacos são baseados na capacidade de alquilar as bases do DNA, prevenindo a multiplicação e o crescimento das células tumorais, além de dificultar a síntese de proteínas necessárias à sobrevivência destas células. Em termos quantitativos, o sítio mais freqüente de alquilação é no  $N^7$  da guanina. Entretanto seu mecanismo de ação é essencialmente relacionado com a metilação do  $O^6$  da guanina, mediada pelo íon metildiazônio, um derivado altamente reativo dos dois compostos (**Esquema 2**).

Compostos triazenos têm excelentes propriedades farmacocinéticas e limitada toxicidade. Dacarbazina<sup>®</sup> exige ativação hepática enquanto que a Temozolomida<sup>®</sup> é convertida espontaneamente em metabólico ativo em pH fisiológico. Além disso, Temozolomida<sup>®</sup> é totalmente ativa quando administrado por via oral (100% biodisponibilidade).<sup>39, 40, 41, 42</sup>

<sup>37</sup> RACHID, Z.; KATSOUHAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 13, 2297-3300, **2003**.

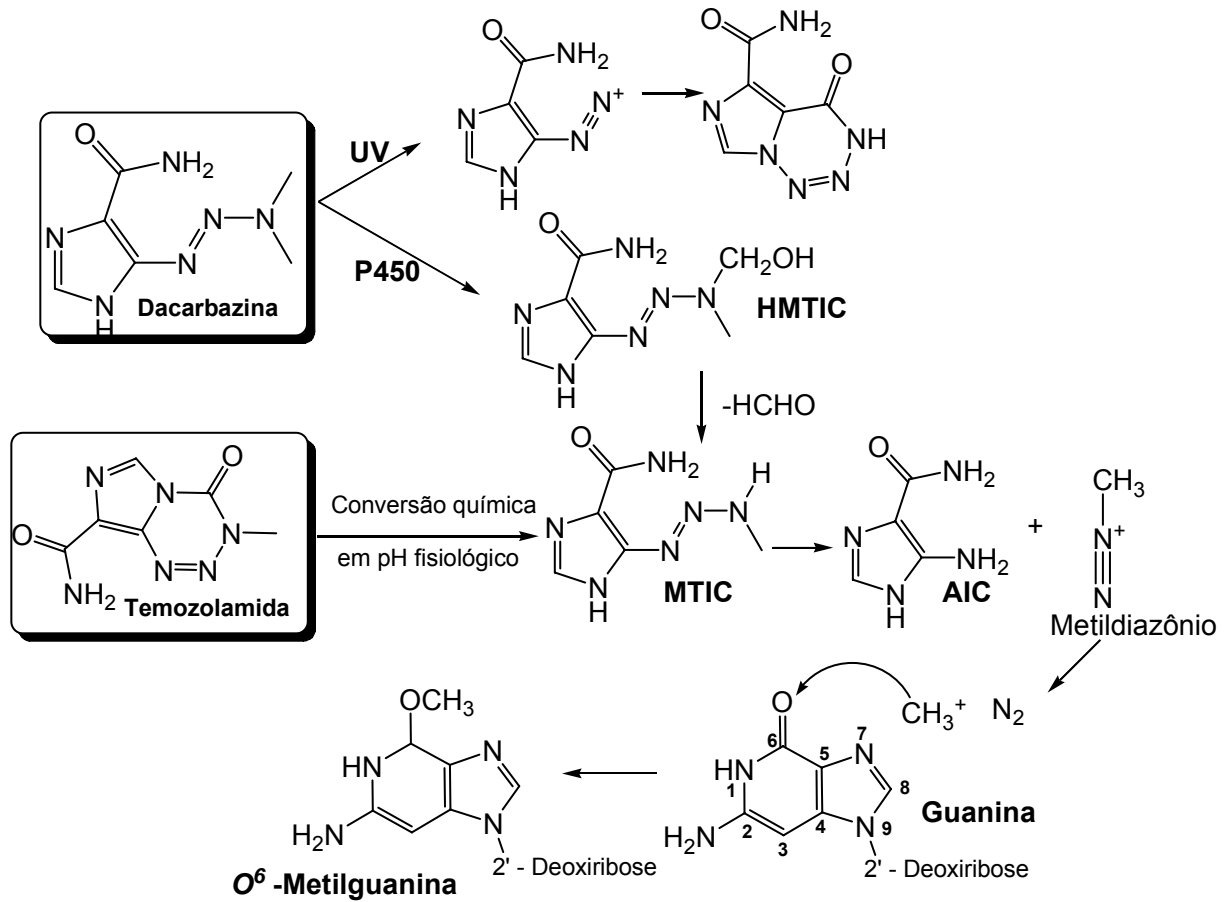
<sup>38</sup> CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; VENDITTI, A.; MARCHESI, G.; *DNA Repair*, 6, 1179 -1186, **2007**.

<sup>39</sup> MARCHESI, F.; TURRIZIANI, M.; TPRTORELLI, G.; AVVISATI, G.; TORINO, F.; VECCHIS, L. *Pharmacological Research*, 56, 275-278, **2007**.

<sup>40</sup> CARVALHO, E.; FRANCISCO, A. P.; ILEY, J.; ROSA, E.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; 8, 1719-1725, **2000**.

<sup>41</sup> CARVALHO, E.; ILEY, J.; PERRY, M. J.; ROSA, E.; *Pharmaceutical Research*, 15(6), 931-935, **1998**.

<sup>42</sup> WANNER, M. J.; KOCH, M.; KOOMEN, G. *J. Med. Chem*, 47, 6875 - 6883, **2004**.

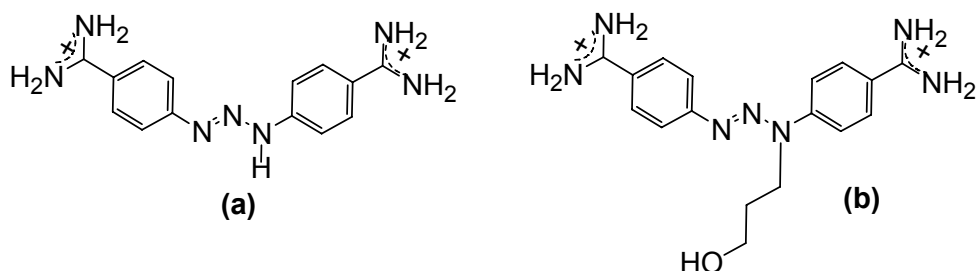


**Esquema 2** - Ativação e mecanismo de ação de DTIC e TEM. Ativação DTIC depende citocromo P450 para formação de 5,3 - hidroximetil-3-metil-triazeno-imidazol-carboxiamida (HMTIC), que é posteriormente convertido em metil-triazeno-imidazol-carboxiamida (MTIC). Por outro lado, TEM é espontaneamente convertido em MTIC em solução aquosa a pH fisiológico sem ativação hepática. Posteriormente, os percursos de reação dos derivados de DTIC e TMZ são idênticos. MTIC tautomeriza-se rapidamente no derivado inativo 5-aminoimidazol-4-carboxiamida (AIC) e metildiazônio, que produz espontaneamente nitrogênio molecular e o cátion metildiazônio, um íon eletrofílico altamente reativo.

Além do uso na terapia do câncer existem triazenos utilizados no tratamento de outras doenças, por exemplo, o [bis(4-amidinofenil)-1,3-triazeno, conhecido comercialmente como Berenil<sup>®</sup> [Figura 2.4 (a)] que possui ação antitripanossômica.<sup>43</sup> Seguindo esta linha de pesquisa, Burr e colaboradores

<sup>43</sup> FARREL,N.;VARGAS,M.D.;MASCAREÑAS,Y.A.;GAMBARDELLA,M.T.D.; *Inorg. Chem.*; 26 (9), 1426-1429, 1987.

sintetizaram um análogo do Berenil chamado *N*-(3-hidroxiopropil)-berenil, mostrado na **Figura 2.4 (b)**.<sup>44</sup>



**Figura 2.4** - Fórmulas estruturais: (a) Berenil; (b) *N*-(3-hidroxiopropil)-berenil.

Recentemente Nishiwaki e colaboradores atribuíram ao composto triazenídico 3,3-dialquil-1-ariltriazeno, potencial atividade como antimalárico.<sup>45</sup>

### 2.1.2 – Na Química Orgânica

Nos últimos anos os compostos trizenos têm sido utilizados como importantes ferramentas em síntese orgânica em reações de esterificação, ciclizações,<sup>46,47,48</sup> como grupos protetores<sup>49,50,51</sup>, agentes alquilantes<sup>52</sup>, ligantes para catálise organometálica<sup>53,54</sup> e síntese orgânica em fase sólida<sup>55</sup>.

Também são usados como grupos de proteção na síntese de produtos naturais<sup>56</sup> química combinatória<sup>57</sup>, incorporados na síntese de polímeros<sup>58, 59</sup> e

<sup>44</sup> BURR, S. J.; MSELATI, A.; THOMAS, E. W.; *Tetrahedron Letters*; 44, 7307-7309, **2003**.

<sup>45</sup> NISHIWAKI, K.; OKAMOTO, A.; MATSUO, K.; KAWAGUCHI, Y.; HAYASE, Y.; OHBA, K.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 2856 – 2859, **2007**.

<sup>46</sup> BUTTLER, R.N.; SHELLY, D.P.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*; 1101-1105, **1986**.

<sup>47</sup> BRASĚ, S.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; LAZNY, R.; WANG, M.; *Tetrahedron Lett.*; 40, 2105-2108, **1999**.

<sup>48</sup> ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBBERLING, E.; GILLNER, A.; KÖBBERLING, J.; *Tetrahedron Lett.*; 45, 2839-2841, **2004**.

<sup>49</sup> GROSS, M. L.; BLANCK, D. H.; W. M. J.; *Org. Chem.*; 58, 2104-2109, **1993**.

<sup>50</sup> LAZNY, R.; POPLAWSKI, J.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; BRÄSE, S.; *Synlett*; 1304-1306, **1999**.

<sup>51</sup> LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRÄSE, S.; *Tetrahedron*; 57, 5825-5832, **2001**.

<sup>52</sup> RADEMANN, J.; SMERDKA, J.; JUNG, G.; GROSCHE, P.; SCHIMID, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 40, 381-384, **2001**.

<sup>53</sup> BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1845-1848, **2002**.

<sup>54</sup> BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; 12, 1849-1851, **2002**.

<sup>55</sup> LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron*; 60, 121-130, **2004**.

<sup>56</sup> NICOLAU, K. C.; BODDY, C. N. C.; KOUMBIS, A. E.; NATARAJAN, S.; JAIN, N. F.; *J. Chem. Eur.*, 5, 2602-2621, **1999**.

<sup>57</sup> BRÄSE, S.; DAHMEN, S.; PFEFFERKORN, M. *J. Comb. Chem.*, 2, 710 – 715, **2000**.

<sup>58</sup> JONES, L.; SCHUMM, J.S.; TOUR, J.M.; *J. Org. Chem.*, 62, 1388-1410, **1997**.

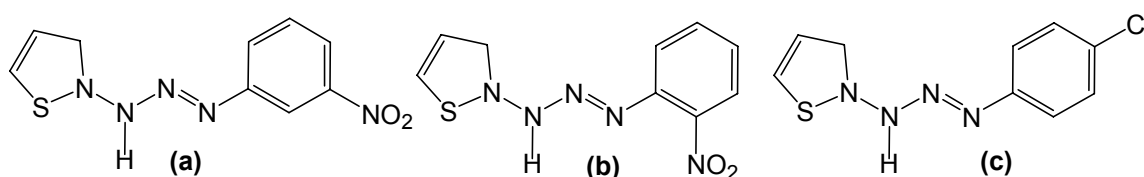


utilizados para formar novos heterociclos. Trizenos também podem ser transformados em diversos grupos reativos com tratamento adequado.<sup>60</sup>

### 2.1.3 – Na Química Analítica

Os trizenos, em química analítica, são utilizados como reagentes complexantes na determinação de pequenas quantidades de cátions metálicos; como indicadores metalocrômicos e também são empregados nas determinações de ânions. As principais técnicas empregadas são a espectrofotometria, espectrofluorimetria e a técnica de espalhamento de luz Rayleigh.<sup>61,62</sup>

Em 1999, Zhao e colaboradores<sup>63</sup> utilizaram o composto trizeno *m*-nitrofenilazo-2-aminotiazol (*m*-NPAAT) [Figura 2.5 (a)] para a determinação de traços de Ag(I). Para determinação de traços de Pd(II) e Au(III), Cao e colaboradores<sup>61,62</sup> utilizaram os compostos trizenos 1-(*o*-nitrofenil)-3-(2-tiazolil)triazeno (*o*-NPTT) [Figura 2.5 (b)] e 1-(*p*-clorofenil)-3-(2-tiazolil)triazeno (*p*-CIPTT) [Figura 2.5 (c)].



**Figura 2.5** - Fórmulas estruturais dos compostos (a) *m*-NPAAT; (b) *o*-NPTT; (c) *p*-CIPTT.

Por serem unidades cromóforas fotoquimicamente ativas, os trizenos têm sido incorporados a estruturas poliméricas originando fotopolímeros, utilizados na formação de materiais fotoresistentes e de elementos microópticos, conforme exemplificado na Figura 2.6<sup>64</sup>.

<sup>59</sup> BURUIANA E. C.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERTT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASHUHARA, H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 171, 261-267, **2005**.

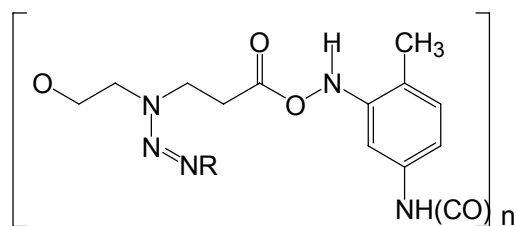
<sup>60</sup> KIMBALL, D.; HALEY, M.M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3338-3351, **2002**

<sup>61</sup> CAO, Q.E.; ZHAO, Y.E.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1319-1327, **2000**.

<sup>62</sup> CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Letters*; 34 (5), 773-784, **2001**.

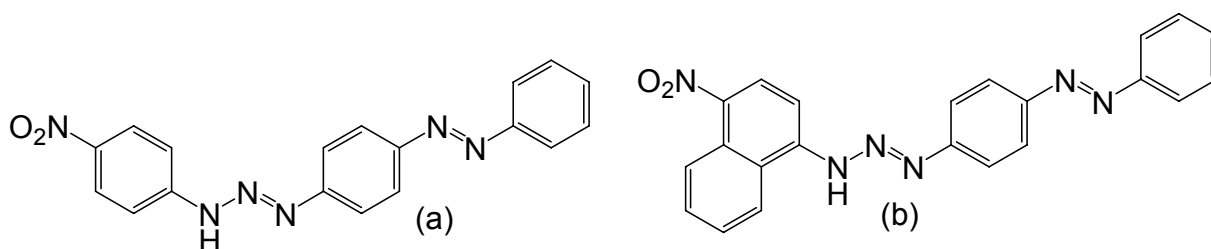
<sup>63</sup> ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytica Chimica Acta*; 388, 45-50, **1999**.

<sup>64</sup> BURUIAN, E.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERTT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASUHARA, H.; *J. Photochem. And Photobio. A: Chem.*; 171, 265-271, **2005**.



**Figura 2.6** - Representação esquemática da unidade mínima de um polímero que apresenta triazeno em sua estrutura.

É importante ressaltar a utilização de duas moléculas na química analítica: os triazenos *CADION A*, 1-(4-nitrofenil)-3-(4-azofenil)triazeno, e *CADION 2B*, 1-(4-nitronaftil)-3-(4-azofenil)triazeno, que são empregados na determinação de Hg(II) e Cd(II) em amostras reais, ilustrados na **Figura 2.7**.<sup>65,66</sup>



**Figura 2.7** - Fórmulas estruturais dos pré-ligantes: a) *CADION A*; b) *CADION 2B*.

Em um estudo recente, Ressleran e Iyer<sup>67</sup> mostram resultados para a obtenção de um novo sensor fluorescente, utilizando técnicas de espectroscopia de absorção e fluorescência para avaliar as propriedades do triazeno 3-hidroxi-3-fenil-1-oetoxicarbonilfeniltriazeno (HT) para determinação de traços de Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

## 2.2- Azocompostos

Quanto à aplicação de azocompostos, a principal é como corantes, no entanto as moléculas azoaromáticas também são muito utilizadas em estudos de memórias ópticas, e cristais líquidos. Isso se deve aos fenômenos de fotocromismo,

<sup>65</sup> POPA, G.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, **1978**.

<sup>66</sup> DANET, A. F.; DAVID, V. *Talanta*, 39(10), 1299-1306, **1992**.

<sup>67</sup> RESSALAN, S.; IYER, C. S. P.; *Journal of Luminescence*, 111, 121-129, **2005**.

fotoisomerização<sup>68</sup> e birrefringência que possibilitam a alteração opticamente controlada das propriedades estruturais da molécula.<sup>69</sup>

Azocorantes como a crisoidina [Figura 2.8(a)] e o marrom Bismark [Figura 2.8 (b)] são vendidos comercialmente desde 1875.

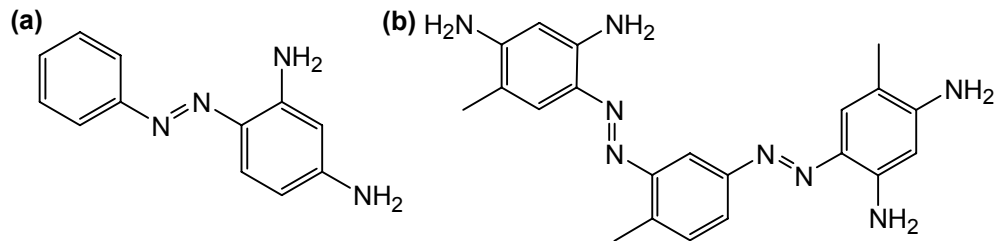


Figura 2.8 – Fórmulas estruturais (a) crisoidina; (b) marrom de Bismark.

Os colorantes do tipo azo têm em comum o grupo (-N=N-) e são subdivididos em monoazo, diazo,  $\beta$ -naftol, naftol AS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina (Figura 2.9).<sup>70</sup>

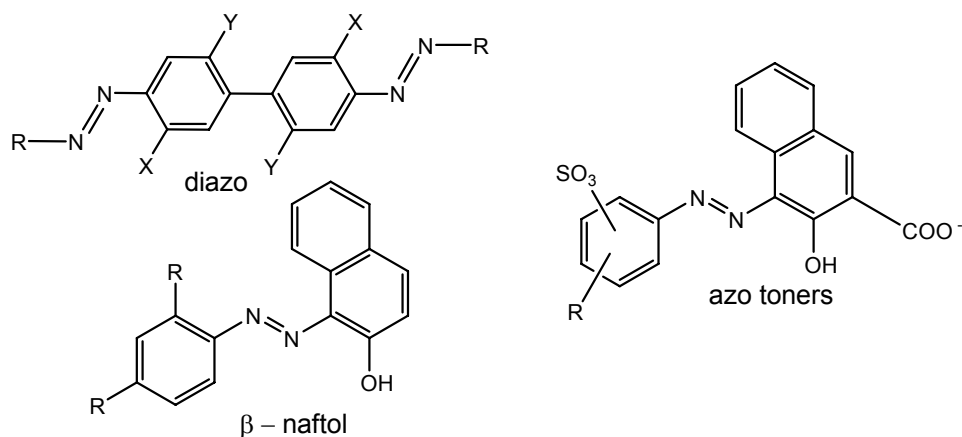


Figura 2.9 - Estruturas de alguns colorantes do tipo azo.

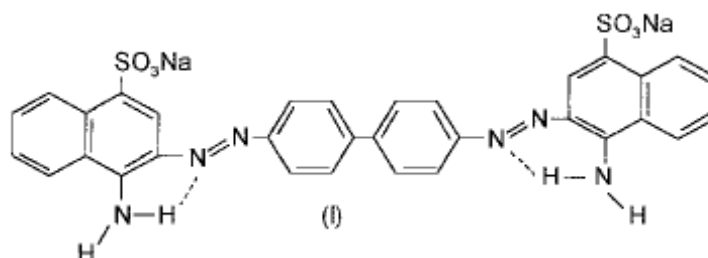
Um aspecto interessante é que o azocorante pode ser gerado no próprio tecido como, por exemplo, o vermelho congo (Figura 2.10). Este corante caracteriza-se como um composto solúvel em água capaz de tingir fibras de celulose

<sup>68</sup> KURIHARA, M.; NISHIHARA, H. *Coordination Chemistry Reviews*, 226, 125–135, 2002.

<sup>69</sup> BONI, L., *Tese de Doutorado: Não linearidades ópticas em azocompostos*, USP, 2004.

<sup>70</sup> SARON, C.; FELISBERTI, M.I.; *Química Nova*, Vol. 29, No. 1, 124-128, 2006

(algodão, viscose) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra.<sup>71</sup>



**Figura 2.10** - Fórmula estrutural do azocorante Vermelho Congo.

### 2.3- Trizenos monocatenados livres

Serão apresentados nesta seção os pré-ligantes que possuem alguma semelhança com os pré-ligantes 4-(etoxicarbonilfenil)-2-(halofenil) analisados por difração de raios-X em monocristal nesta dissertação. Os pré-ligantes **A** - **O** estão dispostos na Figura 2.11.

Em 1961, Kondrashev e colaboradores<sup>72</sup>, determinaram a estrutura do composto assimétrico 1,3-*bis*(4-bromofenil)triazeno (**A**)

Em 1965, Omel'Chenko e colaboradores<sup>73,74</sup> determinaram a estrutura do primeiro composto triazeno assimétrico 1-(2,4 dibromofenil)-3-feniltriazeno (**B**) e em 1972 este mesmo grupo de pesquisadores relatou a síntese e caracterização do 1-(fenil)-3-(4-bromofenil)triazeno (**C**).

Brauer e colaboradores<sup>75</sup> em 1988, descreveram a caracterização do composto 3-(fenil)-1-(trifluorometil)triazeno (**D**). Em 1991, Walton e colaboradores<sup>76</sup> publicaram a elucidação da estrutura cristalina e molecular do composto 1,3-*bis*[4-(dimetilamino)etoxicarbonil]fenil]triazeno monoidratado (**E**).

<sup>71</sup> GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. *Química Nova*, 23, No 1, 71-78, **2000**.

<sup>72</sup> KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 6, 515, **1961**.

<sup>73</sup> OMEL'CHENKO, Y.A.; KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 10, 822, **1965**.

<sup>74</sup> OMEL'CHENKO, Y.A.; KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 17, 947, **1972**.

<sup>75</sup> BRAUER, D.J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, 44, 525, **1988**.

<sup>76</sup> WALTON, A.R.; JENKINS, T.C.; NEIDLE, S. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 47, 771, **1991**.

Em 1993, Leman<sup>77</sup> mostrou o composto 1,3- (pentafluorfenil) triazeno (**F**). Este composto possui um arranjo formado por ligações intermoleculares. Os anéis de pentafluorfenil encontram-se distorcidos por um ângulo de 40° em relação ao plano N-N-N, devido às interações estéricas entre os substituintes flúor localizados na cadeia triazenídica dos dímeros unidos por ligações de hidrogênio.

Em 1997, Anulewicz<sup>78</sup> determinou a estrutura do 1,3-*bis*(fluorofenil)triazeno (**G**). Nos anos de 2000 e 2001 Zhang e colaboradores<sup>79</sup>, publicaram as estruturas dos compostos 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (**H**) e 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno (**I**).

Em 2002 Hörner<sup>80</sup> e Casagrande<sup>81</sup> determinaram a estrutura da molécula 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno (**J**), observando a existência de interações intramoleculares e intermoleculares através de ligações de hidrogênio N – H...Br.

Em 2005 Karadayr<sup>82</sup> determinou as estruturas das moléculas 1-(4-clorofenil)-3-(4-fluorfenil)triazeno (**L**) e 1-(4-fluorfenil)-3-(4-metilfenil)triazeno (**M**) observando a existência de interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio não-clássicas. O arranjo supramolecular observado tem como átomo receptor de hidrogênio átomos de nitrogênio terminais, com caráter sp<sup>2</sup>, da cadeia diazoamínica que faz parte da estrutura molecular do triazeno.

Em 2006, Giglio<sup>23</sup> sintetizou e descreveu a estrutura cristalina e molecular do 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno, (**N**). Neste mesmo ano Visentin<sup>83</sup> sintetizou e descreveu a estrutura do 3-(4-bromofenil)-1-(4-nitrofenil)triazeno (**O**).

Muitos outros ligantes são conhecidos, entretanto, devido a formação de pós microcristalinos e não monocristais foi impossível até o momento à caracterização dos mesmos por difração de raios-X. A caracterização desses triazenos tem sido efetuada por métodos espectroscópicos como RMN H<sup>1</sup> e absorção no i.v..

<sup>77</sup> LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A. J.; BARRON, A.R. *Inorg. Chem.* 32, 4324, **1993**.

<sup>78</sup> ANULEWICZ, R. *Acta Cryst.* C53, 345-346, **1997**.

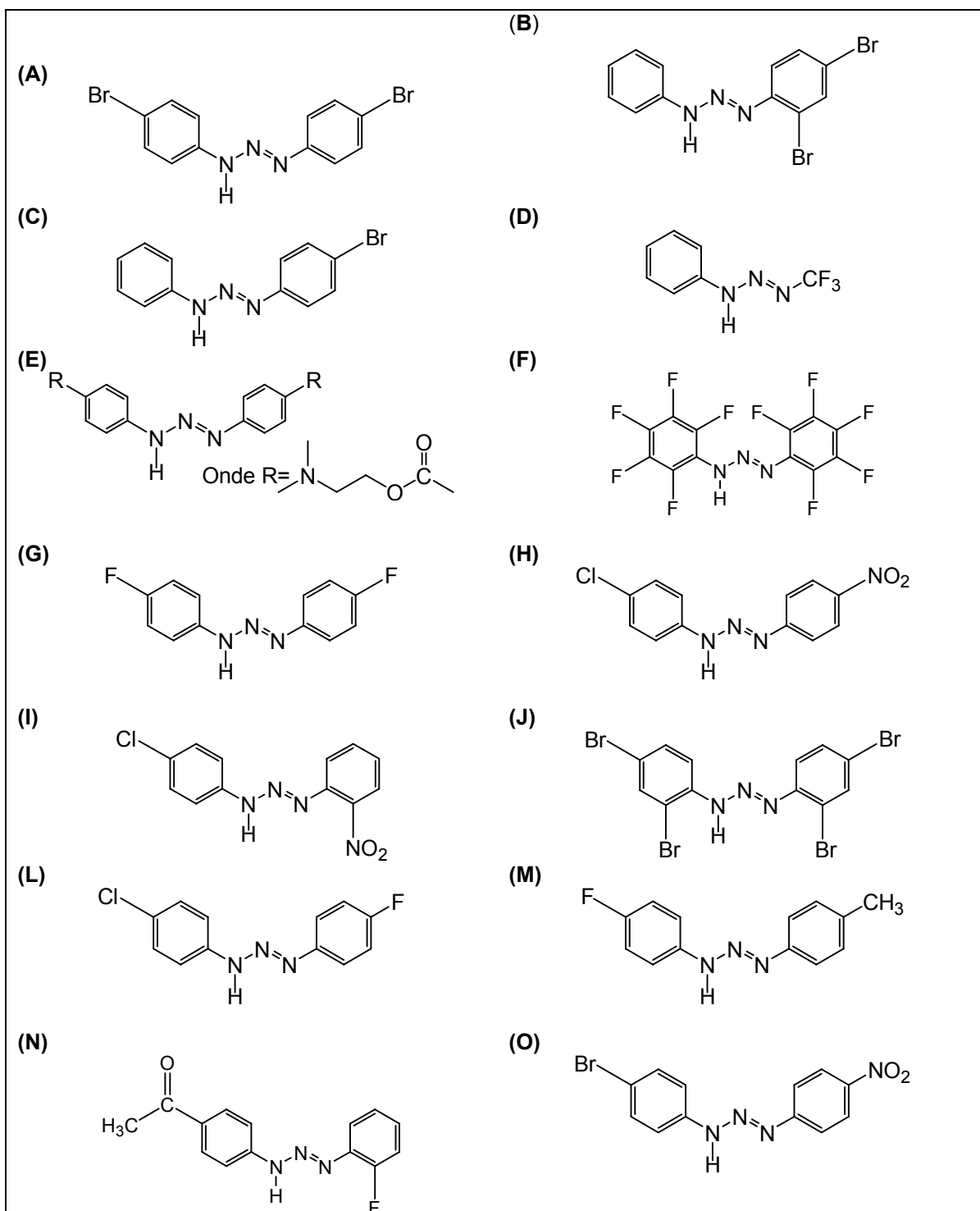
<sup>79</sup> ZHANG, DE-CHUN. *J. Struct. Chem.* 19, 19, **2000**.

<sup>80</sup> HÖRNER, M.; CASAGRANDE, J. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C.M. *Acta Crystallogr. C* 58, o193-o194, **2002**.

<sup>81</sup> CASAGRANDE, J.C. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.

<sup>82</sup> KARADAYR, N.; ÇAKMAK, S.; ODABASOGLU, M.; BÜYÜKGÜNGÖR, O. *Acta Crystallogr.* C61, o303-o305, **2005**.

<sup>83</sup> VISENTIN, L.C. *Tese Doutorado*, UFSM, **2006**.



**Figura 2.11** – Representação estrutural dos pré-ligantes: **(A)** 1,3-*bis*(4-bromofenil)triazeno; **(B)** 1-(2,4-dibromofenil)-3-feniltriazeno; **(C)** 1-(fenil)-3-(4-bromofenil)triazeno; **(D)** 3-(fenil)-1-(trifluorometil)triazeno; **(E)** 1,3-*bis*[4-(dimetilamino)etoxicarbonil]fenil]triazeno monohidratado; **(F)** 1,3- (pentaflúorfenil)triazeno; **(G)** 1,3-*bis*(fluorofenil)triazeno; **(H)** 1-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno; **(I)** 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)triazeno; **(J)** 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno; **(L)** 1-(4-clorofenil)-3-(4-fluorofenil)triazeno; **(M)** 1-(4-fluorofenil)-3-(4-metilfenil)triazeno; **(N)** 3-(2-fluorofenil)-1-(4-acetilfenil)triazeno; **(O)** 3-(4-bromo fenil) -1-(4-nitrofenil)triazeno.

## 2.4 - Trizenos monocatenados em complexos de Hg(II)

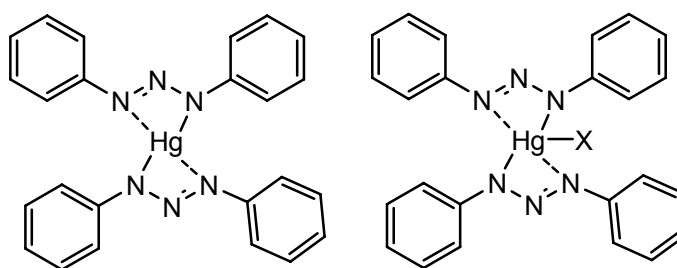
### 2.4.1 - Química de coordenação do mercúrio

O mercúrio apresenta uma configuração eletrônica  $[\text{Xe}]5d^{10}6s^2$ , formando geralmente íons  $\text{M}^{2+}$ . Por apresentar configuração eletrônica  $d^{10}$  não é possível a ocorrência de transições  $d-d$  de modo que muitos de seus compostos são brancos. Contudo alguns compostos de  $\text{Hg}(\text{II})$  são intensamente coloridos, por causa da presença de transições de transferência de carga dos ligantes para o metal.

O mercúrio é o único metal líquido a temperatura ambiente. Isso pode ser explicado pela energia de ionização muito grande que dificulta a participação dos elétrons na formação das ligações metálicas.<sup>84</sup>

São conhecidos complexos de mercúrio com número de coordenação variando entre 2 e 8 contudo os números de coordenação 2 e 3 são os preferenciais, (**Figura 2.12**), nos quais pode-se ter a presença de co-ligantes alquilas, haletos bem como moléculas de piridina e/ou trifenilfosfina. Devido a sua configuração  $d^{10}$  a energia de estabilização do campo cristalino é igual à zero.

A geometria linear e tetraédrica são as mais características do mercúrio(II) e são as mais encontradas, apesar de existirem casos com geometria octaédrica. Nesses casos são apreciavelmente distorcidos, com duas ligações mais curtas e quatro ligações mais longas.



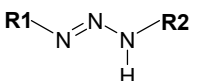
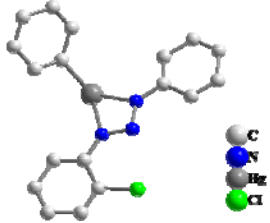
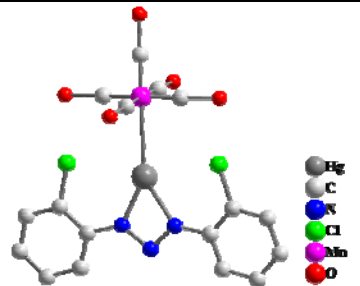
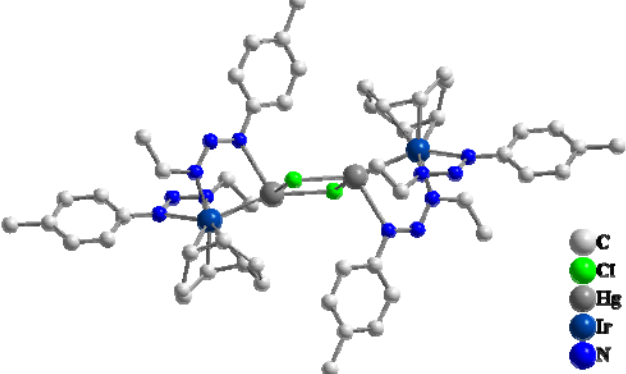
**Figura 2.12** - Estruturas genéricas de trizenos complexos com mercúrio(II).

### 2.4.2 - Complexos triazenidos de mercúrio

A seguir, a **Tabela 1** apresenta exemplos de complexos triazenidos de mercúrio encontrados na literatura e alguns exemplos de compostos defendidos em dissertações e teses ainda não publicados.

<sup>84</sup> LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*, Editora Edgard Blücher, **1999**.

**Tabela 1:** Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de mercúrio.

Ano	Substituintes 	Número de oxidação do íon Hg	Modo de coordenação do ligante Triazenido	Número de coordenação do íon Hg	Geometria de coordenação	Ref.	Representação Estrutural
1979	R1=2-clorofenil • R2=fenil	I	quelato	3	trigonal plano	85	
1980	• pentacarbonil manganês • R1=R2=2-clorofenil	I	quelato	3	trigonal plano	86	
1980	• Irídio • Cloro (ponte) • R1= toluil R2= etil	II	Quelato (formando ponte entre Ir e Hg)	4	piramidal	87	

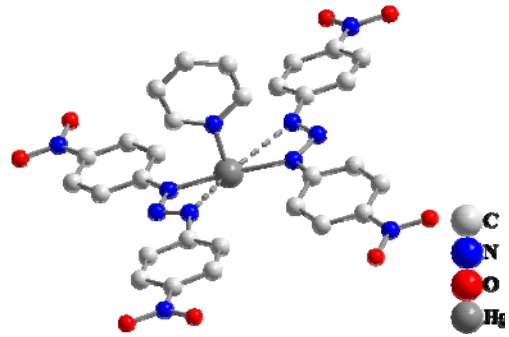
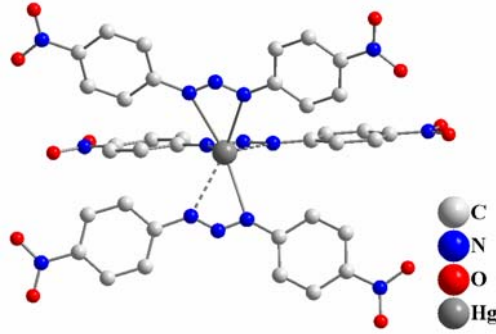
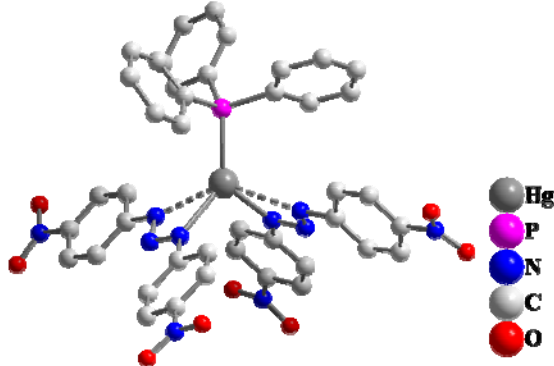
<sup>85</sup> KUZ'MINA, L. G. STRUCHLOV, Y. T.; KAVTSOV, Z.; *Struky. Khim.*; 20(3), 552, 1979.

<sup>86</sup> JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86, 1981.

<sup>87</sup> VLIET, P. I.; KOKKES, M.; KOTEN, G.; VRIEZE, K.; *J. Organomet. Chem.*; 187, 413, 1980.



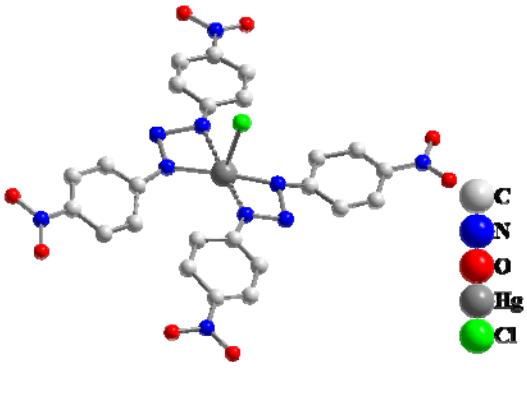
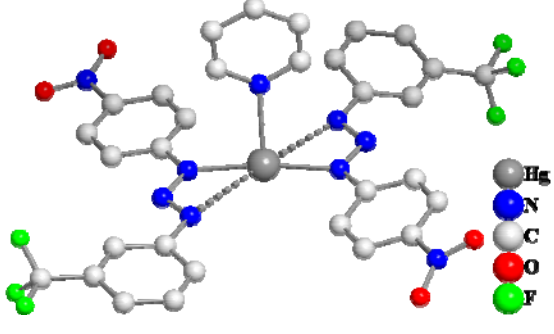
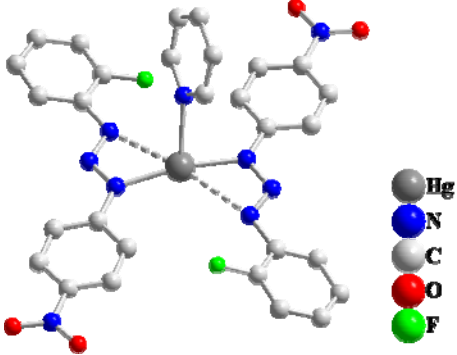
Continuação da Tabela 1:

2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piridina</li> <li>• R1=R2= nitrofenil</li> </ul>	II	monodentado	3	forma de T	88	
2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=R2= nitrofenil</li> </ul>	II	2 ligantes de forma monodentada e 1 quelato	3	tetraédrica distorcida	89	
2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=R2= nitrofenil</li> <li>• trifetilfosfina</li> </ul>	II	Monodentado	3	trigonal distorcido	89	

<sup>88</sup> LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2000.

<sup>89</sup> OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2000.

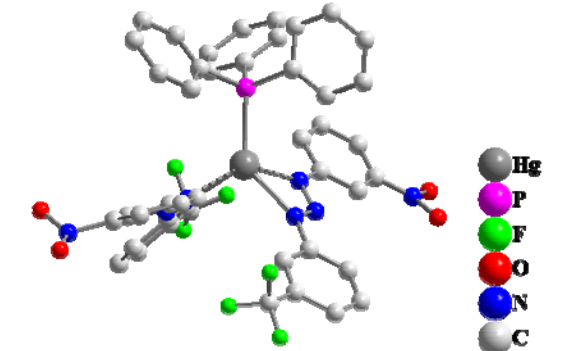
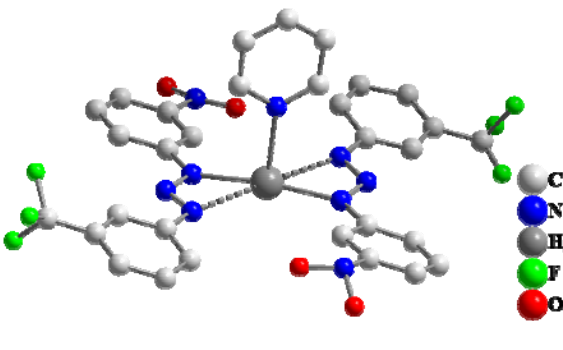
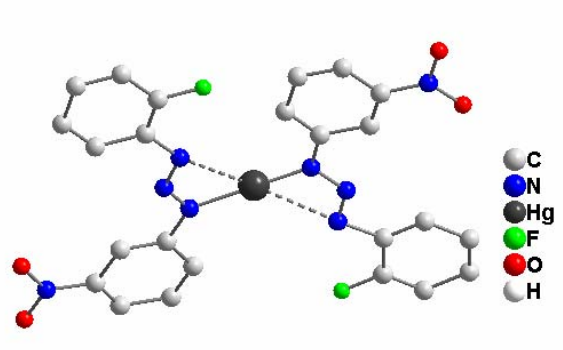
Continuação da Tabela 1:

2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2= nitrofenil</li> </ul>	4-	II	monodentado	3	forma de T	89	
2001	<ul style="list-style-type: none"> <li>Piridina</li> <li>R1=4-nitrofenil</li> <li>R2=4-trifluorometil-fenil</li> </ul>		II	Monodentado	3	forma de T	90	
2001	<ul style="list-style-type: none"> <li>Piridina</li> <li>2-fluorfenil</li> <li>4-nitrofenil</li> </ul>		II	Monodentado	3	forma de T	91	

<sup>90</sup> NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.

<sup>91</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J.A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1051-1054, **2006**.

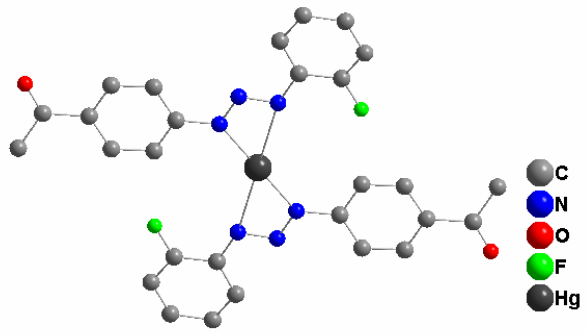
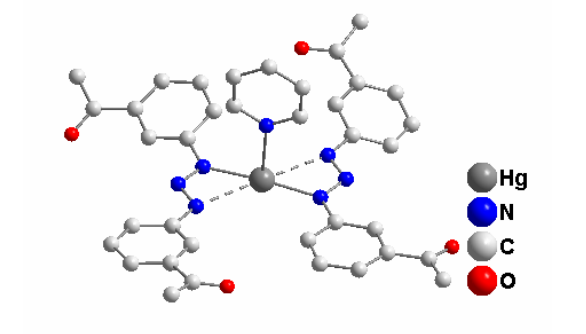
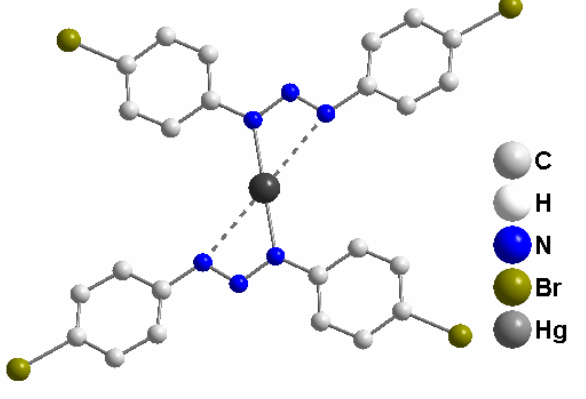
Continuação da Tabela 1:

2005	<ul style="list-style-type: none"> <li>• trifenilfosfina</li> <li>• R1=3-trifluormetil</li> <li>• R2=3-nitrofenil</li> </ul>	II	monodentado	3	tetraédrico distorcido	92	
2005	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piridina</li> <li>• R1=3-trifluormetil</li> <li>• R2=3-nitrofenil</li> </ul>	II	monodentado	3	forma de T	93	
2005	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=2-fluorofenil</li> <li>• R2=3-nitrofenil</li> </ul>	II	monodentado	2	linear	94	

<sup>92</sup> BONINI, J. S.; Dissertação de Mestrado; UFSM, 2005

<sup>93</sup> CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, 2005.

Continuação da Tabela 1:

2006	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=2-fluorfenil</li> <li>• R2=4-acetilfenil</li> </ul>	II	monodentado	2	linear	23	
2006	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=R2=3-acetilfenil</li> <li>• piridina</li> </ul>	II	monodentado	3	Trigonal distorcida	94	
2006	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=R2=4-bromofenil</li> </ul>	II	monodentado	2	linear	95	

<sup>94</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691:1311, 2006.

<sup>95</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M. B.; FENNER, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 632, 615-618, 2006.

Continuação da Tabela 1:

2007	R1=R2=4-iodofenil	II	monodentado	2	Linear	96	<p>● Hg ● I ● N ● C ● H</p>
2007	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R1=4-clorofenil</li> <li>• R2=4-nitrofenil</li> <li>• Piridina</li> </ul>	II	monodentado	4		22	<p>● Hg ● Cl ● N ● C ● H ● O</p>

## 2.5 - Trizenos monocatenados em complexos de Ni(II)

### 2.5.1 - Química de coordenação do níquel

O elemento químico níquel possui configuração  $[Ar]3d^84s^2$ , podendo ser encontrado nos estados de oxidação +2 e +3, sendo o primeiro (+2), o mais estável. O Ni(II) forma sais com vários ânions e, tem uma extensiva participação na química dos compostos de coordenação em solução.

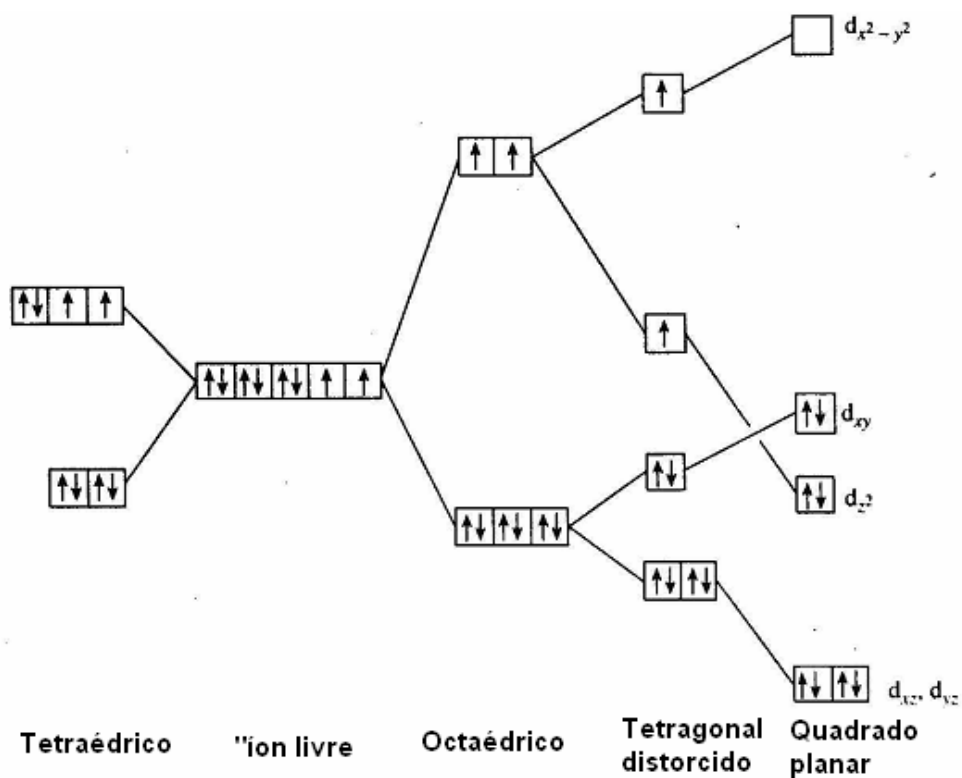
Os complexos com ligantes de campo fraco geralmente são octaédricos, possuem coloração azul e são paramagnéticos, já que os íons  $d^8$  apresentam dois elétrons desemparelhados. Complexos de Ni(II) com número de coordenação 4 podem ser tetraédrico (hibridação  $sp^3$ , paramagnético com 2 elétrons desemparelhados) ou quadrática planar (hibridação  $dsp^2$  – diamagnéticos). A formação do tipo de estrutura, quadrática planar ou tetraédrica, parece depender de efeitos estéricos e eletrônicos de átomos nas moléculas dos ligantes.

Para uma vasta maioria de complexos de Ni(II) com número de coordenação 4, a geometria quadrática planar é preferível. O ligante é colocado planarmente, de modo que um dos orbitais d ( $dx_2-y_2$ ) seja o único de alta energia e vazio. Os 8 elétrons assim, ocupam 4 orbitais d ( $dxy$ ,  $d_{yz}$ ,  $dz_2$ ,  $dxz$ ) de baixa energia.<sup>97</sup>

A **Figura 2.13**, mostra a divisão de orbitais d em diferentes campos de simetria e o resultado das configurações eletrônicas  $d^8$  do íon Ni(II).<sup>98</sup>

<sup>97</sup> COTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, New York **1999**.

<sup>98</sup> GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann, **1998**.

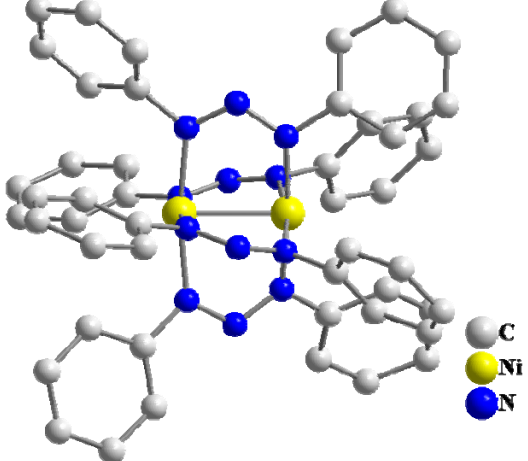
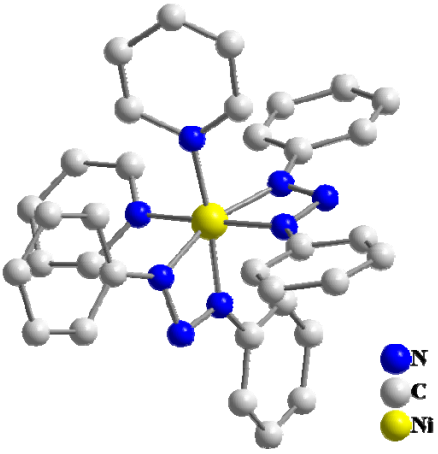


**Figura 2.13** - Divisão de orbitais d em diferentes campos de simetria, e resultado das configurações eletrônicas  $d^8$  do íon Ni(II).<sup>68</sup>

### 2.5.2 - Complexos triazenidos de níquel

A **Tabela 2** apresenta exemplos de complexos triazenidos de níquel(II) descritos na literatura e outros não publicados que foram produzidos pelo nosso grupo de pesquisa, o Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos – *NITriCo*

**Tabela 2:** Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de níquel(II).

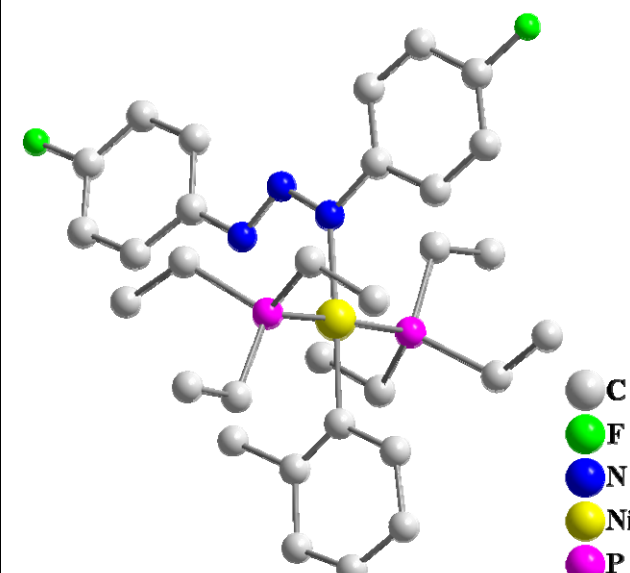
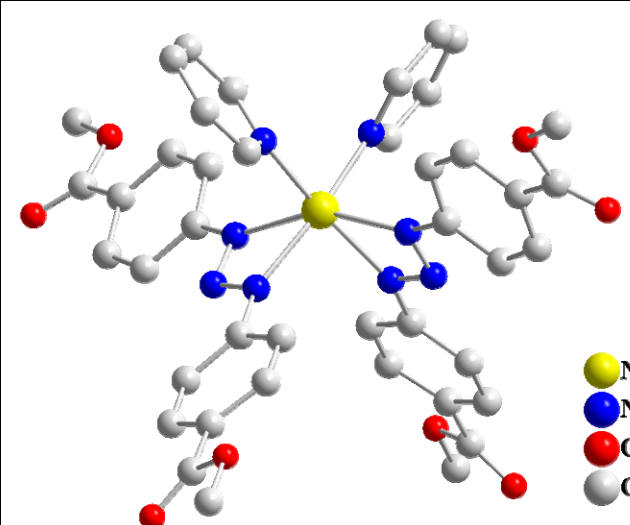
Ano	Substituintes $\begin{array}{c} R1 \\ \diagdown \\ N=N \\ / \\ N-H \\ \diagup \\ R2 \end{array}$	Modo de coordenação do ligante Triazenido	Número de coordenação do íon Ni	Geometria de coordenação	Ref.	Representação Estrutural
1975	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2= fenil</li> </ul>	ponte	4	quadrado plano	99	
1985	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2= fenil</li> </ul>	quelato	6	octaédrica	100	

<sup>99</sup> CORBERT, M.; HOSKINS, B.F.; MCLEOD, N.J.; O'DAY, B.P.; *Aust. J. Chem.*; 28, 2377, 1975.

<sup>100</sup> XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*; 32, 1, 1985.

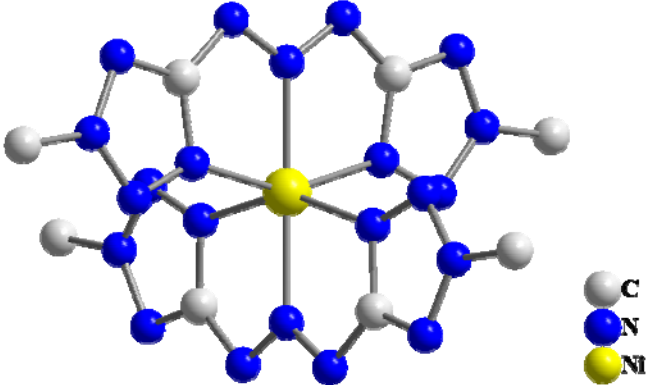
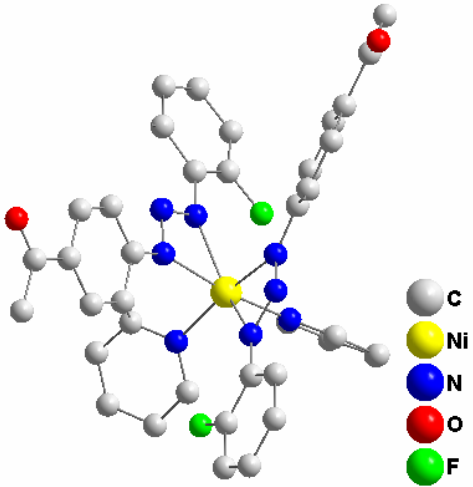


Continuação da Tabela 2:

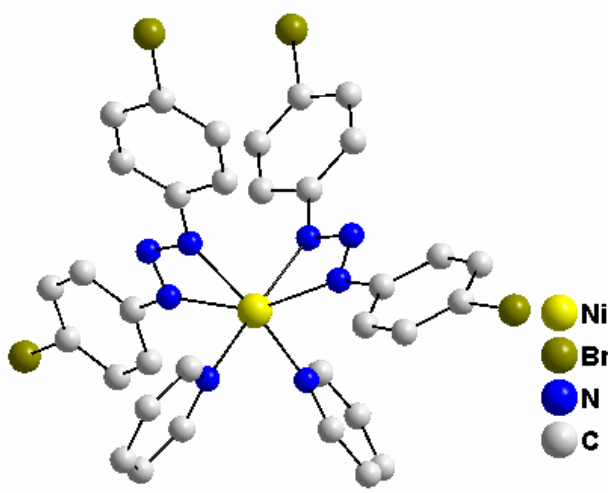
2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2=4-fluorfenil</li> </ul>	monodentado	4	Quadrado plano	101	
2003	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2=4-metoxicarbonilfenil</li> </ul>	Quelato	6	octaédrico	102	

<sup>101</sup> PEREGUDOV, A.S.; KRAVTSOV, D.N.; DROGUNOVA, G.I.; STARIKOVA, Z.A.; YANOVSKY, A.I.; *Organomet. Chem.*; 597,164,2000.

<sup>102</sup> VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2003.

<p>2004</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2=2-metiltetrazol</li> </ul>	<p>monodentado pelo nitrogênio central</p>	<p>6</p>	<p>Octaédrico</p>	<p>103</p>	
<p>2006</p>	<p>R1 = 4-acetilfenil R2= 2-fluorfenil</p>	<p>quelato</p>	<p>6</p>	<p>Octaédrico</p>	<p>23</p>	

<sup>103</sup> LYAKHOV, A. S.; GAPONIK, P. N.; PYTLEVA, D. S.; VOITEKHOVICH, S. V.; IVASHKEVICH, L. S.; Acta Cryst., Section C: Cryst. Struct. Commun.; 60, m421, 2004.

2006	R1 = R2= 4-bromofenil	quelato	6	Octaédrico	104	
------	-----------------------	---------	---	------------	-----	---

<sup>104</sup> BEHM, M.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006.

## 2.6 - Triazenos monocatenados em complexos de Cu(II)

### 2.6.1 - Química de coordenação do cobre

O cobre pode ser encontrado nos estados de oxidação (I), (II) e (III), entretanto o íon monovalente sofre desproporcionamento em água. Em consequência disso o Cu(I) existe apenas em compostos sólidos insolúveis ou em complexos<sup>54</sup>. O estado de oxidação (II) é o mais importante do cobre. Seus compostos são geralmente coloridos, devido às transições d-d e paramagnéticos.

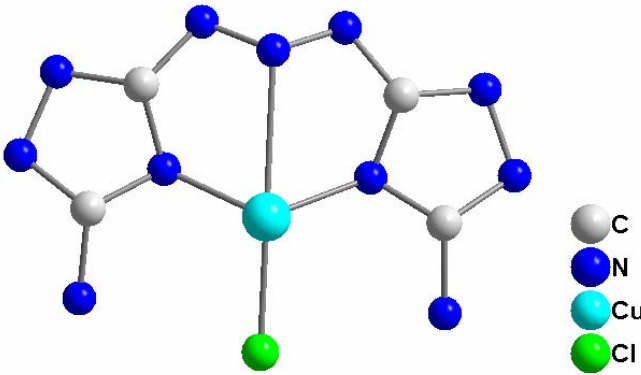
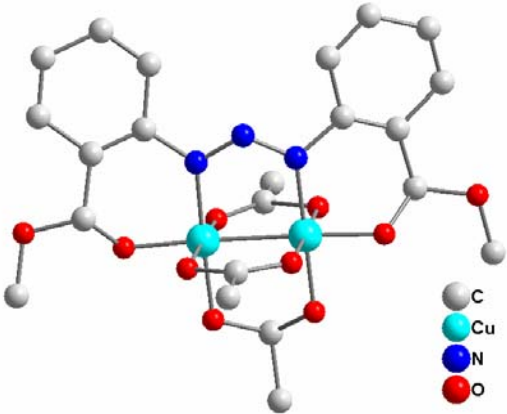
Complexos de Cu(II) apresentam diversas estereoquímicas e números de coordenação. Essa flexibilidade deve-se à sua configuração  $d^9$ , onde a natureza do orbital d que contém o elétron desemparelhado exerce um forte efeito geométrico. Por exemplo, as distorções axiais fortes provocadas pelo efeito Jahn-Teller em complexos hexa-coordenados estão associadas com a ocupação desigual dos orbitais  $dx^2-y^2$  e  $dz^2$ .

O cobre apresenta grande importância biológica, visto que atua em diversas enzimas do grupo das oxidases e como agente de transporte de oxigênio no sangue.

### 2.6.2 - Complexos triazenidos de cobre

Alguns exemplos de complexos triazenídicos de cobre sintetizados e caracterizados nos últimos anos estão relatados na **Tabela 3**.

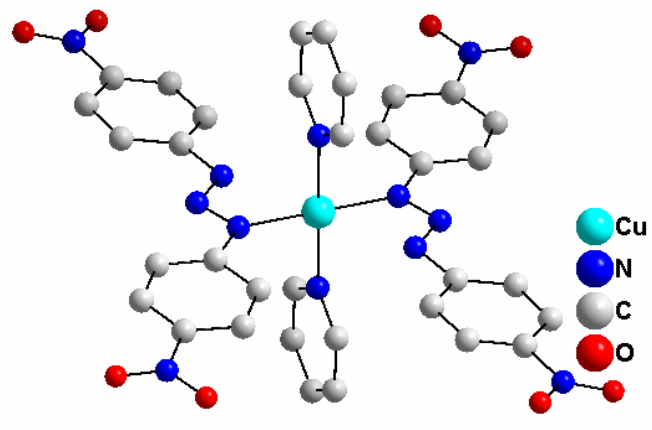
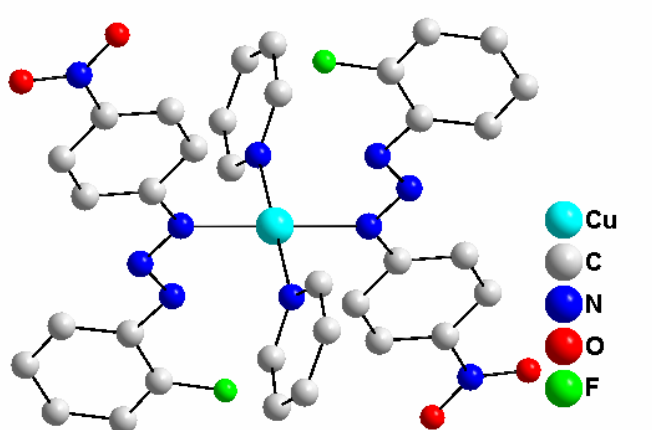
**Tabela 3:** Dados referentes à revisão da bibliografia de complexos triazenidos de cobre(II).

Ano	Substituintes $\begin{array}{c} R1-N=N-N-R2 \\   \\ H \end{array}$	Modo de coordenação do ligante triazenido	Número de coordenação do íon Cu	Geometria de coordenação	Ref.	Representação estrutural
1997	• R1=R2=	quelato	4	tetraédrica	105	
1999	• R1=R2= 2-metoxicarbonilfenil	ponte	4	quadrado plano	106	

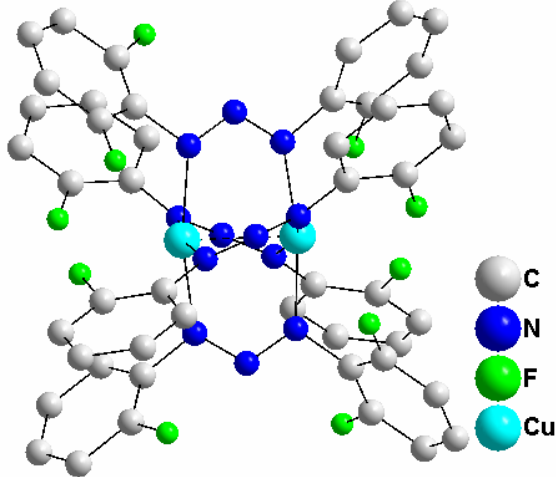
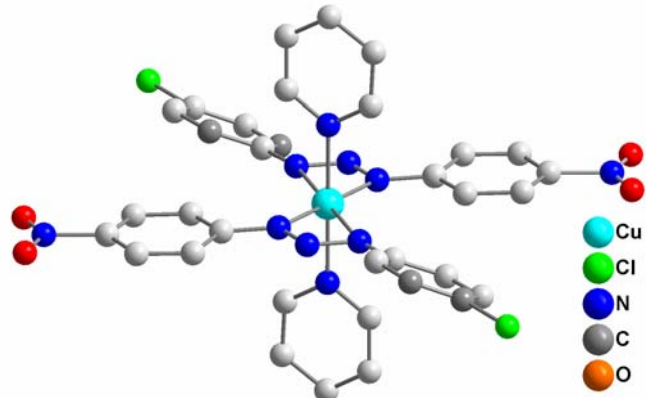
<sup>105</sup> HANOT, V.P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg. Chim. Acta* (256) p.327, **1997**.

<sup>106</sup> RODRIGUES, J.G.; HAKE, M. P.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*. 18,3051-3055, **1999**.

Continuação da Tabela 3:

2000	<ul style="list-style-type: none"><li>R1=R2= 4-nitrofenil</li></ul>	monodentado	4	quadrado plano	88	
2003	<ul style="list-style-type: none"><li>R1=4-nitrofenil</li><li>R2= 2-fluorfenil</li></ul>	monodentado	4	quadrado plano	107	

Continuação da Tabela 3:

2006	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1=R2=2-fluorfenil</li> </ul>	ponte	5	Pirâmide de base quadrada	108	
2007	<ul style="list-style-type: none"> <li>R1= 4-fluoranilina</li> <li>R2= 4-nitrofenil</li> </ul>	quelato	6	octaédrico	22	

As principais propriedades dos metais aqui discutidos estão listadas na **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Propriedades gerais dos metais de transição utilizados neste trabalho: mercúrio, níquel, cobre<sup>87</sup>.

PROPRIEDADES	MERCÚRIO	NIQUEL	COBRE
Estado	Líquido	Sólido	Sólido
Nº Atômico	80	28	29
Configuração Eletrônica	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Massa Atômica	200,59	58,71	63,55
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	13,53	8,908	8,95
Rede Cristalina	Empacotamento hexagonal denso	Empacotamento cúbico denso	Empacotamento cúbico denso
Ponto de Fusão (°C)	357	1453	1083
Ponto de Ebulição (°C)	-39	2732	2570
Energia de Ionização (kJ/mol <sup>-1</sup> )	1007	-	745,3
Raio Metálico (Å)	1,51	1,24	1,17
Raio Iônico (M <sup>+</sup> ) (Å)	1,19	0,69	0,77
Raio Iônico (M <sup>2+</sup> ) (Å)	1,02	0,62	0,73
Calor de Fusão kJ/mol <sup>-1</sup>	2,331	17,6	13,0
Calor de Vaporização kJ/mol <sup>-1</sup>	59,22	371,8	307
Calor de Atomização kJ/mol <sup>-1</sup>	61,3	430	337

## 2.7 – Téctons

Cristais moleculares são entidades compactas e periódicas. Sua estrutura é definida pela natureza de seus componentes e suas interações no estado sólido. Um único cristal pode ser descrito por translação da cela unitária em todas as direções do espaço. No entanto, considerando cristais como unidades supramoleculares, pode-se descrevê-los em termos de sua cadeia, analisando as interações intermoleculares e características geométricas. Cada análise está baseada num padrão de reconhecimento específico na rede cristalina. Esta ótica de análise de



crystal molecular em termos do arranjo de suas cadeias envolve o conceito de téctons moleculares<sup>109</sup>.

Téctons podem ser definidos como unidades estruturais moleculares ativas, que contêm em sua estrutura informações energéticas e geométricas relativas às cadeias projetadas. Estas cadeias moleculares são geradas por processos de auto-arranjo que acontecem entre téctons complementares. Os téctons moleculares fazem parte da química supramolecular que lida com processos que conduzem à formação de cadeias finitas ou infinitas.

Quaisquer tipos de interações intermoleculares reversíveis podem ser considerados. Em particular, redes moleculares baseadas principalmente em interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio (ou uma combinação entre ligação de hidrogênio e interações eletrostáticas) e, finalmente, redes de coordenação entre téctons orgânicos e íons metálicos.

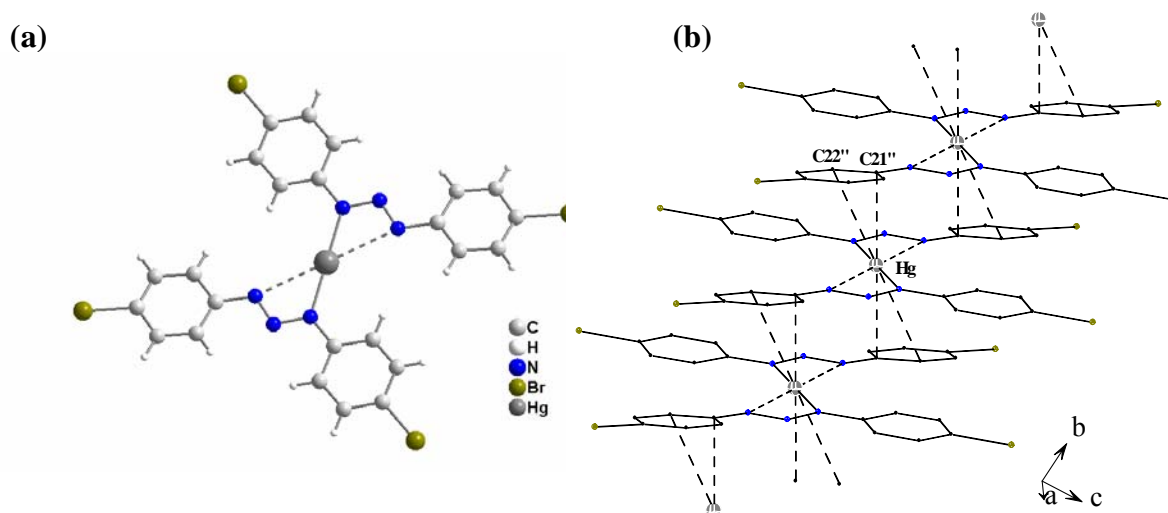
Existem muitos exemplos de estruturas tectônicas envolvendo o auto-arranjo de moléculas orgânicas<sup>110</sup> e/ou complexos metálicos<sup>111</sup> que apresentam diversos tipos de interações intermoleculares na sua rede cristalina. Neste capítulo serão demonstrados apenas os exemplos de téctons de mercúrio(II) semelhantes ao técton que será discutido nesta dissertação, envolvendo no seu auto-arranjo interações do tipo Hg-areno  $\pi$ .

Hörner, Behm e colaboradores<sup>95</sup> descreveram a estrutura do técton  $\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2$  e seu arranjo através de interações Hg- $\eta^2$ ,  $\eta^2$  -areno  $\pi$ . Na **Figura 2.14 (a)** é mostrada a unidade tectônica e na **Figura 2.14 (b)** está representado o arranjo das unidades tectônicas ao longo do eixo cristalográfico *b*.

<sup>109</sup> GROSSHANS P.; JOUAITI A.; BULACH V.; PLANEIX J.; HOSSEINI M. W.; NICOUD J.; *C. R. Chimie*; 7, 189-196, **2004**.

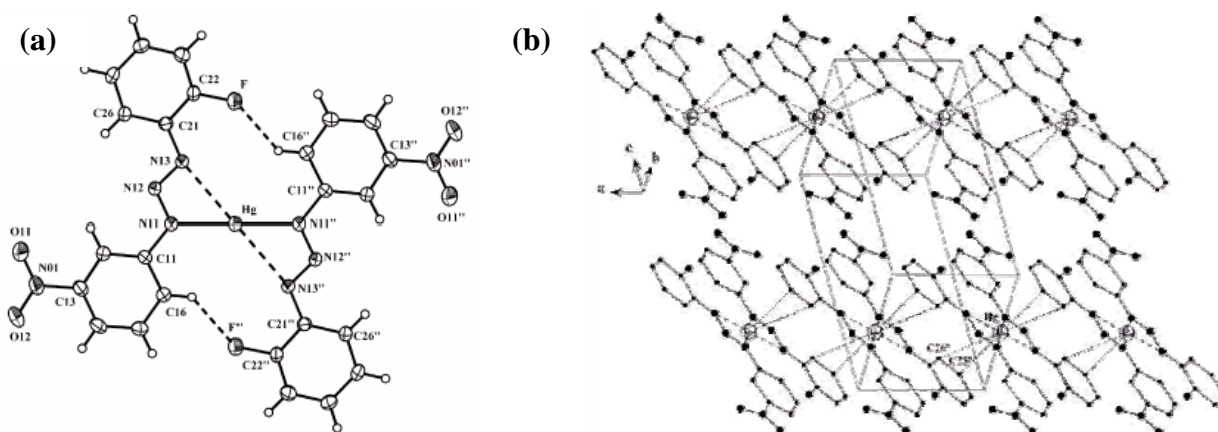
<sup>110</sup> CBANG, Y.; WEST, M.; FOWLER, F. W.; LAUHER, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5991-6000, **1993**.

<sup>111</sup> DECHAMBENOIT, P.; FERLAY, S.; HOSSEINI, M. W.; *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*; 5, (6), 2310-2312, **2005**.



**Figura 2.14** - (a) Estrutura do tecton  $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}$ ; (b) Secção do arranjo unidimensional  $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhBr})_2]_2\}_n$  ao longo do eixo  $b$ .

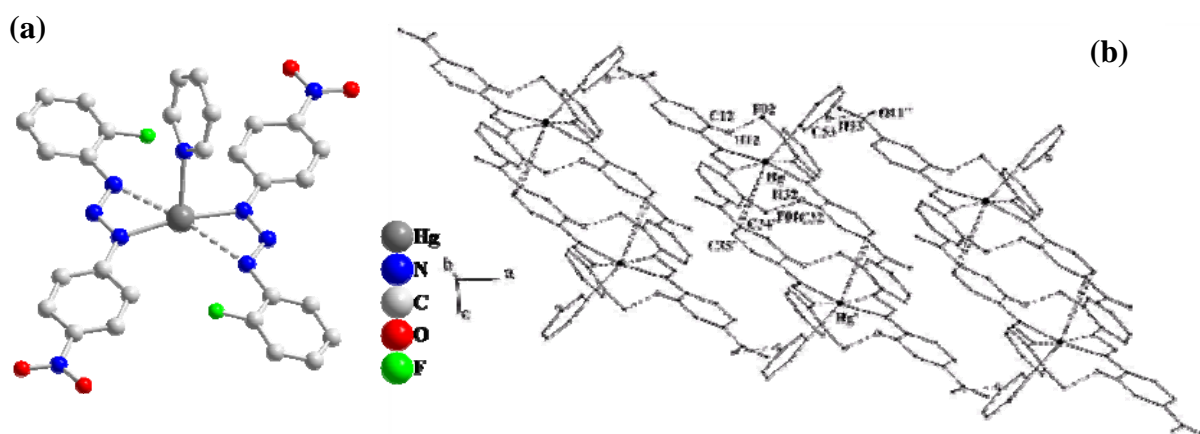
Hörner, Bonini e colaboradores<sup>112</sup> descreveram a estrutura do tecton  $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}$  ( $\text{R}=\text{NO}_2$ , F) e o arranjo unidimensional das unidades tectônicas ao longo do eixo  $a$ . Na **Figura 2.15(a)** está demonstrado o tecton e em **(b)** o arranjo das unidades tectônicas.



**Figura 2.15** - (a) Estrutura do tecton  $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}$  ( $\text{R}=\text{NO}_2$ , F). (b) Secção do arranjo unidimensional  $\{\text{Hg}^{\text{II}}[\text{NNN}(\text{PhR})]\}_n$  ( $\text{R}=\text{NO}_2$ , F) ao longo do eixo  $a$ .

<sup>112</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 655-658, 2006.

Hörner, Naue e colaboradores<sup>113</sup> descreveram a estrutura do tecton  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{R}' = \text{F}$ ) e o arranjo unidimensional das unidades tectônicas ao longo do eixo  $a$ . A **Figura 2.16(a)** mostra a estrutura do tecton  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{R}' = \text{F}$ ) e em **(b)** o arranjo unidimensional ao longo de  $a$ .

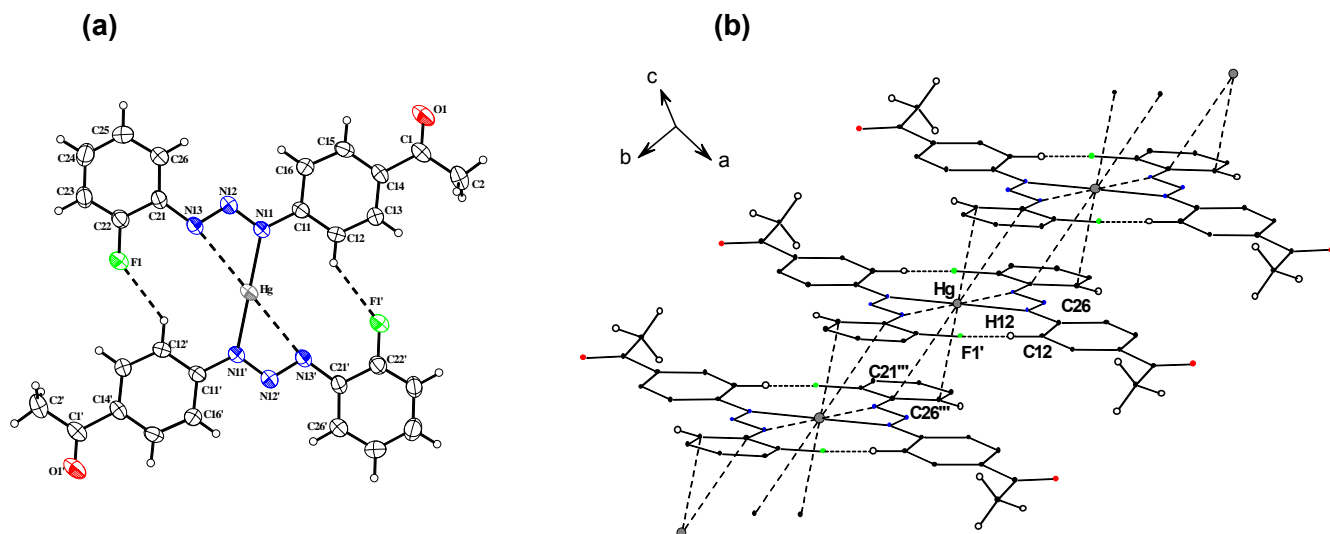


**Figura 2.16** - (a) Estrutura do tecton  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{R}' = \text{F}$ ); (b) Secção do arranjo unidimensional  $\{[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2\text{Py}]\}_2$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{R}' = \text{F}$ ) ao longo do eixo  $a$ .

Em 2006 Horner e colaboradores<sup>114</sup> publicaram a estrutura do complexo  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$  [ $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O}), \text{R}' = \text{F}$ ]. A translação operada pelo complexo  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$  gera unidades empilhadas unidimensionalmente ao longo do eixo cristalográfico  $b$  através de interações  $\text{Hg-areno-}\eta^2, \eta^2 \pi$  entre o íon  $\text{Hg}(\text{II})$  e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos. O complexo possui, além disso, ligações secundárias intramoleculares entre  $\text{C} - \text{H} \cdots \text{F}$  [ $\text{C}(12) \cdots \text{F}(1)' = 3,196(6) \text{ \AA}$  e  $\text{C}(12) - \text{H}(12) \cdots \text{F}(1)' = 136,44^\circ$ ; código de simetria ( $'$ )  $1-x, 1-y, 1-z$ ] e interações  $\text{Hg} \cdots \text{N}$  (**Figura 2.17**), também responsável pela planaridade do complexo.

<sup>113</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J. A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 1051-1054, **2006**.

<sup>114</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; VISENTIN, L. C.; BROCH, F.; BECK, J.; *Inorganica Chimica Acta*, 359, 7, 2309-2313, **2006**.



**Figura 2.17** – (a) Estrutura do técton  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_n$  [ $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ]; (b) Projeção do empilhamento das unidades monoméricas do complexo na direção cristalográfica  $[010]$  mostrando as interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$  entre o íon  $\text{Hg}(\text{II})$  e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos e as interações secundárias intramoleculares entre  $\text{C} - \text{H} \cdots \text{F}$ .

***CAPÍTULO 3-***  
***PARTE EXPERIMENTAL***

---

---

## CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Reagentes, Solventes e Informações Gerais

Os sais de íons metálicos foram todos adquiridos comercialmente através da *Merck* e *Sigma-Aldrich*.

Para a síntese dos pré-ligantes e dos complexos, os solventes procedentes das marcas *Merck*, *Synth* e *Vetec*, não necessitaram de tratamento, uma vez, que não era preciso a utilização de solventes secos. Encontra-se listados abaixo os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho:

- |   |   |
|---|---|
| ➤ 4-aminobenzoato de etila  | ➤ Cloreto de níquel(II) ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) |
| ➤ 2-fluoroanilina   | ➤ Iodeto de cobre(I)  |
| ➤ 2-cloroanilina  | ➤ Metanol   |
| ➤ 2-bromoanilina  | ➤ Hidróxido de potássio   |
| ➤ 2-iodoanilina   | ➤ Tetrahidrofurano (thf)  |
| ➤ Nitrito de sódio  | ➤ Piridina (py)   |
| ➤ Ácido clorídrico  | ➤ Diclorometano   |
| ➤ Ácido acético glacial   | ➤ Dimetilformamida (dmf)  |
| ➤ Acetato de sódio  | ➤ Sódio metálico  |
| ➤ Acetato de mercúrio(II)<br>$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | ➤ Acetona   |

Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses foram armazenados de maneira adequada e em local próprio, no Departamento de Química – UFSM. Estes serão recolhidos por uma empresa competente que se responsabilize pelo descarte dos mesmos.

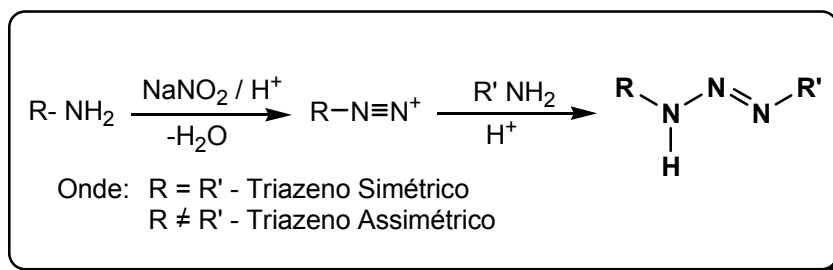
### 3.2. Métodos e Mecanismo envolvido na síntese de trizenos monocatenados

No que se refere à síntese dos pré-ligantes trizenos a química orgânica fornece três rotas de síntese distintas, sendo que duas dessas viabilizam a obtenção de pré-ligantes trizeno monocatenados.

### a) Acoplamento de um sal de diazônio com uma amina aromática livre

Descrito por HARTMAN e colaboradores<sup>115</sup> a reação ocorre entre um sal de diazônio e uma amina aromática primária ou secundária em meio ácido e a baixa temperatura podendo gerar espécies tanto simétricas quanto assimétricas.

De forma geral, o primeiro passo para uma rota sintética de compostos triazenos monocatenados é a diazotação, que é a transformação de uma amina primária ou secundária em um sal de diazônio. Este passo deve ocorrer com controle de temperatura e pH. A temperatura deve estar entre 0 - 5 °C para não ocorrer à hidrólise do sal de diazônio com a formação de fenol e dióxido de nitrogênio. Após, realiza-se o acoplamento de uma amina ao sal de diazônio, podendo a amina ser idêntica à primeira ou diferente, gerando moléculas simétricas ou moléculas assimétricas, respectivamente. O agente de nitrosação, que é o reagente utilizado para preparar o sal de diazônio, pode ser o nitrito de sódio<sup>99</sup> ou nitrito isoamílico<sup>116</sup>. (**Esquema 3**)



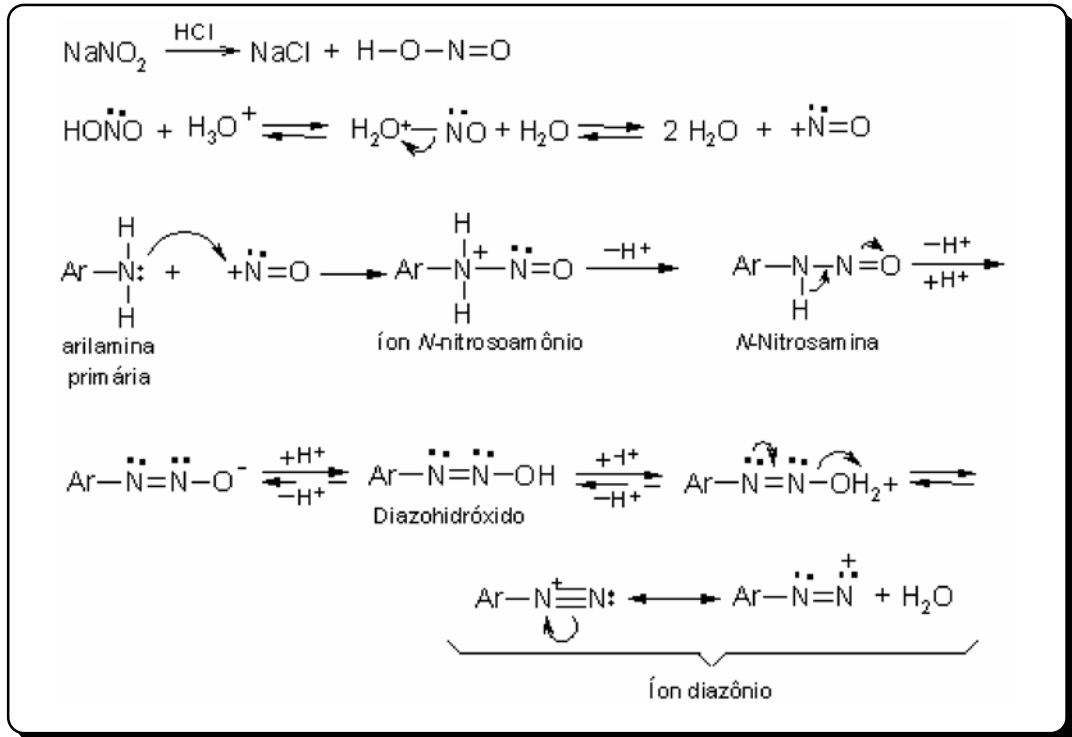
**Esquema 3:** Reações que envolvem a síntese dos pré-ligantes triazenos monocatenados com nitrito de sódio.

Na presença de ácido forte, o ácido nitroso se dissocia e produz íons  $\text{NO}^+$ . Estes íons então reagem com o nitrogênio da amina para formar íons *N*-nitrosoamônio instáveis, como intermediários. Este intermediário perde um próton e forma uma *N*-nitrosamina que, por sua vez, tautomeriza-se num diazoidróxido, numa reação semelhante à da tautomerização ceto-enólica. Então, na presença de ácido, o diazoidróxido perde água para formar sal de diazônio. Detalhes deste mecanismo são mostrados no **Esquema 4**.<sup>117</sup>

<sup>115</sup> HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll. 2, 163, **1943**.

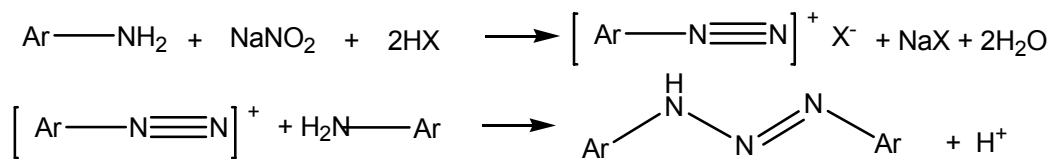
<sup>116</sup> VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.

<sup>117</sup> SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, 6ª Ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, **1996**.



**Esquema 4:** Mecanismo da diazotação.

Após a geração do íon diazônio *in situ*, adiciona-se a amina que se deseja acoplar ao íon diazônio obtendo-se assim o composto triazeno. A equação geral da formação de triazenos pela diazotação com nitrito de sódio é mostrada no **Esquema 5**.



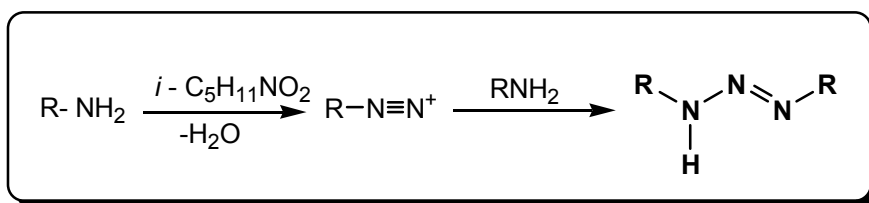
**Esquema 5:** Reação geral de formação de um triazeno a partir de uma reação de diazotação.

### b) Reação com nitrito isoamílico em meio aprótico

Segundo Vernin e colaboradores<sup>100</sup>, a reação via nitrito isoamílico favorece a obtenção dos compostos triazenos com melhor rendimento e maior pureza em relação à reação com nitrito de sódio. Esta rota sintética é realizada a temperatura ambiente, utilizando quantidades equivalentes de nitrito isoamílico e amina



dissolvida num solvente apolar, como o n-hexano. A desvantagem no uso do nitrito isoamílico está em não poder ser feito nenhum triazeno assimétrico. (**Esquema 6**)



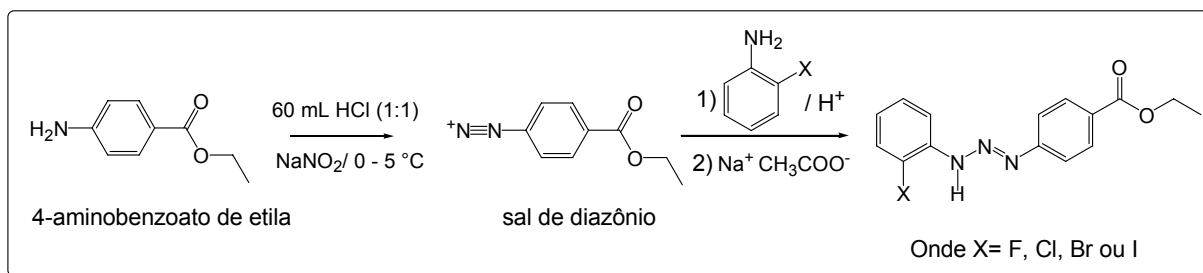
**Esquema 6:** Reações que envolvem a obtenção dos pré-ligantes trizenos monocatenados com nitrito isoamílico.

### 3.3. Síntese dos Pré-ligantes Trizenos Halogenados

Os pré-ligantes trizenos foram sintetizados a partir da reação de diazotação em meio ácido de uma amina com nitrito de sódio (proporção 2:1 para simétricos) em temperatura entre 0-5 °C, conforme apresentado no **Esquema 5**. A síntese desses ligantes foi adaptada da metodologia descrita por Carratu em 2004.<sup>118</sup>

Procedimento experimental:

Dissolveu-se o 4-aminobenzoato de etila (1g /6,06 mmol) em uma solução contendo 30 mL de HCl e 30mL de água destilada. Resfriou-se o sistema a 0°C e em seguida adicionou-se sob constante agitação o nitrito de sódio (0,43g/6,06 mmol). Após a adição deixou-se o sistema agitando durante 30 minutos e a seguir adicionou-se lentamente a amina halogenada (6,06 mmol) previamente dissolvida em 20 mL de ácido acético glacial. Após 20 minutos da adição dos reagentes neutralizou-se o meio até pH aproximadamente 6,0 com uma solução de acetato de sódio. O precipitado amarelo obtido foi filtrado a vácuo e lavado várias vezes com água gelada. O produto é seco na linha de vácuo. (**Esquema 7**)



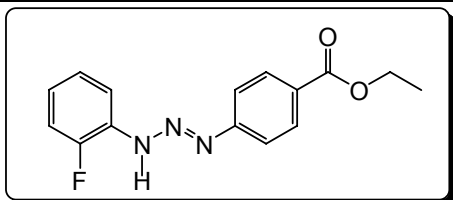
**Esquema 7:** Reação geral de síntese dos pré-ligantes trizenos.

<sup>118</sup> Carratu, V.S. *Tese de doutorado*, UFSM, 2004.

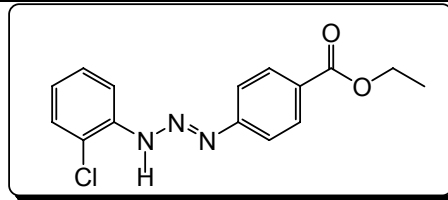
Resume-se na **Tabela 5** os pré-ligantes trizenos sintetizados e as respectivas massas utilizadas para cada síntese, bem como as respectivas caracterizações. Na **Figura 3.1** estão demonstradas as fórmulas estruturais dos pré-ligantes trizenos com seus respectivos nomes, pontos de fusão e rendimentos baseados nas respectivas aminas halogenadas.

**Tabela 5:** Quantidades de cada amina e nitrito de sódio utilizado para a síntese dos pré-ligantes trizeno e respectivas caracterizações.

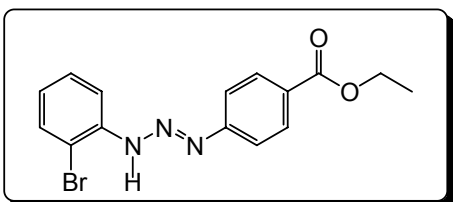
Composto	Aminas	NaNO <sub>2</sub>	Caracterização
1	4-aminobenzoato de etila (P.M: 165,0g)  6,06 mmol = 1 g	(P.M: 69,00g)  6,06mmol = 43mg	P.F. ; i.v. ;UV-Vis ; RMN H <sup>1</sup>
2			P.F.; i.v.; UV-Vis.; RMN H <sup>1</sup> ; Método de difração de raios-X em monocristal.
3			P.F.; i.v.; UV-Vis.; RMN H <sup>1</sup> ; Método de difração de raios-X em monocristal.
4			P.F.; i.v.; UV-Vis.; RMN H <sup>1</sup> ;



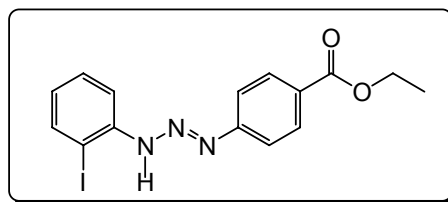
1-(4- etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno  
Ponto de fusão: 160 -162 °C  
Rendimento Experimental: 1,60g ( 92%)



1-(2-clorofenil)-3-(4- etoxicarbonilfenil)triazeno,  
Ponto de fusão: 152 - 154 °C  
Rendimento Experimental: 1,64g ( 89%)



1-(2-bromofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno  
Ponto de fusão: 151 - 152 °C  
Rendimento Experimental: 1,35g ( 90%)

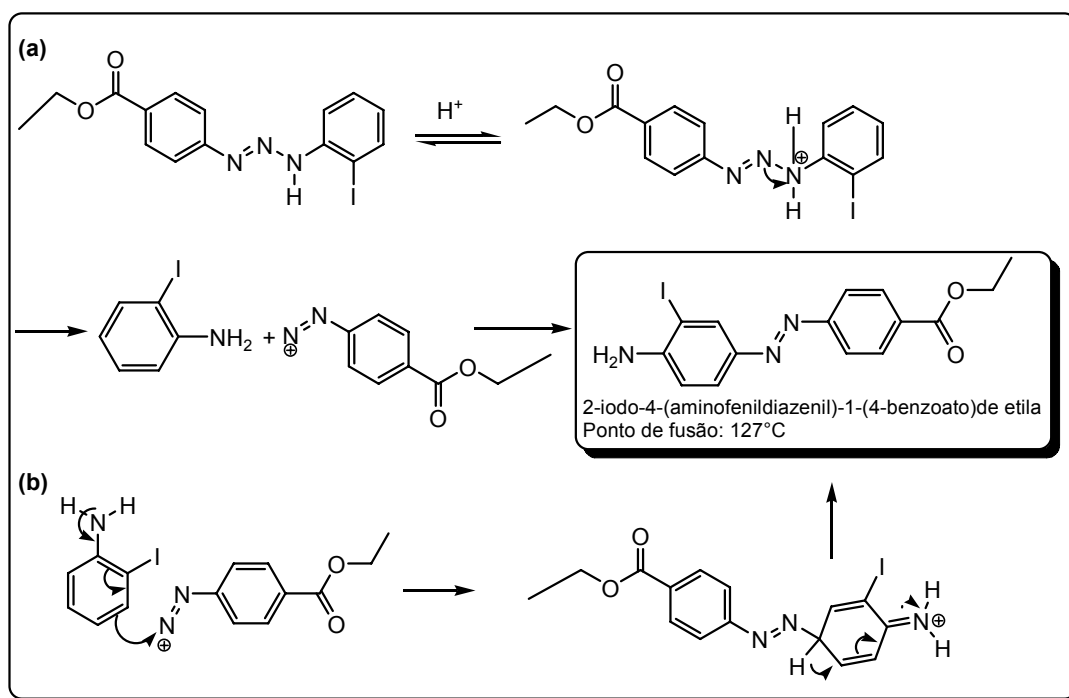


1-(2-etoxicarbonilfenil)-3-(4-iodofenil)triazeno  
Ponto de fusão: 137 °C  
Rendimento Experimental: 1,82g ( 76%)

**Figura 3.1** - Estruturas dos pré-ligantes trizenos sintetizados com seus respectivos nomes e pontos de fusão e rendimento

Na síntese do pré-ligante **(4)** observou-se a formação de um subproduto azocomposto, o 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato)de etila **(5)**. A presença deste composto somente foi percebida após a elucidação da estrutura por difração de raios-X em monocristal, já que o rendimento é muito pequeno em relação ao triazeno. Após ser isolado na forma de monocristais caracterizou-se o composto por ponto de fusão e espectroscopia de infravermelho.

Dois mecanismos distintos podem ter levado a formação dessa molécula: o ataque inicial do íon diazônio pode ser no átomo de nitrogênio levando a formação do triazeno, mas como o meio de reação é ácido existe um equilíbrio, ocorrendo a decomposição da molécula seguida de rearranjo de acordo com **Esquema 8 (a)**. A recombinação lenta destas espécies envolve a formação do produto de equilíbrio, termodinamicamente mais estável.<sup>119, 120</sup> Ou então pelo fato de a reatividade nucleofílica do fragmento aril estar aumentada pelo efeito dos substituintes do anel, pode ocorrer a formação do azocomposto através de Substituição Eletrofílica Aromática. **[Esquema 8(b)]**.



**Esquema 8:** Mecanismos que podem ter levado a formação do azocomposto, 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato)de etila **(5)**.<sup>3, 121</sup>

<sup>119</sup> ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DEJONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. O.; STEVENS, C. L.; *Química Orgânica*, 2ª edição, Ed. Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, **1978**.

<sup>120</sup> VOGEL, A. I.; *Química Orgânica: Análise orgânica Qualitativa*, 2ª edição, Rio de Janeiro, **1987**.

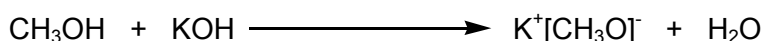
<sup>121</sup> SYKER, P.; *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup>, Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, Inc., New York, 146-149, **1985**.

### 3.4. Síntese dos complexos

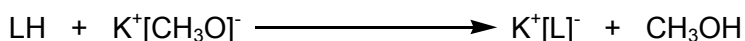
#### 3.4.1. Síntese do complexo *bis*{[1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil) triazeno]} mercúrio(II) – [Hg(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>] (6)

##### Reação:

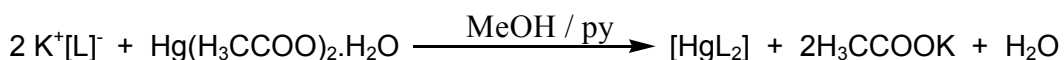
##### 1ª Etapa



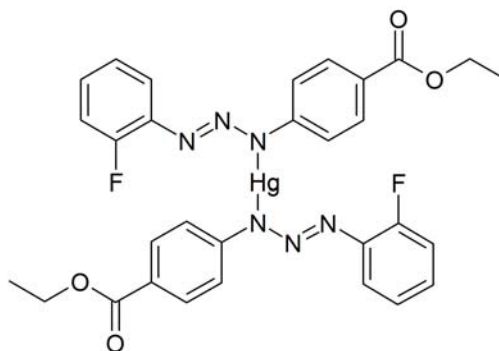
##### 2ª Etapa



##### 3ª Etapa



O complexo **6** foi obtido da reação de 0,04g (0,14 mmol) do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (**L**) dissolvido em 20mL de metanol, desprotonado com 3 – 4 gotas de solução de metóxido de potássio, com acetato de mercúrio(II) (0,022g/ 0,73mmol). Em seguida adicionou-se 3 mL de piridina e a reação ficou sob agitação por cerca de 24 horas. A solução ao ser desprotonada passa de amarelo-claro a castanho-escuro e com a adição lenta do metal passa novamente a amarelo. Filtrou-se e o filtrado é colocado em um béquer para evaporação lenta a temperatura ambiente. Após 3 semanas verificou-se a presença de monocristais laranjas adequados para a análise por difração de raios-X. Na **Figura 3.2.** está representado o complexo (**6**).



**Figura 3.2** – Representação da fórmula estrutural do complexo [Hg(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>] (**6**).

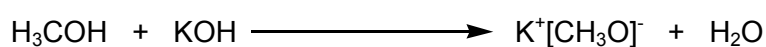
**Ponto de Fusão:** 245-247°C

**Rendimento:** 41 mg (0,053 mmol); 75% baseado no  $\text{Hg}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

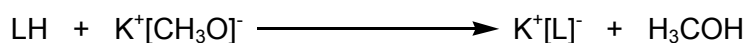
### 3.4.2. Síntese do triazenido complexo *trans-bis*[3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina)níquel(II)- $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{F})_2\text{py}_2]$ (7)

**Reação:**

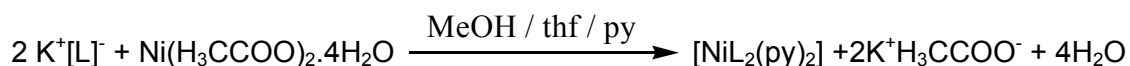
1ª Etapa



2ª Etapa



3ª Etapa

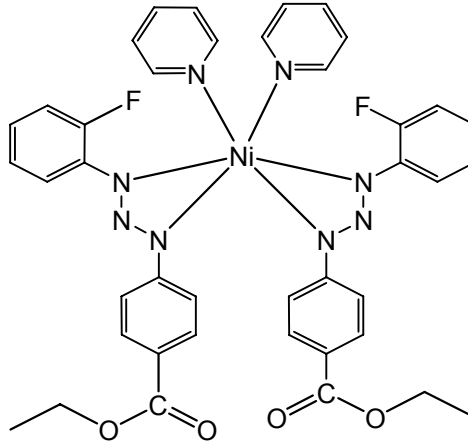


Para a síntese do complexo (7) reagiu-se o pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (L), previamente desprotonado, com acetato de níquel(II) tetraidratado na proporção 2:1, em uma mistura de metanol e thf conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,04g (0,15 mmol) do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno em 15 mL de metanol. Desprotonou-se o pré-ligante com três gotas de solução alcalina de metóxido de potássio (1,0g de KOH em 10 mL de metanol). Posteriormente, adicionou-se a esta solução 0,017g (0,73mmol) de  $\text{Ni}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em mistura de 5 mL de MeOH / THF (1:1), observando a alteração da coloração do meio de reação de amarelo para castanho escuro. Deixou-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 1 hora e depois, adicionou-se 2,0 mL de piridina.

Observa-se a formação de uma mistura límpida que é filtrada. Após duas semanas, cristais castanho-escuros aptos pra difração de raios-X são obtidos da evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na **Figura 3.3.** está representado o complexo (7).



**Figura 3.3** – Representação da fórmula estrutural do complexo *cis* -[Ni(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] (7)

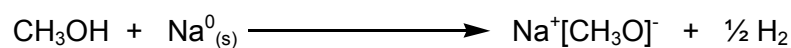
**Ponto de Fusão:** 165 °C

**Rendimento:** 33 mg (0,042 mmol); 62% baseado no Ni(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O

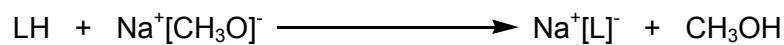
### 3.4.3. Síntese do triazenido complexo *trans-bis*[3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina)cobre(II)- [Cu(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>I)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] (8)

**Reação:**

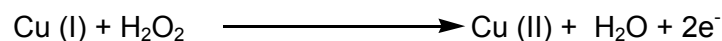
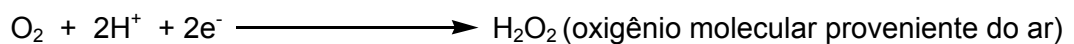
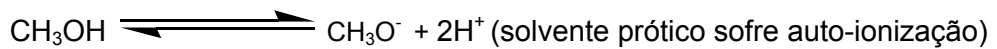
1ª Etapa



2ª Etapa



3ª Etapa: Formação da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio de reação levando a oxidação do cobre



4ª Etapa

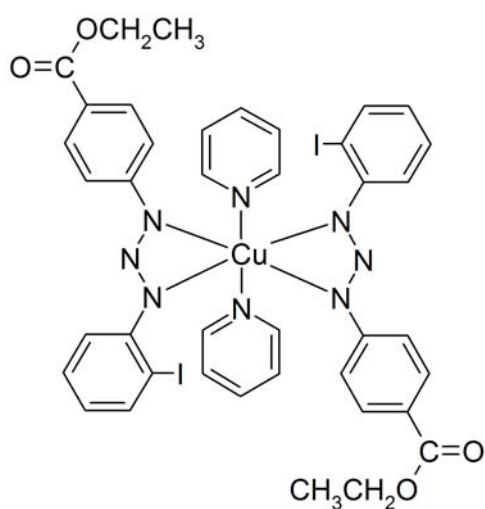


Para a síntese do complexo (8) reagiu-se o pré-ligante 1-(2-iodofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (L), previamente desprotonado, com iodeto de cobre(I) na proporção 1:1, em metanol e thf conforme o procedimento a seguir.

Dissolveu-se 0,04g (0,14mmol) do pré-ligante 1-(2-iodofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno em 15 mL de thf. Desprotonou-se o pré-ligante com sódio metálico. Posteriormente, adiciona-se a esta solução 0,034g (0,14 mmol) de CuI em pó. Deixou-se a reação sob constante agitação por aproximadamente 10 minutos. Filtrou-se a reação e após dois dias se forma um pó preto que foi então solubilizado em piridina.

Após uma semana, cristais pretos aptos para difração de raios-X foram obtidos da evaporação lenta do solvente da solução-mãe.

Na **Figura 3.4.** está representado o complexo **(8)**.



**Figura 3.4** – Representação da fórmula estrutural do complexo *trans*-[Cu(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] **(8)**

**Ponto de Fusão:** 125 °C

**Rendimento:** 19 mg (0,017 mmol); 34% baseado no CuI

### 3.5. Equipamentos

Os métodos empregados para caracterização dos compostos deste trabalho foram a difração de raios-X em monocristal, espectroscopia vibracional de infravermelho, espectroscopia eletrônica UV/Visível, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e ponto de fusão.

### 3.5.1. Difração de raios-X em monocristal

Um monocristal da amostra fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente (20–22 °C) com um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo–K $\alpha$  monocromatizada com monocromador de grafite<sup>122</sup>. A coleta de intensidades envolveu a técnica de varredura  $\Phi$  e  $\Omega$ . A redução de dados e a correção de absorção foram executados com os programas *SAINT* e *SADABS*<sup>123</sup>, respectivamente. As estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos<sup>124</sup> e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado ( $F^2$ ) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides<sup>125</sup>. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio das fenilas foram obtidos geometricamente (C–H = 0,93 Å para os átomos  $Csp^2$ ) e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores  $U_{iso}(H)$  relacionados a  $1.2U_{eq}Csp^2$ .

Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram gerados com o programa *WinGX*.<sup>126</sup>

As representações gráficas das estruturas e/ou de detalhes estruturais discutidos, foram geradas com o programa *DIAMOND*.<sup>127,128</sup>

Os dados cristalográficos das estruturas dos compostos (1), (2), (3) e (6) foram depositados junto ao Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC, sob os números 689311, 689310, 689309 e 101002, respectivamente. Detalhes podem ser obtidos, sem custos, via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

<sup>122</sup> Bruker (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

<sup>123</sup> SHELDRICK, G. M.; *SADABS*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.

<sup>124</sup> BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; CARO, L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R.; SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 381–388, **2005**.

<sup>125</sup> SHELDRICK, G. M.; *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

<sup>126</sup> FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837–838, **1999**; *WinGX* – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Vers. 1.70.01.

<sup>127</sup> K. Brandenburg. *DIAMOND*. 2004–2005, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

<sup>128</sup> K. Brandenburg. *DIAMOND*, Version 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2001**.



### 3.5.2. Espectroscopia vibracional de infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram feitos na forma sólida em pastilhas de KBr (2,0 a 3,0mg do composto para cada 100mg de KBr). Utilizou-se o aparelho Espectrofotômetro Bruker Tensor-27, localizado no Departamento de Química – UFSM, com uma janela espectral entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.3. Espectroscopia Eletrônica UV/Visível

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta para os ligantes foram obtidos no Espectrofotômetro UV/Visível - 1650 PC *Shimadzu*, em solução de MeOH ( $5 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ ), localizado no Departamento de Química – UFSM.

### 3.5.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos **1** - **5** foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* DPX-400, localizado no Departamento de Química – UFSM. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram registrados em ppm, em relação ao tetrametilsilano (TMS – referência interna padrão para  $^1\text{H}$ ). Para os dados de  $^1\text{H}$  utilizaram-se tubos de 5,0 mm, temperatura de 300 K e concentração de 0,5mol/L para as amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.5.5. Ponto de Fusão

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

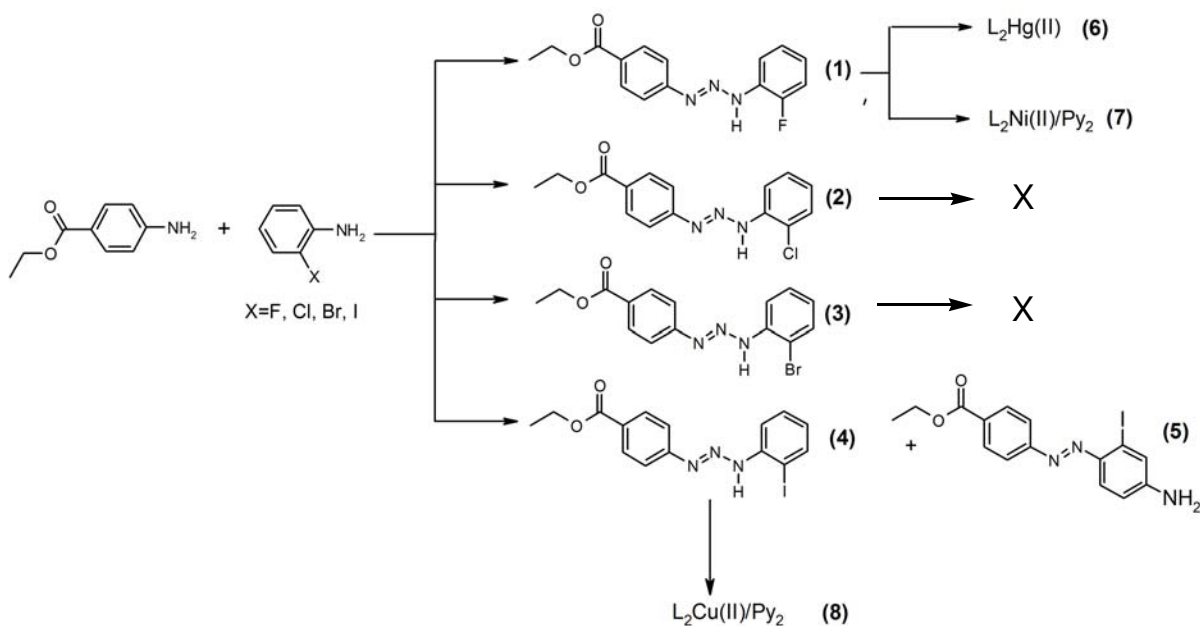
***CAPÍTULO 4 –  
APRESENTAÇÃO E  
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS***

---

---

## CAPÍTULO 4: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O **Esquema 9** apresenta os resultados obtidos, incluindo um subproduto, o azocomposto (**5**). Devido o pré-ligante (**4**) formar pó microcristalino e não monocristal foi impossível até o momento à caracterização do mesmo por difração de raios-X. Apesar de inúmeras tentativas também não foi possível complexar os pré-ligantes (**2**) e (**3**) com nenhum dos metais em estudo.



**Esquema 9:** Representação esquemática dos compostos obtidos.

### 4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A análise por espectroscopia na região do infravermelho para os compostos triazenos oferece importantes informações a respeito das bandas de absorção observadas para a cadeia nitrogenada que permite a identificação destas moléculas e dos complexos formados por estas espécies ligantes.

As principais bandas características de pré-ligantes triazenos são do estiramento N – H, N=N e N – N que aparecem no espectro em torno de 3300, 1400 e 1200  $cm^{-1}$ , respectivamente.

A literatura<sup>129</sup> descreve que o composto covalente, diazoaminobenzeno, contendo ligações duplas e simples entre N-N e simples N-H apresenta estiramento

<sup>129</sup> KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 5, 650-658, 1960.

simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_{as}$ ), bem como deformação angular ( $\delta$ ) do grupo  $-\text{[N=N-N(H)]}$ -. Na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  ocorre a deformação axial da ligação N-H, na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  os estiramentos das ligações N=N e N-N e a deformação da ligação N-H na região de  $1520\text{ cm}^{-1}$ .

Quando compostos triazenos interagem com centros metálicos espera-se que ocorram perturbações nestas bandas, seja pelo deslocamento, surgimento e/ou desaparecimento de algumas bandas. Como as medidas são feitas na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  as absorções referentes as ligações que envolvem o ambiente de coordenação do complexo não são verificadas, pois estas geralmente absorvem abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Assim a banda referente à deslocalização eletrônica na cadeia é o indicativo de que houve a complexação nestes casos.

A atribuição das bandas mais características dos pré-ligantes e dos complexos está listada nas **Tabelas 6 e 7**.

**Tabela 6** - Freqüências dos espectros de infravermelho mais significativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os pré-ligantes **1, 2, 3, 4** e azo composto **5**.

Moléculas	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{N-H})$
	MF	F	MF	F	F	f	f	f	f
*	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	vii	ix
<b>1</b>	3211	1433	1170	1606	1689	1249	1367	1527	752
<b>2</b>	3227	1429	1169	1606	1681	1054	1365	1521	667
<b>3</b>	3230	1425	1167	1604	1680	673	1289	1519	752
<b>4</b>	3269	1458	1166	1606	1689	----	1284	1510	670
<b>5</b>	3269/ 3221	1460	----	1607	1690	----	1244	1558	769

Intensidades relativas: MF – muito forte; F – forte; f – fraco.

X = Flúor, Cloro, Bromo ou Iodo

\* Numeração da banda nos espectros (anexo A)

Onde:

**1** = 1-(2-etoxicarbonilfenil)-3-(4-fluorofenil)triazeno

**2** = 1-(2-clorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno

**3** = 1-(2-bromofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno

**4** = 1-(2-etoxicarbonilfenil)-3-(4-iodofenil)triazeno

**5** = 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato)de etila

**Tabela 7** - Frequências dos espectros de infravermelho mais significativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os complexos **(6)**, **(7)**, **(8)**

Complexos	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{N-N-N})$		$\nu(\text{C=C})$		$\nu(\text{N}_3^-)$	$\nu(\text{C-N})$
				MF	F	MF	f		
				i	ii	iii			
<b>(6)</b>	----	----	----	1275	1604	----	855		
<b>(7)</b>	----	----	----	1272	1564	----	906		
<b>(8)</b>	----	----	----	1272	1600	----	854		

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

\* Numeração da banda nos espectros (anexo A)

Os espectros de infravermelhos das moléculas **1 - 5** e dos complexos **6 - 8** encontram-se no anexo A , página 131.

#### 4.1.1. Discussão dos espectros de infravermelho de pré-ligantes triazenos

As moléculas **1 - 5** apresentam bandas de absorção já esperadas e de acordo com os dados da literatura.<sup>130, 131</sup> Os principais estiramentos que as moléculas 1 a 4 apresentaram são referentes á cadeia do triazeno,  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{N=N})$  e  $\nu(\text{N-N})$ . Dentre estas as bandas da ligação N-H é particularmente importante porque um grande número de reações envolve a desprotonação do ligante. A abstração deste hidrogênio ácido e a coordenação com o centro metálico envolvem, necessariamente, o desaparecimento desta banda.

Observa-se também a presença do grupo carbonila, evidenciada pela forte absorção na região de  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , característica para ésteres.

O espectro do azo composto **5** apresenta duas bandas , de intensidade média e fraca, na região de  $3200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem, ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação N-H do grupo  $\text{NH}_2$ .

A caracterização da presença de halogênios por espectroscopia no infravermelho não é muito fácil, embora as bandas de estiramento das ligações C-X

<sup>130</sup> SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Jonh Wiley & Sons, Inc., 5<sup>nd</sup>, **1991**.

<sup>131</sup> COLTHUP, N. B.; CALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc. London, 2<sup>nd</sup>, **1975**.

(X= halogênio) sejam geralmente bastante intensas.<sup>132</sup> No caso dos compostos aromáticos, a vibração do estiramento da ligação C-Cl não é pura, contudo, várias bandas sensíveis à presença do halogênio ocorrem em torno de 1050 cm<sup>-1</sup>.

As absorções relativas ao estiramento de ligações C-Br ocorrem em torno de 650-480 cm<sup>-1</sup>, as relativas às ligações C-I ocorrem em 600 – 200 cm<sup>-1</sup> e as relativas as ligações C-F são verificadas em torno de 1400 – 100cm<sup>-1</sup>.

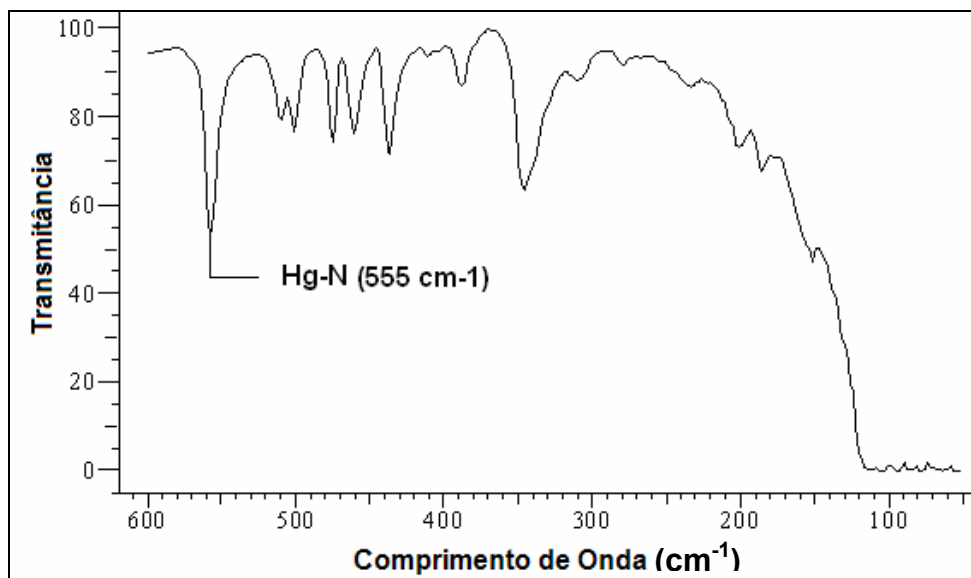
#### 4.1.2. Discussão dos espectros de infravermelho dos complexos 6 - 8

Os compostos **6 - 8** possuem comportamento característico para complexos triazenidos, sendo a banda referente ao estiramento  $\nu_{as}(N-N-N)$  a mais importante, pois mostra a deslocalização dos elétrons na cadeia de nitrogênio. Observando-se o espectro do pré-ligante e de seu respectivo complexo nota-se claramente no espectro do complexo o desaparecimento da banda referente ao estiramento **N – H**, comprovando a desprotonação do pré-ligante e posterior coordenação ao centro metálico. Ainda no espectro do complexo observa-se o aparecimento de uma banda de maior intensidade cuja localização é verificada em torno de 1272 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento assimétrico  $\nu_{as}(NNN)$ , caracterizado pela compensação da ordem de ligação de caráter múltiplo entre os átomos de nitrogênio pertencentes a cadeia. Fundamenta-se esta atribuição na observação do espectro do pré-ligante livre que mostra os estiramentos de valência  $\nu_{as}(N = N)$  em torno de 1400 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_s(N - N)$  1170 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, conforme mostra a **Tabela 6**. Consequentemente espera-se, no espectro do complexo o desaparecimento destas bandas que, no composto triazeno neutro, caracterizam as distintas ordens de ligações 2,0 e 1,0 nas cadeias de nitrogênio.

Para o complexo **6**, além do espectro de infravermelho próximo fez-se o infravermelho distante, onde se pode observar a banda de absorção referente a ligação Hg-N. (**Figura 4.1**)

---

<sup>132</sup> BARBOSA, L. C. A.; *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Ed. UFV, **2007**.



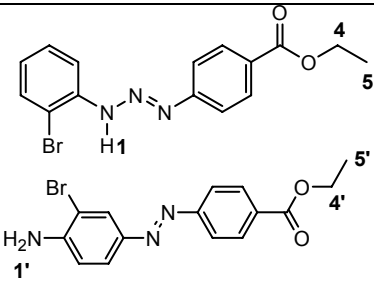
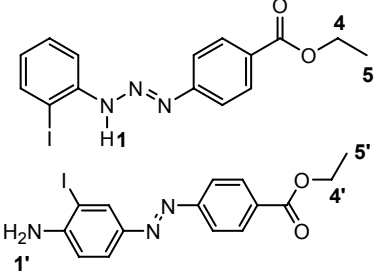
**Figura 4.1** - Espectro no i.v. distante do complexo *bis*[1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio (II) (**6**)

#### 4.2. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

Os dados de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos **1** - **5** estão descritos na **Tabela 8**. Os espectros destes compostos encontram-se no Anexo B página 135 desta dissertação.

**Tabela 8:** Dados de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos **1-5**.

Composto	RMN $^1\text{H}$	
	$\delta$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)
<b>1</b> 	9,86 (s, 1H, H-1); 7-8 (8H-Ar); 4,37 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4); 1,4 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5).	
<b>2</b> 	10,01 (s, 1H, H-1); 7-8 (8H-Ar); 4,40 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4); 1,41 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5).	

3		10,04 (s, 1H, H-1); 7-8(8H-Ar); 5,30 (s, 2H, H-1'); 4,39 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4); 3,73 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4'); 1,41 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5); 1,25 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5').
4/5		9,97 (s, 1H, H-1); 7-8 (8H-Ar); 5,30 (s, 2H, H-1'); 4,37 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4); 3,74 (q, 2H, $J=7,0$ , H-4'); 1,40 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5); 1,24 (t, 3H, $J=7,0$ , H-5').

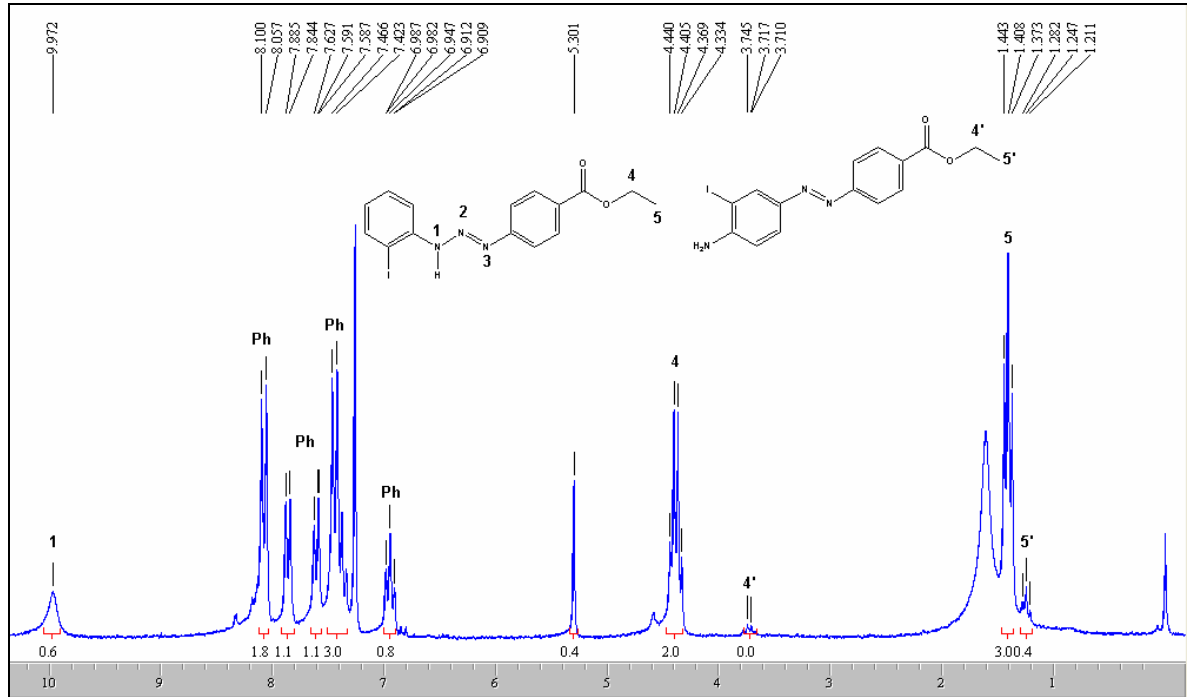
#### 4.2.1. Discussão dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio das moléculas 1 – 5.

Como característica comum a todos os triazenos, verifica-se a presença de multipletes na região entre 7 – 8 ppm, indicando a presença dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos. Deslocamentos na região próxima a 10 ppm referem-se ao próton ligado à cadeia diazoamínica do triazeno.

Observando como exemplo os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 4.2**) do composto **4**, podemos verificar os principais sinais comuns a cadeia diazoamínica, como um singleto na região de 10 ppm referente ao H-1 da cadeia de nitrogênios, o quarteto na região de 4,0 ppm referente ao H-4, o tripleto em torno de 1,4 ppm referentes ao H-5 do substituinte do anel. Aparecem também nos espectros dos compostos **3** e **4** os sinais referentes aos hidrogênios do isômero azo: um singleto na faixa entre 4 - 5 ppm referente ao H-1' do  $\text{NH}_2$ , o quarteto na região de 3,75 ppm referente ao H-4', o tripleto em torno de 1,2 ppm referentes ao H-5' do substituinte do anel. Apesar de não ter sido isolado o isômero do pré-ligante **3**, pode-se vincular sua presença na amostra 3, de acordo com os sinais existentes no espectro.

A intensidade dos sinais comprova que o rendimento do composto azo em relação ao rendimento do triazeno é muito menor. Dados na literatura mostram que essa proporção deve estar em torno de 5: 95%. <sup>4</sup>





**Figura 4.2** - Espectro de RMN H<sup>1</sup> do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil)triazeno e azocomposto (4) e (5).

### 4.3. Espectroscopia UV/ Visível

A espectroscopia eletrônica no UV/Vis é uma técnica bem vantajosa para caracterização de triazenos livres. Os triazenos são compostos com diferentes grupos químicos que absorvem com comprimentos de onda na região entre 190 – 780 nm. O grupo (-N=N-N) tem em relação ao grupo azo (-N=N), o seu cromóforo mais forte, com absorção máxima entre 330-400 nm.

O espectro eletrônico de dezenove triazenos derivados do 1,3-*bis*(fenil)triazeno foi estudado por Day e colaboradores<sup>133</sup>, na tentativa de elucidar a estrutura dos compostos triazenídicos em solução. O espectro eletrônico de todos os compostos estudados (exceto os compostos com substituintes do grupo NO<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub>) apresenta muita semelhança quanto à posição e intensidade das bandas máximas. Em geral, nos triazenos se observam três bandas máximas de absorção aproximadamente em 350, 290 e 238nm. Recentemente, Masoud e colaboradores<sup>134</sup> definiram que os triazenos podem apresentar absorções

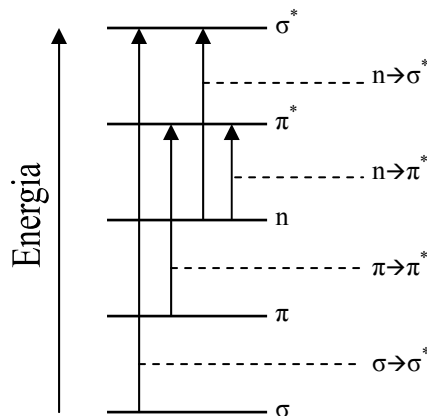
<sup>133</sup> DAY, B. F.; CAMPBELL, T. W.; COPPINGER, G. M.; *J. Chem. Soc.*, 73, 4687 – 4688, **1951**.

<sup>134</sup> MASOUD, M.S.; ALI, A. E.; SHAKER, M.A.; GHANI, M.A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 3102 – 3107, **2005**.

características dos seus grupos cromóforos relativas as transições  $n \rightarrow \pi^*$  atribuída ao grupo diazoamínico (N=N),  $n \rightarrow \pi^*$  atribuída ao grupo nitro (NO<sub>2</sub>),  $\pi \rightarrow \sigma^*$  atribuída ao nitrogênio imínico (N-H) e  $\pi \rightarrow \pi^*$  atribuída aos anéis aromáticos.

#### 4.3.1. Discussão dos espectros de UV/Visível das moléculas 1 – 5.

De acordo com a Teoria da Ligação pela Valência (T.L.V.) e Teoria dos Orbitais Moleculares (T.O.M.), as ligações podem ser do tipo “ $\sigma$ ” ou “ $\pi$ ”. Para cada ligação prevista pela T.L.V. será proposta a formação de um orbital molecular ligante e preenchido com elétrons. Em contra partida, teremos um orbital molecular antiligante não preenchido por elétrons, menos estável, de maior energia ( $\sigma$  e  $\pi$ ). Devido a restrições que controlam a intensidade das transições eletrônicas (simetria), somente quatro transições são observadas e permitidas. Serão elas as dos elétrons de orbitais moleculares ligantes para orbitais moleculares antiligantes de mesma simetria ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) e as transições de elétrons em orbitais não ligantes para orbitais moleculares antiligantes ( $n \rightarrow \sigma^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ ). O **Esquema 10** resume essas informações.<sup>135</sup>

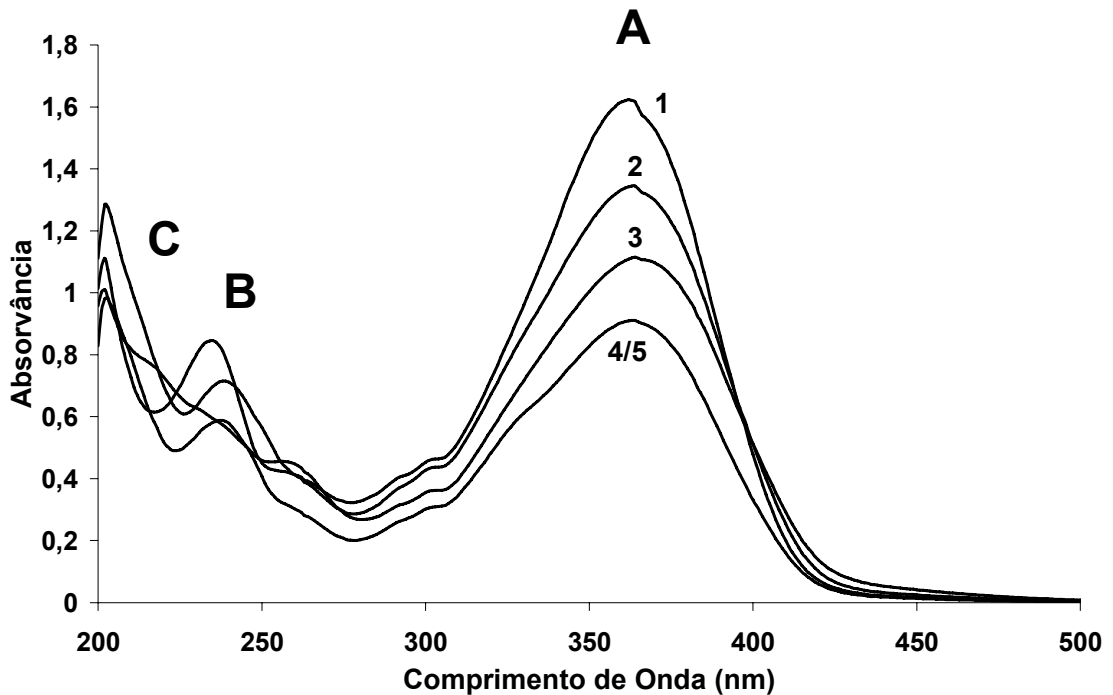


**Esquema 10:** Esquema das transições eletrônicas permitidas para os ligantes.

Os triazenos apresentam absorções típicas relativas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  atribuídas a grupo diazoamino (N=N), transições  $n \rightarrow \sigma^*$  atribuídas à cadeia diazoamínica (N-N=N) e transições características aos anéis aromáticos do tipo

<sup>135</sup> FARIAS, R. F. F.; (ORGANIZADOR) *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*, Ed. Átomo, Brasil, **2005**.

$\pi \rightarrow \pi^*$ . A **Figura 4.3** mostra os dados referentes à espectroscopia de uv-vis das moléculas sintetizadas.



Nº	$\lambda$ (nm) 1	$\lambda$ (nm) 2	$\lambda$ (nm) 3	$\lambda$ (nm) 4 - 5	Atribuição	Grupo
A	362,5	363,5	363,5	364,5	$n \rightarrow \pi^*$	(N=N)
B	235	238	238	237	$n \rightarrow \sigma^*$	(N-N=N)
C	202	202	202	202	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C) <sub>Ar</sub>

**Figura 4.3** - Espectros na região do ultravioleta e visível para os compostos 1, 2, 3 e 4 e 5, feitos em metanol.

#### 4.4. Difração de raios-X em monocristal

Para as estruturas resolvidas com Difração de Raios-X primeiramente seleciona-se um monocristal de boa qualidade (vítreo e não geminado), cola-se em um fio de vidro ou capilar e após coloca-se no goniômetro do aparelho para alinhar o cristal (alinha-se nos ângulos de 90°, 180°, e para esquerda e direita). Em seguida inserem-se no programa do aparelho os dados da molécula esperada, como fórmula mínima, por exemplo. Feito isso, programa-se uma rotina para procurar 3 grupos de 12 imagens para encontrar os parâmetros da cela unitária e o volume. Tendo esta rotina concluída o programa sugere um ou mais sistemas cristalinos para o cristal

que está sendo analisado. Com base nos parâmetros da cela seleciona-se o sistema cristalino adequado para a medida posterior. Com o volume da cela pode-se fazer um cálculo preliminar para verificar se os dados condizem com a molécula esperada utilizando-se a fórmula empírica  $[N_{AM} = V_{CE}/Z \cdot 18]$  onde se calcula o número de átomos não-hidrogenóides que compõem a estrutura molecular, podendo-se admitir um erro de até 10%. O próximo passo está em programar uma rotina de estratégia de medida para coletar as intensidades das reflexões. Concluída a coleta de intensidades faz-se a integração das imagens coletadas para gerar um arquivo que contém os dados da coleta (. hkl). Com este arquivo pode-se gerar um novo arquivo de instrução (. ins) a partir do qual resolve-se a estrutura com programas próprios de solução e refinamento de estruturas.

Utilizando-se o programa SAINT faz-se a redução dos dados coletados a partir do experimento com o monocristal dos compostos **(2)**, **(3)**, **(5) – (8)** que correspondem às redes cristalinas recíprocas. Gera-se assim, para cada composto um arquivo contendo as reflexões indexadas, que são corrigidas quanto aos efeitos de Lorentz e polarização com o programa SADABS. Separa-se do total de reflexões indexadas as reflexões simetricamente dependentes, obtendo-se assim as reflexões simetricamente independentes, com seus respectivos índices de discordância interno ( $R_{int}$ ).

Os dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular das moléculas **(2, 3 e 5)** e dos complexos **(6, 7 e 8)** encontram-se dispostos nas **Tabelas 9 e 10**.

**Tabela 9:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos **2**, **3** e **5**.

Parâmetros cristalográficos	2	3	5
Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar	303,74g/mol	348,20g/mol	395,19g/mol
Temperatura	293(2) K	295(2) K	293(2) K
Dimensões do cristal (mm)	0,47 x 0,13 x 0,10	0,32 x 0,33 x 0,45	0,12 x 0,11 x 0,03
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> (-1) (n.º. 2) <sup>*</sup>	<i>P</i> (-1) (n.º. 2) <sup>*</sup>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (n.º. 14) <sup>*</sup>
Parâmetros da cela unitária	<i>a</i> = 8,047 Å(2) <i>b</i> = 9,978 Å(3) <i>c</i> = 10,325 Å(3) <i>α</i> = 73,11°(2) <i>β</i> = 81,96°(4) <i>γ</i> = 67,39°(2)	<i>a</i> = 8,0992(2) Å <i>b</i> = 10,0203(4) Å <i>c</i> = 10,3147(4) Å <i>α</i> = 73,561(3)° <i>β</i> = 83,375(2)° <i>γ</i> = 67,283(2)°	<i>a</i> = 18,610(3) Å <i>b</i> = 4,6648(6) Å <i>c</i> = 19,464(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 116,689(6)° <i>γ</i> = 90°
Volume	731,9 Å <sup>3</sup>	740,58(5) Å <sup>3</sup>	1509,7(4) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas elementares	Z=2	Z=2	Z=4
Densidade (calculada)	1,378 mg/m <sup>3</sup>	1,561 mg/m <sup>3</sup>	1,739 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0,269 mm <sup>-1</sup>	2,783 mm <sup>-1</sup>	2,129 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	316	352	776
Região de varredura angular 2θ	2,06° à 25,50°	2,06° à 25,50°	2,45 à 25,50°
Região de índices de varredura	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflexões coletadas	16210	12607	12257
Reflexões independentes	2716 [ <i>R</i> (int) = 0,0568]	2757 [ <i>R</i> (int) = 0,0254]	2810 [ <i>R</i> (int) = 0,0870]
Reflexões observadas	1151	2264	1709
Critério de observação	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
Transmissão, máxima e mínima	0,8341 e 0,2633	0,9815 e 0,9293	0,6541 e 0,2618
Solução da estrutura	SHELXS 97 <sup>136</sup>	SHELXS 97	SHELXS 97
Refinamento da estrutura	SHELXL 97 <sup>137</sup>	SHELXL 97	SHELXL 97
Tabelas	SHELXL 97	SHELXL 97	SHELXL 97
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>
Solução primária	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos
Dados / restrições / parâmetros	2716 / 0 / 195	2757 / 0 / 191	2810 / 0 / 192
Índices finais de discordância	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0419 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,0982	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0322 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,1038	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0503 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,1031
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]			
<i>S</i> , Índice de confiança incluindo <i>F</i> <sup>2</sup>	0,789	1,180	1,032
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1214 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,1107	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0448 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,1367	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0991 <i>WR</i> <sub>2</sub> = 0,1211
Densidade eletrônica	0,168 and -0,193e.Å <sup>-3</sup>	0,416 and -0,428e.Å <sup>-3</sup>	0,936 and -0,597e.Å <sup>-3</sup>

\* *International Tables for Crystallography*, Volume A.<sup>136</sup> SHELDRICK, G. M. *SHELXS97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1993**.<sup>137</sup> SHELDRICK, G. M. *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.

**Tabela 10:** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos **6**, **7** e **8**

Parâmetros cristalográficos	6	7	8
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> F <sub>2</sub> HgN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> F <sub>2</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> CuI <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Massa molecular	773,16g	789,47g	1008,09g
Temperatura	295(2) K	293(2) K	293(2) K
Dimensões do cristal (mm)	0,32 x 0,13 x 0,09	0,12 x 0,12 x 0,09	0,18 x 0,19 x 0,05
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c (n.º. 15)*	Pbcn (n.º. 60)*	P2 <sub>1</sub> /n (n.º. 14)*
Parâmetros da cela unitária	a = 22,3260(3) Å b = 14,7060(2) Å c = 20,0273(3) Å α = 90° β = 116,3200(10)° γ = 90°	a = 11,1354(6) Å b = 15,5750(10) Å c = 22,7154(13) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 13,0351(3) Å b = 8,5636(2) Å c = 18,7812(4) Å α = 90° β = 100,1880(10)° γ = 90°
Volume	5893,81(14) Å <sup>3</sup>	3939,6(4) Å <sup>3</sup>	2063,44(8) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas elementares	Z=8	Z=4	Z=2
Densidade (calculada)	1,743 mg/m <sup>3</sup>	1,331 mg/m <sup>3</sup>	1,623 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	5,282 mm <sup>-1</sup>	0,553 mm <sup>-1</sup>	2,075 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3024	1640	994
Região de varredura angular 2θ	2,77 to 25,50°	2,42 to 25,50°	3,16 to 25,50°
Região de índices de varredura	-27 ≤ h ≤ 26 -17 ≤ k ≤ 17 -23 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 27	-15 ≤ h ≤ 14 -9 ≤ k ≤ 10 -20 ≤ l ≤ 22
Reflexões coletadas	21763	20530	21808
Reflexões independentes	5479 [R(int) = 0,0334]	3663 [R(int) = 0,1272]	3828 [R(int) = 0,0270]
Reflexões observadas	4280	1230	3081
Critério de observação	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
Transmissão, máxima e mínima	0,6479 e 0,2828	0,8240 e 0,3261	0,9780 e 0,9245
Solução da estrutura	SHELXS 97	SHELXS 97	SHELXS 97
Refinamento da estrutura	SHELXL 97	SHELXL 97	SHELXL 97
Tabelas	SHELXL 97	SHELXL 97	SHELXL 97
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>	mínimos-quadrados, matriz completa incluindo F <sup>2</sup>
Solução primária	Métodos Diretos	Métodos Diretos	Métodos Diretos
Dados / restrições / parâmetros	5479 / 0 / 390	3663 / 0 / 213	3828 / 0 / 252
Índices finais de discordância [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0222 WR <sub>2</sub> = 0,0509	R <sub>1</sub> = 0,0675 WR <sub>2</sub> = 0,1685	R <sub>1</sub> = 0,0319 WR <sub>2</sub> = 0,0840
S, Índice de confiança incluindo F <sup>2</sup>	0,987	0,858	1,106
Índices finais de discordância (todas as reflexões)	R <sub>1</sub> = 0,0352 WR <sub>2</sub> = 0,0534	R <sub>1</sub> = 0,2078 WR <sub>2</sub> = 0,1988	R <sub>1</sub> = 0,0436 WR <sub>2</sub> = 0,0891
Densidade eletrônica	0,673 and -0,352e.Å <sup>-3</sup>	0,628 and -0,540e.Å <sup>-3</sup>	0,891 and -0,702e.Å <sup>-3</sup>

\* *International Tables for Crystallography*, Volume A.<sup>138</sup><sup>138</sup> Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>d</sup> Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, (1987).

#### 4.4.1. Estudo por Difração de raios-X do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno (2)

As reflexões simetricamente independentes foram submetidas a uma análise em função das condições de reflexão e/ou extinção (ferramenta incluída no pacote de programas *WinGX*) para confirmar o tipo de Bravais e os elementos de simetria componentes do grupo espacial. O grupo espacial se confirmou como  $P(-1)$  (n°. 2 - *International Tables for Crystallography*), pois não foi observada regularidade nas condições gerais de reflexão para as classes integral, zonal e serial dos índices  $hkl$ .

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos, incluindo as reflexões totais (17941) com exclusão das rejeitadas (1731) e o grupo espacial  $P(-1)$ . A solução e refinamento foram obtidos através dos programas SHELXS 97 e SHELXL 97 respectivamente, inclusos no pacote de programas do *WinGX*.

A partir da solução da estrutura molecular, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula (2) foram localizados a partir de Sínteses de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos. O último ciclo de refinamento isotrópico reunindo todos os átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica da molécula incluindo 195 parâmetros, teve os índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $R$  de 5,68% para 1151 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$  e 6,83% considerando-se 2716 reflexões simetricamente independentes.

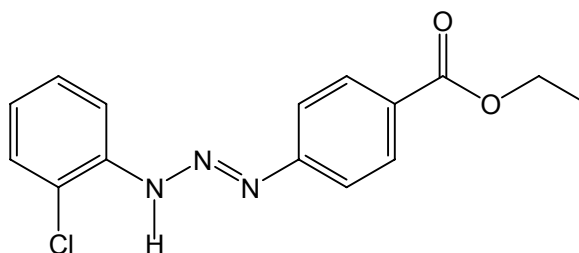
Após o refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do pré-ligante, foram inseridos geometricamente todos os átomos de hidrogênio ligados aos anéis aromáticos e grupo benzoato de etila. A localização geométrica envolveu o cálculo das coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio a partir das coordenadas fracionárias dos átomos não-hidrogenóides localizados e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos. Os átomos de H vinculados aos anéis aromáticos e grupo etila foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos considerando-se uma distância de ligação constante  $C(sp^2)-H = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $C(sp^3) - H = 0,96 \text{ \AA}$ .

O hidrogênio imínico H1 [N(13)-H(1)] foi encontrado experimentalmente através de sínteses de Fourier diferenciais no mapa de densidade eletrônica, tendo valor de 0,95(6) quando se fez o refinamento dos átomos com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Após o ciclo final de refinamento isotrópico dos átomos não-hidrogenóides componentes da parte assimétrica do esqueleto molecular do complexo, refinou-se anisotropicamente todos os átomos não-hidrogenóides da estrutura do pré-ligante, reunindo 195 parâmetros, conduzindo aos índices de discordância não-ponderado  $R$  e ponderado  $R$  de 4,19% para 1151 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$  12,14% considerando-se 2716 reflexões simetricamente independentes, respectivamente. Nesta etapa final do refinamento observou-se a equação de ponderação  $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,0621P)^2 + 0,00 P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) ficou em 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa *SHELXL97*.

#### 4.4.1.1. Discussão da estrutura cristalina e molecular do composto (2)

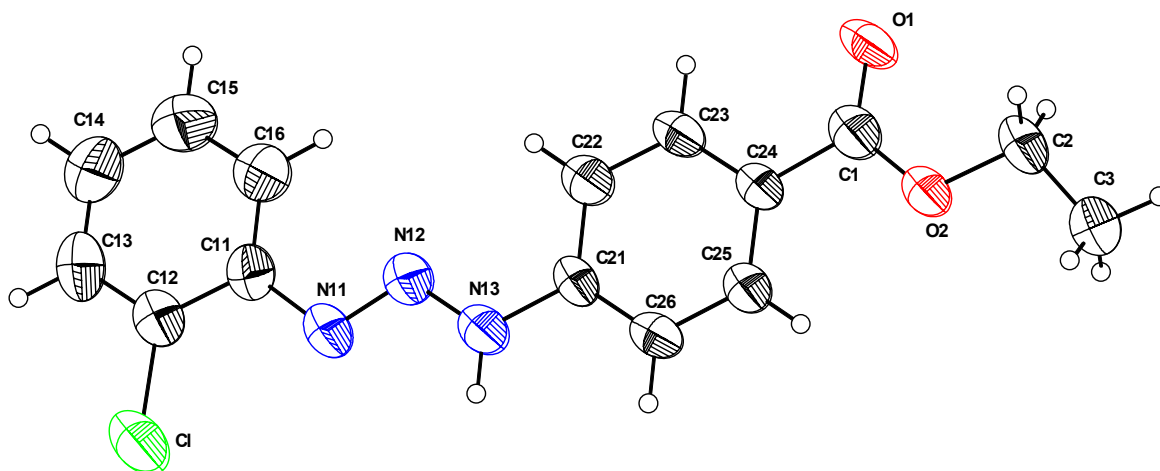
A estrutura cristalina de (2) é constituída de átomos de uma molécula orgânica com o grupo funcional diazoamílico N11=N12-N13 caracterizando um triazeno assimétrico. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação molecular e estrutural do composto (2). A molécula é formada por anéis aromáticos ligados aos nitrogênios terminais (N11 e N13). Estes anéis fenílicos estão com as posições *para* e *orto* ocupadas com grupos distintos. O anel ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um átomo de cloro (-Cl) em *orto* e o anel ligado ao nitrogênio terminal N13 apresenta um grupo éster -(CO<sub>2</sub>Et) em *para*. (Figura 4.4). O caráter das hibridizações para a cadeia dos nitrogênios N=N-N pode ser analisado através dos comprimentos e ângulos de ligação observados em (2).



**Figura 4.4-** Representação esquemática da molécula (2)

Na **Figura 4.5** é representado a projeção estrutural do composto (2) com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos. A parte assimétrica do composto é constituída por uma fórmula elementar de (2).





**Figura 4.5** - Projeção da estrutura molecular do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno (**2**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

O conteúdo da cela unitária envolve duas fórmulas elementares  $C_{15}H_{14}ClN_3O_2$ . Os centros de inversão localizam-se nos vértices, centro de arestas, centro de faces e no centro geométrico da cela elementar.

Na **Tabela 11** estão mostrados os comprimentos e ângulos de ligação para a molécula do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno (**2**).

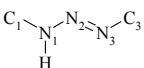
**Tabela 11:** Comprimentos (Å) e ângulos ( $^{\circ}$ ) de ligações selecionadas para o composto **2**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	( $^{\circ}$ )
N(11)-N(12)	1,272(2)	N(12)-N(11)-C(11)	110,79(18)
N(12)-N(13)	1,320(2)	N(11)-N(12)-N(13)	113,50(17)
C(1)-O(1)	1,206(2)	N(12)-N(13)-C(21)	118,69(19)
C(1)-O(2)	1,331(2)	O(1)-C(1)-C(24)	124,4(2)
C(1)-C(24)	1,472(3)	O(2)-C(1)-C(24)	113,07(19)
C(2)-O(2)	1,445(2)	C(12)-C(11)-N(11)	117,9(2)
C(11)-N(11)	1,427(3)	C(16)-C(11)-N(11)	124,6(2)
C(12)-Cl	1,724(2)	C(13)-C(12)-Cl	118,63(19)
C(21)-N(13)	1,397(2)	C(11)-C(12)-Cl	120,39(18)
		C(26)-C(21)-N(13)	119,24(19)
		C(22)-C(21)-N(13)	120,9(2)

O comprimento da ligação N12-N13 [1,320(2) (Å)] é menor que o valor característico para uma ligação simples N-N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N11-N12 [1,272(2) (Å)] é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla N=N (1,24 Å). Já as ligações N11-C11 [N11-C11 = 1,427(3) Å; N12-N11-C11 = 110,79(18)°] e N13-C21 [N13-C21 = 1,397(2) Å; N(12)-N(13)-C(21) = 118,69(19)°] são mais curtas que as esperadas para uma ligação simples N-C<sub>aril</sub> (1,452 Å para aminas secundárias, NHR<sub>2</sub>, com R envolvendo carbono sp<sup>2</sup>). Todos estes valores anteriormente citados indicam ligações com caráter parcial de ligações duplas, implicando uma deslocalização dos elétrons π nas cadeias triazenídicas N11-N12=N13 desprotonadas, na direção dos substituintes 4-etoxicarbonil-2-clorofenila terminais.

Os valores encontrados na **Tabela 11** estão de acordo com os valores encontrados para outros compostos trizenos, como os apresentados na revisão bibliográfica. Na **Tabela 12** encontram-se os valores de distâncias e ângulos de ligação selecionados para alguns dos compostos trizenos apresentados na revisão bibliográfica.

**Tabela 12:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionadas para os compostos descritos na revisão bibliográfica.

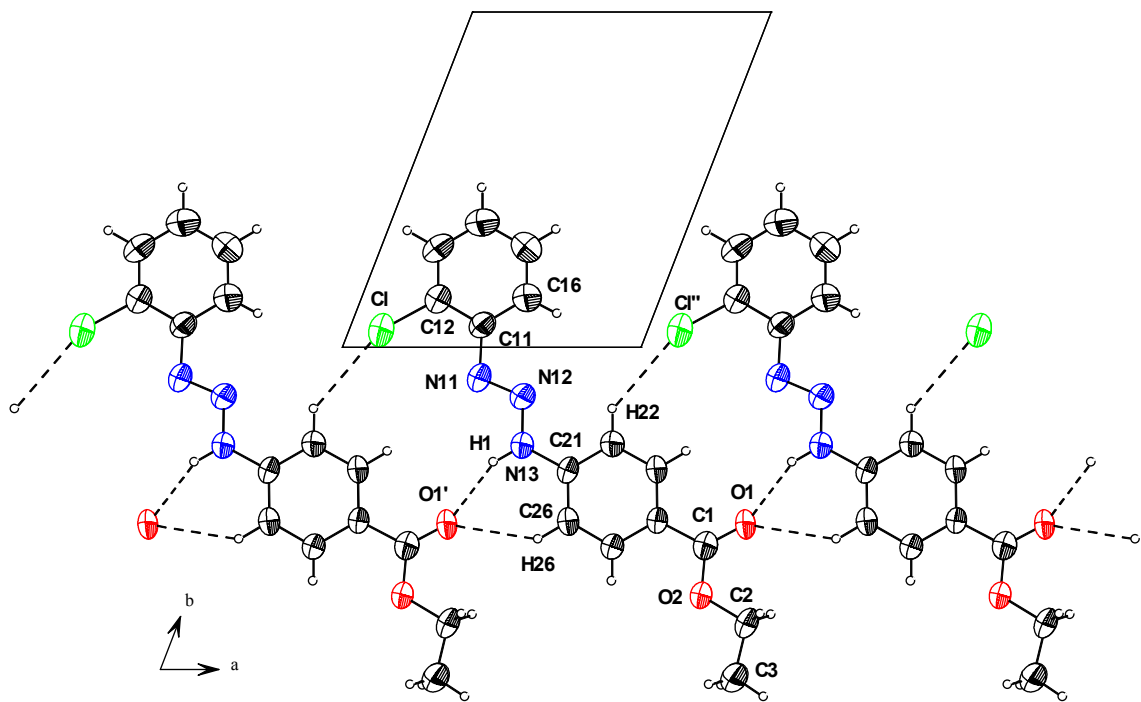
	Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)		
	N1 – N2	N2 – N3	C1 – N1 – N2	N1 – N2 – N3	N2 – N3 – C3
Autor/Ref.					
Leman (77)	1,316	1,285	117,70	112,78	113,79
Anulewicz (78)	1,335	1,271	119,03	112,93	111,87
Hörner (80)	1,332	1,267	120,20	111,60	112,90
Giglio (23)	1,326	1,272	121,10	111,70	112,40

Levando-se em conta também o átomo H(1) da cadeia do triazeno, pôde-se verificar, segundo os critérios utilizados pelo programa *Platon*<sup>139</sup>, a existência de interações intermoleculares com um receptor de geometria bifurcada (D<sub>1</sub> – H<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>) ... A (D = átomo doador, A = átomo receptor), sendo que as moléculas do triazeno encontram-se relacionadas através destas ligações. Os átomos doadores referem-se ao átomo de nitrogênio protonado da cadeia N=N – N(H) e ao átomo

<sup>139</sup> SPEK, A. L. PLATON; *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.

C(26) enquanto que o receptor, refere-se ao de oxigênio O(1) do grupo etoxila [N13...O1 = 2,919(3) Å e N13–H1...O1' = 158(3)°; C26...O1 = 3,281(3) Å e C26–H26...O' = 139°; código de simetria; (') 1+x, y, z]. Também é observada uma ligação de hidrogênio intermolecular clássica C – H ... Cl [C22...Cl = 3,518(3) Å e C22–H22...Cl'' = 138°; código de simetria; (') -1+x, y, z].

Verifica-se, portanto que as moléculas de 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno formam uma cadeia infinita e unidimensional ao longo da direção cristalográfica [100], ou seja, ao longo do eixo cristalográfico **a** (**Figura 4.6**).



**Figura 4.6** - Projeção da cela elementar na direção [001], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-clorofenil)triazeno ao longo da direção cristalográfica [100]. [ (') 1+x, y, z; (') -1+x, y, z]

No que diz respeito a planaridade do composto **2** pode-se dizer que a molécula é praticamente plana. Confirma-se esse dado analisando-se os ângulos interplanares dos principais fragmentos da estrutura molecular de **2** indicados na **Tabela 13**.

**Tabela 13:** Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto **2**.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11 – C16/N11, N12, N13, H13A	0,0022/0,0089	3,51(6)
C21 – C26/N11, N12, N13, H13A	0,0088/0,0089	2,38(3)
C11 – C16/C21 – C26	0,0022/0,0088	5,89(9)
C1, O1, O2, C2, C3/C21 – C26	0,0523/0,0088	1,83(8)

A **Figura 4.7** mostra os desvios da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais à cadeia de triazeno.



**Figura 4.7-** Projeção mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituintes etoxila e cloro.

#### 4.4.2. Estudo por Difração de raios-X do 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (**3**)

Cristais laranjas, vítreos do composto (**3**) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de MeOH / DMF/ py. Detalhes adicionais referentes à síntese do composto 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (**3**) no capítulo 3, pág 64.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 2757 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados a região da varedura angular de 2,06 a 25,50 e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.

O total de 15555 reflexões envolveu a rejeição de 2948, totalizando 12607 reflexões que foram envolvidas ao programa XPREP para a determinação do grupo espacial destinado a solução da estrutura cristalina e molecular do composto (**3**). A solução e refinamento foram obtidos através dos programas SHELXS 97 e SHELXL 97 respectivamente, inclusos no pacote de programas do *WinGX*.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes a coleta de dados e refinamento do composto (**3**) estão listados na **Tabela 9**, pag. 84.

### **Discussão da estrutura cristalina e molecular do composto (3)**

O composto (**3**) cristaliza no sistema triclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial  $P(-1)$  (n.º 2 – *International Tables for Crystallography*). A ausência de uma condição sistemática de reflexão observada para reflexões integrais (hkl) confirma o Tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional.

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

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

$$N_{AM} = 740,58 (5) / 2 \times 18$$

$$N_{AM} \sim 21 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental de +/-10%, permitiu uma previsão de uma molécula com a fórmula molecular empírica  $C_{15}N_3O_2Br$ , considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do composto (**3**). A fórmula molecular resultante foi  $[BrC_6H_4NNNC_6H_4CO_2CH_2CH_3]$ .

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial  $P(-1)$ , decorreu via Métodos Diretos. Os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula (**3**) foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 2264 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 191 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para

todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico SADABS, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado  $R_{1(\text{dados observados})} = 3,22 \%$
- Ponderado  $wR_2 = 13,67 \%$
- $R_{1(\text{todos os dados})} = 4,48 \%$

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2264 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação  $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,0915P)^2 + 0,00 P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) foi 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.

Resumo referente à solução inicial e refinamentos para o composto **(3)** encontra-se inseridos na **Tabela 14**.

**Tabela 14** - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **(3)**.

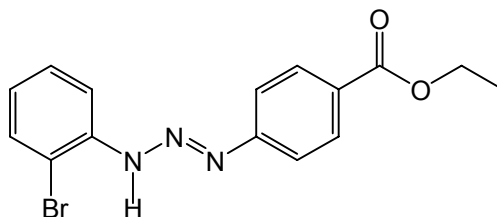
Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [ $I > 2\sigma(I)$ ]	Reflexões Observadas	$R_1$ (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	169	2264	10,56%
Anisotrópicos Sem H	191	2264	6,74%
Anisotrópicos Com H	191	2264	3,22%

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(3)** encontram-se reunidos na **Tabela 9**.

A estrutura cristalina de **(3)** em configuração *trans* cristaliza no sistema cristalino triclinico e o grupo espacial  $P(-1)$ . A molécula apresenta simetria cristalográfica local 1 (simetria molecular  $C_1$ ).

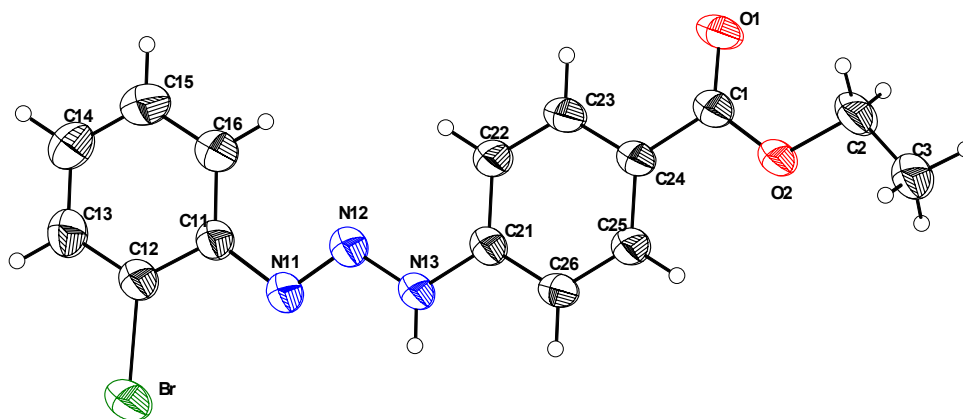
A estrutura cristalina de **(3)** consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional N=N-N caracterizando o triazeno. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. O anel ligado ao nitrogênio terminal N11 apresenta um átomo de bromo (-Br) em *orto* e o anel ligado

ao nitrogênio terminal N13 apresenta um grupo éster  $-(CO_2Et)$  em *para*. (**Figura 4.8**).



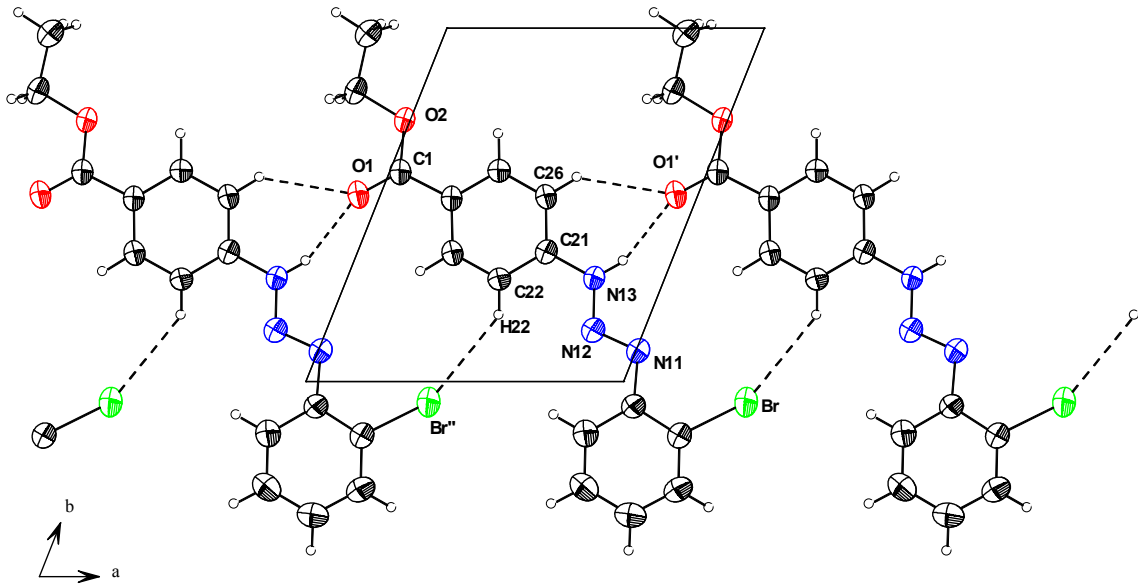
**Figura 4.8-** Representação esquemática da molécula (**3**)

Na **Figura 4.9** é representado a projeção estrutural da molécula (**3**) com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.



**Figura 4.9** - Projeção da estrutura molecular do pré-ligante 1-(4-bromofenil)-3-(2-etoxicarbonilfenil)triazeno (**3**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

No estado sólido a estrutura cristalina de (**3**) contém moléculas que formaram interações intermoleculares via ligações de hidrogênio clássicas formando um arranjo supramolecular unidimensional infinito ao longo de  $[100]$ , ou seja, ao longo do eixo cristalográfico **a** (**Figura 4.10**). As moléculas estão relacionadas por translação ao longo da direção  $[100]$  semelhante ao composto (**2**) anteriormente discutido.



**Figura 4.10** - Projeção da cela elementar na direção [001], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (**3**) ao longo da direção cristalográfica [100]. [ (')  $1+x, y, z$ ; (")  $-1+x, y, z$ ]

Levando-se em conta também o átomo H(1) da cadeia do triazeno, pôde-se verificar, segundo os critérios utilizados pelo programa *Platon*, a existência de interações intermoleculares com um receptor de geometria bifurcada ( $D_1 - H_1, D_2 - H_2$ ) ... A ( $D =$  átomo doador,  $A =$  átomo receptor), sendo que as moléculas do triazeno encontram-se relacionadas através destas ligações. Os átomos doadores referem-se ao átomo de nitrogênio protonado da cadeia  $N=N - N(H)$  e ao átomo C(26) enquanto que o receptor, refere-se ao de oxigênio O(1) do grupo etoxila [ $N13 \cdots O1' = 2,957(3)$  Å e  $N13-H1 \cdots O1' = 156(3)^\circ$ ;  $C26 \cdots O1' = 3,321(6)$  Å e  $C26-H26 \cdots O1' = 139^\circ$ ; código de simetria; (')  $1+x, y, z$ ]. Também é observada uma ligação de hidrogênio intermolecular C - H ... Br'' [ $C22 \cdots Br'' = 3,586(3)$  Å e  $C22-H22 \cdots Br'' = 140^\circ$ ; código de simetria; (")  $-1+x, y, z$ ].

Na **Tabela 15** estão mostrados os principais comprimentos e ângulos de ligação para a molécula do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (**3**).



**Tabela 15:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **3**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
Br(1)-C(12)	1.886(3)	N(11)-N(12)-N(13)	114.2(2)
N(12)-N(11)	1.263(3)	N(12)-N(11)-C(11)	110.5(2)
N(12)-N(13)	1.337(3)	N(12)-N(13)-C(21)	118.2(2)
N(11)-C(11)	1.429(3)	C(13)-C(12)-Br(1)	117.7(2)
N(13)-C(21)	1.388(3)	C(11)-C(12)-Br(1)	120.3(2)
C(1)-O(2)	1.335(3)	C(12)-C(11)-N(11)	118.5(2)
O(2)-C(2)	1.451(4)	C(16)-C(11)-N(11)	124.5(3)
C(2)-C(3)	1.479(4)	O(1)-C(1)-O(2)	122.3(3)
C(1)-O(1)	1.206(4)	O(1)-C(1)-C(24)	124.7(3)
		O(2)-C(1)-C(24)	113.0(2)
		C(1)-O(2)-C(2)	116.7(2)
		O(2)-C(2)-C(3)	108.0(3)

Analisando as distâncias de ligações N12-N11 e N12=N13 na molécula (**3**) observa-se que as mesmas apresentam valores coerentes com os já descritos na literatura. Karadayr e colaboradores<sup>82</sup> atribuem para a ligação simples N-N à distância de 1,317(8)Å e N=N 1,262(7) no composto *para*-[FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NNN(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl]. Hörner e colaboradores<sup>80</sup> observaram no composto 1,3-*bis*(2,4-dibromofenil)triazeno um comprimento de ligação para N=N de 1,267 (7) Å e para N-N de 1,332 (7) Å.

Na estrutura de (**3**), no que diz respeito a planaridade, observa-se que a molécula é praticamente plana (**Figura 4.11**). O desvio médio quadrático da planaridade (r.m.s.) e os ângulos interplanares para os planos envolvidos na molécula (**3**) estão representados na **Tabela 16**.

**Tabela 16:** Ângulos interplanares entre os principais fragmentos do composto **3**.

Fragmento	r.m.s (Å)	Ângulo interplanar (°)
C11 – C16/N11, N12, N13, H13A	0,0045/0,0068	1,92(0,14)
C21 – C26/N11, N12, N13, H13A	0,0067/0,0068	3,85(0,12)
C11 – C16/C21 – C26	0,0045/0,0067	5,75(0,11)
O1, C1, O2, C2, C3/C21 – C26	0,0579/0,0067	1,51(0,11)



**Figura 4.11** - Projeção mostrando o desvio da co-planaridade dos anéis fenílicos terminais para com os substituíntes etoxila e bromo.

#### 4.4.3. Estudo por Difração de raios-X do azocomposto 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (5)

Cristais laranjas, vítreos do composto (5) foram isolados a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação do composto (4), contendo uma mistura de MeOH / DMF/ py.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram conseguidos com base no refinamento de 2810 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados a região da varedura angular de 2,45 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.

O total de 17265 reflexões envolveu a rejeição de 5008, totalizando 12257 reflexões que foram envolvidas ao programa XPREP para a determinação do grupo espacial destinado a solução da estrutura cristalina e molecular do composto (5). A solução e refinamento foram obtidos através dos programas SHELXS 97 e SHELXL 97 respectivamente, inclusos no pacote de programas do WinGX.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes a coleta de dados e refinamento do composto (5) estão listados na **Tabela 9**, pag. 84.

#### Discussão da estrutura cristalina e molecular do composto (5)

A coleta de dados para a determinação do grupo espacial do composto (5) levou a uma rede cristalina recíproca monoclinica. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/n$  ( $n^\circ$ . 14 – *International Tables for Crystallography*) em uma rede tridimensional primitiva, Tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina tridimensional. A simetria da rede tridimensional é caracterizada pela simetria de Laue  $2/m$ , centrossimétrica.

O grupo espacial  $P2_1/n$  é uma variante do grupo espacial  $P2_1/c$ , quando o eixo cristalográfico  $a$  é trocado por  $c$ . A condição de reflexão para classe integral está vinculada ao Tipo de Bravais e as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais estão vinculadas aos operadores de simetria  $2_1$  e  $n$ . O conteúdo da cela é gerado pelos operadores  $-1$ ,  $2_1$ , bem como, um plano de espelhamento-translação  $n$  paralelo ao plano  $a$ ,  $b$ .

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

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

$$N_{AM} = 1509.7(4) / 4 \times 18$$

$$N_{AM} \sim 21 \text{ átomos.}$$

Este número, considerando-se um erro experimental de +/-10%, permitiu uma previsão de uma molécula com a fórmula molecular empírica  $C_{15}N_3O_2$ , considerando-se, portanto, apenas os átomos não-hidrogenóides. Este modelo molecular previsto se confirmou, após a solução inicial e o refinamento final da estrutura cristalina e molecular do composto **(5)**. A fórmula molecular resultante foi  $[(NH_2)IC_6H_3NNC_6H_4CO_2CH_2CH_3]$ .

A solução inicial, incluindo as reflexões coletadas com exclusão das rejeitadas e o grupo espacial  $P2_1/n$ , decorreu via Métodos Diretos. Os átomos não-hidrogenóides complementares foram localizados nos mapas da distribuição eletrônica na cela unitária envolvendo-se Síntese de Fourier diferenciais e refinados em cada etapa com parâmetros térmicos isotrópicos e anisotrópicos, incluindo 1709 reflexões observadas.

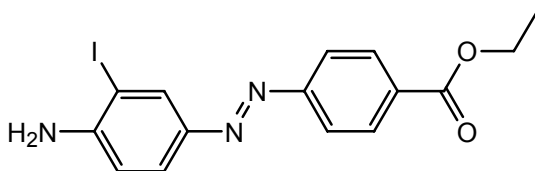
O refinamento final da estrutura molecular completa, reunindo 192 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico SADABS, resultou nos índices de discordância:

- Não-ponderado  $R_{1(\text{dados observados})} = 5,03 \%$
- Ponderado  $wR_2 = 12,11 \%$
- $R_1(\text{todos os dados}) = 9,91 \%$

Adicionalmente, o refinamento final incluiu 2810 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação  $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0,0000P)^2 + 0,00 P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (*maximal shift/e.s.d*) foi 0,000. Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97.

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do composto **(5)** encontram-se reunidos na **Tabela 9**, pág.84.

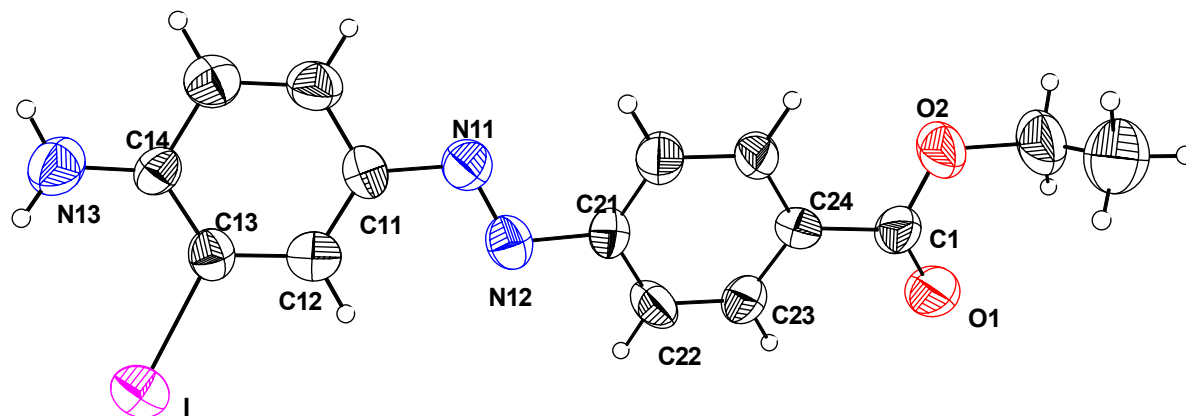
A estrutura cristalina de **(5)** consiste em uma molécula orgânica com o grupo funcional N=N interligando dois anéis benzênicos, caracterizando azocomposto. A geometria em torno da dupla ligação N=N foi confirmada como *trans* após a determinação estrutural. (**Figura 4.12**).



**Figura 4.12-** Representação esquemática da molécula **(5)**

Uma das características mais exploradas das moléculas azoaromáticas é a capacidade de isomerização através do grupo azo, devido a irradiação nas bandas de transferência de carga. Em 1937, Hartley observou que, quando a molécula de azobenzeno é exposta a luz visível, certas propriedades ópticas são alteradas. Pela analogia com os efeitos de isomerização e com a alteração de propriedades como ponto de fusão e momento de dipolo elétrico de outras classes moleculares, Hartley concluiu sobre a existência de isômeros *trans* (Z) e *cis* (E), que foram confirmados através de medidas de raios-X. O isômero *trans* é termodinamicamente mais favorável que o *cis*, e predomina sob temperatura e iluminação ambientes.<sup>69</sup>

Na **Figura 4.13** é representado a projeção estrutural da molécula (**5**) com a numeração dos principais átomos, incluindo parâmetros térmicos anisotrópicos.



**Figura 4.13-** Projeção da estrutura molecular do 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (**5**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

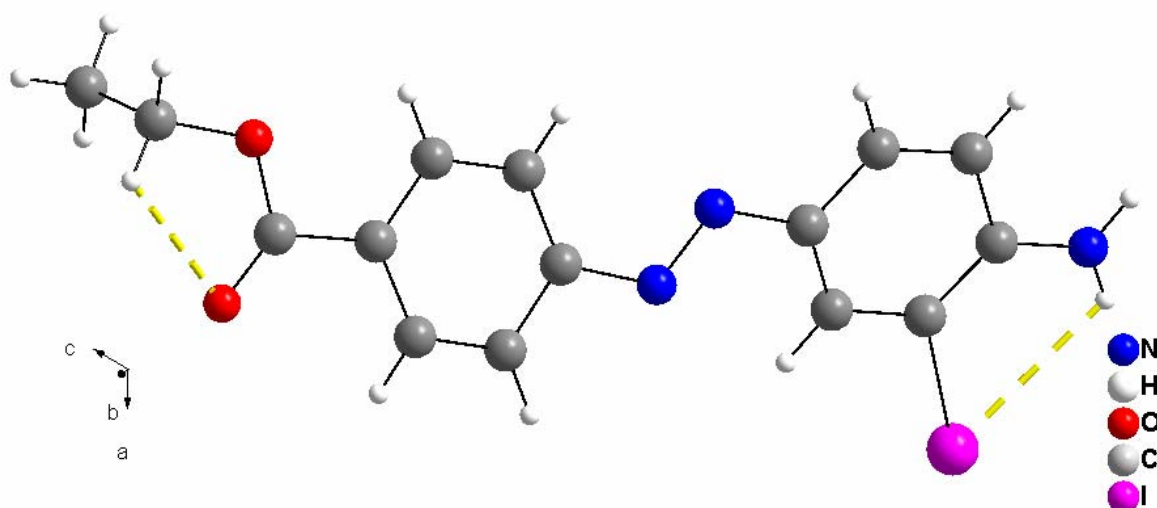
Na **Tabela 17** estão mostrados os principais comprimentos e ângulos de ligação para a molécula 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (**5**).

**Tabela 17:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **5**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
N(13)-C(14)	1,341(8)	C(1)-O(2)-C(2)	116,9(5)
O(2)-C(1)	1,333(9)	C(3)-C(2)-O(2)	106,7(7)
O(2)-C(2)	1,486(9)	N(13)-C(14)-C(13)	124,9(6)
C(2)-C(3)	1,456(12)	N(13)-C(14)-C(15)	118,2(5)
I(1)-C(13)	2,107(6)	C(12)-C(11)-N(11)	125,6(6)
C(11)-N(11)	1,420(8)	C(16)-C(11)-N(11)	115,8(6)
O(1)-C(1)	1,179(8)	O(1)-C(1)-O(2)	124,4(7)
C(1)-C(24)	1,493(9)	O(1)-C(1)-C(24)	124,6(7)
N(12)-N(11)	1,267(7)	O(2)-C(1)-C(24)	111,0(6)
N(12)-C(21)	1,445(8)	N(11)-N(12)-C(21)	112,7(5)
		C(14)-C(13)-I(1)	120,5(5)
		C(12)-C(13)-I(1)	116,0(4)
		N(12)-N(11)-C(11)	113,8(5)
		C(26)-C(21)-N(12)	125,0(6)
		C(22)-C(21)-N(12)	115,2(6)

As moléculas do composto azoaromático (**5**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular, envolvendo ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

Para ilustrar este arranjo, na **Figura 4.14**, observa-se às ligações de hidrogênio intramoleculares não-clássicas C2-H2...O1 e N13-H13...I. Também são observadas duas ligações de hidrogênio intermolecular C23-H23...O1 e N13-H13...N13. Os parâmetros geométricos para as interações estão listados na **Tabela 18**.



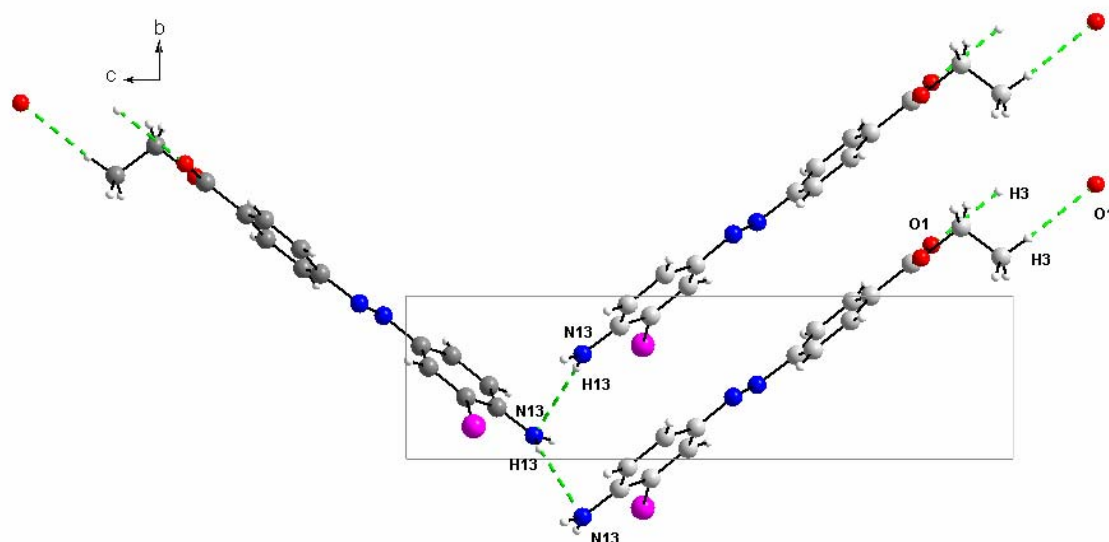
**Figura 4.14** – Projeção das interações intramoleculares na molécula 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (**5**)

**Tabela 18:** Parâmetros geométricos para as interações intramoleculares e intermoleculares em (Å, °)

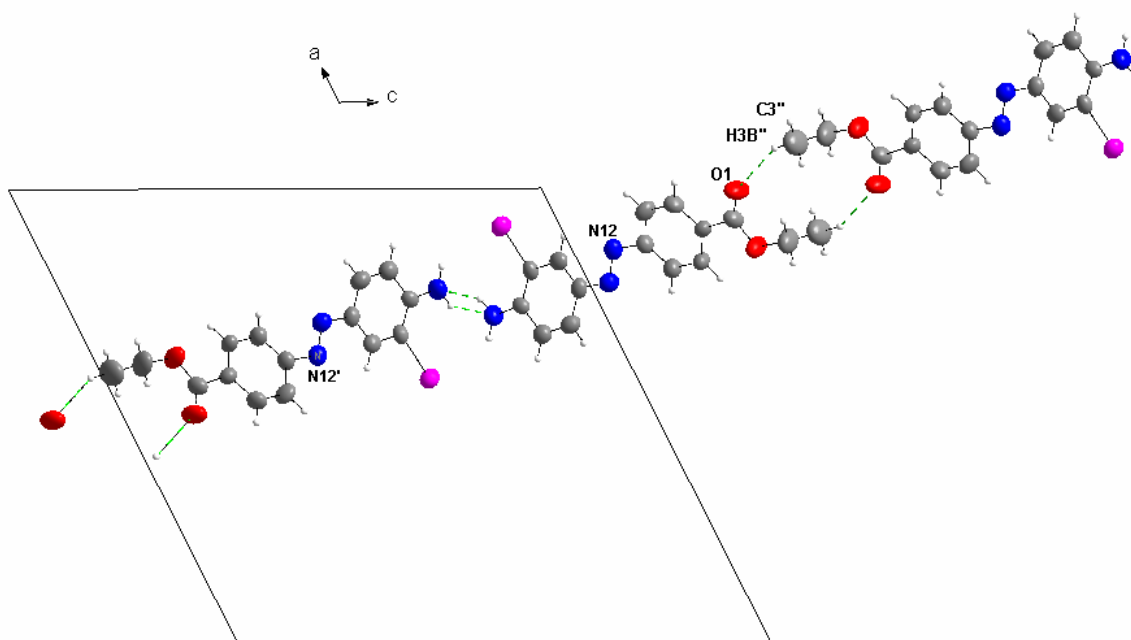
Intramoleculares				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N13-H13...I	0,86	2,84	3,279(6)	114
C2-H2...O1	0,97	2,34	2,695(12)	101
Intermoleculares				
N13-H13...N13	0,86	2,52	3,244(8)	142
C3"-H3B"...O1	0,96	2,58	3,467(11)	153

No estado sólido a estrutura cristalina de (**5**) contém moléculas que através de interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio clássicas, se organizam na forma de uma cadeia unidimensional infinita ao longo de [101], ou seja, ao longo

do eixo cristalográfico **c** (Figura 4.15). Na Figura 4.16, vista [010], destaque para as interações intermoleculares em verde mostrando o arranjo supramolecular formado.



**Figura 4.15** - Projeção da cela elementar na direção [100], destacando-se uma cadeia parcial formada por três moléculas de 2-iodo-4-(aminofenildiazenil)-1-(4-benzoato) de etila (**5**) ao longo da direção cristalográfica [101].



**Figura 4.16** - Projeção da cela elementar na direção [010], destacando o arranjo formado em função das interações intramoleculares e intermoleculares de (**5**) ao longo da direção cristalográfica [011]. [Código de simetria: (')  $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (")  $2-x, 4-y, 3-x$ ]

#### 4.4.4. Estudo por Difração de raios-X do complexo *bis*[1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio (II) (6)

Monocristais do complexo (6), na forma de blocos laranja-escuros com brilho vítreo, foram isolados à partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 4280 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 2,28° a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.

A coleta total envolveu 29224 reflexões com a rejeição de 7461, totalizando 21763 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP* para a determinação do grupo espacial utilizado para a solução da estrutura cristalina e molecular.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura (6), encontram-se na **Tabela 10**, pág 85.

#### Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (6)

O complexo (6) cristaliza no sistema monoclinico. A solução da estrutura cristalina e molecular decorreu com o grupo espacial *C2/c* (n.º. 15 - *International Tables for Crystallography*). Analisando-se a classe de reflexões integrais (*hkl*), observa-se a condição de reflexão  $h+k=2n$  que confirma o Tipo de Bravais *C* para a rede cristalina tridimensional (cela unitária com faces centradas na direção cristalográfica [001]).

Considerando-se inicialmente todos os átomos em posições cristalográficas gerais no grupo espacial *C2/c* e um número de fórmulas elementares (*Z*) igual a oito (máximo neste grupo), a previsão do número de átomos não-hidrogenóides integrantes da parte assimétrica da estrutura molecular do complexo vale:

$$N_{AM} = 5893,81 \text{ \AA}^3 / 8 \times 18$$

$$N_{AM} = 40,93 \sim 41 \text{ átomos.}$$

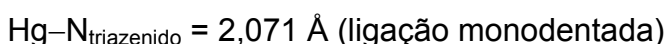


Este número, considerando-se um erro experimental permitido e aproximado de  $\pm 10\%$ , envolve a previsão de um complexo mononuclear com a fórmula empírica  $C_{30}F_2HgN_6O_4$  (apenas átomos não-hidrogenóides na molécula). Admitindo-se a carga formal  $2^+$  do íon mercúrio e um complexo neutro, a fórmula prevista seria  $\{Hg[C_2H_5OC(O)C_6H_4NNNC_6H_4F]_2\}$ , portanto, com dois ligantes triazenido na esfera de coordenação do íon mercúrio(II). Ambos ligantes triazenidos relacionam-se através de um centro de inversão coincidente com o íon mercúrio(II), resultando uma molécula centrossimétrica no grupo espacial  $C2/c$ . Este modelo previsto resultou ser correto após a solução e o refinamento completo da estrutura cristalina e molecular de complexo.

A solução primária da estrutura foi obtida via Métodos Diretos, incluindo 5479 reflexões únicas (simetricamente independentes) das 21763 reflexões coletadas e o grupo espacial  $C2/c$ .

A obtenção das coordenadas cristalográficas fracionárias do íon de Hg(II) no âmbito da parte assimétrica da cela elementar decorreu da avaliação do melhor modelo para a estrutura molecular do complexo, a partir do refinamento dos conjuntos de ângulos de fase coletados. O modelo escolhido como solução, apresentou as coordenadas fracionárias  $x = 0,5$ ;  $y = -0,5$  e  $z=0$  para o íon metálico no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar.

Estas coordenadas correspondem a posição cristalográfica espacial do íon Hg(II) sobre um centro de inversão no grupo espacial  $C2/c$ . Para a solução preliminar admitida correta, também foram consideradas as distâncias observadas entre o íon metálico localizado e os átomos de nitrogênio envolvidos na sua primeira esfera de coordenação:



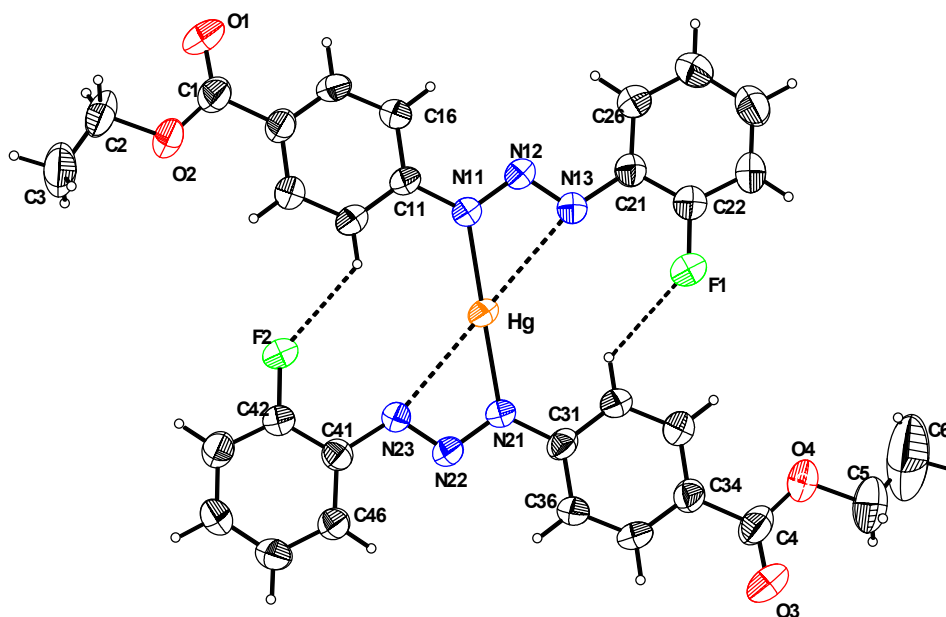
Após a etapa da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados nos mapas da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária através de Sínteses de Fourier diferenciais. Os parâmetros dos átomos localizados foram refinados em cada etapa com variáveis térmicas anisotrópicas, incluindo 4280 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular integral, somando 390 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*, convergiu nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados) (2,22%),  $R_1$ (todos os dados) (3,52%) e ponderado  $wR_2$  (5,09%). O refinamento final incluiu 21763 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0260P)^2 + 0,0000P]$  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.

Os fatores de espalhamento atômicos correspondem aos incluídos no programa SHELXL-97.

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se na **Tabela 10**, pág. 85.

A estrutura molecular de **(6)** corresponde a um complexo mononuclear de Hg(II) com número de coordenação dois. Dois ânions descendentes da molécula 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazeno atuam fundamentalmente como ligantes monodentados, determinando uma geometria de coordenação linear ao centro metálico (**Figura 4.17**). No complexo, dois ligantes 1,3-diaril substituídos desprotonados estão coordenados numa via oposta para um íon Hg(II) por meio de duas ligações primárias Hg – N e duas interações secundárias Hg – N, demonstradas como linhas tracejadas na **Figura 4.17**. A unidade assimétrica é formalmente relacionada com a outra metade da molécula através de um centro de inversão, localizado sobre o íon Hg<sup>2+</sup>.



**Figura 4.17** - Projeção da estrutura molecular do complexo (**6**). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 50%.

As distâncias e os ângulos de ligação estão selecionados na **Tabela 19**.

**Tabela 19:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **6**. Entre parênteses está o desvio padrão. Código de simetria: (') -x, -y, 1-z;

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
C(41)-N(23)	1,398(4)	N(22)-N(21)-Hg	115,36(19)
C(42)-F(2)	1,350(4)	C(31)-N(21)-Hg	125,5(2)
C(11)-N(11)	1,405(4)	N(23)-N(22)-N(21)	111,8(3)
C(21)-N(13)	1,419(4)	N(22)-N(23)-C(41)	114,8(3)
C(22)-F(1)	1,347(4)	N(12)-N(11)-C(11)	118,5(3)
N(21)-N(22)	1,324(4)	N(12)-N(11)-Hg	116,3(2)
N(21)-Hg	2,067(2)	C(11)-N(11)-Hg	125,2(2)
N(22)-N(23)	1,275(4)	N(13)-N(12)-N(11)	111,3(3)
N(11)-N(12)	1,327(4)	N(12)-N(13)-C(21)	113,5(3)
N(11)-Hg	2,065(3)	N(11)-Hg-N(21)	179,00(11)
N(12)-N(13)	1,269(4)	C(6)-H(6)-O(1)	138 (7)

A geometria de coordenação do íon Hg(II) é linear, típica para este íon com hibridização *sp*, destacando-se as ligações Hg-N(11) [2,065(3) Å] e Hg-N(13)

[2,784(3) Å]. Esta última classifica-se como uma ligação secundária, polarizada e fraca, porém suficiente para estabilizar uma interação metal-nitrogênio. Portanto, o ligante triazenido encontra-se ligado de forma assimétrica ao centro metálico. Estas distâncias entre Hg – N e Hg...N são similares às distâncias de ligação correspondentes no complexo triazenido sintetizado por Bonini<sup>93</sup>, {[Hg<sup>II</sup>(NNN(PhR')<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (R = NO<sub>2</sub>, F), Hg – N(11) = 2,077(4) e Hg...N(13) = 2,768(3) Å.

O ângulo de ligação N11–Hg–N21 de 179,0(1) ° no complexo (**6**) admitindo-se a ordem de grandeza do erro experimental pode ser considerado equivalente ao ideal para uma geometria de coordenação linear.

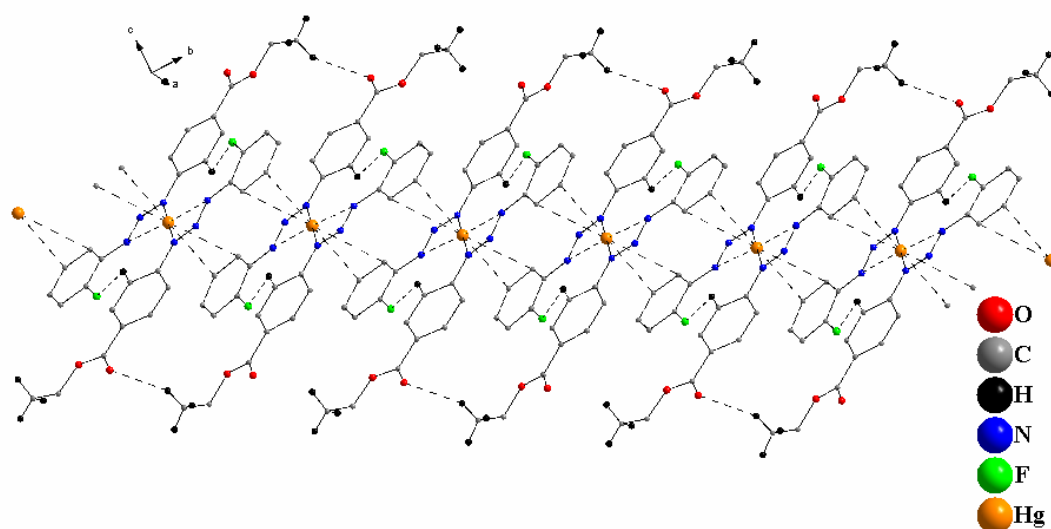
Como consequência do modo de coordenação monodentado do ligante triazenido, os comprimentos das ligações N(11)-N(12) [1,324(4) Å] e N(12)-N(13) [1,269(4) Å] são diferenciados. O comprimento da ligação N(11)-N(12) é menor que o valor característico para uma ligação simples N–N (1,44 Å), enquanto que o comprimento da ligação N(12)-N13 é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å). Por outro lado as ligações N(11)-C(11) [1,405 (4) Å] e N(13)-C(21) [1,419(4) Å], são mais curtas que a esperada para uma ligação simples N-C<sub>aril</sub> (1,452 Å para aminas secundárias, NHR<sub>2</sub>, com R envolvendo carbono com hibridização *sp*<sup>2</sup>). Estes valores juntamente com os comprimentos de ligação N–N acima observados, que implicam em ligações com caráter parcial de duplas, evidenciam uma deslocalização dos elétrons  $\pi$  na cadeia triazenídica N–N=N desprotonada na direção dos substituintes 4-etoxila e 2-flúorofenila terminais.

O comprimento de ligação Hg–N(11) [2,065(3) Å] e Hg–N(21) [2,067(3) Å] é significativamente mais curto que a soma dos raios covalentes (2,275 Å) e, corresponde a uma ligação covalente simples.

A estrutura do complexo (**6**) [Hg<sup>II</sup>(RPhNNNPhR')<sub>2</sub>]<sub>n</sub> [R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O, R' = F] possui interações intramoleculares entre C – H...F [C(32)...F(1) = 3,139(4) Å e C(22) – H(32)...F(1) = 124°; C(12)...F(2) = 3,078(6) Å e C(12) – H(12)...F(2) = 128°] e intramoleculares C – H...O [C(6)...O(1) = 3,323(4) Å e C(6) – H(6)...O(1) = 138°].

As moléculas do complexo (**6**) estão associadas através de interações Hg-areno- $\eta^2, \eta^2$   $\pi$  entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos levando a formação de uma unidade dimérica [Hg<sup>II</sup>(RPhNNNPhR')<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Os dois anéis fenila da interação Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$  estão localizados paralelamente ao plano molecular principal do complexo  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]$  e coordenado ao íon Hg(II) numa ligação do tipo  $\pi$ . Em cada molécula os dois anéis fluorofenil da cadeia triazenídica estão ligadas diretamente ao centro metálico, acima e abaixo do plano, reforçando o encadeamento da rede. Deste modo, cada unidade  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_2$  está ligada com outras duas através de quatro interações secundárias do tipo metal- $\eta^2$ . Dois átomos de carbono C21 e C26 do anel possuem distâncias curtas notáveis para o íon Hg(II): estas pequenas distâncias intermoleculares a partir do centro Hg(II) em direção aos anéis fenil são 3,270(4) Å  $[\text{Hg}\cdots\text{C}(26)']$  e 3,302(4) Å  $[\text{Hg}\cdots\text{C}(25)']$ ; código de simetria (')  $-x, -y, 1-z$ . A distância do íon metálico para o ponto central da ligação C(25)'–C(26)' é 3,20 Å. As distâncias dos átomos de carbono do fragmento 2-F(2)C41-C46 também são particularmente curtas  $[\text{Hg}\cdots\text{C}(45)'] = 3,167(4)$  Å e  $[\text{Hg}\cdots\text{C}(46)'] = 3,320(3)$  Å; código de simetria (")  $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ . A distância do íon metálico Hg<sup>2+</sup> ao ponto central da ligação C(45)-C(46) é de 3,13 Å. As unidade dímeras  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_2$  formam, portanto, uma cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [110]. A **Figura 4.18** mostra o arranjo unidimensional formado por três unidades dímeras  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_2$  [R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O, R' = F] ao longo da direção [110].



**Figura 4.18** - Projeção do arranjo unidimensional formado por três unidades dímeras  $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{RPhNNNPhR}')_2]_2$  [R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O, R' = F] ao longo da direção [110] [Código de simetria: (')  $-x, -y, 1-z$ ; (")  $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ ].

Comparando o arranjo supramolecular observado para o complexo (6) com os arranjos de complexos similares de mercúrio, observa-se que a particular arquitetura unidimensional na qual as unidades dímeras da cadeia se relaciona através de interações intermoleculares Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$  é inédita na literatura.

O arranjo cristalino deste tecton está publicado na Revista *Z. Anorg. Allg. Chem.*<sup>140</sup> (Vide **Anexo C**, pág. 137)

#### 4.4.5. Estudo por Difração de raios-X do complexo *cis-bis*[3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina)níquel(II) (7)

Monocristais do complexo (7), na forma de prismas castanho-escuros com brilho vítreo, foram isolados a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo metanol e THF.

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 1230 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald relacionados à região de varredura angular de 2,42° a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.

A coleta total envolveu 27330 reflexões com a rejeição de 6800, totalizando 20530 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP* para a determinação do grupo espacial utilizado para a solução da estrutura cristalina e molecular.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento da estrutura (7), encontram-se na **Tabela 10**, pág. 85.

#### Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo (7)

A solução da estrutura cristalina e molecular decorreu com o grupo espacial *Pbcn* (n°. 60 - *International Tables for Crystallography*). Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue *mmm* e inclui quatro unidades assimétricas na cela.

A previsão do número de átomos não-hidrogenóides constituintes na estrutura molecular do complexo (7) pode ser calculado pela fórmula [ $N_{AM} = V_{CE}/Z \times 18$ ], onde

<sup>140</sup> HÖRNER, M.; BROCH, F.; VISENTIN, L.C.; *Z.Anorg. Allg. Chem.*, 632, 1779-1782, 2007.

temos  $Z$  igual a 4 e o volume da cela igual a 3939,6(4) tendo-se como resultado 55 átomos não-hidrogenóides. Este resultado está de acordo com o erro experimental de  $\pm 10\%$ .

Obteve-se a solução primária da estrutura via Métodos Diretos, incluindo 3663 reflexões simetricamente independentes das 20530 reflexões coletadas e o grupo espacial  $Pbcn$ .

O melhor modelo para a estrutura do complexo na solução preliminar foi obtido a partir das coordenadas cristalográficas fracionárias do íon Ni(II) no mapa da distribuição da densidade eletrônica na cela elementar, encontrando-se 85% da densidade eletrônica. As coordenadas do íon Ni(II) e distâncias de ligação selecionadas para esta etapa preliminar estão descritas na **Tabela 20**.

**Tabela 20** - Coordenadas do íon Ni(II) e comprimentos de ligação selecionados para a etapa preliminar da resolução da estrutura do composto (7).

Coordenadas do Ni(II)	Distâncias de ligação (Å)
$x = 0,2500$	Ni–N1 <sub>triazenido</sub> = 2,127
$y = 0,2500$	Ni–N3 <sub>triazenido</sub> = 2,093
$z = 0$	Ni–N31 <sub>piridina</sub> = 2,065

Após a etapa da solução da estrutura, os átomos não-hidrogenóides complementares da molécula do complexo foram localizados nos mapas da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária através de Sínteses de Fourier diferenciais. Os parâmetros dos átomos localizados foram refinados em cada etapa com variáveis térmicas anisotrópicas, incluindo 1230 reflexões observadas.

O refinamento final da estrutura molecular integral, somando 213 parâmetros, incluindo parâmetros térmicos isotrópicos para os átomos de H, anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides e a correção de intensidades dos dados de reflexão em função de processos de absorção pelo método semi-empírico *SADABS*, convergiu nos índices de discordância não-ponderado  $R_1$ (dados observados) (6,75%),  $R_1$ (todos os dados) (20,78%) e ponderado  $wR_2$  (16,85%). O refinamento final incluiu 20530 reflexões observadas com  $[I > 2(\sigma(I))]$ , a equação de ponderação,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0953P)^2 + 0,0000P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  e a razão máxima deslocamento/desvio padrão estimado (maximal shift/e.s.d.), foi 0,000.

Os fatores de espalhamento atômicos correspondem aos incluídos no programa SHELXL-97.

Detalhes adicionais com referência à coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina e molecular, encontram-se na **Tabela 10**, pág. 85.

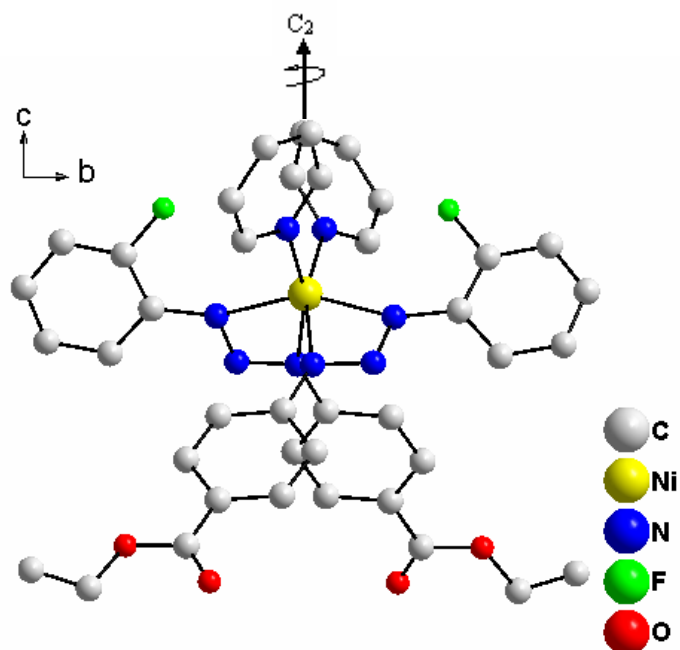
### **Discussão da estrutura cristalina/molecular do composto (7)**

A estrutura molecular do composto **(7)** revela-se como um complexo mononuclear de níquel(II) com número de coordenação seis. A sua esfera de coordenação está constituída de duas moléculas de piridina (py) atuando de forma neutra em posição *cis* e duas moléculas de ligante desprotonadas, que atuam de forma quelante quando ligado ao íon níquel(II). Desta forma, para o composto **(7)**, a geometria de coordenação é octaédrica com distorção rômbrica ao centro metálico. A distorção rômbrica se caracteriza basicamente quando todas as distâncias das ligações dos três semi-eixos do octaedro são diferentes, causando assim valores de distâncias e ângulos de ligação diferentes.

A parte assimétrica é constituída por um ligante triazenído desprotonado  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{F}^-]$  e uma molécula de piridina.

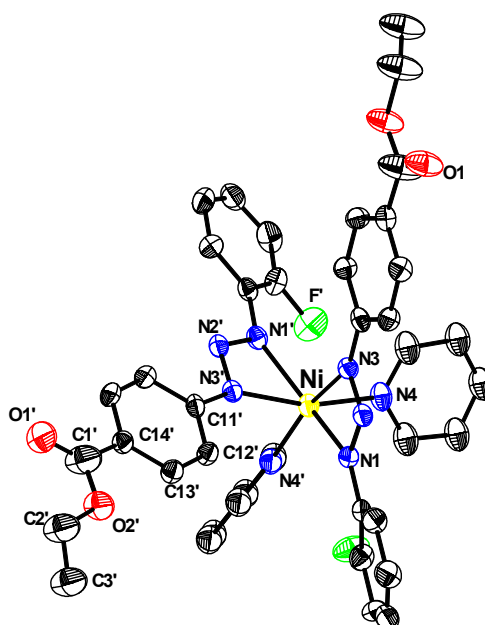
O complexo **(7)** situa-se sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2, ou seja, a parte assimétrica é constituída por meia molécula do composto e a outra metade é gerada por simetria. Observa-se que íon Ni(II) está localizado sobre um eixo de rotação cristalográfico de ordem 2. A operação de rotação por 180° transforma as coordenadas dos átomos componentes dos ligantes na parte assimétrica para os átomos equivalentes por simetria, completando a geometria de coordenação do íon Ni(II). Dessa forma as moléculas de piridina estão coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra. A **Figura 4.19** mostra a projeção complexo *trans-bis*[3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina) níquel(II) **(7)** onde é possível identificar o eixo de ordem 2 da molécula.





**Figura 4.19** – Projeção da estrutura molecular do composto **(7)**. Observa-se o eixo de ordem 2 imaginário paralelo ao eixo z. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização.

Na **Figura 4.20** destaca-se a estrutura de forma ser possível verificar a numeração dos átomos, principalmente da parte assimétrica.



**Figura 4.20** - Projeção a estrutura molecular do composto **(7)** com a respectiva numeração dos átomos constituintes. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para melhor visualização. Código de simetria para (')  $-x, y, \frac{1}{2}z$ .

A seguir na **Tabela 21**, estão os principais valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **(7)**.

**Tabela 21:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **7**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
Ni-N(4)	2,064(5)	N(4)-Ni-N(4)	95,8(3)
Ni-N(4)	2,064(5)	N(4)-Ni-N(3)	164,2(2)
Ni-N(3)	2,094(4)	N(4)-Ni-N(3)	90,30(17)
Ni-N(3)	2,094(4)	N(3)-Ni-N(1)	60,43(18)
Ni-N(1)	2,126(5)	N(3)-Ni-N(1)	99,72(18)
Ni-N(1)	2,126(5)	N(2)-N(3)-Ni(1)	96,2(3)
N(3)-N(2)	1,316(6)	N(1)-N(2)-N(3)	108,2(5)
N(3)-C(1)	1,384(7)	C(31)-N(4)-Ni	123,3(5)
N(1)-N(2)	1,306(5)	C(33)-N(4)-Ni	120,3(5)
N(1)-C(7)	1,409(7)	C(11)-C(12)-F(1)	117,3(7)
F(1)-C(12)	1,369(7)	C(7)-C(12)-F(1)	116,8(7)

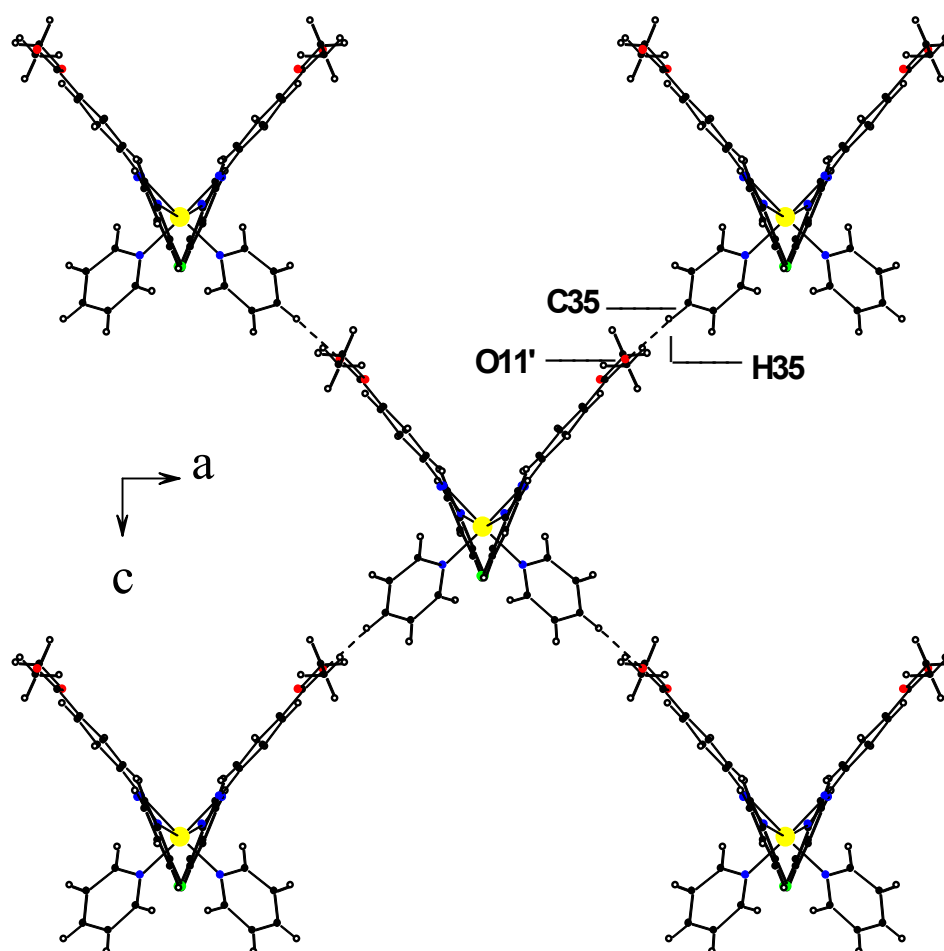
O valor médio das distâncias de ligação entre N1 – N2 e N2 – N3 é igual a 1,311(4). Este valor médio é maior que o comprimento de ligação típico para uma ligação dupla, N=N (1,24 Å). Observando-se ainda os valores de distância de ligação entre N1 – C11 e N3 – C21 têm-se 1,384(7) e 1,409(7), respectivamente. Estes valores, juntamente com os valores N – N observados caracterizam ligações com caráter parcial de duplas, evidenciando uma deslocalização dos elétrons  $\pi$  na cadeia triazenídica desprotonada na direção dos substituintes 2-fluorofenila terminais.

O íon Ni(II) está coordenado ao fragmento triazenídico pelos átomos de nitrogênio N1 e N3, apresentando valores de distâncias de ligação entre N1 – Ni [2,094(3) Å] e N3 – Ni [2,127(3) Å] respectivamente, formando um anel de 4 membros tencionado devido ao ângulo agudo entre N1 – Ni – N3 [60,25(12)°]. O ângulo da cadeia triazenídica N1 – N2 – N3 [108,05(3)] é característico, diferenciando-se pouco de outros complexos, tanto para monodentados quanto bidentado.

Destaca-se que a estrutura do composto apresenta interações intramoleculares entre C31–H31...F1 [C31...F1 = 3,317(5) e C31–H31...F1 = 145°]. Além das ligações de hidrogênio intramoleculares, a estrutura cristalina do complexo

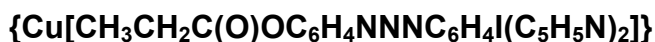
(7) apresenta ligações intermoleculares C35–H35···O11' [ $C35\cdots O11' = 3,297(8)$  e  $C35-H35\cdots O11' = 166^\circ$ ]; código de simetria: ('):  $-1/2-x, y, 1/2+z$ , que formam cadeias moleculares bidimensionais orientadas nas direções cristalográficas [001] e [100], como mostra a **Figura 4.21**.

O íon metálico Ni(II) coordenado pelos ânions ligantes 3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil) triazenido é inédito. A utilização deste ligante, estrategicamente substituído nos grupos 4-etoxicarbonilfenilas terminais, foi usado para verificar a ocorrência de interações, intramoleculares e intermoleculares, mostrando que a presença de ligações de hidrogênio é responsável pela auto-associação formando cadeias supramoleculares bidimensionais no estado sólido. O comportamento observado para a coordenação do íon Ni(II) encontra-se condizente com dados encontrados na literatura.



**Figura 4.21** – Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares que unem as moléculas da rede cristalina do composto (7) formando uma rede supramolecular bidimensional. [Código de simetria: ('):  $-1/2-x, y, 1/2+z$ ]

#### 4.4.6. Estudo por Difração de raios-X do complexo *trans-bis*[3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-*bis*(piridina)cobre(II)(8)



Cristais vermelho-escuros com hábito prismático do complexo (8) foram conseguidos a partir da evaporação lenta da solução-mãe da reação, contendo uma mistura de metanol / THF. Detalhes adicionais referentes à síntese do complexo (8), no Capítulo 3, pág. 69.

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram obtidos com base no refinamento de 3828 reflexões obtidas em quadrantes distintos da Esfera de Ewald, relacionados à região de varredura angular de 3,16 a 25,50° e refinadas pelo método dos mínimos quadrados ao final da coleta de dados de intensidades.

O total de 25462 reflexões envolveu a rejeição de 3654, totalizando 21808 reflexões que foram envolvidas ao programa *XPREP* para a determinação do grupo espacial destinado à solução da estrutura.

Parâmetros cristalográficos e detalhes adicionais referentes à coleta de dados e refinamento do complexo (8), estão listados na **Tabela 10**, pág. 85.

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

O complexo (8) cristaliza no sistema monoclinico. Obteve-se a solução da estrutura com o grupo espacial  $P2_1/n$  (n.º 14 - *International Tables for Crystallography*). Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta simetria Laue 2/m e inclui duas unidades assimétricas na cela unitária. Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral ( $hkl$ ), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação deduz-se que a cela unitária apresenta Tipo de Bravais *P*.

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



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

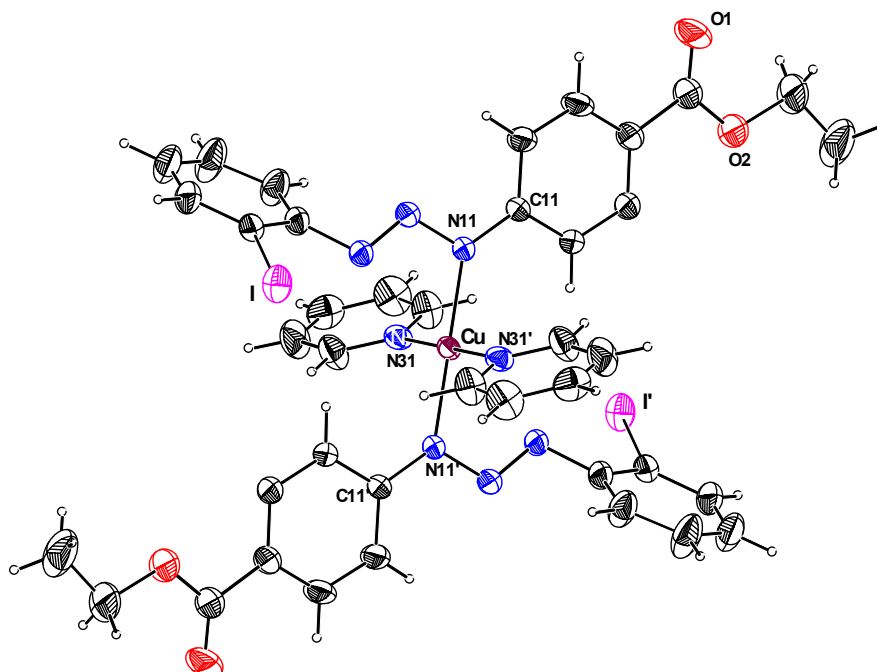
Resumo referente à solução inicial e refinamentos no complexo (8) encontra-se inseridos na Tabela 22.

**Tabela 22** - Dados da solução e refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (8).

Parâmetros Térmicos	N.º parâmetros [ $I > 2\sigma(I)$ ]	Reflexões Observadas	$R_1$ (não-ponderado)
Isotrópicos Sem H	182	3081	10,43%
Anisotrópicos Sem H	252	3081	5,68%
Anisotrópicos Com H	252	3081	3,19%

### A estrutura cristalina e molecular do complexo (8)

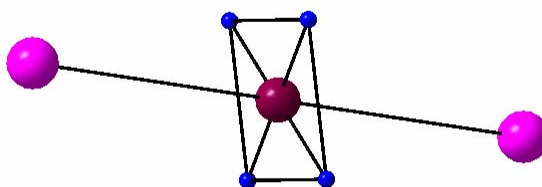
A estrutura cristalina de (8) é constituída de moléculas discretas do complexo mononuclear neutro de cobre(II), com íon metálico individualmente tetracoordenado, conforme a **Figura 4.22**.



**Figura 4.22** - Projeção da estrutura molecular do complexo (8). Elipsóides térmicos em um nível de probabilidade de 30%. [Código de simetria: (') 1-x, -y, 1-z].

O íon metálico  $\text{Cu}^{\text{II}}$  localiza-se em posições cristalográficas gerais  $x, y, z$  com as coordenadas fracionárias [Cu1: 0,5; 0; 0,5], de maneira que a molécula do complexo inclui um íon ligante  $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{I})]^-$  e duas moléculas neutras de piridina na esfera de coordenação do íon  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Fundamentalmente, a geometria de coordenação mais comum do íon de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  é octaédrica. No complexo (**8**), cada íon  $\text{Cu}^{\text{II}}$  encontra-se coordenado por um ânion 2-(iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido através do átomo N11 [Cu–N11 = 1,979(2)Å], duas moléculas neutras de piridina, através dos átomos de N31 e N41 [Cu–N31 = 2,050(2)Å] resultando em uma geometria de coordenação quadrática – planar, conforme **Figura 4.23**.



**Figura 4.23** – Projeção estrutural da esfera de coordenação do íon cobre (II) do complexo (**8**). Arestas em destaque para melhor visualizar a geometria quadrática-plana.

O ambiente de coordenação do complexo não sofre nenhuma distorção. O desvio médio quadrático (r.m.s.) para o ambiente de coordenação é 0,0006 Å. Todos os átomos envolvidos no ambiente de coordenação estão no plano. O ângulo entre N31-Cu-N31' é 180,00° (16) e o ângulo entre N11-Cu-N11'' é 180, 0° (3). Estes ângulos estão condizentes com uma geometria de coordenação quadrática-plana,  $\text{dsp}^2$ , característica em complexos de cobre.

A seguir na **Tabela 23**, estão os principais valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto (**8**).

**Tabela 23:** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **8**. Entre parênteses está o desvio padrão.

Comprimentos de ligação		Ângulo entre Ligações	
Ligações	(Å)	Ligações	(°)
I-C(22)	2.091(4)	N(11)-Cu-N(31)	87.15(10)
Cu-N(11)	1.979(2)	N(11)'1-Cu-N(31)	92.85(10)
Cu-N(11)'	1.979(2)	N(11)-Cu-N(31)'	92.85(10)
Cu-N(31)	2.050(3)	N(11)'1-Cu-N(31)'	87.15(10)
Cu-N(31)'	2.050(3)	N(31)-Cu-N(31)'	180.00(16)
N(13)-N(12)	1.299(3)	N(13)-N(12)-N(11)	111.2(2)
N(12)-N(11)	1.325(3)	N(12)-N(11)-Cu	112.02(17)
N(11)-C(11)	1.403(4)	C(11)-N(11)-Cu	132.3(2)
		C(23)-C(22)-I	118.7(3)
		C(21)-C(22)-I	120.4(2)

Utilizando-se o programa *Platon*, devidamente parametrizado para reconhecer a existência de ligações de hidrogênio, observa-se que no complexo (**8**) não forma-se arranjo supramolecular através de ligações de hidrogênio, similar ao que acontece nos outros complexos discutidos nesta dissertação. Possivelmente, a questão do volume da entidade mínima e a não existência de outras ligações covalentes não-clássicas na estrutura impediram a aproximação das moléculas na cela, de modo que o arranjo supramolecular não fosse favorável.



***CAPÍTULO 5 -  
CONCLUSÕES***

Considerando-se os objetivos iniciais propostos para esta dissertação e os resultados obtidos:

- I. Evidencia-se a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo N-H...O e C-H...X (F, Cl, Br) para as moléculas 4-(etoxicarbonilfenil)-2-(halofenil)triazeno resultando em um arranjo supramolecular unidimensional orientados na direção cristalográfica [100] na cela elementar da rede cristalina tridimensional.
- II. Na estrutura cristalina do composto **6** observa-se a formação de um auto-arranjo (técton) formado por interações metal areno  $\pi$  entre o íon Hg(II) e os átomos de carbono dos anéis periféricos dos dois complexos vizinhos levando a formação de uma unidade dímica. Este composto apresenta especial interesse por ser o primeiro exemplo na literatura de complexo triazenido de Hg(II) na qual as unidades dímeras da cadeia se relacionam através de interações intermoleculares Hg-areno- $\eta^2, \eta^2 \pi$  levando a formação de uma cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [110].
- III. O composto **7** apresenta os ligantes triazenidos coordenados de forma bidentada ao íon Ni(II), apresentando geometria de coordenação octaédrica com distorção rômica ao centro metálico. A sua esfera de coordenação é constituída por dois íons triazenidos  $[\text{FC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5]^-$  e duas moléculas neutras de piridina coordenadas em geometria *cis*, uma em relação à outra. A sua estrutura molecular apresenta interações intramoleculares e intermoleculares responsáveis pela auto-associação formando uma cadeia bidimensional infinita ao longo do eixo cristalográfico [101].
- IV. As moléculas do complexo (**8**) não sofrem auto-associação através de ligações secundárias não-covalentes, tão pouco apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares de modo que não se observa um arranjo supramolecular no estado sólido.
- V. Verificou-se competição entre a formação dos isômeros triazeno (**4**) e azocomposto (**5**). Possivelmente o aumento da reatividade do fragmento aril foi

provocado pelo efeito do substituinte iodo no fragmento ligado a cadeia triazenídica. No estado sólido as moléculas de (**5**) associam-se na forma de um arranjo supramolecular bidimensional ao longo da direção [101], envolvendo ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

***CAPÍTULO 6 -  
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

- <sup>1</sup> MOORE, D. S. & ROBINSON, S.D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30,1-68, **1986**.
- <sup>2</sup> FENNER, H.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **1989**.
- <sup>3</sup> ZOLINGER, H.; *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Coumpounds*, VHC, **1994**.
- <sup>4</sup> PRIKRIL, J.; CERNY, M.; BELOHLAVOVÁ, H.; MACHACEK, V.; LYCKA, A.; *Dyes and Pigments*. 72, 392-402, **2007**.
- <sup>5</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; OLIVEIRA, J. S.; TELES, W.M.; FILGUEIRAS, C.A.L.; BECK, J.; *J. of Organomet. Chem.*, 691, 251–254, **2006**.
- <sup>6</sup> LENAN, J. T.; ROMAN, H. A.; BARROW, A. R; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*, 2183-2191, **1992**.
- <sup>7</sup> PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; SATARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *J. Organomet. Chem.*, 597,164-174, **2000**.
- <sup>8</sup> HÖRNER, M.; BECK,J.; STRÄHLE,J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622, 1177-1181, **1996**.
- <sup>9</sup> HÖRNER, M.; CASAGRANDE, I. C.; FENNER, H.; DANIELS, J. BECK, J.; *Acta Cryst. Section C* ; C59, m424-m426, **2003**.
- <sup>10</sup> HÖRNER, M.; CARRATU, V.; HERBST-IRMER, R.; MÖSSNER, C. M.; STRÄHLE, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 1, **2002**.
- <sup>11</sup> RODRIGUEZ, J. G.; PARRA-HAKE, M. AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*, 18, 3051, **1999**.
- <sup>12</sup> BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*, UFSM, **2003**.
- <sup>13</sup> BECK, J.; STRÄHLE, J.; *Z. Naturforsch*, 41b, 1381, **1986**.
- <sup>14</sup> HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; *Inorg. Chim. Acta*, 256, 327-329, **1997**.
- <sup>15</sup> BARKER, J.; KILNER, M.; *Coord. Chem. Rev.*, 133, 219-300, **1994**.
- <sup>16</sup> EDELMANN, F.T.; *Coord. Chem. Rev.*, 137, 1403-481, **1994**.
- <sup>17</sup> ESCOBAR, J.J.N.; ALVARADO, C. C.; MORENO, G.R.; MORALES, D.M.; WALSH, P.J.; PARRA HAKE, M.; *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No 15, **2007**.
- <sup>18</sup> GANTZEL, P.; WALSH, P.; *J. Inorg. Chem*, 37, 3450-3451, **1998**.
- <sup>19</sup> NIMITSIRIWAT, N.; GIBSON, V. C.; MARSHALL, E. L.; *Inorganic Chemistry*, 46, 23, **2007**.
- <sup>20</sup> WESTHUSIN, S.; GANTZEL, P.; WALSH, P.; *J. Inorg. Chem*, 37, 5956-5959, **1998**.
- <sup>21</sup> Disponível em <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi> , Acessado em **10/11/2007**.
- <sup>22</sup> VILLIS, P. C. M.; *Tese Doutorado*, UFSM, **2007**.
- <sup>23</sup> GIGLIO, V. F.; *Dissertação Mestrado*, UFSM, **2006**.
- <sup>24</sup> ROESKY, H. W.; ANDRUH, M.; *Coord. Chem. Rev.*, 236, 91-119, **2003**.
- <sup>25</sup> BRAMMER, L.; RIVAS, J.C. M.; ATENCIO, R.; FANG, S.; PIGGE, F. C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3855-3867, **2000**.
- <sup>26</sup> GRIESS, P.; *Proc. Roy. Soc. London*; 9, 594, **1859**.
- <sup>27</sup> GLADKOVA, V. F.; KONDRASHEV, Y. D.; *Krist.*; 17, 33, **1972**.
- <sup>28</sup> MELDOLA, R.; STREATFEILD, F.W.; *J. Chem. Soc.*, 51, 434, **1887**.
- <sup>29</sup> DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 909 , **1903**.
- <sup>30</sup> DIMROTH, O.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 3905 , **1906**.

- <sup>31</sup> CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE – CCDC. Banco de Dados. Disponível em <[www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)>. Acesso em novembro, **2007**.
- <sup>32</sup> SCHID, F. A.; HUTCHINSON, D. J.; *Cancer Res.*; **7**, 1671-1677, **1974**.
- <sup>33</sup> SHEALY, Y. F.; KRAUTH, C.A.; MONTGOMERY, J.A.; *J. Org. Chem*, **27**, 6, 2150, **1962**.
- <sup>34</sup> DRUCKREY, H.; IVANKOVIC, S.; PREUSSMANN, R.; *Naturwissenschaften*, **54**, 171, **1967**.
- <sup>35</sup> SANADA, M.; *DNA Repair*, **3**, 413-420, **2004**.
- <sup>36</sup> ALMEIDA, V.L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C.A.; DONNICI, C.L.; *Química Nova*, **28**, 1, 118-1129, **2005**.
- <sup>37</sup> RACHID, Z.; KATSOUHAS, A.; BRAHIMI, F.; JEAN-CAUDE, B. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; **13**, 2297-3300, **2003**.
- <sup>38</sup> CAPORASO, P.; TURRIZIANI, M.; VENDITTI, A.; MARCHESI, G.; *DNA Repair*, **6**, 1179 - 1186, **2007**.
- <sup>39</sup> MARCHESI, F.; TURRIZIANI, M.; TPRTORELLI, G.; AVVISATI, G.; TORINO, F.; VECCHIS, L.; *Pharmacological Research*, **56**, 275-278, **2007**.
- <sup>40</sup> CARVALHO, E.; FRANCISCO, A. P.; ILEY, J.; ROSA, E.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*; **8**, 1719-1725, **2000**.
- <sup>41</sup> CARVALHO, E.; ILEY, J.; PERRY, M.J.; ROSA, E.; *Pharmaceutical Research*, **15**, 6, 931-935, **1998**.
- <sup>42</sup> WANNER, M.J.; KOCH, M.; KOOMEN, G.; *J. Med. Chem*, **47**, 6875 - 6883, **2004**.
- <sup>43</sup> FARREL, N.; VARGAS, M.D.; MASCAREÑAS, Y.A.; GAMBARDELLA, M.T.D.; *Inorg. Chem.*; **26**, 9, 1426-1429, **1987**.
- <sup>44</sup> BURR, S. J.; MSELATI, A; THOMAS, E. W.; *Tetrahedron Letters*; **44**, 7307-7309, **2003**.
- <sup>45</sup> NISHIWAKI, K.; OKAMOTO, A.; MATSUO, K.; KAWAGUCHI, Y.; HAYASE, Y.; OHBA, K.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15**, 2856-2859, **2007**.
- <sup>46</sup> BUTTLER, R.N.; SHELLY, D.P.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*; 1101-1105, **1986**.
- <sup>47</sup> BRASĚ, S.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; LAZNY, R.; WANG, M.; *Tetrahedron Lett.*; **40**, 2105-2108, **1999**.
- <sup>48</sup> ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBBERLING, E.; GILLNER, A.; KÖBBERLING, J.; *Tetrahedron Lett.*; **45**, 2839-2841, **2004**.
- <sup>49</sup> GROSS, M. L.; BLANCK, D. H.; W. M. J.; *Org. Chem.*; **58**, 2104-2109, **1993**.
- <sup>50</sup> LAZNY, R.; POPLAWSKI, J.; KÖBBERLING, J.; ENDERS, D.; BRÄSE, S.; *Sinlett*; 1304-1306, **1999**.
- <sup>51</sup> LAZNY, R.; SIENKIEWICZ, M.; BRÄSE, S.; *Tetrahedron*; **57**, 5825-5832, **2001**.
- <sup>52</sup> RADEMANN, J.; SMERDKA, J.; JUNG, G.; GROSCHE, P.; SCHIMID, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **40**, 381-384, **2001**.
- <sup>53</sup> BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; **12**, 1845-1848, **2002**.
- <sup>54</sup> BRASĚ, S.; DAHMEN, S.; LAUTHERWASSER, F.; LEADBEATER, N. E.; SHARP, E. L.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; **12**, 1849-1851, **2002**.
- <sup>55</sup> LAZNY, R.; NODZEWSKA, A.; KLOSOWSKI, P.; *Tetrahedron*; **60**, 121-130, **2004**.
- <sup>56</sup> NICOLAU, K. C.; BODDY, C. N. C.; KOUMBIS, A. E.; NATARAJAN, S.; JAIN, N. F.; *J. Chem. Eur.*, **5**, 2602-2621, **1999**.

- <sup>57</sup> BRÄSE, S.; DAHMEN, S.; PFEFFERKORN, M.; *J. Comb. Chem.*, 2, 710-715, **2000**.
- <sup>58</sup> JONES, L.; SCHUMM, J.S.; TOUR, J.M.; *J. Org. Chem.*, 62, 1388-1410, **1997**.
- <sup>59</sup> BURUIANA E. C.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASHUHARA, H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 171, 261-267, **2005**.
- <sup>60</sup> KIMBALL, D.; HALEY, M.M.; *Angew. Chem., Int. Ed*, 41, 3338-3351, **2002**.
- <sup>61</sup> CAO, Q.E.; ZHAO, Y.E.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1319-1327, **2000**.
- <sup>62</sup> CAO, Q.; ZHAO, Y.; YAO, X.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytical Letters*; 34, 5, 773-784, **2001**.
- <sup>63</sup> ZHAO, Y.; CAO, Q.; HU, Z.; XU, Q.; *Analytica Chimica Acta*; 388, 45-50, **1999**.
- <sup>64</sup> BURUIAN, E.; MELINTE, V.; BURUIANA, T.; LIPPERT, T.; YOSHIKAWA, H.; MASUHARA, H.; *J. Photochem. And Photobio. A: Chem.*; 171, 265-271, **2005**.
- <sup>65</sup> POPA, G.; DANET, A. F.; POPESCU, M.; *Talanta*, 25, 546-548, **1978**.
- <sup>66</sup> DANET, A.F.; DAVID, V. *Talanta*, 39(10), 1299-1306, **1992**.
- <sup>67</sup> RESSALAN, S.; IYER, C. S. P.; *Journal of Luminescence*, 111, 121-129, **2005**.
- <sup>68</sup> KURIHARA, M.; NISHIHARA, H.; *Coordination Chemistry Reviews*, 226, 125-135, **2002**.
- <sup>69</sup> BONI, L.; *Tese de Doutorado: Não linearidades ópticas em azocompostos*, USP, **2004**.
- <sup>70</sup> SARON, C.; FELISBERTI, M.I.; *Química Nova*, Vol. 29, No. 1, 124-128, **2006**.
- <sup>71</sup> GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; *Química Nova*, 23, No 1, 71-78, **2000**.
- <sup>72</sup> KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 6, 515, **1961**.
- <sup>73</sup> OMEL'CHENKO, Y.A.; KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 10, 822, **1965**.
- <sup>74</sup> OMEL'CHENKO, Y.A.; KONDRASHEV, Y.D.; *Krist.* 17, 947, **1972**.
- <sup>75</sup> BRAUER, D.J.; BURGER, H.; PAWELKE, G.; WILKE, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. C*, 44, 525, **1988**.
- <sup>76</sup> WALTON, A.R.; JENKINS, T.C.; NEIDLE, S.; *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 47, 771, **1991**.
- <sup>77</sup> LEMAN, J. T.; BRADDOCK-WILKING, J.; COOLONG, A. J.; BARRON, A. R.; *Inorg. Chem.* 32, 4324, **1993**.
- <sup>78</sup> ANULEWICZ, R. *Acta Cryst.* C53, 345-346, **1997**.
- <sup>79</sup> ZHANG, DE-CHUN.; *J. Struct. Chem.* 19, 19, **2000**.
- <sup>80</sup> HÖRNER, M.; CASAGRANDE, J. C.; BORDINHÃO, J.; MÖSSMER, C.M.; *Acta Crystallogr. C* 58, o193-o194, **2002**.
- <sup>81</sup> CASAGRANDE, J.C.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2000**.
- <sup>82</sup> KARADAYR, N.; ÇAKMAK, S.; ODABASOGLU, M.; BÜYÜKGÜNGÖR, O.; *Acta Crystallogr. C* 61, o303-o305, **2005**.
- <sup>83</sup> VISENTIN, L.C.; *Tese Doutorado*, UFSM, **2006**.
- <sup>84</sup> LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*, 5ª edição; Ed. Edgard Blücher; São Paulo, **1999**.
- <sup>85</sup> KUZ'MINA, L. G. STRUCHLOV, Y. T.; KAVTISOV, Z.; *Struky. Khim.*; 20, 3, 552, **1979**.
- <sup>86</sup> JAITNER, P.; PERINGER, P.; HUTTNER, G.; ZSOLNAL, L.; *Transition Met. Chem.*; 6, 86, **1981**.

- <sup>87</sup> VLIET, P. I.; KOKKES, M.; KOTEN, G.; VRIEZE, K.; *J. Organomet. Chem.*; 187, 413, **1980**.
- <sup>88</sup> LEDESMA, G.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
- <sup>89</sup> OLIVEIRA, A. B.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2000**.
- <sup>90</sup> NAUE, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2001**.
- <sup>91</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J.A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1051-1054, **2006**.
- <sup>92</sup> BONINI, J. S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**.
- <sup>93</sup> CRESPIAN, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; UFSM, **2005**.
- <sup>94</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; KOEHLER, E. G.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1311, **2006**.
- <sup>95</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BEHM, M.B.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 615, **2006**.
- <sup>96</sup> IGLESIAS, B.; *Dissertação em andamento*, UFSM, **2008**.
- <sup>97</sup> COTON, F. A.; WILKINSON, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- <sup>98</sup> GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann, **1998**.
- <sup>99</sup> CORBERT, M.; HOSKINS, B. F.; MCLEOD, N. J.; O'DAY, B. P.; *Aust. J. Chem.*; 28, 2377, **1975**.
- <sup>100</sup> XUMING, P.; YINAN, L.; WANG, Y.; *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*; 32, 1, **1985**.
- <sup>101</sup> PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; *Organomet. Chem.*; 597, 164, **2000**.
- <sup>102</sup> VILLIS, P.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2003**.
- <sup>103</sup> LYAKHOV, A. S.; GAPONIK, P. N.; PYTLEVA, D. S.; VOITEKHOVICH, S. V.; IVASHKEVICH, L. S.; *Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun.*; 60, m421, **2004**.
- <sup>104</sup> BEHM, M.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
- <sup>105</sup> HANOT, V. P.; ROBERT, T. D.; KOLNAAR, J. J. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJIMANN, H.; SPEK, A. L.; *Inorg. Chim. Acta*, 256, 327, **1997**.
- <sup>106</sup> RODRIGUES, J. G.; HAKE, M. P.; AGUIRRE, G.; ORTEGA, F.; WALSH, P. J.; *Polyhedron*. 18, 3051-3055, **1999**.
- <sup>107</sup> BRESOLIN, L.; *Tese de Doutorado*, UFSM; **2003**.
- <sup>108</sup> SILVA, A. M., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
- <sup>109</sup> GROSSHANS, P.; JOUAITI, A.; BULACH, V.; PLANEIX, J.; HOSSEINI, M. W.; NICOUD, J.; *C. R. Chimie*; 7, 189-196, **2004**.
- <sup>110</sup> CBANG, Y.; WEST, M.; FOWLER, F. W.; LAUHER, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5991-6000, **1993**.
- <sup>111</sup> DECHAMBENOIT, P.; FERLAY, S.; HOSSEINI, M. W.; *Crystal Growth & Design*; 5, 6, 2310-2312, **2005**.
- <sup>112</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; BONINI, J. S.; FENNER H.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 655-658, **2006**.
- <sup>113</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; NAUE, J. A.; DANIELS, J.; BECK, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 1051-1054, **2006**.

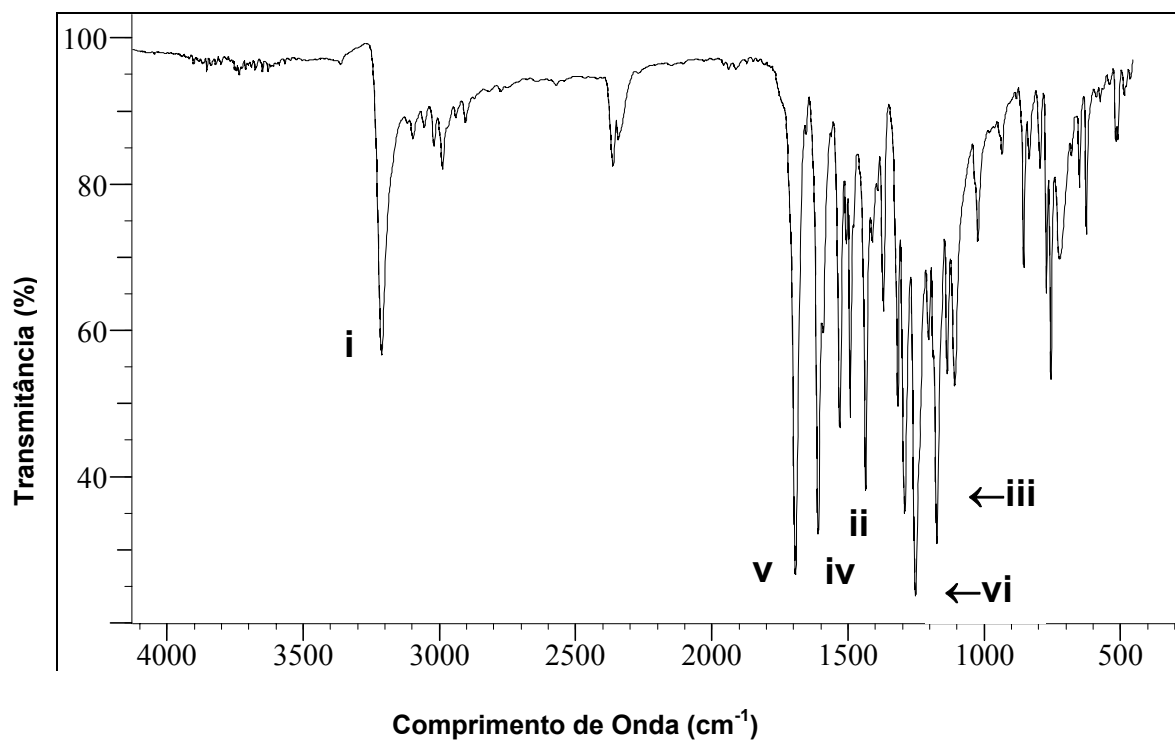


- <sup>114</sup> HÖRNER, M.; OLIVEIRA, G. M.; GIGLIO, V. F.; VISENTIN, L. C.; BROCH, F.; BECK, J. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 7, 2309-2313, **2006**.
- <sup>115</sup> HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B.; *Org. Synth.*; Coll. 2, 163, **1943**.
- <sup>116</sup> VERNIN, G.; SIV, C.; METZGER, J.; *Synthesis*; 691, **1977**.
- <sup>117</sup> SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Ed. Jonh Wiley & Sons, Inc., USA, **1996**.
- <sup>118</sup> Carratu, V.S.; *Tese de doutorado*, UFSM, **2004**.
- <sup>119</sup> ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DEJONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. O.; STEVENS, C. L.; *Química Orgânica*, 2<sup>a</sup> edição, Ed. Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, **1978**.
- <sup>120</sup> VOGEL, A. I.; *Química Orgânica: Análise orgânica Qualitativa*, 2<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro, **1987**.
- <sup>121</sup> SYKER, P.; *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed, Longman Scientific & Technical, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 146-149, **1985**.
- <sup>122</sup> BRUKER (2004). APEX2 (Version 1.0.22), COSMO (Version 1.48), SAINT (Version 7.06A). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- <sup>123</sup> SHELDRIK, G. M.; SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- <sup>124</sup> BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; CARO, L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R.; SIR2004 – *An Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement*, *J. Appl. Cryst.*, 38, 381-388, **2005**.
- <sup>125</sup> SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97; Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- <sup>126</sup> FARRUGIA, L.J.; *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838, **1999**; WinGX – An Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Vers. 1.70.01.
- <sup>127</sup> BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*. **2004-2005**, Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- <sup>128</sup> BRANDENBURG, K.; *DIAMOND*, Version 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2001**.
- <sup>129</sup> KÜBLER, R.; LÜTTKE, W.; WECKHERLIN, S.; *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 5, 650-658, **1960**.
- <sup>130</sup> SILVERSTTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Jonh Wiley & Sons, Inc., 5<sup>th</sup>, **1991**.
- <sup>131</sup> COLTHUP, N. B.; CALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc. London, 2<sup>nd</sup>, **1975**.
- <sup>132</sup> BARBOSA, L. C. A.; *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, Viçosa: Ed. UFV, **2007**.
- <sup>133</sup> DAY, B. F.; CAMPBELL, T. W.; COPPINGER, G. M.; *J. Chem. Soc.*, 73, 4687-4688, **1951**.
- <sup>134</sup> MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, M. A.; GHANI, M. A.; *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 3102-3107, **2005**.
- <sup>135</sup> FARIAS, R. F. F.; (ORGANIZADOR) *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*, Ed. Átomo, Brasil, **2005**.

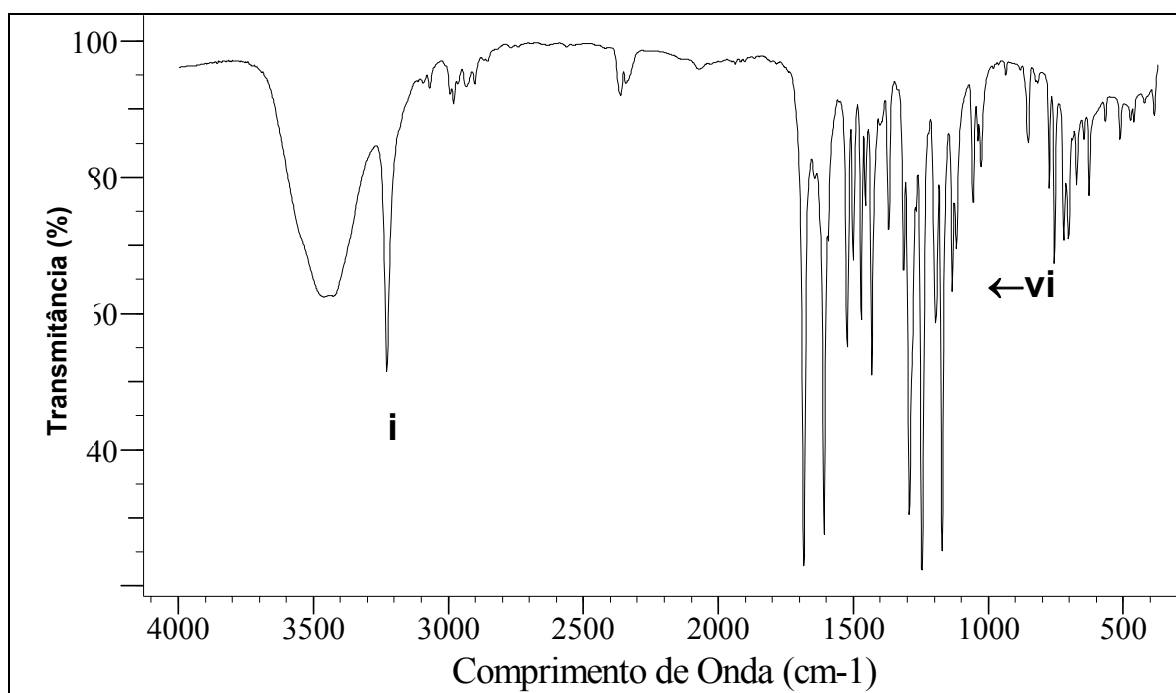
- <sup>136</sup> SHELDRIK, G. M.; *SHELXS97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany; **1993**.
- <sup>137</sup> SHELDRIK, G. M.; *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- <sup>138</sup> HAHN, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup>. Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- <sup>139</sup> SPEK, A. L. PLATON; *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
- <sup>140</sup> HÖRNER, M.; BROCH, F.; VISENTIN, L.C.; *Z.Anorg. Allg. Chem.*, 632, 1779-1782, **2007**.

***CAPÍTULO 7 -  
ANEXOS***

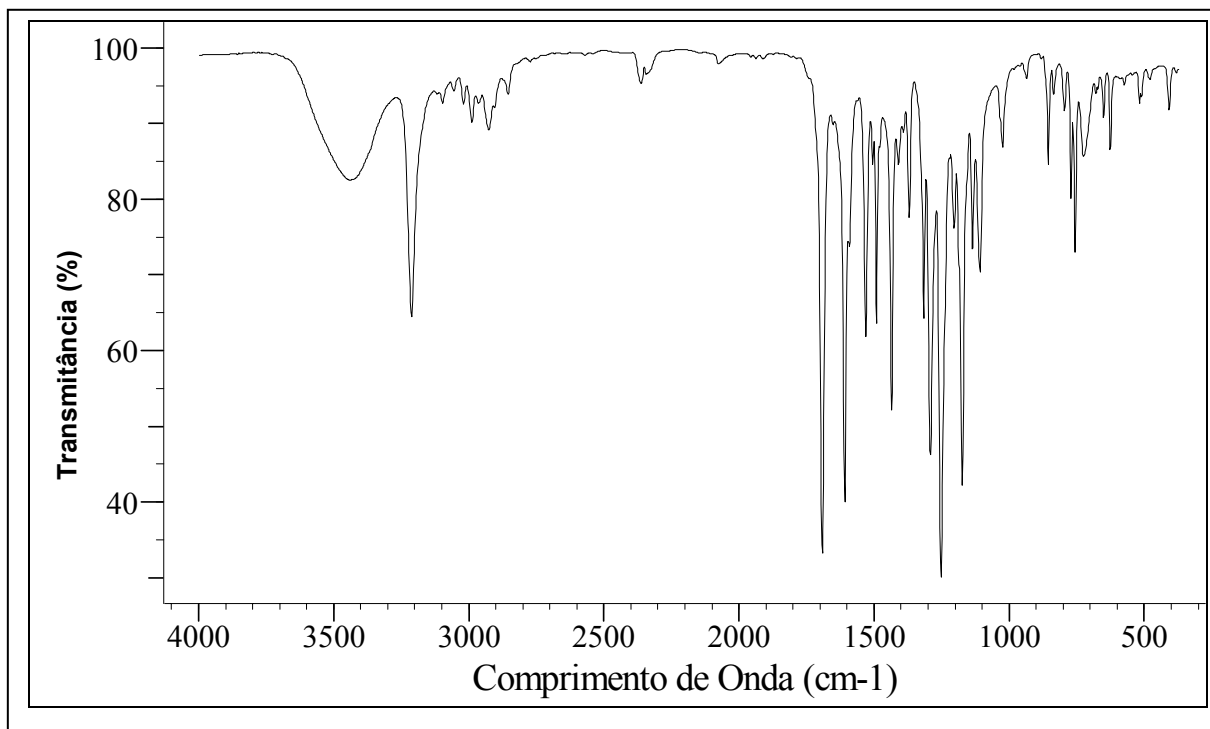
**7.1. ANEXO A:**  
**ESPECTROS IV DOS COMPOSTOS 1 – 8:**



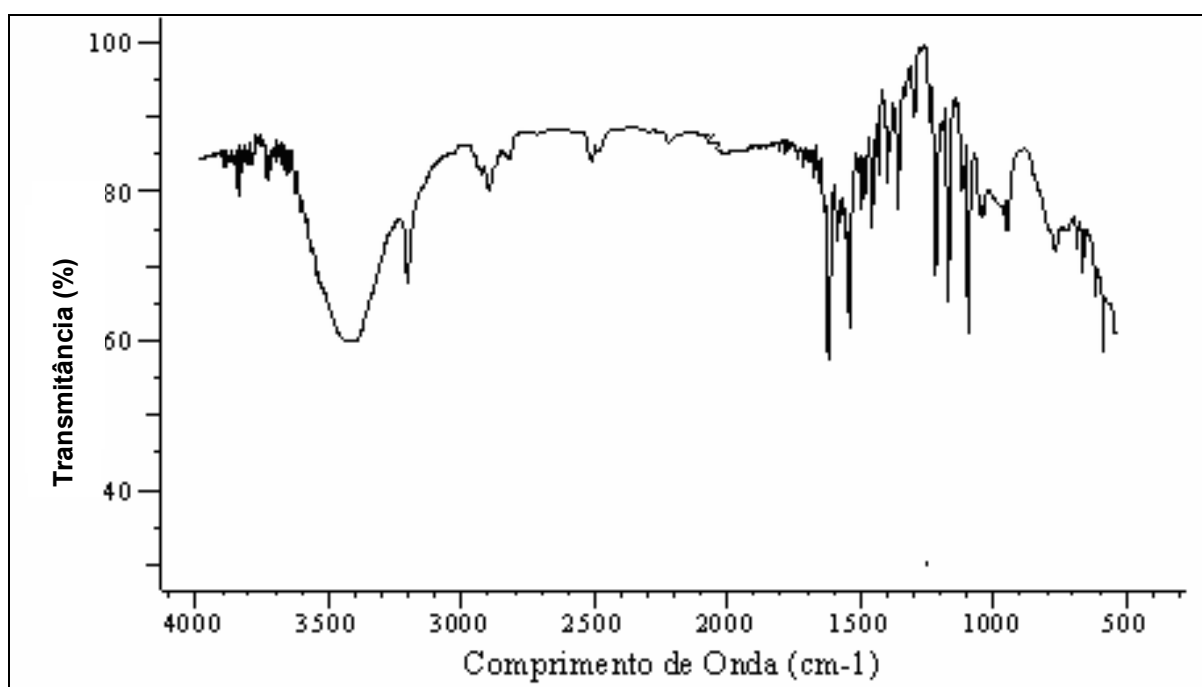
**Anexo 1:** Espectro no IV do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (**1**)



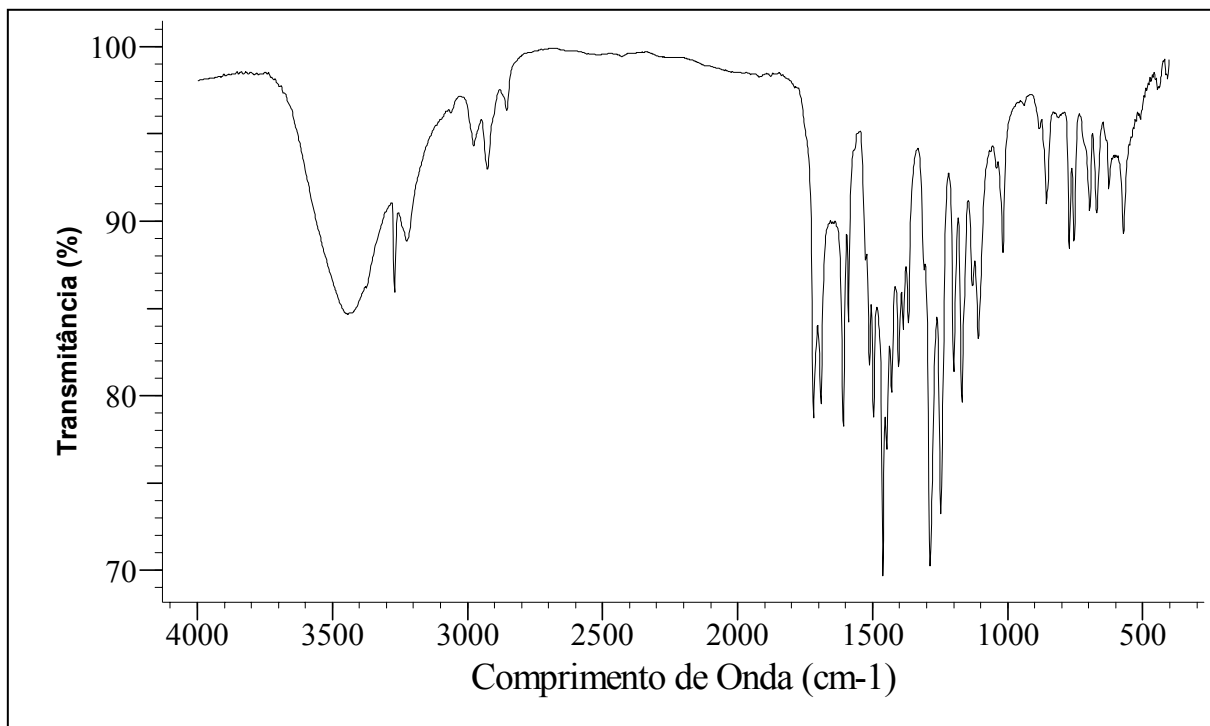
**Anexo 2:** Espectro no IV do pré-ligante 1-(2-clorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (**2**).



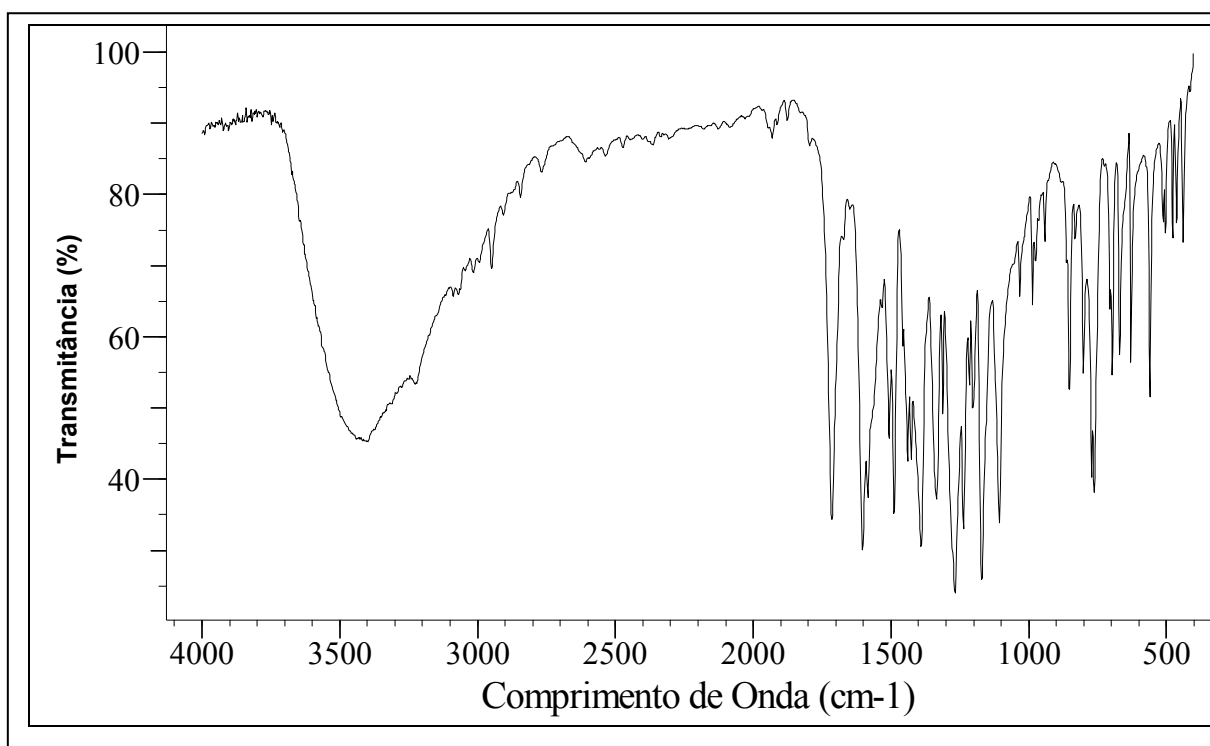
**Anexo 3:** Espectro no IV do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-bromofenil)triazeno (**3**).



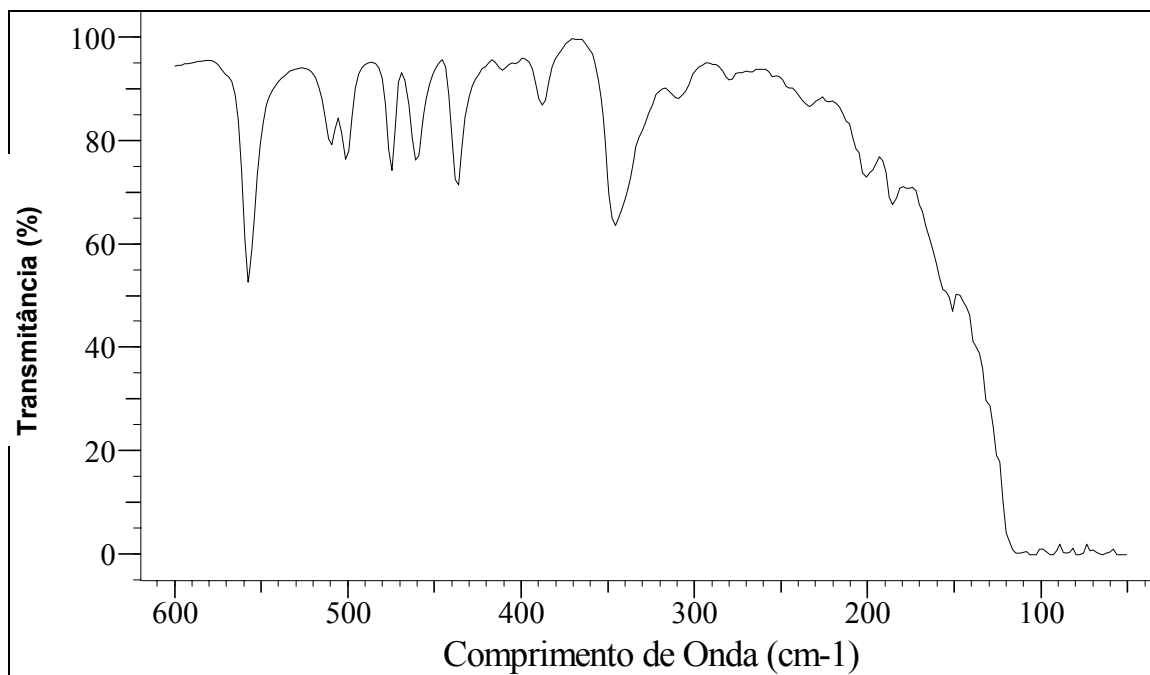
**Anexo 4:** Espectro no IV do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil)triazeno (**4**).



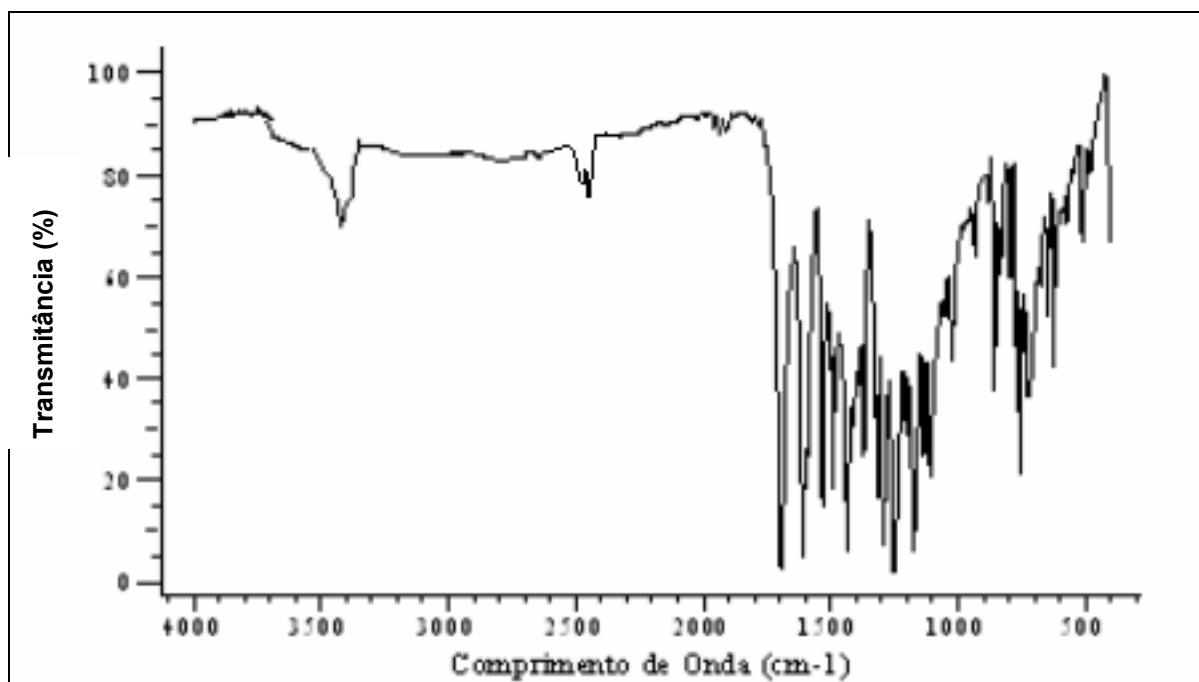
**Anexo 5:** Espectro no IV do azocomposto (5).



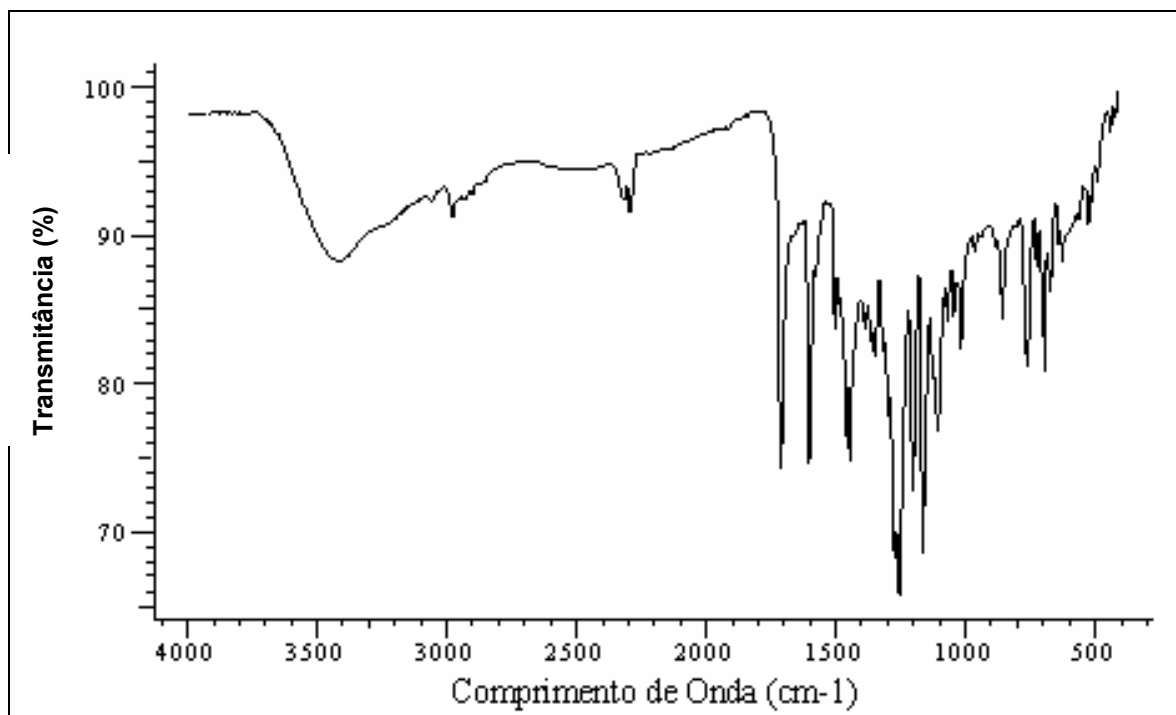
**Anexo 6:** Espectro no IV do complexo *bis*[1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio (II) (6)



**Anexo 7:** Espectro no IV distante do complexo *bis*[1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-fluorofenil)triazenido]mercúrio (II) (**6**)



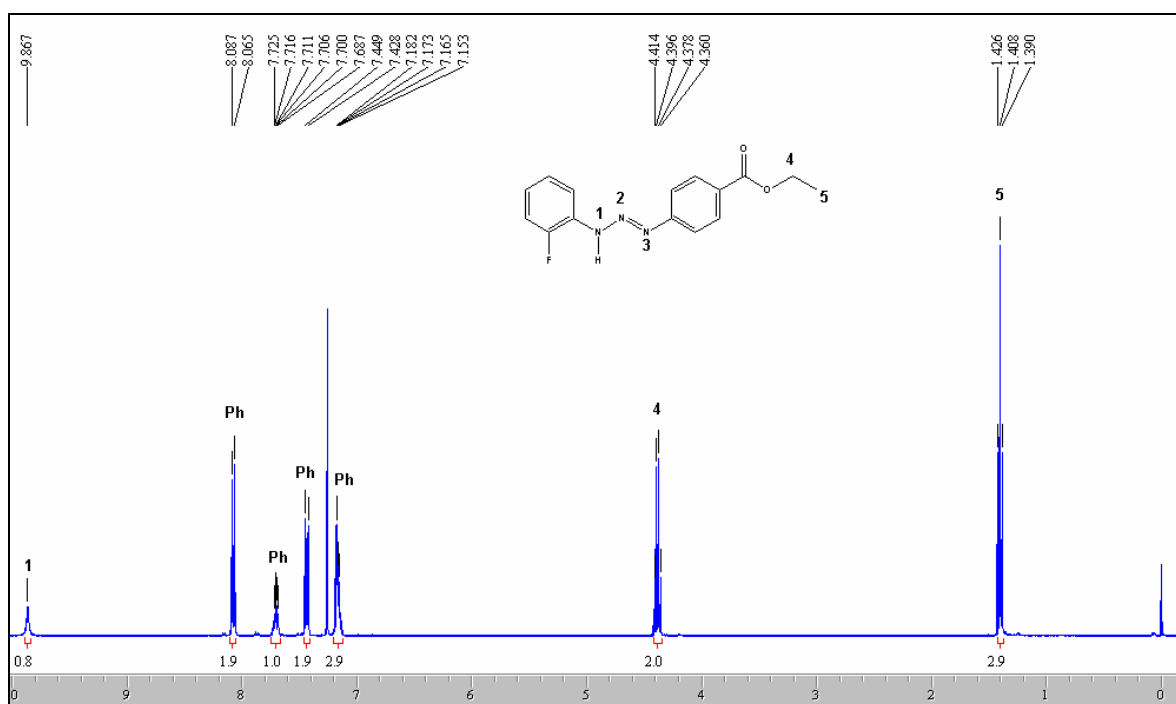
**Anexo 8:** Espectro no IV do complexo *trans-bis*[3-(2-fluorofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-bis(piridina)níquel(II) (**7**)



**Anexo 9** : Espectro no IV do complexo trans-bis[3-(2-iodofenil)-1-(4-etoxicarbonilfenil)triazenido]-bis(piridina)cobre(II) (**8**)

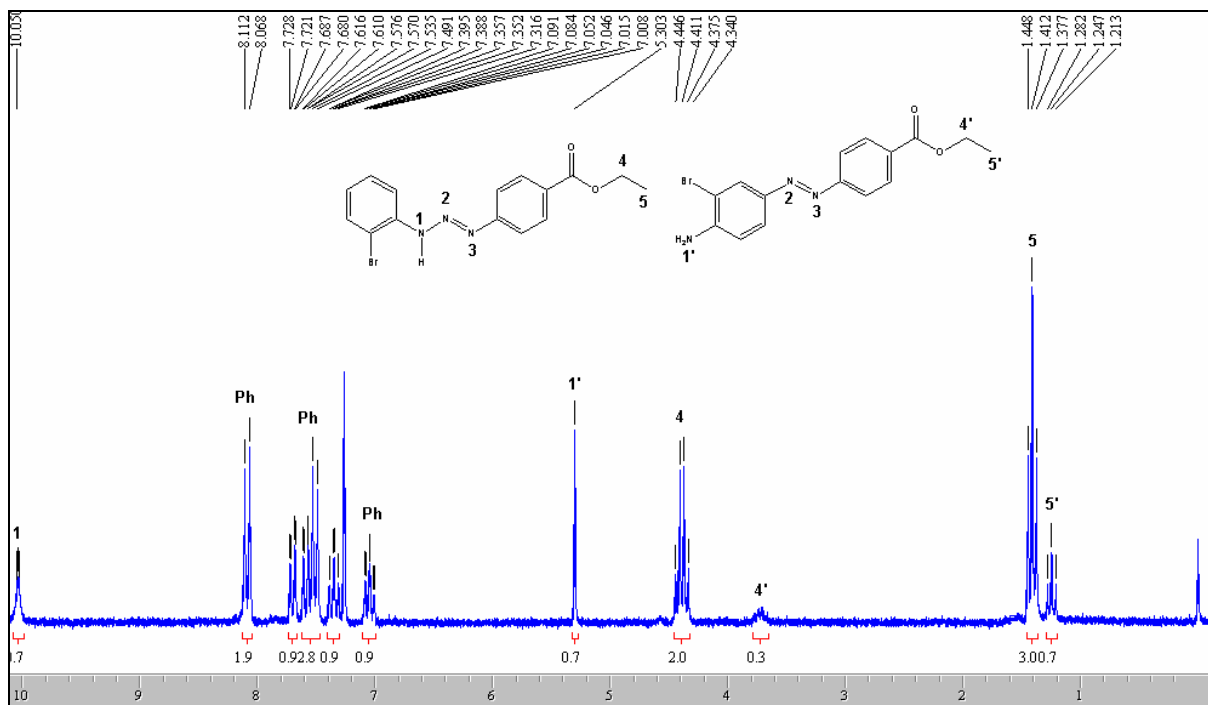
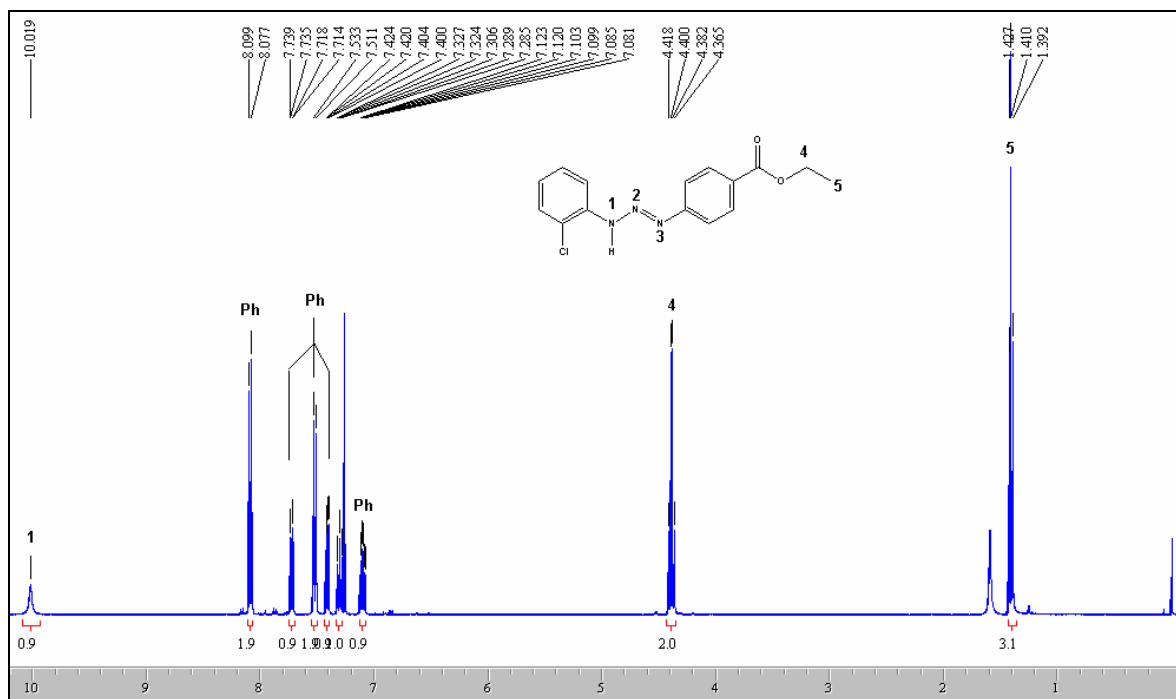
## 7.2. ANEXO B:

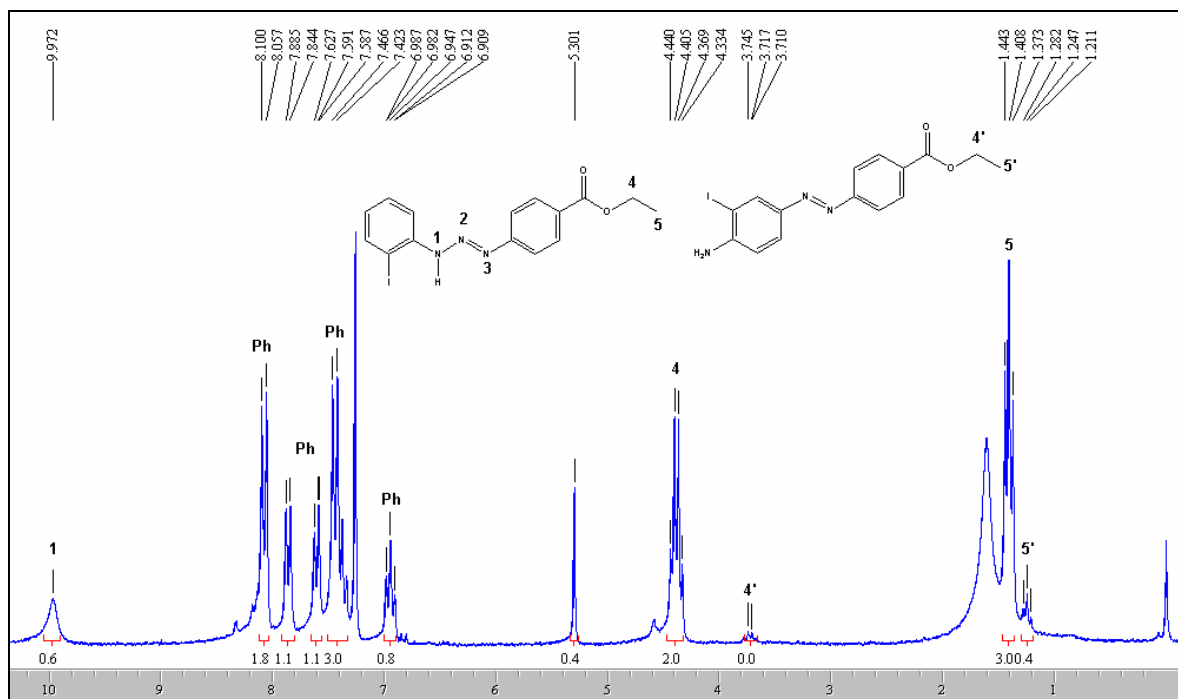
### ESPECTROS RMN $H^1$ DOS COMPOSTOS 1 – 5:



**Anexo 10**: Espectro de RMN  $H^1$  do pré-ligante 1-(2-fluorofenil)-3-(4-etoxicarbonilfenil)triazeno (**1**).







**Anexo 13:** Espectro de RMN  $\text{H}^1$  do pré-ligante 1-(4-etoxicarbonilfenil)-3-(2-iodofenil)triazeno e axocomposto (4) e (5).

### 7.3. ANEXO C:









# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)