

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MONOCRISTAL DO COMPLEXO DE NÍQUEL(II) COM LIGANTE TRIAZENIDO 1-ÓXIDO

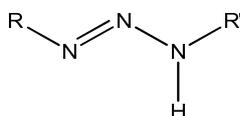
PATRÍCIA BERSCH<sup>1</sup>; ALINE JOANA R. W. A. DOS SANTOS<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [patricia\\_bersch@hotmail.com](mailto:patricia_bersch@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [alinejoana@gmail.com](mailto:alinejoana@gmail.com)

## 1. INTRODUÇÃO

Compostos triazenos são moléculas de cadeias abertas que possuem três nitrogênios ligados em sequência. Esta classe de compostos atua como bases de Lewis quando desprotonadas e podem coordenar-se a íons metálicos. (MOORE; ROBINSON, 1986)

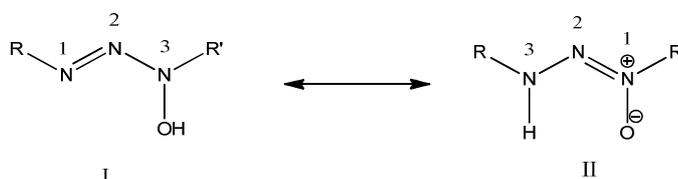


**Figura 1** – Composto triazeno genérico, onde R e R' = aril ou alquil.

A química dos triazenos data de 1859, quando Griess sintetizou o primeiro triazeno, o composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno. (GRIESS, 1859)

Esta classe de compostos é conhecida pela sua capacidade em coordenar de diferentes maneiras com metais de transição, além de formar interessantes cadeias de agregados supramoleculares, através de ligações intermoleculares, interações secundárias metal-ligante e ligante-ligante. (OLIVEIRA; et al., 2009)

Os triazenos 1-óxido pertencem à classe dos triazenos e esses, no estado sólido, apresentam preferencialmente um grupo hidroxila desprotonado no átomo de nitrogênio-1 da cadeia de triazeno, resultante de um equilíbrio tautomérico característico desta classe de compostos, enquanto que em solução, a forma de 3-hidroxitriazeno é preferencial. As formas tautoméricas podem ser visualizadas através da Figura 1. (OLIVEIRA; et al., 2009)



**Figura 2** – Representação estrutural da tautomeria existente entre 3-hidroxitriazeno (I) e triazeno 1-óxido (II), sendo R e R' = aril, alquil.

A obtenção do primeiro complexo metálico envolvendo um composto do tipo triazeno 1-óxido foi relatado em 1938. (ELKINS; HUNTER, 1938) Desde então, o interesse em torno da formação e propriedades destes compostos têm aumentado, o que se evidencia pela síntese de novos compostos desta classe. (OLIVEIRA; et al., 2011)

O caráter básico destes ligantes O(N), associado com a carga negativa da sua forma desprotonada e a proximidade dos dois sítios de coordenação (O e N), confere aos triazenidos 1-óxido uma boa capacidade quelante, com uma

tendência para atingir estabilidade na formação de anéis de cinco membros com íons de metais de transição. (OLIVEIRA; et al., 2011)

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese do Composto $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}] \cdot [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{DMF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]\}$ (1)

O complexo de Níquel(II) (1) foi sintetizado a partir da desprotonação do composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido em dimetilformamida e acetonitrila, seguido da adição de uma solução de acetato de níquel(II) em água e dimetilsulfóxido, na proporção de 1:1 sal metálico/ligante. A evaporação lenta dos solventes resultou na cristalização de monocristais verdes, adequados para a análise por difração por raios X. Ponto de fusão: 262 °C.

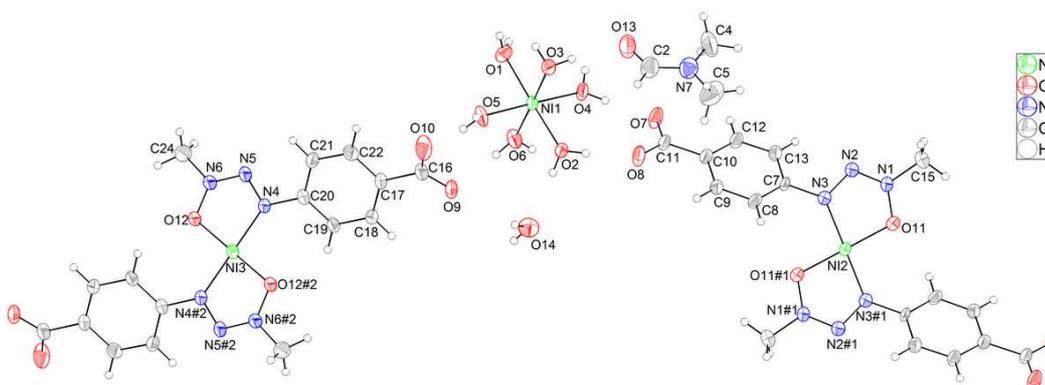
### 2.2 Caracterizações

Para o composto (1) foi realizada análise por difração de raios X em monocristal. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker, localizado na Universidade Federal de Santa Maria.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto (1) cristaliza no sistema monoclinico com grupo espacial  $P2_1/n$  (14). A estrutura cristalina deste composto reúne quatro moléculas na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na Figura 2, onde a mesma evidencia que a cadeia diazoamínica 1-óxido está desprotonada e complexada a um cátion Ni(II).

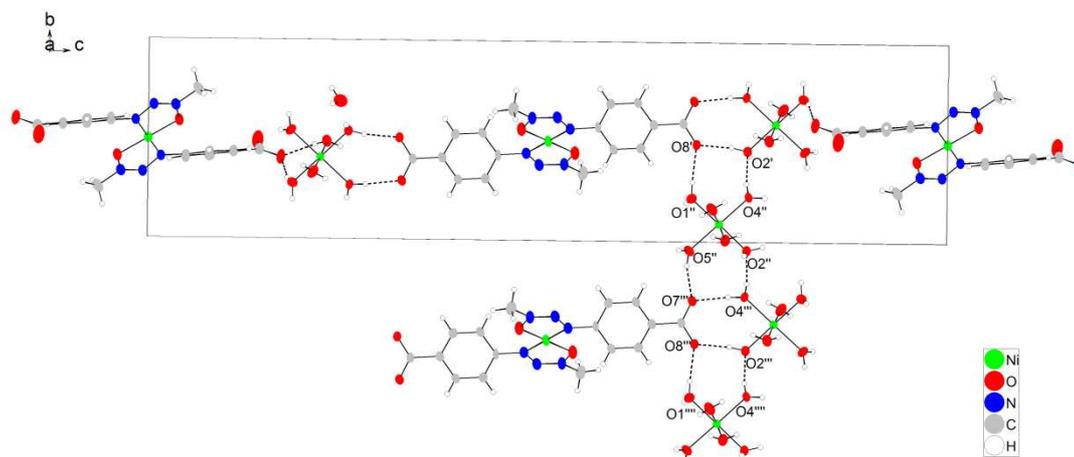
O composto (1) apresenta-se na forma aniônica, estabilizado por um hexaaquoníquel(II). Na estrutura deste composto também encontram-se duas moléculas neutras de solvato de cristalização, sendo uma molécula de água e outra de dimetilformamida. O núcleo do composto (1) é formado por dois átomos de níquel(II) (Ni2 e Ni3), com ocupância de 50% cada um, sendo que cada Ni faz duas ligações com o ligante bidentado e as outras duas ligações são geradas por simetria, totalizando quatro ligações para cada átomo de Ni2 e Ni3.



**Figura 3** – Projeção da estrutura molecular do composto (1). Elipsoides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Operadores de simetria: (#1)  $-x+1,-y+1,-z+1$  e (#2)  $-x-1,-y+1,-z$ .

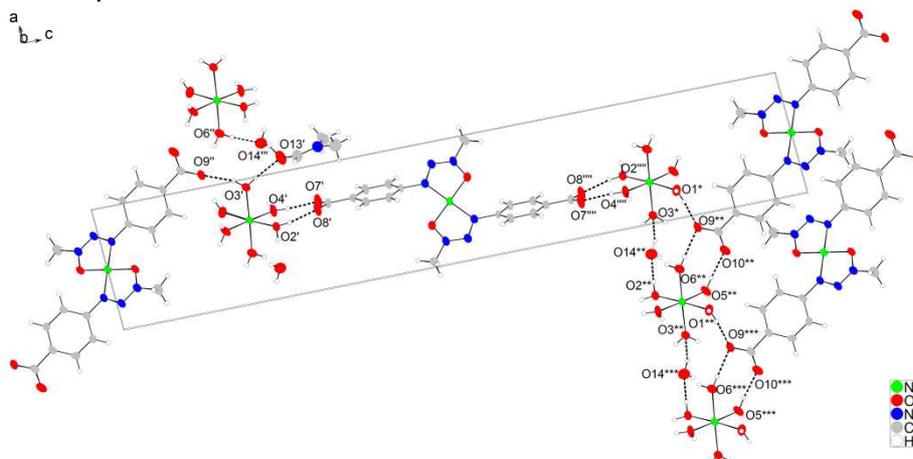
Os ligantes coordenados ao átomo de níquel, formando um anel quelato de cinco membros, definem sua geometria como sendo quadrática (CIUNIK; et al., 1991). Já para o contra-íon de níquel(II) (Ni1), coordenado a seis ligantes aquo, a geometria é definida como sendo octaédrica (KAABI; et al., 2012).

O composto (1) resulta em uma cadeia polimérica tridimensional, originada através de ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas do tipo O–H...O. O arranjo supramolecular formado por essas interações ao longo do eixo cristalográfico *b*, forma interações originadas entre os contra-íons hexaaquoníquel(II) e os grupos carboxilatos do ligante na sua forma desprotonada.



**Figura 4** – Representação do arranjo supramolecular do composto (1), mostrando a polimerização na direção cristalográfica *b* através de ligações de hidrogênio clássicas. Operadores de simetria: (')  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (")  $-0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; (""')  $1-x, -y, 1-z$ ; (""")  $-0,5+x, -0,5-y, 0,5+z$ .

A polimerização formada ao longo da direção cristalográfica  $[1\ 0\ 0]$  é originada através de interações do tipo O–H...O, que ocorrem entre o ligante, o hexaaquoníquel(II), e as moléculas de solvato de cristalização. Já o arranjo supramolecular que ocorre ao longo do eixo *c*, é formado através de interações entre os ligantes triazenido 1-óxido, o hexaaquoníquel(II). Estas ligações que originam a polimerização na direção cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$  são, também, interações do tipo clássicas.



**Figura 5** – Representação do arranjo supramolecular do composto (1), mostrando a polimerização nas direções cristalográficas *a* e *c*, através de ligações de hidrogênio clássicas. Operadores de simetria: (')  $x, y, z$ ; (")  $1+x, y, z$ ; (""')  $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; (""")  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (\*)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (\*\*)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (\*\*\*)  $-1-x, 1-y, 1-z$ .

#### 4. CONCLUSÕES

A elucidação estrutural do composto (1), realizada através da análise por difração de raios X em monocristal, possibilitou o estudo e avaliação de sua estrutura molecular e de seu arranjo tridimensional. A complexação do átomo de níquel(II) ao ligante bidentado na sua forma desprotonada originou um anel quelato de cinco membros. Também ficou evidente que o hexaaquoníquel(II) atua como contra-íon contrabalanceando os ânion carboxilatos e que uma molécula de água e uma de dimetilformamida estão presentes como solvato de cristalização. Além disso, constatou-se que a tridimensionalidade do arranjo é proporcionada por ligações de hidrogênio do tipo clássica, O–H...O.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CIUNIK, Z.; WOLNY, J. A.; RUDOLF, M. F. Structure of Bis(1-ethyl-3-p-nitrophenyltriazeno 1-oxide)nickel(II). **Acta Crystallographica**, v. C47, p. 2539-2541, 1991.

ELKINS, M.; HUNTER, L. The Axo-group as a Chelating Group. Part III. Metallic Derivatives of Hydroxytriazenes. **Journal Chemical Society**, p. 1346, 1938.

GRIESS, P. On New Nitrogenous Derivatives of the Phenyl- and Benzoyl- Series. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 9, p. 594-597, 1859.

KAABI, K.; ZELLER, M.; FERRETTI, V.; SILVA, P.S. P.; NASR, C. B. Synthesis, characterization and supramolecular structure of three new Cu(II) and Ni(II) complexes with the potentially bidentate ligand 2-amino-6-methylpyrimidin-4(1H)-one (AMPO). **Inorganica Chimica Acta**, v. 388, p. 52-59, 2012.

MOORE, D. S.; ROBINSON, S.D. Catenated Nitrogen Ligands Part I. Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetrazadienes, and Pentazadienes. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 1-68, 1986.

OLIVEIRA, G. M.; HÖRNER, M.; MACHADO, A.; VILLETTI, M. A.; BACK, D. F.; IGLESIAS, B. A. Stabilization of substituted triazene oxides by lanthanides chelation: Synthesis, TGA evaluations and X-ray structural features of  $M^{III}\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH).H_2O$  ( $M = La^{3+}, Dy^{3+}$ ;  $Et = C_2H_5$ ). **Journal of Molecular Structure**, v. 928, p. 85-88, 2009.

OLIVEIRA, G. M.; HÖRNER, M.; MACHADO, A.; BACK, D. F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R. New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazene N-oxide: Synthesis, structural characterization and luminescence properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, p. 203-208, 2011.