

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Síntese e Caracterização por Difração de Raios X em  
Monocristal do Complexo de Níquel(II) com Ligante  
Triazenido 1-Óxido e Estudo da Capacidade Fluorescente  
de Compostos Triazenos 1-Óxido.**

**Patrícia Bersch**

Pelotas, 2013

**PATRÍCIA BERSCH**

**Síntese e Caracterização por Difração de Raios X em Monocristal do Complexo de Níquel(II) com Ligante Triazenido 1-Óxido e Estudo da Capacidade Fluorescente de Compostos Triazenos 1-Óxido.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (área do conhecimento: Química Inorgânica).

Orientadora: Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos

Pelotas, 2013.

**Banca Examinadora:**

.....

Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos – Orientadora

.....

Daniela Bianchini – Convidada

.....

Vanessa Carratú Gervini – Convidada

Ao meu pai Pedro Guilherme e minha mãe Claudini,  
pelo apoio, incentivo e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

A todos que, da sua forma, apoiaram, incentivaram e principalmente acreditaram na conclusão desta importante etapa em minha vida, em especial:

- \* À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Aline Joana R. Wohlmuth A. dos Santos, pela oportunidade acreditada, apoio e compartilhamento do seu conhecimento. Pelo entusiasmo que, com certeza, foi inspirador e fundamental.
- \* Ao Prof<sup>º</sup>. Dr. Hueder Paulo M. Oliveira, por toda ajuda, ensinamento e contribuições concedida.
- \* À Universidade Federal de Pelotas e aos recursos do PROAP.
- \* À CAPES/CNPq pelo financiamento das pesquisas através do projeto casadinho 52197/2011-4, e aos professores Ernesto Schulz Lang, Robert Alan Burrow e Cristiano Giacomelli da Universidade Federal de Santa Maria.
- \* Ao professor Manfredo Hörner e ao grupo NITriCo.
- \* Aos colegas do LASIR, pelas risadas e conversas na hora do café. Ao Anderson Thesing, muito obrigada pela ajuda. Em especial Lara Montenegro, Luiza Santin e Sandra Cruz, obrigada pela amizade.
- \* Ao Carlos Henrique O. do Amaral que soube compartilhar seu conhecimento e experiências. Obrigada pelo apoio e incentivo de sempre.
- \* Aos amigos e familiares que, mesmo longe, sempre se mantiveram presente, dando apoio e incentivo.

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

*Johann Joachim Becher, Physica Subterranea – 1667*

## Resumo

BERSCH, Patrícia. **Síntese e Caracterização por Difração de Raios X em Monocristal do Complexo de Níquel(II) com Ligante Triazenido 1-Óxido e Estudo da Capacidade Fluorescente de Compostos Triazenos 1-Óxido**. 2013. 88f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas.

Este trabalho apresenta a determinação da estrutura cristalina de um complexo de níquel(II) com ligante triazenido 1-óxido, bem como o estudo de fluorescência comparativo de dois compostos triazenos 1-óxido, 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (**1**) e 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (**2**).

O complexo de níquel com ligante triazenido 1-óxido (**3**),  $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}] \cdot [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{DMF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]\}$ , cristalizou no sistema monoclinico, grupo  $P2_1/n$ , com parâmetros de cela  $a = 7,1834(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 10,0110(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,0393(12) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 93,658(2)^\circ$ ;  $V = 2873,48(15) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ . O refinamento desta estrutura conduziu aos índices de discordância  $R_1 = 0,0412$ ,  $wR_2 = 0,0945$ . O núcleo do composto (**3**) é formado por dois átomos de níquel, com ocupância de 50% cada um, sendo que cada Ni(II) faz duas ligações com o composto bidentado (**1**) e as outras duas ligações são geradas por simetria. Este composto aniônico é estabilizado por um hexaaquaníquel(II). Na estrutura deste composto também estão presentes duas moléculas neutras de solvato de cristalização, sendo uma molécula de água e outra de dimetilformamida. O composto (**3**) apresenta um arranjo tridimensional, formado através de ligações de hidrogênio clássicas  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ .

Os estudos espectroscópicos para determinar a capacidade fluorescente foram realizados com os compostos 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (**1**) e 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (**2**). A presença do grupo *p*-carboxílico no composto (**1**), assim como a polaridade e viscosidade dos solventes utilizados, apresentaram grande influência sobre a avaliação da capacidade fluorescente destes compostos, o que resultou em variações nos dados apresentados. Através dos dados experimentais obtidos, pode-se concluir que o composto (**2**) possui maior capacidade fluorescente que o composto (**1**).

**Palavras-chave:** Triazeno 1-óxido, fluorescente, níquel(II), tridimensional.

## Abstract

BERSCH, Patrícia. **Synthesis and Characterization by X-ray Diffraction on Single Crystal of Nickel(II) Complex with Triazenide 1-Oxide and Fluorescent Evaluation of Compounds Triazenes 1-Óxide**. 2013. 88f. Dissertation (Master) – Chemistry Program of Pos Graduated. University Federal of Pelotas.

This work show the determination of the crystalline structure of nickel(II) complex with triazenide 1-oxide (**3**) as ligand, and the fluorescence study between two triazenes 1-oxide compounds, 1-methyl-3-(*p*-carboxyphenyl) triazene 1-oxide (**1**) and 1-methyl-3-(phenyl) triazene 1-oxide (**2**).

The nickel complex with triazenide 1-oxide (**3**) as ligand,  $\{[(\text{CH}_3\text{NNNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}]\cdot[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot[\text{DMF}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]\}$ , crystallized in the monoclinic system, group  $P2_1/n$ , with cell parameters  $a = 7.1834(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 10.0110(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 4.0393(12) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 93.658(2)^\circ$ ;  $V = 2873.48(15) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ . The structure refinement indicated disagreement indices of  $R_1 = 0.0412$ ,  $wR_2 = 0.0945$ . The center of the structure (**3**) is formed with two nickel atoms, with occupancy of 50% each, and each Ni(II) make two bounds with bidentate ligand (**1**) and the other two bounds are generated by symmetry. This anionic compound (**3**) is established with hexaaquanickel(II) and there are two neutral molecules of solvate of crystallization, a water molecule and a dimethylformamide molecule. The compound (**3**) has a three-dimensional arrangement, formed by classic hydrogen bonds O–H...O.

The spectroscopy studies to determine the fluorescence capacity were performed with 1-methyl-3-(*p*-carboxyphenyl)triazene 1-oxide (**1**) e 1-methyl-3-(phenyl)triazene 1-oxide (**2**). The presence of *p*-carboxylic group in the compound (**1**), as a polarity and viscosity of the used solvents showed influence about the fluorescence capacity of these compounds. Through the experimental data, it can be concluded that compound (**2**) have a bigger fluorescence capacity than compound (**1**).

**Keywords:** Triazene 1-oxide, fluorescence, nickel(II), three-dimensional.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Composto triazeno genérico, onde R e R' = aril ou alquil.....	<b>25</b>
<b>Figura 2</b> – Fórmula estrutural do composto 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	<b>25</b>
<b>Figura 3</b> – Representação estrutural da tautomeria existente entre 3-hidroxitriazeno (I) e triazeno 1-óxido (II), sendo R e R' = aril, alquil. ....	<b>26</b>
<b>Figura 4</b> – Exemplos de ligantes. (I) Ligante monodentado. (II) Ligante bidentado. (III) Ligante tetradentado. (IV) Ligante hexadentado. M = metal de transição; R = fenil.....	<b>29</b>
<b>Figura 5</b> – Principais modos de coordenação de triazenidos. (I) ligante monodentado, (II) ligante quelante bidentado, (III) ligante em ponte entre dois metais. M = metal de transição; R, R' = alquil ou aril. ....	<b>30</b>
<b>Figura 6</b> – Projeção de um anel quelato formado entre triazeno 1-óxido e o centro metálico M, sendo M = metal de transição; R e R' = alquil ou aril.....	<b>31</b>
<b>Figura 7</b> – Representação das ligações $\sigma$ , $\pi$ e dos elétrons não ligantes ( $n$ ).....	<b>35</b>
<b>Figura 8</b> – Níveis de energia dos orbitais moleculares e as possíveis transições eletrônicas para a molécula de formaldeído.....	<b>36</b>
<b>Figura 9</b> – Disposição dos spins envolvidos nos processos de fluorescência e fosforescência.....	<b>38</b>
<b>Figura 10</b> – Diagrama de Jablonski modificado, o qual apresenta o processo resumido do fenômeno de fluorescência e fosforescência.....	<b>39</b>
<b>Figura 11</b> – Espectro na região do infravermelho do composto (1).....	<b>51</b>
<b>Figura 12</b> – Espectro de massa (EI) do composto (1). ....	<b>51</b>
<b>Figura 13</b> – Termograma de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto (1).....	<b>52</b>

<b>Figura 14</b> – Termograma da análise termogravimétrica (TGA) do composto (1).....	<b>52</b>
<b>Figura 15</b> – Espectro na região do infravermelho do composto (2).....	<b>53</b>
<b>Figura 16</b> – Espectro de massa (EI) do composto (2).....	<b>54</b>
<b>Figura 17</b> – Termograma da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o composto (2).....	<b>54</b>
<b>Figura 18</b> – Termograma da análise termogravimétrica (TGA) para o composto (2).....	<b>55</b>
<b>Figura 19</b> – Espectro de absorção UV-Visível para o composto (1) em diferentes solventes orgânicos.....	<b>56</b>
<b>Figura 20</b> – Espectro de absorção UV-Visível para o composto (2) em diferentes solventes orgânicos.....	<b>57</b>
<b>Figura 21</b> – Espectro de emissão de fluorescência em diferentes solventes orgânicos para o composto 1-metil-3-( <i>p</i> -carboxifenil)triazeno 1-óxido (1).....	<b>59</b>
<b>Figura 22</b> – Espectro de emissão de fluorescência em diferentes solventes orgânicos para o composto 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (2).....	<b>59</b>
<b>Figura 23</b> – Gráfico que relaciona o máximo de absorção e o parâmetro de polaridade para os compostos (1) (▲ ---) e (2) (■ —).....	<b>61</b>
<b>Figura 24</b> – Gráfico que relaciona o deslocamento de Stokes e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (1).....	<b>62</b>
<b>Figura 25</b> – Gráfico que relaciona o deslocamento de Stokes e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (2).....	<b>62</b>
<b>Figura 26</b> – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (1).....	<b>63</b>
<b>Figura 27</b> – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (2).....	<b>64</b>

<b>Figura 28</b> – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e a viscosidade do solvente para o composto (1).....	<b>64</b>
<b>Figura 29</b> – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e a viscosidade do solvente para o composto (2).....	<b>65</b>
<b>Figura 30</b> – Projeção da estrutura molecular do composto (3). Elipsoides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Operadores de simetria: (#1) $-x+1, -y+1, -z+1$ e (#2) $-x-1, -y+1, -z$ .....	<b>68</b>
<b>Figura 31</b> – Pictogramas do grupo espacial $P2_1/n$ extraídos da <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>68</sup> . (a) Pictograma na direção cristalográfica $b$ . (b) Pictograma na direção cristalográfica de $a$ .....	<b>71</b>
<b>Figura 32</b> – Operadores de simetria vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ do composto (3): centro de inversão, rotação-translação de ordem 2 e espelhamento-deslizamento $n$ . Para maior clareza, foram omitidos os cátions hexaaquoníquel(II) e as moléculas de solvato de cristalização $H_2O$ e $DMF$ . ....	<b>72</b>
<b>Figura 33</b> – Representação do arranjo supramolecular do composto (3), mostrando a polimerização na direção cristalográfica $b$ através de ligações de hidrogênio clássicas. Operadores de simetria: (') $1-x, 1-y, 1-z$ ; (") $-0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; (""') $1-x, -y, 1-z$ ; (""") $-0,5+x, -0,5-y, 0,5+z$ . ....	<b>74</b>
<b>Figura 34</b> – Representação do arranjo supramolecular do composto (3), mostrando a polimerização nas direções cristalográficas $a$ e $c$ , através de ligações de hidrogênio clássicas. Operadores de simetria: (') $x, y, z$ ; (") $1+x, y, z$ ; (""') $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; (""") $1-x, 1-y, 1-z$ ; (*) $1-x, 1-y, 1-z$ ; (**) $-x, 1-y, 1-z$ ; (***) $-1-x, 1-y, 1-z$ . ...	<b>75</b>
<b>Figura 35</b> – Projeção do arranjo tridimensional do composto (3) ao longo da direção cristalográfica $a$ . ....	<b>77</b>

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1 – Reações para obtenção do composto (1)</b> .....	<b>46</b>
<b>Esquema 2 – Reações para obtenção do composto (2)</b> .....	<b>47</b>

## Lista de Equações

<b>Equação 1</b> – Rendimento Quântico.....	<b>40</b>
<b>Equação 2</b> – Deslocamento de Stokes.....	<b>40</b>
<b>Equação 3</b> – Equação de Lippert. ....	<b>41</b>
<b>Equação 4</b> – Absortividade Molar.....	<b>41</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Algumas estruturas moleculares de trizenos 1-óxido.....	<b>27</b>
<b>Tabela 2</b> – Algumas estruturas moleculares de complexos trizenidos 1-óxido de Ni(II). .....	<b>31</b>
<b>Tabela 3</b> – Propriedades das ligações de hidrogênio muito fortes, fortes e fracas...	<b>34</b>
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros dos solventes.....	<b>58</b>
<b>Tabela 5</b> – Propriedades fotofísicas dos compostos (1) e (2) em diferentes solventes. ....	<b>60</b>
<b>Tabela 6</b> – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina do composto (3). .....	<b>67</b>
<b>Tabela 7</b> – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (3). Desvios padrão entre parênteses.....	<b>69</b>
<b>Tabela 8</b> – Ligações de hidrogênio presentes no arranjo tridimensional do composto (3). (D = átomo doador, A = átomo receptor). Desvio padrão entre parênteses.....	<b>76</b>

## Lista de abreviaturas

DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
MeOH	Álcool Metílico
MeCN	Acetonitrila
EtOH	Álcool Etílico
THF	Tetrahidrofurano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
$\Phi_F$	Rendimento Quântico
$I_F$	Intensidade da radiação fluorescente
$I_A$	Intensidade da radiação absorvida
$\Delta\nu$	Deslocamento de Stokes
$\nu_A$	Número de onda de absorção
$\nu_F$	Número de onda de emissão
$\Delta_f$	Parâmetro de Polaridade
$\epsilon$	Constante dielétrica
$n$	Viscosidade absoluta do solvente
$\epsilon$	Absortividade Molar
$b$	Caminho óptico percorrido
IV	Região do Infravermelho
MS-EI	Espectrometria de Massa por ionização de elétrons
UV-Vis	Região do Ultravioleta-Visível
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TGA	Análise Termogravimétrica
ET	Polaridade do solvente
$\mu$	Momento dipolo
$\eta$	Viscosidade absoluta
$\lambda_{abs}$	Comprimento máximo de absorção
$\lambda_{em}$	Comprimento máximo de emissão
$R$	Índice de discordância
$R_w$	Índice de discordância ponderado

Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar
$hkl$	Índices de Miller
$abc$	Eixos cristalográficos
$\alpha\beta\gamma$	Ângulos entre eixos cristalográficos
Å	Ângström
°	Graus
$\nu$	Estiramento
$\delta$	Deformação
P.A.	Para análise

## Sumário

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	<b>20</b>
<b>Capítulo 2 – Objetivos</b> .....	<b>23</b>
2.1 Objetivo geral .....	<b>23</b>
2.2 Objetivos específicos .....	<b>23</b>
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>25</b>
3.1 Triazenos.....	<b>25</b>
3.1.1 Triazeno 1-óxido.....	<b>26</b>
3.2 Química de Coordenação.....	<b>29</b>
3.2.1 Química de coordenação de complexos triazenidos .....	<b>30</b>
3.3 Complexos de triazenos 1-óxido. ....	<b>30</b>
3.4 Química Supramolecular .....	<b>33</b>
3.5 Estudos Espectroscópicos .....	<b>35</b>
3.5.1 Espectros de Absorção .....	<b>35</b>
3.5.1.1 Efeito do solvente nos espectros de absorção.....	<b>36</b>
3.5.2 Espectros de emissão .....	<b>37</b>
3.5.2.1 Efeito do solvente nos espectros de emissão. ....	<b>39</b>
<b>Capítulo 4 – Parte Experimental</b> .....	<b>43</b>
4.1 Aspectos Gerais .....	<b>43</b>
4.2 Materiais e Métodos .....	<b>43</b>
4.2.1 Ponto de Fusão .....	<b>43</b>

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) .....	43
4.2.3 Espectrometria de Massa (MS-EI) .....	44
4.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	44
4.2.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	44
4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
4.2.7 Análise de espectroscopia de fluorescência.....	45
4.2.8 Difração de Raios X em Monocristal .....	45
4.3 Procedimentos Experimentais.....	46
4.3.1 Sínteses dos compostos (1) e (2).....	46
4.3.1.1 Composto 1-metil-3-( <i>p</i> -carboxifenil)triazeno 1-óxido (1).....	46
4.3.1.2 Composto 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (2) .....	47
4.3.2 Síntese do composto (3) .....	48
4.3.2.1 Composto $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}] [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{DMF}] [\text{H}_2\text{O}]\}$ (3).....	48
4.3.3 Preparo das soluções para estudos espectroscópicos.....	48
<b>Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados .....</b>	<b>50</b>
5.1 Apresentação e Discussão dos compostos (1) e (2) .....	50
5.1.1 Composto (1) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3]$ .....	50
5.1.2 Composto (2) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_1]$ .....	53
5.1.3 Estudos Espectroscópicos de UV-Visível e Fluorescência.....	55
5.1.4 Composto $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}] \cdot [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{DMF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]\}$ (3).....	66
<b>Capítulo 6 – Conclusões .....</b>	<b>79</b>
<b>Capítulo 7 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>83</b>

---

---

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

---

---

## Capítulo 1 – Introdução

Complexos metálicos, na química de coordenação, são compostos no qual o átomo central, ou seja, o átomo metálico, está coordenado a outras espécies doadoras de elétrons, as quais são chamadas de ligantes, estes podendo ser moléculas, átomos ou íons. Estes complexos são chamados de complexos de esfera interna. Os cátions presentes nestes complexos podem associar-se a contra-íons aniônicos sem haver o deslocamento dos ligantes já presentes na esfera de coordenação do metal. Esta agregação é denominada de complexo de esfera externa.<sup>1</sup>

Compostos de coordenação contendo cátions metálicos e ligantes quelantes com sítios S, N e O doadores têm atraído considerável atenção por suas propriedades químicas, como o modo de coordenação e capacidade de formar arranjos supramoleculares, assim como por sua potencial atividade biológica, anticancerígena, bactericida e antifúngica.<sup>2</sup>

A classe de compostos trizenos ( $-N=N-NH-$ ) é alvo de inúmeras pesquisas por suas diferentes aplicações, despertando interesse por suas propriedades químicas, como reagentes para determinação de metais em química analítica<sup>3</sup>, intermediários em sínteses orgânicas<sup>4,5</sup> e estudo de arranjos supramoleculares<sup>6,7</sup>. Na biologia se destacam por apresentar propriedades antibacteriana<sup>8,9</sup>, antileucêmica<sup>10</sup>, antineoplásica<sup>11</sup> e antitripanossômica<sup>12</sup>.

Os trizenos são capazes de formar interessantes cadeias de agregados supramoleculares, através de ligações intermoleculares, interações secundárias metal-ligante e ligante-ligante.<sup>6</sup> A ligação de hidrogênio, possivelmente, é a interação mais estudada, devido a sua reversibilidade, especificidade, direcionalidade e força cooperativa.<sup>13</sup>

Já os sais de diazônio, que são importantes intermediários na síntese de compostos aromáticos e trizenos, além de serem os precursores de azo compostos (grupos cromóforos), são muito úteis como corantes e pigmentos.<sup>14,15</sup>

Dentre a classe dos trizenos destacam-se, neste trabalho, os trizenos 1-óxido, que possuem em sua cadeia trizenídica, um grupo hidroxila desprotonado ligado ao nitrogênio-1.<sup>6</sup>

Trizenos 1-óxido e seus derivados são considerados moléculas que apresentam boa capacidade fluorescente.<sup>16</sup> Com isso, esta classe de compostos

tem atraído atenção por sua aplicação como sensores fluorescentes com funções biológicas e ambientais.<sup>3,17</sup>

No estudo da fluorescência de compostos, vale ressaltar que a polaridade do solvente, assim como o meio no qual se encontra a molécula têm grande influência na análise espectroscópica. Esses efeitos provocados pelo solvente nos espectros de emissão são complexos e não há uma única teoria que concretiza todos esses efeitos sobre a molécula.<sup>18</sup>

Assim, a contribuição desta dissertação, nessa área, será apresentada através de estudos espectroscópicos e avaliação da capacidade fluorescente dos compostos trizenos 1-óxido, bem como a caracterização estrutural molecular e supramolecular de complexo metálico tridimensional, através da análise por difração de raios X em monocristal e outras análises complementares.

---

---

## **Capítulo 2**

### **Objetivos**

---

---

## Capítulo 2 – Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo geral a síntese e análise estrutural do novo composto derivado de triazenido 1-óxido com cátion metálico Ni(II), além do estudo espectroscópico comparativo entre dois compostos da classe dos triazenos 1-óxido.

### 2.2 Objetivos específicos

- Síntese dos compostos 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido e 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido, a partir de relatos da literatura, e caracterização estrutural complementar (espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massas, análise termogravimétrica, análise de calorimetria exploratória diferencial) destes compostos;
- Obtenção de complexo inédito formado entre o ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazenido 1-óxido e o cátion níquel(II);
- Caracterização estrutural do complexo metálico de Ni(II) obtido através de análise por difração de raios X em monocristal;
- Avaliação da estrutura supramolecular e da polimerização do complexo de Ni(II), através da identificação das interações intermoleculares;
- Estudo espectroscópico comparativo de UV-Visível e de fluorescência entre os compostos 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido e 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido, através da avaliação da influência dos solventes orgânicos sobre os espectros de absorção e emissão.

---

---

**Capítulo 3**  
**Revisão Bibliográfica**

---

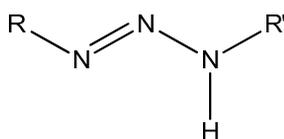
---

## Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

### 3.1 Triazenos

Nos últimos anos a química de coordenação ligada à utilização de ligantes com sítios nitrogenados, entre eles derivados de triazenos, apresentou um considerável crescimento. Este crescimento pode ser confirmado através de uma simples pesquisa no Web of Science, com a palavra triazeno, que nos anos 2011 e 2012 (dois anos) resultou em 31 publicações, enquanto que nos anos de 2001 e 2002 (dois anos) resultou em 24 publicações.

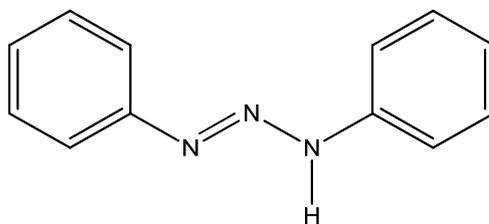
Compostos triazenos são moléculas de cadeias abertas que possuem três nitrogênios ligados em sequência,<sup>19</sup> como mostra a Figura 1.



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

Esta classe de compostos atua como bases de Lewis, quando desprotonadas, e podem coordenar-se a íons metálicos.<sup>19</sup>

A química dos triazenos data de 1859, quando Griess sintetizou o primeiro triazeno, o composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno, sendo sua fórmula estrutural apresentada na Figura 2.<sup>20</sup>

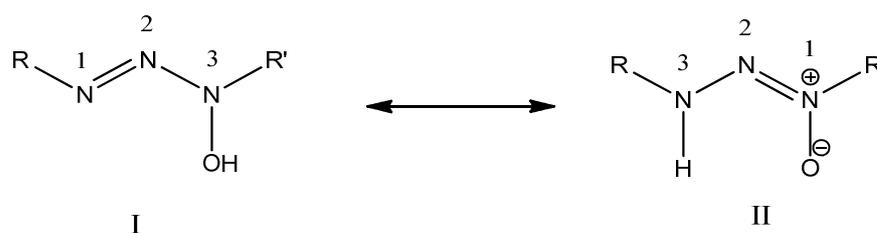


**Figura 2** – Fórmula estrutural do composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

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.<sup>6</sup>

### 3.1.1 Triazeno 1-óxido

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 3.<sup>6</sup>

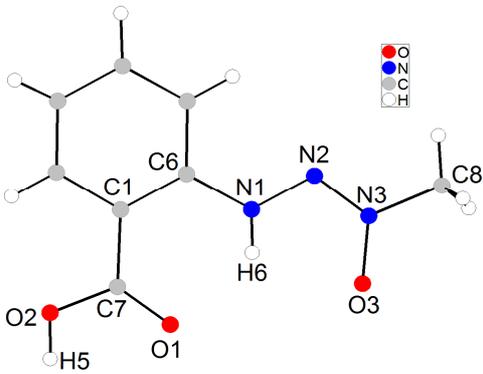
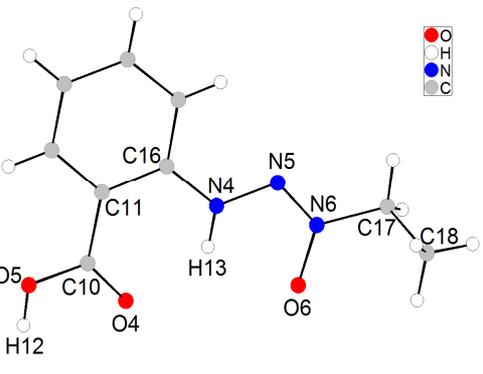
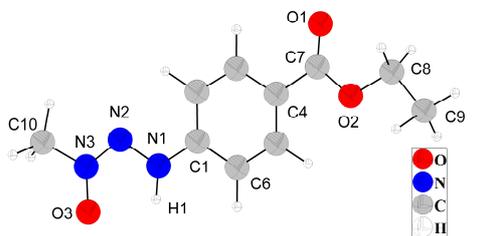


**Figura 3** – Representação estrutural da tautomeria existente entre 3-hidroxitriazeno (I) e triazeno 1-óxido (II), sendo R e R' = aril, alquil.

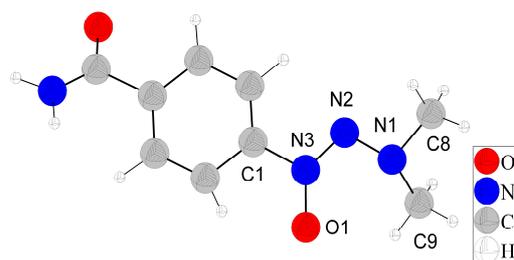
O primeiro composto sintetizado, envolvendo esta classe de compostos, foi o 1,3-difenil-3-hidroxitriazeno, que foi obtido através de uma rota de síntese criada por Bamberger, no ano de 1896.<sup>21</sup>

A revisão bibliográfica realizada para os compostos triazeno 1-óxido encontra-se exposta na Tabela 1, onde a mesma apresenta os compostos utilizados neste trabalho, bem como compostos com substituintes que se assemelham aos compostos estudados neste trabalho.

Tabela 1 – Algumas estruturas moleculares de trizenos 1-óxido.

Ano <sup>Ref.</sup>	Representação estrutural	Considerações importantes																						
1996 <sup>22</sup>	 <p>3-(<i>o</i>-carboxifenil)-1-metiltriazeno-1-óxido</p>	<table> <tr> <td>N2–N3</td> <td>1,275(3) Å</td> <td>N3–O3</td> <td>1,278(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N1–N2</td> <td>1,343(4) Å</td> <td>N1–C1</td> <td>1,383(4) Å</td> </tr> <tr> <td>N3–C8</td> <td>1,476(5) Å</td> <td>O2–C7</td> <td>1,490(4) Å</td> </tr> <tr> <td>C7–O1</td> <td>1,213(4) Å</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <table> <tr> <td>N1–N2–N3</td> <td>111,5(2)°</td> </tr> <tr> <td>O3–N3–N2</td> <td>123,2(3)°</td> </tr> <tr> <td>O2–C7–O1</td> <td>122,1(3)°</td> </tr> </table>	N2–N3	1,275(3) Å	N3–O3	1,278(3) Å	N1–N2	1,343(4) Å	N1–C1	1,383(4) Å	N3–C8	1,476(5) Å	O2–C7	1,490(4) Å	C7–O1	1,213(4) Å			N1–N2–N3	111,5(2)°	O3–N3–N2	123,2(3)°	O2–C7–O1	122,1(3)°
N2–N3	1,275(3) Å	N3–O3	1,278(3) Å																					
N1–N2	1,343(4) Å	N1–C1	1,383(4) Å																					
N3–C8	1,476(5) Å	O2–C7	1,490(4) Å																					
C7–O1	1,213(4) Å																							
N1–N2–N3	111,5(2)°																							
O3–N3–N2	123,2(3)°																							
O2–C7–O1	122,1(3)°																							
1998 <sup>23</sup>	 <p>3-(<i>o</i>-carboxifenil)-1-etiltriazeno 1-óxido</p>	<table> <tr> <td>N4–N5</td> <td>1,327(4) Å</td> <td>N6–O6</td> <td>1,294(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N5–N6</td> <td>1,270(4) Å</td> <td>C10–O4</td> <td>1,222(3) Å</td> </tr> <tr> <td>N6–C17</td> <td>1,477(5) Å</td> <td>C10–O5</td> <td>1,317(4) Å</td> </tr> </table> <table> <tr> <td>N4–N5–N6</td> <td>111,6(3)°</td> </tr> <tr> <td>O6–N6–N5</td> <td>123,2(3)°</td> </tr> <tr> <td>O5–C10–O4</td> <td>121,4(3)°</td> </tr> </table>	N4–N5	1,327(4) Å	N6–O6	1,294(3) Å	N5–N6	1,270(4) Å	C10–O4	1,222(3) Å	N6–C17	1,477(5) Å	C10–O5	1,317(4) Å	N4–N5–N6	111,6(3)°	O6–N6–N5	123,2(3)°	O5–C10–O4	121,4(3)°				
N4–N5	1,327(4) Å	N6–O6	1,294(3) Å																					
N5–N6	1,270(4) Å	C10–O4	1,222(3) Å																					
N6–C17	1,477(5) Å	C10–O5	1,317(4) Å																					
N4–N5–N6	111,6(3)°																							
O6–N6–N5	123,2(3)°																							
O5–C10–O4	121,4(3)°																							
1992 <sup>24</sup>	 <p>3-(4-etoxicarbonilfenil)-1-metiltriazeno 1-óxido</p>	<table> <tr> <td>N2–N3</td> <td>1,279 Å</td> <td>N3–O3</td> <td>1,273 Å</td> </tr> <tr> <td>N1–N2</td> <td>1,354 Å</td> <td>N1–C1</td> <td>1,352 Å</td> </tr> <tr> <td>N3–C10</td> <td>1,467 Å</td> <td>O2–C7</td> <td>1,351 Å</td> </tr> <tr> <td>C7–O1</td> <td>1,214 Å</td> <td>N1–H1</td> <td>0,94 Å</td> </tr> </table> <table> <tr> <td>N1–N2–N3</td> <td>111,6°</td> </tr> <tr> <td>O3–N3–N2</td> <td>124,1°</td> </tr> </table>	N2–N3	1,279 Å	N3–O3	1,273 Å	N1–N2	1,354 Å	N1–C1	1,352 Å	N3–C10	1,467 Å	O2–C7	1,351 Å	C7–O1	1,214 Å	N1–H1	0,94 Å	N1–N2–N3	111,6°	O3–N3–N2	124,1°		
N2–N3	1,279 Å	N3–O3	1,273 Å																					
N1–N2	1,354 Å	N1–C1	1,352 Å																					
N3–C10	1,467 Å	O2–C7	1,351 Å																					
C7–O1	1,214 Å	N1–H1	0,94 Å																					
N1–N2–N3	111,6°																							
O3–N3–N2	124,1°																							

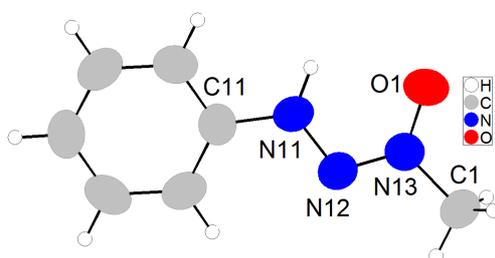
1990<sup>25</sup>



1-(4-carbamoylphenyl)-3,3-dimetiltriazeno  
1-óxido

N2–N3	1,292 Å	N3–O1	1,286 Å
N1–N2	1,343 Å	N1–C8	1,452 Å
N3–C1	1,484 Å	N1–C9	1,472 Å

2007<sup>9</sup>

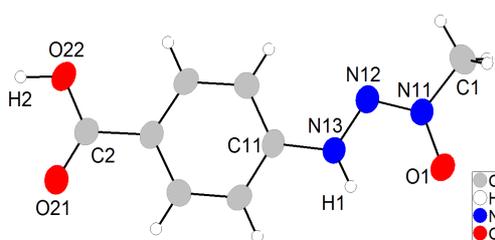


1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido

N11–N12	1,265(4) Å	N13–H1	0,88 Å
N12–N13	1,334(4) Å	N11–O1	1,246 Å
N13–C1	1,403(4) Å	N11–C1	1,463 Å

N11–N12–N13	112,1(3)°
O1–N11–N12	123,7(3)°
N12–N13–H1	120(3)°

2005<sup>26</sup>



1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido

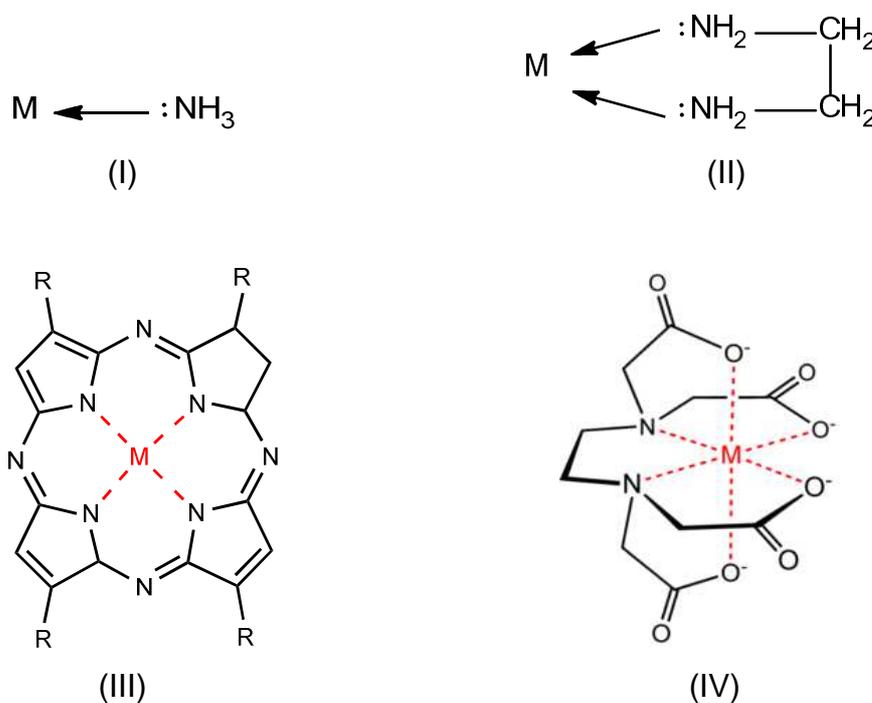
N11–N12	1,2718(13) Å
N12–N13	1,3389(14) Å
N13–H1	0,880 (17) Å
N11–O1	1,2769(12) Å
N13–C11	1,3939(15) Å
N11–C1	1,4598(15) Å

N11–N12–N13	112,12(10)°
O1–N11–N12	124,13(10)°
N12–N13–H1	118,1(10)°

### 3.2 Química de Coordenação

Os primeiros compostos de coordenação foram sintetizados em meados do século XIX. Esta classe de compostos era considerada, pelos químicos da época, um tanto quanto desafiadora, com isso surgindo o termo complexo, usado para esta classe de compostos.<sup>27</sup>

Para que um composto químico ou íon possa ser considerado um ligante, o mesmo tem que possuir ao menos um átomo com elétrons livres para que possa se ligar, através de ligações coordenativas, ao átomo metálico central, conforme ilustra a Figura 4.<sup>27</sup> Os ligantes multidentados podem formar um quelato, ou seja, complexo no qual um ligante forma um anel com o átomo metálico.<sup>1</sup>

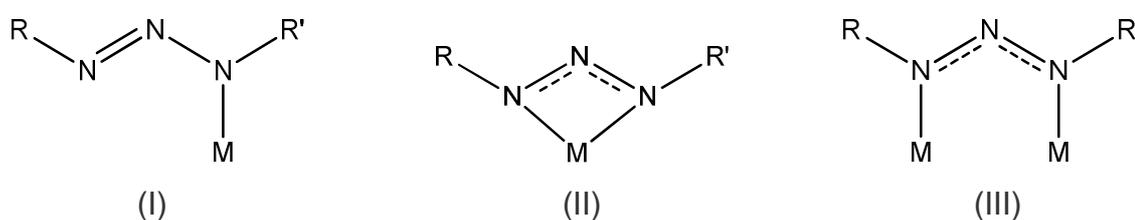


**Figura 4** – Exemplos de ligantes. (I) Ligante monodentado. (II) Ligante bidentado. (III) Ligante tetradentado. (IV) Ligante hexadentado. M = metal de transição; R = fenil.

## 3.2.1 Química de coordenação de complexos triazenidos

A química de coordenação de compostos metálicos com ligantes triazenidos tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Isto se deve ao fato desta classe de compostos apresentarem diferentes modos de coordenação.

Os triazenidos podem atuar de diversas formas, entre elas como ligante monodentado (I)<sup>28</sup>, como ligante quelante bidentado (II)<sup>28</sup> ou como ligante em ponte entre dois metais (III)<sup>29</sup>, como mostra a Figura 5.



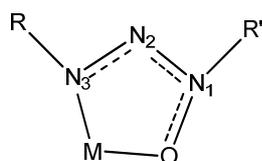
**Figura 5** – Principais modos de coordenação de triazenidos. (I) ligante monodentado, (II) ligante quelante bidentado, (III) ligante em ponte entre dois metais. M = metal de transição; R, R' = alquil ou aril.

## 3.3 Complexos de trizenos 1-óxido.

A obtenção do primeiro complexo metálico envolvendo um composto do tipo triazeno 1-óxido foi relatado em 1938.<sup>30</sup> 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.<sup>7</sup>

Além da fundamental e forte ligação covalente de coordenação metal-ligante, outras ligações estão envolvidas na estabilização da estrutura, como as interações intermoleculares, como a ligação de hidrogênio e as interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , que são ferramentas úteis na montagem de cadeias supramoleculares de tais complexos.<sup>31</sup>

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 (Figura 6).<sup>7</sup>



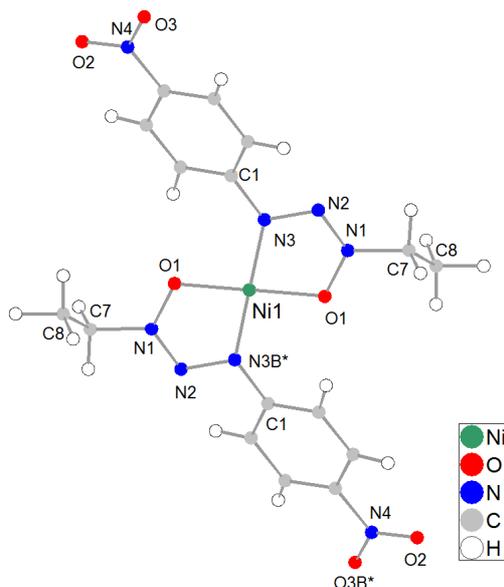
**Figura 6** – Projeção de um anel quelato formado entre triazeno 1-óxido e o centro metálico M, sendo M = metal de transição; R e R' = alquil ou aril.

A revisão bibliográfica para complexos triazenidos 1-óxido envolvendo o cátion metálico Ni(II) foi realizada a fim de permitir comparações com o complexo metálico obtido neste trabalho, e encontra-se disposta na tabela 2.

**Tabela 2** – Algumas estruturas moleculares de complexos triazenidos 1-óxido de Ni(II).

Ano <sup>Ref.</sup>	Representação estrutural	Considerações importantes
1993 <sup>32</sup>		<p>                     Ni1–N3 1,984(8) Å    Ni1–N4 1,993(8) Å                      Ni1–O1 2,075(8) Å    Ni1–O2 2,060(7) Å                      Ni1–S1 2,494(4) Å    Ni1–S2 2,526(3) Å                 </p> <p>                     N3–Ni1–O1 76,7(3)°                      N4–Ni1–O2 77,0(3)°                      N3–Ni1–N4 172,4(3)°                 </p> <p>                     Geometria de coordenação octaedro distorcido para o centro metálico.                 </p>

1991<sup>33</sup>



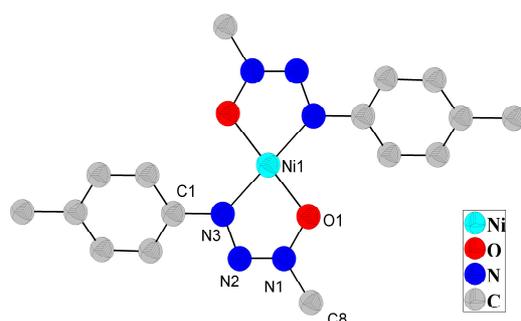
Ni1–N3 1,871(2) Å

Ni1–O1 1,828(3) Å

N3–Ni1–O1 82,9(1)°

Geometria de coordenação quadrática planar para o centro metálico.

1993<sup>34</sup>



O1–Ni1 1,846(3) Å

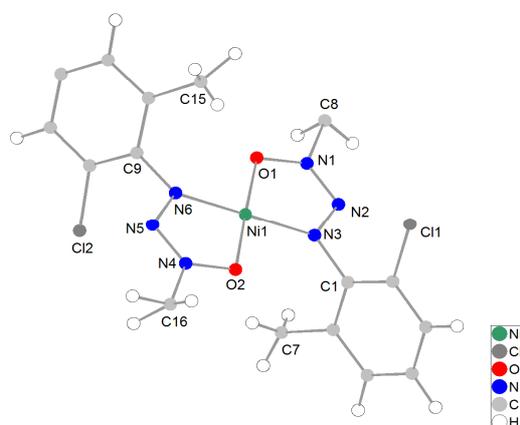
N3–Ni1 1,875(2) Å

N1–N2–N3 111,9(3)°

N3–Ni1–O1 82,96(3)°

Geometria de coordenação quadrática para o centro metálico.

1978<sup>35</sup>



Ni1–N3 1,837(7) Å Ni–N6 1,848(7) Å

Ni1–O1 1,852(5) Å Ni1–O2 1,851(5) Å

O2–Ni1–N3 96,0(3)°

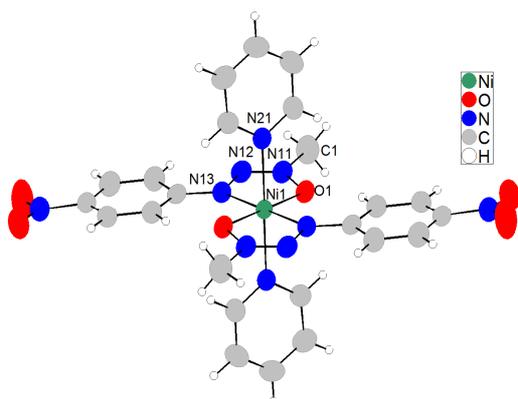
O1–Ni1–N6 96,8(3)°

O2–Ni1–N6 83,8(3)°

O1–Ni1–N3 83,3(3)°

Geometria de coordenação quadrática para o centro metálico.

2002<sup>36</sup>



O1–Ni1 2,0427(13) Å

N13–Ni1 2,0794(16) Å

N21–Ni1 2,1652(18) Å

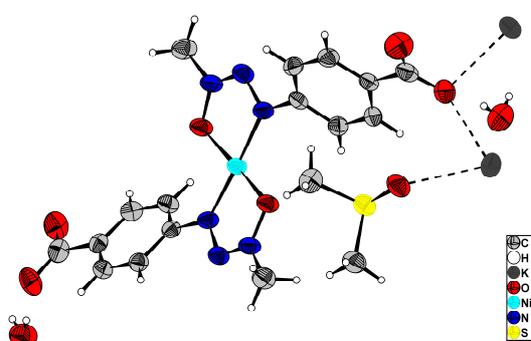
N11–N12–N13 113,61(17)°

N13–Ni1–O1 76,73(6)°

N13–Ni1–N21 87,59(7)°

Geometria de coordenação octaédrica para o centro metálico.

2010<sup>37</sup>



O–Ni 1,8451(2) e 1,8314(17) Å

N–Ni 1,869(2) e 1,862(2) Å

N1–N2–N3 112,1(2)°

N3–Ni1–O1 83,23(8)°

Geometria de coordenação quadrada para o centro metálico.

### 3.4 Química Supramolecular

A química supramolecular constitui-se na química da ligação intermolecular e na química das estruturas e propriedades das chamadas ‘supramoléculas’, que são formadas pela ligação de um substrato a um receptor molecular.<sup>27</sup>

Assim, a química supramolecular origina-se de diversos tipos de interações, que pode ser de um tipo ou um somatório delas. Essas interações podem ser do tipo dipolo-dipolo, interações metal- $\pi$ , interações  $\pi$ - $\pi$  ou até mesmo através de forças de Van der Waals.<sup>27,38</sup>

A estrutura cristalina do complexo triazenido 1-óxido de Ni(II), obtida neste trabalho, apresenta ligações de hidrogênio clássicas, levando à formação de arranjos supramoleculares. Com isso, esse tipo de ligação será brevemente abordado nesta revisão.

As ligações de hidrogênio são interações dipolo-dipolo e podem ser classificadas em intermoleculares e/ou intramoleculares, onde um átomo de hidrogênio ligado a um elemento eletronegativo é atraído por outro elemento eletronegativo vizinho, considerando esta uma interação intermolecular, ou em alguns casos, da mesma molécula, sendo esta uma interação intramolecular.<sup>1,39,40</sup>

Ligações de hidrogênio são ligações não covalentes e também são consideradas como as interações mais importantes entre as moléculas polares.<sup>41</sup>

A presença de átomos eletronegativos como N, O e F, assim como a presença de pares de elétrons isolados na estrutura de compostos químicos possibilitam a formação de ligações de hidrogênio. Das ligações de hidrogênio, as mais comuns são as que ocorrem da forma O–H...O e N–H...N.<sup>1,42,43</sup>

As ligações de hidrogênio consideradas fortes se assemelham a ligações covalentes. Já as mais fracas são como interações de Van der Waals. Porém, a maioria das ligações de hidrogênio têm energias que se encontram entre esses dois extremos.<sup>44</sup>

Na Tabela 3 estão dispostas as propriedades das ligações de hidrogênio consideradas muito fortes, fortes e fracas.<sup>44</sup>

**Tabela 3** – Propriedades das ligações de hidrogênio muito fortes, fortes e fracas.<sup>44</sup>

Propriedades	Muito Forte	Forte	Fraca
Interação X–H...Y	Principalmente covalente	Principalmente eletrostático	Eletrostático
Comprimento de ligações	X–H ~ H–Y	X–H < H...Y	X–H << H...Y
H...Y (pm)	120 – 150	150 – 220	220 – 320
X...Y (pm)	220 – 250	250 – 320	320 – 400
Ângulo de Ligação	175° – 180°	130° – 180°	90° – 150°
Energia de Ligação (kJ·mol <sup>-1</sup> )	>50	15 – 50	<15

X = átomo doador; Y = átomo receptor.

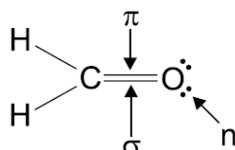
Essas interações intermoleculares também podem exercer um efeito muito acentuado sobre as propriedades físicas, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição e entalpias de vaporização e sublimação.<sup>45</sup>

### 3.5 Estudos Espectroscópicos

Espectros de absorção e de emissão de compostos em solução, em geral, apresentam deslocamentos diferenciados na energia, quando comparados aos espectros de seus compostos sólidos. Dentre os possíveis efeitos, destacam-se a formação de ligações de hidrogênio, transferência de próton ou carga entre solvente e soluto.<sup>18,46</sup>

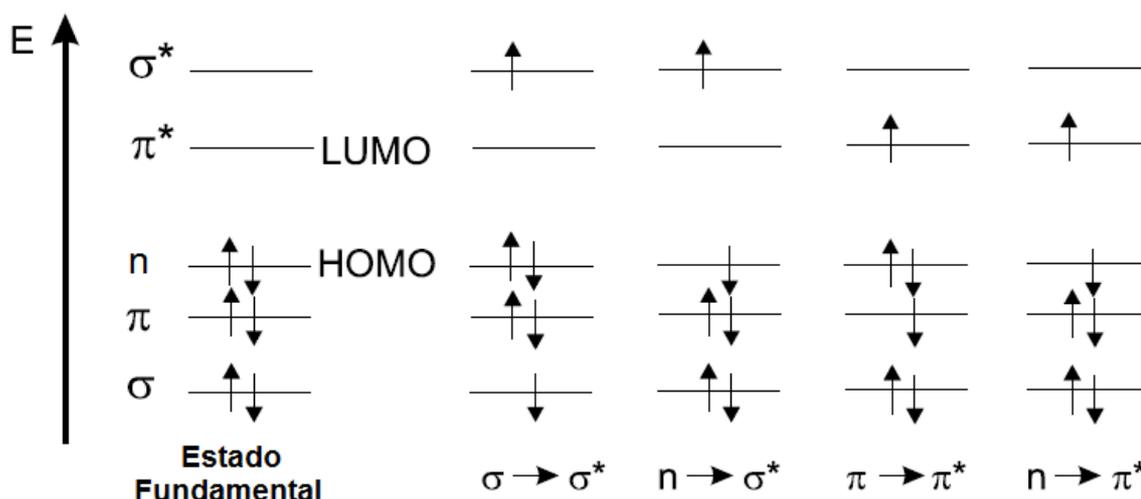
#### 3.5.1 Espectros de Absorção

Segundo o modelo de Bohr, a radiação eletromagnética é absorvida por uma molécula (absorção de um fóton) quando um elétron faz uma transição eletrônica de um orbital no estado fundamental para um orbital mais energético desocupado. Essa transição eletrônica é então chamada de estado excitado. Para promover um dos elétrons  $\pi$  para um orbital antiligante, denominado como  $\pi^*$ , é necessária a absorção de um fóton com determinada energia. Esta transição é caracterizada como  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Para as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é necessário o uso de energia muito mais alta para a transição ocorrer. Uma molécula pode também apresentar elétrons não ligantes em heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. Os orbitais moleculares correspondentes a estes elétrons não ligantes são chamados de orbitais  $n$ . A promoção destes elétrons para um orbital antiligante é possível, e esta transição é denominada de  $n \rightarrow \pi^*$ . A Figura 7 apresenta a ilustração das ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e dos elétrons não ligantes ( $n$ ).



**Figura 7** – Representação das ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e dos elétrons não ligantes ( $n$ ).

Para ilustrar o modo como ocorrem as transições eletrônicas, a Figura 8 mostra os níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de formaldeído, assim como as possíveis transições eletrônicas.<sup>46</sup>



**Figura 8** – Níveis de energia dos orbitais moleculares e as possíveis transições eletrônicas para a molécula de formaldeído.

A energia de transições eletrônicas, em geral, obedece a seguinte ordem crescente<sup>46</sup>:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

### 3.5.1.1 Efeito do solvente nos espectros de absorção

Tanto na espectroscopia de absorção quanto na espectroscopia de emissão, dois tipos de orbitais moleculares são considerados importantes: o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e o LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia).

A escolha do solvente a ser usado na análise espectroscópica é muito importante, pois a natureza das interações soluto-solvente tende a afetar as características dos espectros eletrônicos.<sup>48</sup> Esse efeito causado pela interação soluto-solvente é mais acentuado, sobre tudo com solventes polares, podendo

alterar o formato e posição da banda de absorção, assim como ter efeito sobre a intensidade de absorção.<sup>48</sup>

Solventes polares são capazes de formar ligações de hidrogênio com o soluto, aumentando a energia de transição eletrônica nas moléculas (deslocamento hipsocrômico). Essa interação acarreta no deslocamento de transições eletrônicas. Esse deslocamento pode ser hipsocrômico ou batocrômico e são dependentes da natureza da transição eletrônica sofrida pelo grupo cromóforo. Deslocamentos batocrômicos são originados pelo deslocamento de uma banda de absorção para um comprimento de onda maior. Já o deslocamento hipsocrômico é o deslocamento de uma banda de absorção para comprimento de ondas menores<sup>47</sup>

Se há possibilidade de fortes interações polares no estado fundamental, pode ocorrer um deslocamento batocrômico da banda de absorção com o aumento da polaridade do solvente.<sup>48</sup>

Quando se obtém um espectro de absorção de um cromóforo em solventes de diferentes polaridades pode haver mudanças na posição, intensidade e forma das bandas de absorção. Essas mudanças resultam de interações intermoleculares soluto-solvente como dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio, entre outras, que tendem a alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado.<sup>48</sup>

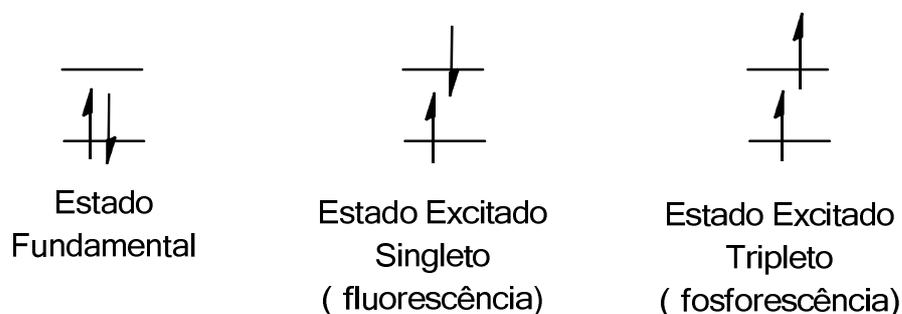
A mudança observada no espectro de absorção de um cromóforo (grupo insaturado, responsável pela absorção) devido à polaridade do solvente é conhecida pelo termo solvatocromismo. Um deslocamento hipsocrômico ocorre com um aumento da polaridade do solvente, conhecido como solvatocromismo negativo. Tanto o deslocamento hipsocrômico quanto o batocrômico são dependentes da natureza da transição eletrônica sofrida pelo cromóforo.<sup>46</sup>

### 3.5.2 Espectros de emissão

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a atividade fluorescente de dois compostos triazenos 1-óxido. Com isso faz-se necessário uma breve explanação sobre o processo envolvido nesta técnica.

A luminescência é a emissão de radiação eletromagnética originada da excitação de moléculas que retornam ao seu estado fundamental. Este fenômeno, chamado de fotoluminescência, é dividido em fluorescência e fosforescência.<sup>46</sup>

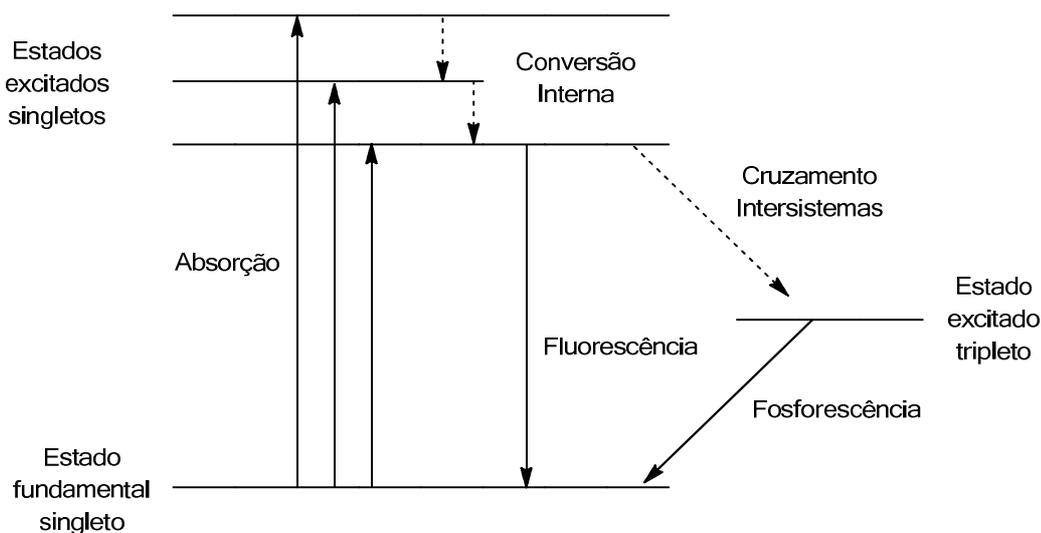
Quando o estado excitado envolvido for o singlete, ou seja, onde o spin do elétron envolvido permanece disposto como originalmente, denomina-se fluorescência, já quando estado excitado for tripleto, o spin do elétron será invertido e, têm-se a fosforescência (Figura 9).<sup>46</sup>



**Figura 9** – Disposição dos spins envolvidos nos processos de fluorescência e fosforescência.

De um modo geral, após a absorção de radiação, as moléculas são promovidas a um estado excitado singlete. Segundo a Regra de Kasha, a molécula é desativada através do relaxamento dos níveis vibracionais até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia. O processo denomina-se de conversão interna.<sup>18</sup>

A partir do estado excitado singlete de menor energia, pode-se seguir dois caminhos. Se a disposição do spin do elétron envolvido na excitação mudar, a radiação pode ser levada a um cruzamento intersistemas, passando por um estado excitado tripleto, emitindo radiação na forma de fosforescência. Caso o spin do elétron permaneça na sua forma original a emissão da radiação ocorre na forma de fluorescência. O Diagrama de Jablonski modificado pode ser visualizado na Figura 10, onde apresenta o processo resumido envolvido no fenômeno de fluorescência e fosforescência.<sup>18,46</sup>



**Figura 10** – Diagrama de Jablonski modificado, o qual apresenta o processo resumido do fenômeno de fluorescência e fosforescência.

### 3.5.2.1 Efeito do solvente nos espectros de emissão.

No caso da emissão, a solvatação de um cromóforo pelo solvente também gera mudanças nos espectros. O processo de emissão em/por moléculas fluoróforas (moléculas que emitem luz) geralmente ocorre em comprimentos de onda maiores que o processo de absorção. Isso se deve a uma variedade de processos dinâmicos que ocorrem após a absorção de luz.<sup>18,46</sup>

Efeitos sobre a molécula, causados pelo efeito do solvente, podem deslocar o espectro de emissão devido à estabilização do estado excitado pelas moléculas de solventes mais polares. Porém, apenas moléculas que apresentam considerável polaridade, própria da molécula, exibem sensibilidade em função da polaridade do solvente.<sup>18</sup>

O deslocamento do espectro de emissão é ocasionado pela interação do solvente com a molécula. Essas interações são produzidas entre moléculas vizinhas e são determinadas pelas propriedades químicas tanto do solvente quanto da molécula analisada. Entre essas interações, podemos destacar as ligações de hidrogênio, interações de transferência de carga e ácido-base.<sup>18</sup>

A influência do solvente desloca as bandas nos espectros de absorção e emissão, contribuindo para um maior ou menor valor de rendimento quântico de fluorescência.<sup>18</sup>

O rendimento quântico ( $\Phi_F$ ) é a fração de moléculas excitadas que volta ao seu estado fundamental com a emissão de fóton de fluorescência. Em resumo, o rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos ( $I_F$ ) com o número de fótons absorvidos ( $I_A$ ), vide Equação 1. Uma molécula será fluorescente se sua eficiência quântica tiver magnitude considerável (entre 0,1 e 1).<sup>18</sup>

$$\Phi_F = \frac{I_F}{I_A}$$

### Equação 1 – Rendimento Quântico.

Onde  $I_F$  e  $I_A$  são, respectivamente, as intensidades da radiação fluorescente/emitida e absorvida e o  $\Phi_F$  que multiplica  $I_F$  e  $I_A$  é o rendimento quântico do padrão utilizado, cujo valor é tabelado.

G.G. Stokes determinou um parâmetro que fornece importantes informações sobre o estado excitado da molécula. Esse parâmetro é chamado de Deslocamento de Stokes ( $\Delta\nu$ ).<sup>18</sup> Esse parâmetro relaciona a diferença entre o número de onda relativo ao máximo de absorção ( $\nu_A$ ) e o máximo de emissão ( $\nu_F$ ) de um dado composto em certo solvente. Por exemplo, quando o momento de dipolo de uma molécula fluorescente é maior no estado excitado do que no estado fundamental, o Deslocamento de Stokes, conseqüentemente, aumenta com a polaridade do solvente. Esses dados são obtidos a partir da Equação 2.<sup>18</sup>

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_F$$

### Equação 2 – Deslocamento de Stokes.

Onde  $\nu_A$  e  $\nu_F$  são o número de onda máximo de absorção e emissão, respectivamente.

Também há uma dependência linear do deslocamento de Stokes com o parâmetro de polaridade dos solventes ( $\Delta f$ ), que segue a Equação de Lippert (Equação 3).<sup>18</sup>

$$\Delta_f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

**Equação 3** – Equação de Lippert.

Onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica e  $n$  é a viscosidade absoluta do solvente.

Outra grandeza a ser considerada é a absorvidade molar ( $\varepsilon$ ), a qual tem dependência direta com o comprimento da radiação incidente (Equação 4).<sup>49</sup>

$$\varepsilon = \frac{\text{Máx. Abs.}}{C \cdot b}$$

**Equação 4** – Absorvidade Molar.

Onde C é a concentração do soluto e b o caminho óptico percorrido.

A natureza do solvente também é um fator relevante quando se trata de fluorescência, uma vez que sua viscosidade, polaridade e caráter prótico podem afetar significativamente a eficiência desta propriedade da molécula.<sup>18</sup>

A viscosidade pode diminuir a frequência de colisões entre as moléculas da solução pela diminuição da difusão das espécies. Já a polaridade e o caráter prótico do solvente podem afetar a energia do estado excitado.<sup>18</sup>

Assim como existem os fatores que contribuem para um melhor desempenho do fenômeno da fluorescência, há também os substituintes e/ou átomos que tem a propriedade de diminuir ou até mesmo anular este fenômeno. Esses são chamados de supressores de fluorescência.<sup>18</sup>

Uma grande variedade de substâncias atua como supressores de fluorescência, entre elas, as que se destacam neste trabalho como o grupo amino e grupo carboxila. Nesta lista de supressores, também vale destacar os halogênios e alguns metais, como Cu(II), Ni(II) e Co(II).<sup>18</sup>

---

---

**Capítulo 4**  
**Parte Experimental**

---

---

## Capítulo 4 – Parte Experimental

### 4.1 Aspectos Gerais

Todos os solventes da marca Synth empregados nas sínteses e ensaios de cristalização são de grau P.A. e foram utilizados sem tratamento prévio. O brometo de potássio da marca Aldrich utilizado para confecção da pastilha para análise de infravermelho foi seco, por 18 horas, em estufa a 120°C. Foi guardado em dessecador contendo sílica por 6 horas antes do uso. Os solventes tetraidrofurano e acetonitrila da marca Sigma-Aldrich e J. T. Baker, respectivamente, utilizados nos estudos espectroscópicos são de grau espectroscópico. Os procedimentos de sínteses e ensaio de cristalização foram realizados em condições normais de temperatura e pressão.

### 4.2 Materiais e Métodos

#### 4.2.1 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos foram determinados no equipamento PFM II, localizado no Laboratório de Sólidos Inorgânicos da Universidade Federal de Pelotas.

#### 4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho dos compostos (1) e (2) foram realizadas em um Espectrofotômetro SHIMADZU IR Prestige-21, no modo transmitância, com uma janela espectral de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , localizado no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o composto em pastilha sólida de brometo de potássio seco, onde foi utilizado de 2-4 mg do composto para cada 50 mg de brometo de potássio.

#### 4.2.3 Espectrometria de Massa por impacto de elétrons (MS-EI)

A espectrometria de massa (EI), para o composto (1) foi realizada no detector de massas Quadrupolo – LC-MS-MS, em colaboração com a Universidade Federal de Santa Maria. O espectro de massas de baixa resolução do composto (2) foi obtido a partir de um aparelho de espectrometria de massa por impacto de elétrons da marca Shimadzu - modelo QP 2010.

#### 4.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia no ultravioleta-visível foi realizada, para os compostos (1) e (2), no espectrofotômetro Perkin Elmer – Modelo Lambda 25, localizado no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas. Os espectros de varredura foram obtidos utilizando soluções, em diferentes solventes, com concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

#### 4.2.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por DSC, para os compostos (1) e (2) foi realizada no equipamento SHIMADZU DSC – 60, localizado no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas. As condições adotadas para a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram: taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , faixa de aquecimento de 40 a 300  $^\circ\text{C}$  e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.6 Análise Termogravimétrica Diferencial (TGA)

A análise de TGA foi realizada, para os compostos (1) e (2), no equipamento SHIMADZU DTG – 60, localizado no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas. As condições adotadas para a análise termogravimétrica (TGA) foram: taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , faixa de aquecimento de 40 a 300  $^\circ\text{C}$ , e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.7 Análise de Espectroscopia de Fluorescência

A análise de fluorescência dos compostos (1) e (2), foi realizada no espectrofotômetro Perkin Elmer – Modelo LS55, localizado no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas. Os espectros de emissão foram obtidos a partir de soluções com diferentes solventes, com concentração igual a  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. As leituras foram realizadas em comprimento de onda de emissão no intervalo de 330 a 573 nm.

#### 4.2.8 Difração de Raios X em Monocristal

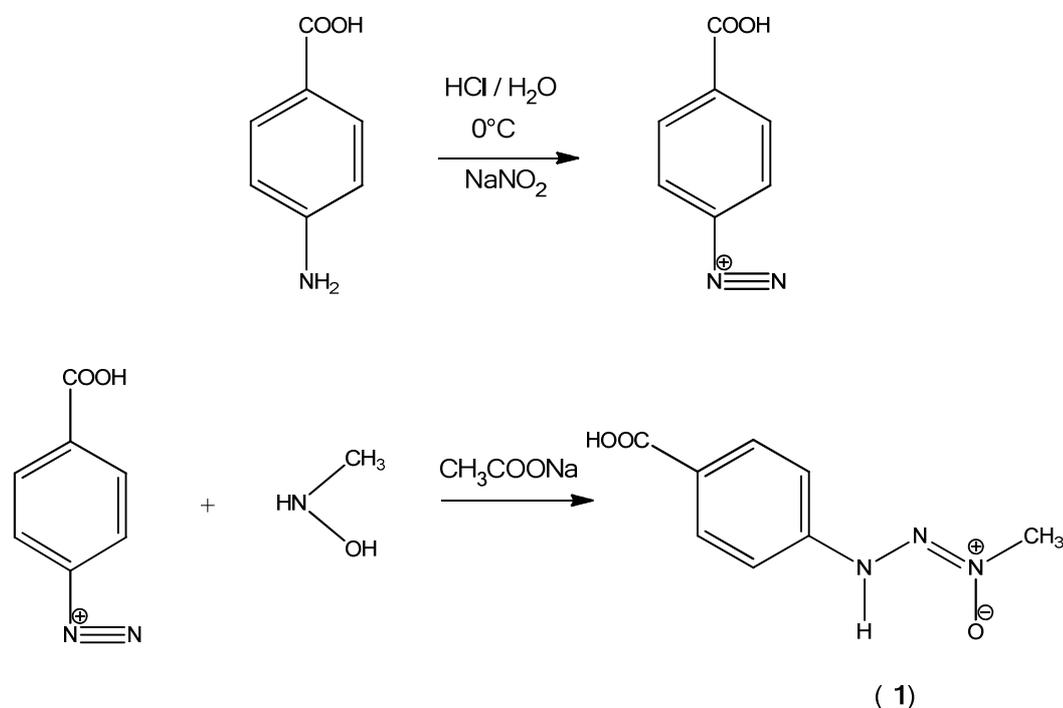
A coleta de dados de difração de raios X do composto (3) foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. A estrutura foi resolvida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXL-97<sup>50</sup>. Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97<sup>50</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente, onde foram fixados geometricamente aos seus respectivos átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND<sup>51</sup> e MERCURY<sup>52</sup>.

### 4.3 Procedimentos Experimentais

#### 4.3.1 Sínteses dos compostos (1) e (2)

##### 4.3.1.1 Composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (1)

O composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (1), foi sintetizado conforme a literatura<sup>26</sup> a partir da diazotação do ácido *p*-aminobenzóico (0,5 g; 0,0036 mol) com nitrito de sódio (0,3g, 0,0043 mol), em solução ácida de 5 mL de ácido clorídrico e 5 mL de água destilada, seguido do acoplamento com *n*-metil-hidroxilamina hidrocloreídrica (0,169g; 0,0036 mol). O meio de reação foi mantido entre 0-5 °C. A neutralização do meio de reação com solução aquosa de acetato de sódio ocorreu após 30 minutos de diazotação. O pó amarelo claro formado em pH próximo a 7 foi filtrado com papel de filtro. O rendimento de síntese foi de 29,2%, calculado a partir da *n*-metil-hidroxilamina hidrocloreídrica. Ponto de fusão: 215-217 °C.<sup>26</sup>

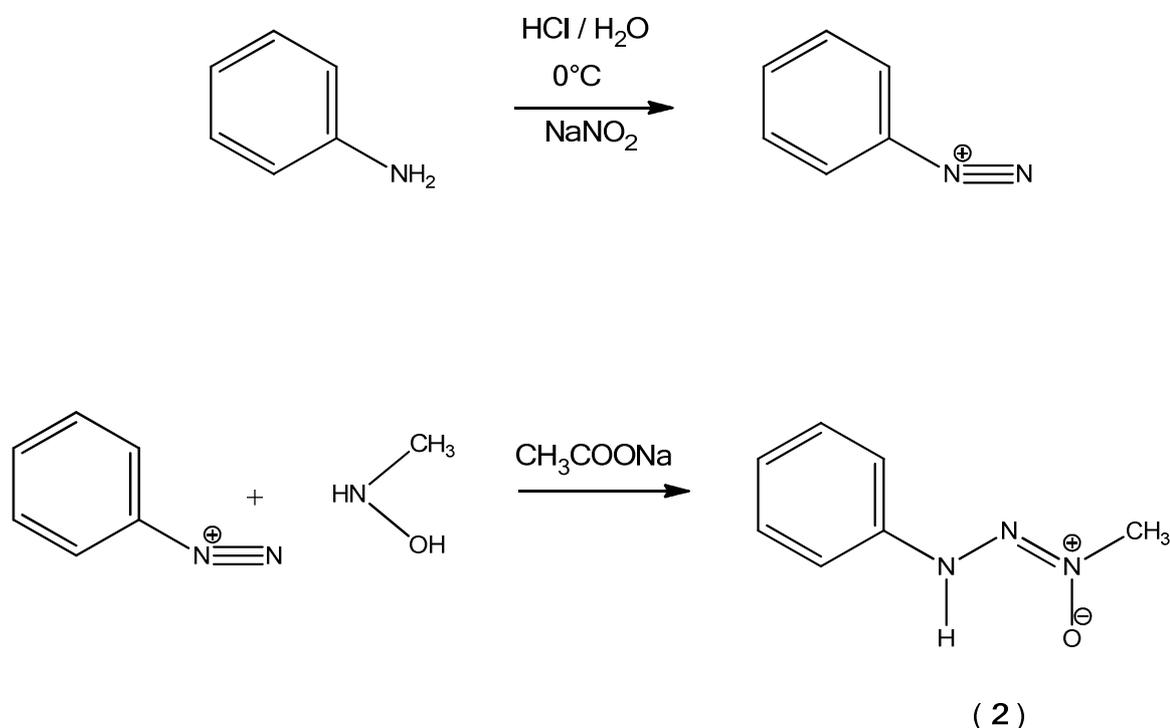


**Esquema 1** – Reações para obtenção do composto (1).

Caracterizações para (1): IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(3297)$ ;  $\nu(3013)$ ;  $\nu(1683)$ ;  $\nu(1607)$ ;  $\delta(1520)$ ;  $\nu(1417)$ ;  $\nu(1246)$ .<sup>26,31,53</sup> EM (EI) (M/z): 195 (íon molecular); 149; 121; 77 e 65 (pico base).<sup>53</sup> DSC:  $\Delta H = -963,38 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  em  $201,37 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>54</sup> TGA: perda de 23,39% de massa em  $165\text{-}215 \text{ }^\circ\text{C}$  e 57,55% em  $216\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>55</sup>

#### 4.3.1.2 Composto 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (2)

O composto 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (2), foi sintetizado conforme a literatura<sup>11</sup> a partir da diazotação de anilina (1,2 mL; 12,1 mmol) com nitrito de sódio (1g, 14,5 mmol), em solução ácida de 30 mL de ácido clorídrico e 60 mL de água destilada, seguido do acoplamento com *n*-metil-hidroxilamina hidrocloreídrica (1g; 12,1 mmol). O meio de reação foi mantido entre  $0\text{-}5 \text{ }^\circ\text{C}$ . A neutralização do meio de reação com solução aquosa de acetato de sódio ocorreu após 30 minutos de diazotação. O pó amarelo claro formado em pH próximo a 7 foi filtrado com papel de filtro. Rendimento de 45% calculado a partir da *n*-metil-hidroxilamina hidrocloreídrica. Ponto de fusão:  $67\text{-}68 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>9</sup>



Esquema 2 – Reações para obtenção do composto (2).

Caracterizações para (2): IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(3219)$ ;  $\nu(3048)$ ;  $\nu(2947)$ ;  $\nu(1598)$ ;  $\delta(1517)$ ;  $\nu(1351)$ ;  $\nu(1205)$ ;  $\delta 757$ ;  $\delta 686$ .<sup>37,53</sup> EM (EI) (M/z): 100 (pico base); 87; 73; 60; 45.<sup>53</sup> DSC:  $\Delta H = 119,62 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  em  $65,62 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Delta H = 78,74 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  em  $154,45 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>56,57</sup> TGA: perda de 95,7% de massa em 100-150  $^\circ\text{C}$ .<sup>58</sup>

#### 4.3.2 Síntese do composto (3)

##### 4.3.2.1 Composto $\{[(\text{CH}_3\text{NNNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}]\cdot[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot[\text{DMF}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]\}$ (3)

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

#### 4.3.3 Preparo das soluções para estudos espectroscópicos

As soluções para o estudo da fluorescência foram preparadas a partir de uma solução padrão de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em dimetilsulfóxido (DMSO). Os solventes utilizados para estas avaliações foram água Milli-Q, álcool etílico (EtOH), dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida (DMF), acetonitrila (MeCN), álcool metílico (MeOH) e tetraidrofurano (THF).

Foram obtidos espectros de absorção e de emissão dos compostos (1) e (2) em uma concentração final de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  nos diferentes solventes utilizados.

O comprimento de onda de excitação foi selecionado a partir da avaliação do espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis), sendo o comprimento de onda considerado adequado, aquele que apresentou o máximo de absorção.

As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo. Os valores de rendimento quântico foram determinados através da comparação com uma solução de naftaleno em ciclohexano utilizada como padrão de fluorescência.<sup>18</sup>

---

---

**Capítulo 5**  
**Apresentação e Discussão dos**  
**Resultados**

---

---

## Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados

Este capítulo visa a apresentação e discussão dos métodos de caracterização utilizados para determinar as estruturas dos compostos obtidos, incluindo a caracterização da estrutura cristalina obtida através de difração de raios X em monocristal.

### 5.1 Apresentação e Discussão dos Compostos (1) e (2)

#### 5.1.1 Composto (1) [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]

A espectroscopia na região do infravermelho (Figura 11) evidencia o estiramento  $\nu(\text{N-H})$  (médio), na frequência de  $3297\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que este composto, em condições sólidas, apresenta-se preferencialmente na forma tautomérica de triazeno 1-óxido (forma II). As demais bandas são:  $3013\text{ cm}^{-1}$  [fraca,  $\nu(\text{C-H})$ ];  $1683\text{ cm}^{-1}$  [forte,  $\nu(\text{C=O})$ ];  $1607\text{ cm}^{-1}$  [forte,  $\nu(\text{C=C})$ ];  $1520\text{ cm}^{-1}$  [médio,  $\delta(\text{C-N-H})$ ];  $1417\text{ cm}^{-1}$  [médio,  $\nu(\text{N=N})$ ];  $1246\text{ cm}^{-1}$  [forte,  $\nu(\text{N-N})$ ];  $1299\text{ cm}^{-1}$  [forte,  $\nu(\text{N-O})$ ].<sup>53,31</sup> Os dados obtidos através do espectro de infravermelho realizado neste trabalho estão de acordo com os dados já relatados na literatura.<sup>26</sup>

Através da espectrometria de massas (EI) do composto (1) (Figura 12) os seguintes fragmentos foram observados: ( $M/z$ ): 195 ( $M^+$ , 10%), 149 ( $M-46$  28%, fragmento  $-\text{NNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ), 121 ( $M-74$ , 90%, fragmento  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ), 77 ( $M-118$ , 30%, fragmento  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) e o pico base 65 ( $M-130$ , fragmento  $-\text{C}_5\text{H}_5$ ).<sup>53</sup>

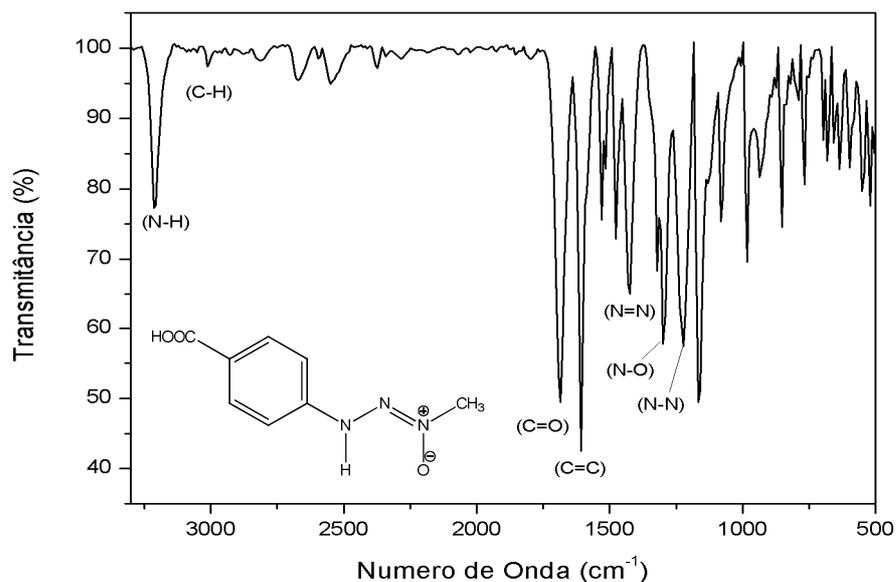


Figura 11 – Espectro na região do infravermelho do composto (1).

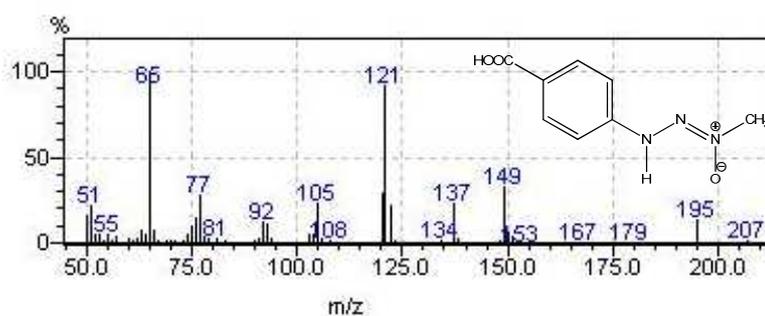
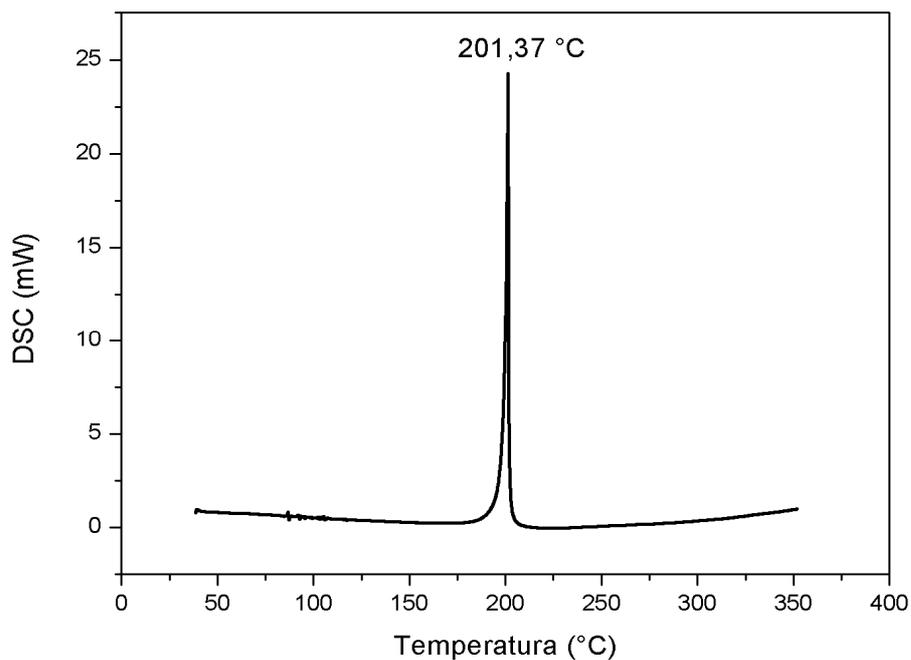
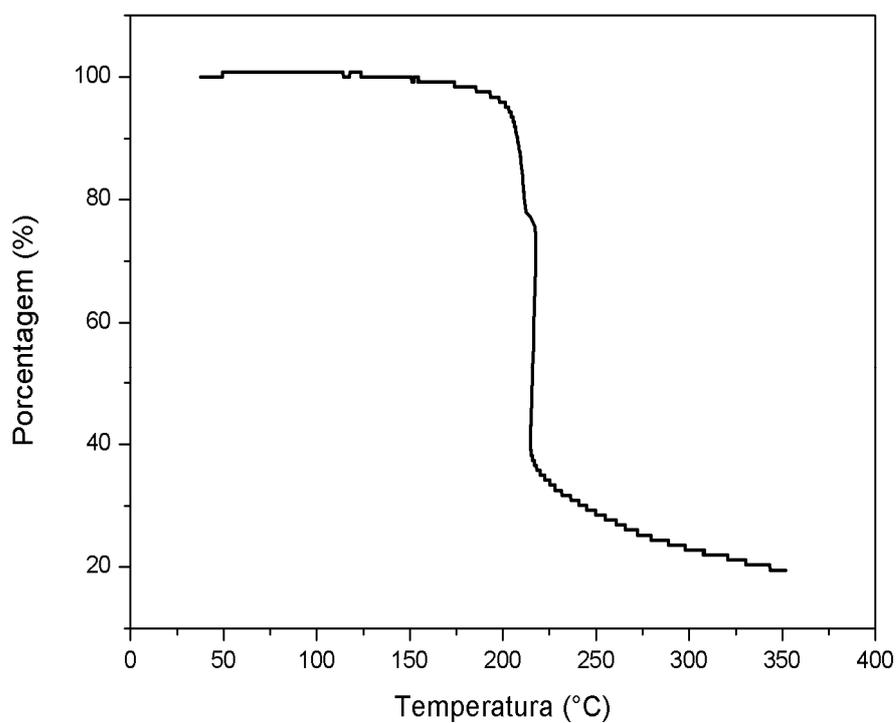


Figura 12 – Espectro de massa (EI) do composto (1).

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 13) evidencia um pico exotérmico em 201,37 °C, indicando um processo de decomposição do grupo azo com liberação de N<sub>2</sub> ( $\Delta H = -963,38 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>54</sup> Já através da análise termogravimétrica (TGA) (Figura 14) observa-se uma perda na região de 165-215 °C correspondente a uma perda de 23,39% de massa, referente a 0,285 mg. Uma segunda perda é observada na região entre 216-350 °C, que corresponde a uma perda de 57,55% de massa (0,701 mg), sendo a massa total utilizada igual a 1,218 mg.<sup>55</sup>



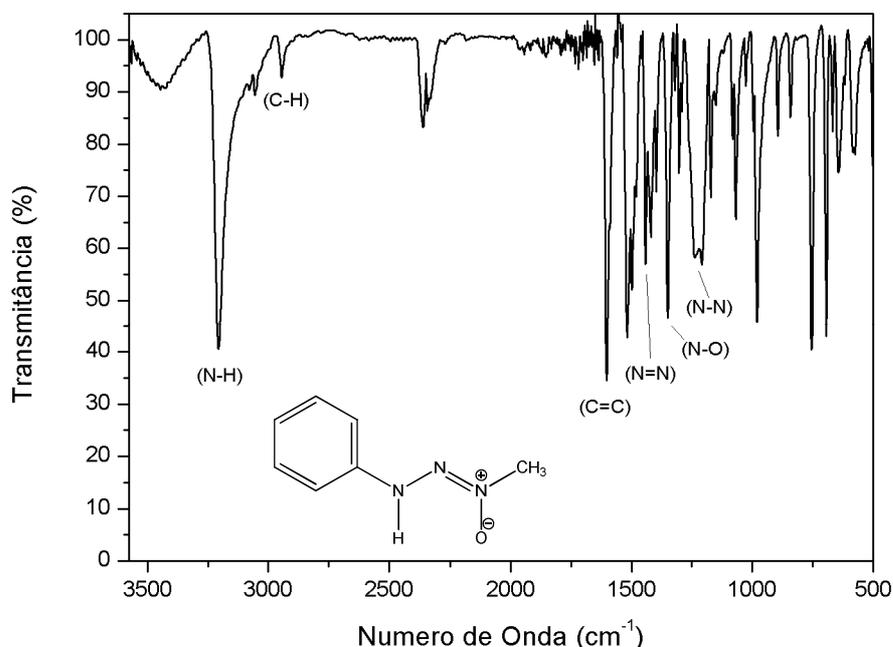
**Figura 13** – Termograma de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto (1).



**Figura 14** – Termograma da análise termogravimétrica (TGA) do composto (1).

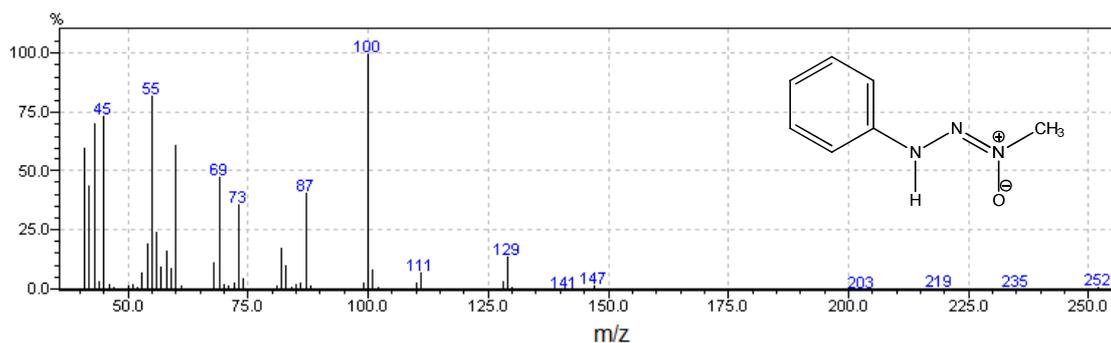
5.1.2 Composto (2) [C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>1</sub>]

O composto (2) apresentou ponto de fusão correspondente a 67-68 °C.<sup>9</sup> A espectroscopia na região do infravermelho, cujo espectro é visualizado na Figura 15, evidencia o estiramento  $\nu(\text{N-H})$  (muito forte) na frequência de 3219 cm<sup>-1</sup>, o que sugere que o composto (2), existe preferencialmente na forma tautomérica de triazeno 1-óxido. As demais atribuições são: 3048 cm<sup>-1</sup> [fraco,  $\nu(\text{C-H})$ ] referente ao anel aromático, 2947 cm<sup>-1</sup> [fraco,  $\nu(\text{C-H})$ ] referente a metila, 1598 cm<sup>-1</sup> [forte,  $\nu(\text{C=C})$ ], 1517 cm<sup>-1</sup> [forte,  $\delta(\text{C-N-H})$ ], 1351 cm<sup>-1</sup> [forte,  $\nu(\text{N=N})$ ], 1205 cm<sup>-1</sup> [forte,  $\nu(\text{N-O})$ ].<sup>37,53</sup>



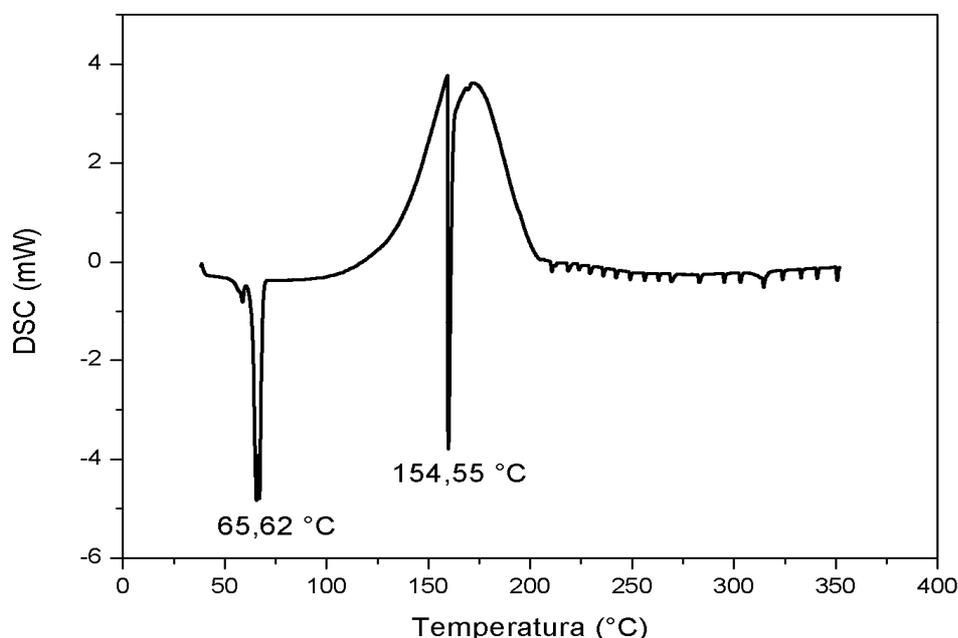
**Figura 15** – Espectro na região do infravermelho do composto (2).

Através da espectrometria de massas (EI) do composto (2) (Figura 16) os seguintes fragmentos foram observados: (M/z): pico base 100 (M-51, fragmento -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NNNOHCH<sub>3</sub>), 87 (M-64, 40%, fragmentos -NNOHCH<sub>3</sub> e -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), 73 (M-78, 30%, fragmento -NNNOCH<sub>3</sub>), 69 (M-82, 45%, fragmentos -NC<sub>3</sub>H<sub>2</sub> e -OH), 45 (M-106, 75%, fragmento -NOCH<sub>3</sub>).<sup>53</sup>

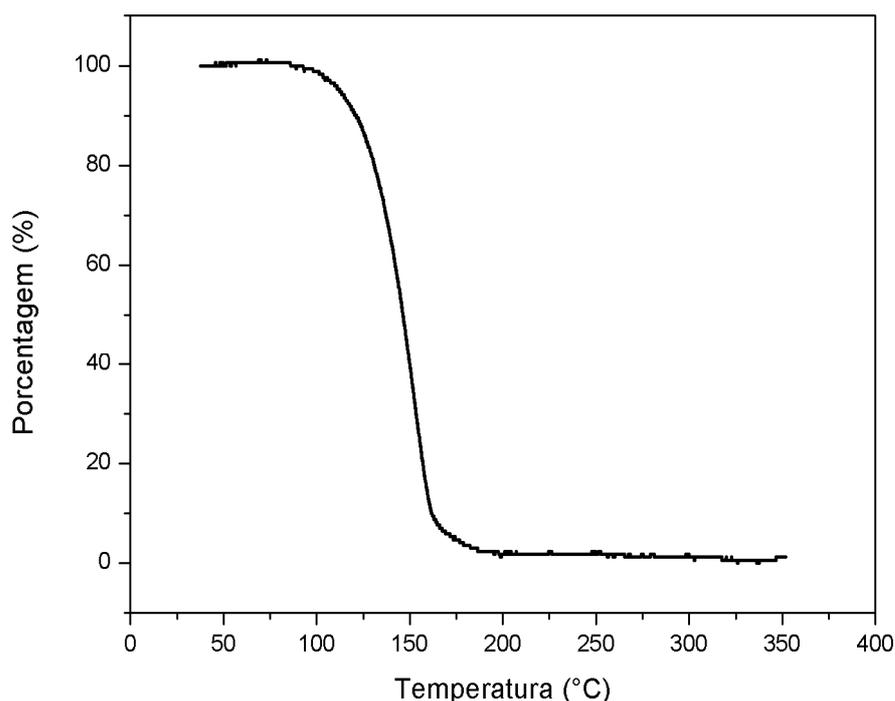


**Figura 16** – Espectro de massa (EI) do composto (2).

A análise de calorimetria exploratória (DSC) para o composto (2) (Figura 17) evidencia um pico endotérmico em 65,62 °C, ( $\Delta H = 119,61 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), correspondente ao processo de fusão<sup>56</sup> e outro pico endotérmico em 154,45 °C ( $\Delta H = 78,74 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), indicando um processo de decomposição, possivelmente originado do rearranjo da estrutura, após o primeiro processo de fusão<sup>57</sup>. Através da análise termogravimétrica (TGA) (Figura 18) observa-se uma única perda na região de 100-150°C correspondente a uma perda de 95,7% (1,657 mg) da massa total utilizada (1,730 mg).<sup>58</sup>



**Figura 17** – Termograma da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o composto (2).



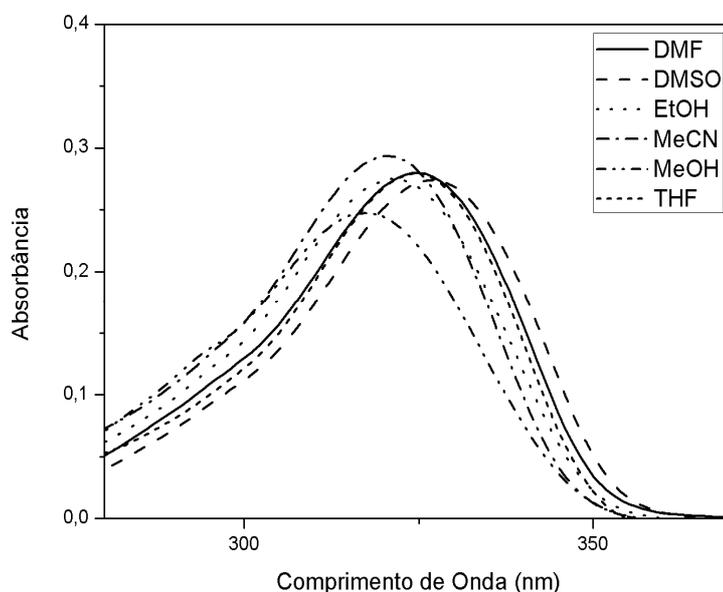
**Figura 18** – Termograma da análise termogravimétrica (TGA) para o composto (2).

### 5.1.3 Estudos Espectroscópicos de UV-Visível e Fluorescência

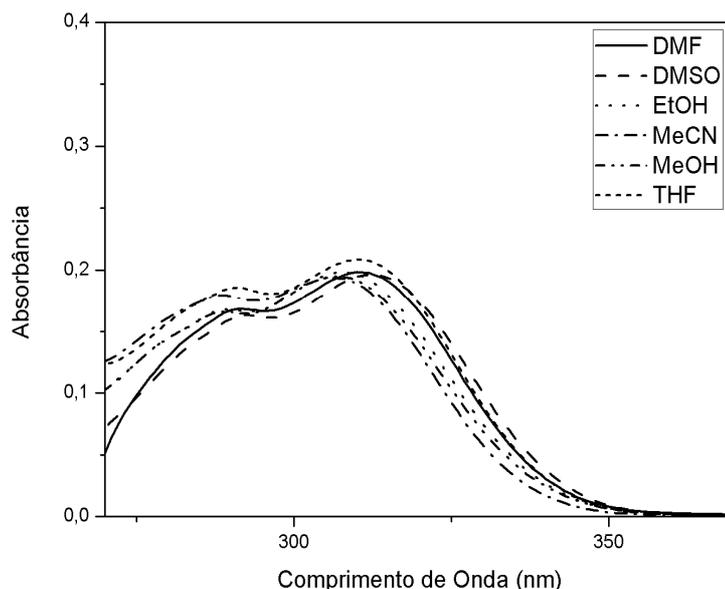
O estudo da influência dos solventes nas propriedades espectroscópicas dos triazenos 1-óxido (1) e (2) foram avaliadas. Os solventes utilizados para a análise foram dimetilsulfóxido (solvente polar aprótico), *N,N*-dimetilformamida (solvente polar aprótico), tetrahidrofurano (solvente polar aprótico), álcool metílico (solvente polar prótico), álcool etílico (solvente polar prótico) e acetonitrila (solvente polar aprótico). Os espectros de absorção são mostrados nas Figuras 19 e 20. Nos espectros dos compostos (1) e (2), há uma banda larga entre 300 e 350 nm, possivelmente, devido à conjugação dos grupos cromóforos  $-N=N-$  (presente nos compostos (1) e (2)) e  $-C=O$  (presente no composto (1)), e o grupo auxocromo  $-OH$  (presente nos compostos (1) e (2)), sendo que grupo auxocromo é um grupo saturado que, quando ligado a um cromóforo, altera tanto o comprimento de onda como a intensidade de absorção. O grupo auxocromo  $-OH$  é característico de hidroxitriazenos. Outra banda característica desta classe de compostos pode ser observada para o composto (2) e está situada na região entre 280-300 nm.<sup>16,47,48</sup>

A transferência intramolecular entre os elétrons não ligantes do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) do doador N–OH para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do receptor N–Ar aumenta a densidade da carga neste átomo de nitrogênio que encontra-se diretamente ligado ao anel aromático. Além disso, a excitação dos elétrons não ligantes do oxigênio de N–OH diminui a densidade de elétrons em torno do oxigênio que, por sua vez, enfraquece a ligação O–H. Assim o hidrogênio de O–H migra para o nitrogênio ligado ao anel aromático.<sup>16</sup> Esta migração é responsável pelo tautomerismo existente nesta classe de compostos.

A interferência significativa da absorção eletrônica dos compostos (1) e (2) com a polaridade do solvente é observada através das Figuras 19 e 20. Os espectros obtidos apresentaram uma banda característica desta classe de compostos na região de 300-350 nm. Nota-se que conforme o índice de polaridade dos solventes cai (sendo o álcool metílico o mais polar e o tetraidrofurado o menos polar), há um deslocamento batocrômico, comparado ao solvente de maior polaridade. Para o composto (2) também é possível identificar uma banda de menor intensidade de absorção na região entre 280-300 nm.



**Figura 19** – Espectro de absorção UV-Visível para o composto (1) em diferentes solventes orgânicos.



**Figura 20** – Espectro de absorção UV-Visível para o composto **(2)** em diferentes solventes orgânicos.

Nota-se que, conforme o índice de polaridade dos solventes diminui (Tabela 4), há um deslocamento positivo (batocrômico) dos espectros nos diferentes solventes quando comparados ao solvente de maior polaridade (álcool metílico). Esse mesmo deslocamento, embora haja uma menor diferença comparada ao composto **(1)**, também é observado para o composto **(2)**. O deslocamento batocrômico dos compostos **(1)** e **(2)**, induzido pelos solventes, é maior para os solventes apróticos, o que indica, geralmente, a extensão da reorganização da carga das moléculas do soluto sob excitação eletrônica.<sup>59</sup>

Para derivados de diazoaminobenzeno cujos núcleos benzeno apresentam grupos retiradores ou doadores de elétrons, como para os compostos **(1)** e **(2)**, um deslocamento solvatocrômico ocorre na região entre 300 e 350 nm, devido ao aumento do caráter doador–receptor dos substituintes em solução.<sup>16</sup> Essa banda pode ser referida à banda de baixa energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou da transição  $n \rightarrow \pi^*$ , envolvendo os elétrons do grupo azo  $-\text{N}=\text{N}-$  e o grupo azometina  $-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ .<sup>60,61,62,63</sup> Para o composto **(2)**, a banda localizada em um menor comprimento de onda, em 280-300 nm, pode ser atribuída a maior densidade eletrônica em torno do átomo de nitrogênio da cadeia triazenídica ligado ao anel

aromático, além da energia moderada para transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis aromáticos.<sup>59,62</sup>

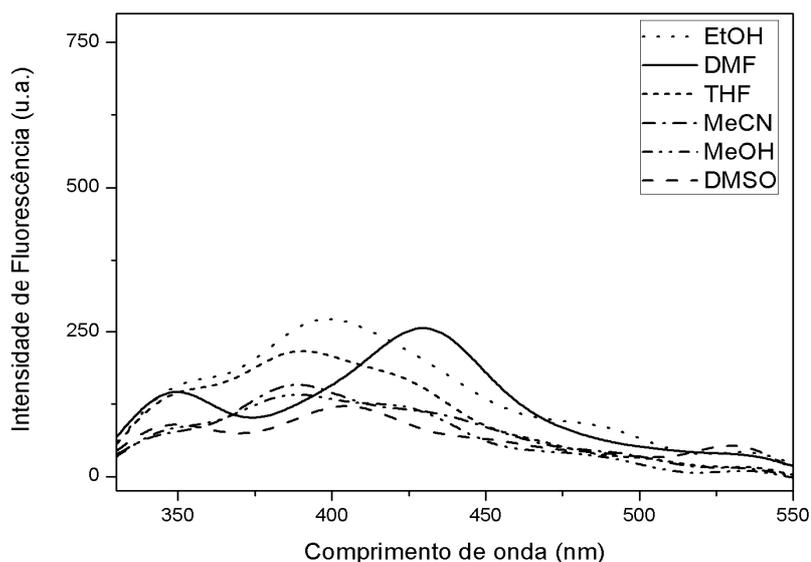
**Tabela 4** – Parâmetros dos solventes.

Solvente	ET <sup>64</sup>	$\mu$ (Debye)	$\epsilon^{64}$ (°C)	$\eta^{64}$ (cP)	$\Delta f$
	(kcal/mol) 25°C				
MeOH	55,4	1,7	32,6	0,6	0,849
EtOH	51,9	1,7	22,4	1,08	0,417
MeCN	45,6	3,2	37,5	0,38	1,143
DMSO	45,1	3,96	46,6	2,0	0,151
DMF	43,2	3,8	36,7	0,82	0,618
THF	37,4	1,75	7,6	0,55	0,841

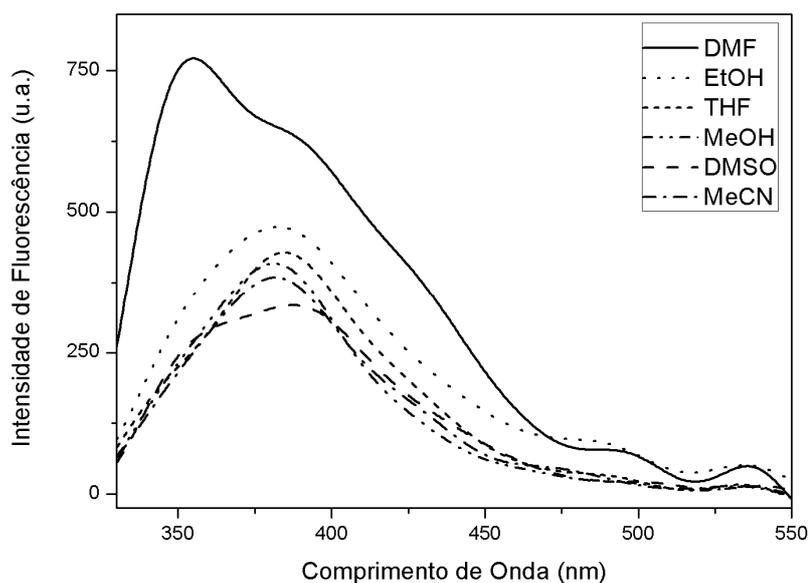
ET: polaridade do solvente;  $\mu$ : momento dipolo;  $\epsilon$ : constante dielétrica;  $\eta$ : viscosidade absoluta;  $\Delta f$ : parâmetro de polaridade do solvente.

Observa-se para os compostos (1) e (2) que a mudança da polaridade dos solventes utilizados para a realização das análises tem influência significativa sobre os máximos de emissão (Figura 21 e 22). Assim, um deslocamento batocrômico nos espectros de emissão é observado com a diminuição da polaridade dos solventes, excetuando-se o espectro em THF para o composto (1) e espectro em DMF para o composto (2).<sup>65</sup>

Apesar do composto (1) apresentar mais grupos capazes de fazer ressonância, o que favorece o aumento da fluorescência do composto, experimentalmente, foi perceptível através dos gráficos apresentados nas Figuras 21 e 22 que esse aumento não ocorreu. Ambos os compostos (1) e (2) apresentam o grupo N–H como supressores de fluorescência em sua estrutura. O que distingue a intensidade de fluorescência de um composto para o outro, é a presença do grupo carboxílico na estrutura do composto (1), o que faz com que a fluorescência tenha um visível decréscimo em seu espectro de emissão, uma vez que esse grupo também é um supressor de fluorescência.<sup>18</sup>



**Figura 21** – Espectro de emissão de fluorescência em diferentes solventes orgânicos para o composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (**1**).



**Figura 22** – Espectro de emissão de fluorescência em diferentes solventes orgânicos para o composto 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (**2**).

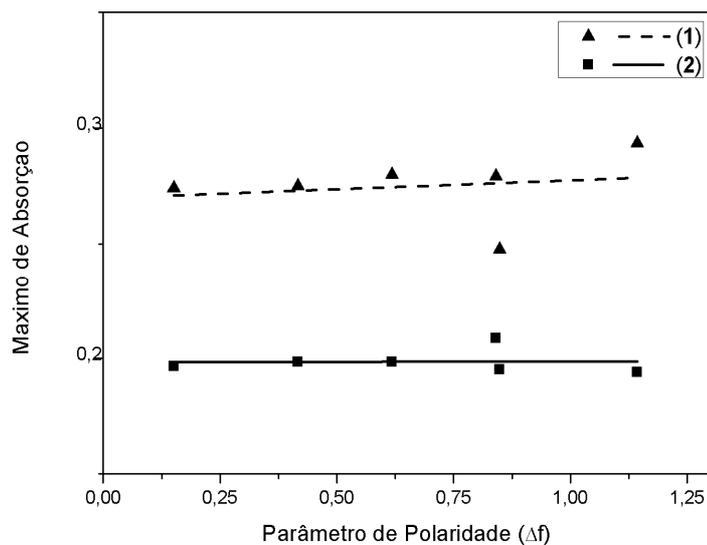
Na Tabela 5 são mostrados os resultados obtidos, para o composto (**1**) e (**2**), com relação as suas propriedades espectrais em relação às propriedades do solvente.<sup>18</sup>

**Tabela 5** – Propriedades fotofísicas dos compostos (1) e (2) em diferentes solventes.

Solvente	$\lambda_{\text{abs}}$ (max/nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (max/nm)	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_f$
Composto (1)					
MeOH	318	389	6089,9	24765,0	0,0006
EtOH	321	399	5739,6	27497,7	0,0156
MeCN	320	389	5543,0	29339,9	0,0017
DMSO	327	404,5	5232,5	27410,4	0,01
DMF	325	429,5	7486,3	27986,2	0,0140
THF	325	390,5	5161,0	27925,6	0,0073
Composto (2)					
MeOH	307	380,5	6292,0	19506,8	0,0092
EtOH	308	382,5	6323,7	19649,6	0,0139
MeCN	306	381,5	6467,4	19405,9	0,0019
DMSO	312	387,5	6244,8	19640,6	0,0040
DMF	310	355	4089,0	19839,1	0,0096
THF	310	384,5	6250,2	20882,7	0,0016

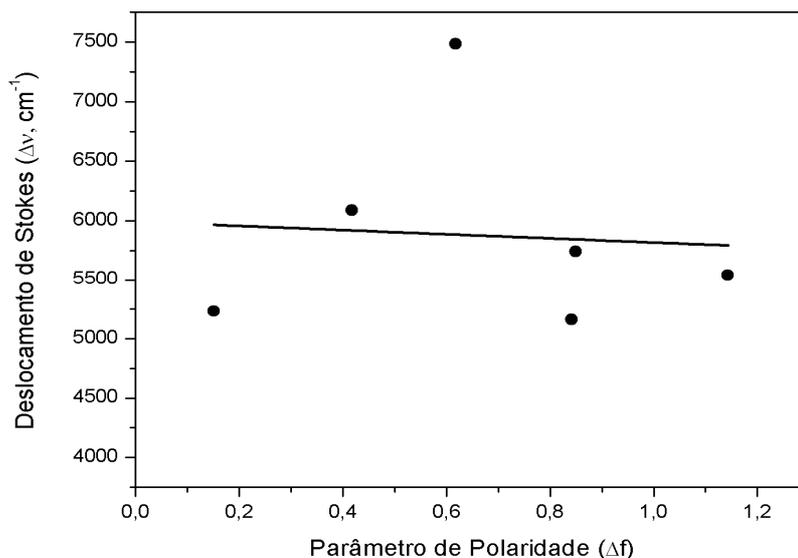
$\lambda_{\text{abs}}$  (max/nm) = comprimento máximo de absorção;  $\lambda_{\text{em}}$  (max/nm) = comprimento máximo de emissão;  $\Delta\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = deslocamento de Stokes;  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) = absorvidade molar;  $\Phi_f$  = rendimento quântico.

Pode-se observar, através da Figura 23, que quando o solvente interage com a molécula e com o aumento na polaridade desse solvente, há um aumento do máximo de absorção. Esse aumento da polaridade é maior para o composto (1), uma vez que para o composto (2), é notável uma leve inclinação da reta, indicando uma menor influência do solvente sobre a estrutura da molécula. Isso ocorre devido ao maior efeito de ressonância existente no composto (1), o qual possui um grupo carboxílico como substituinte do anel aromático, que não é encontrado no composto (2). Além disso, o aumento do máximo da absorção como o aumento na polaridade do solvente indica uma maior estabilização da molécula de soluto no estado excitado.<sup>66</sup>

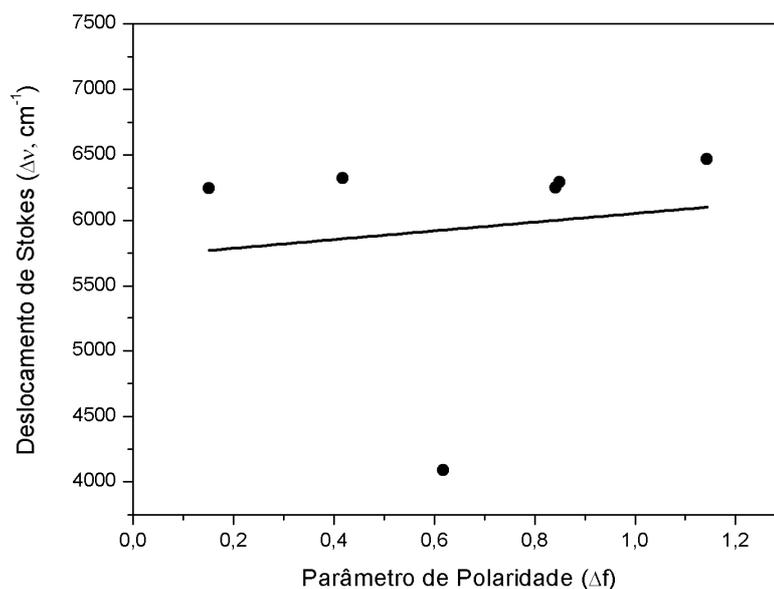


**Figura 23** – Gráfico que relaciona o máximo de absorção e o parâmetro de polaridade para os compostos (1) ( $\blacktriangle$  ---) e (2) ( $\blacksquare$  —).

Na Figura 24, a inclinação da reta indica que o momento de dipolo para o composto (1), no estado fundamental, é ligeiramente maior que no estado excitado, já para o composto (2) (Figura 25) o momento de dipolo da molécula é menor no estado fundamental do que no estado excitado. Observa-se para o composto (2), que o deslocamento de Stokes aumenta com o aumento da polaridade do solvente, o que indica forte solvatação do composto (2), o que não é observado com tanta intensidade para o composto (1).<sup>65</sup>



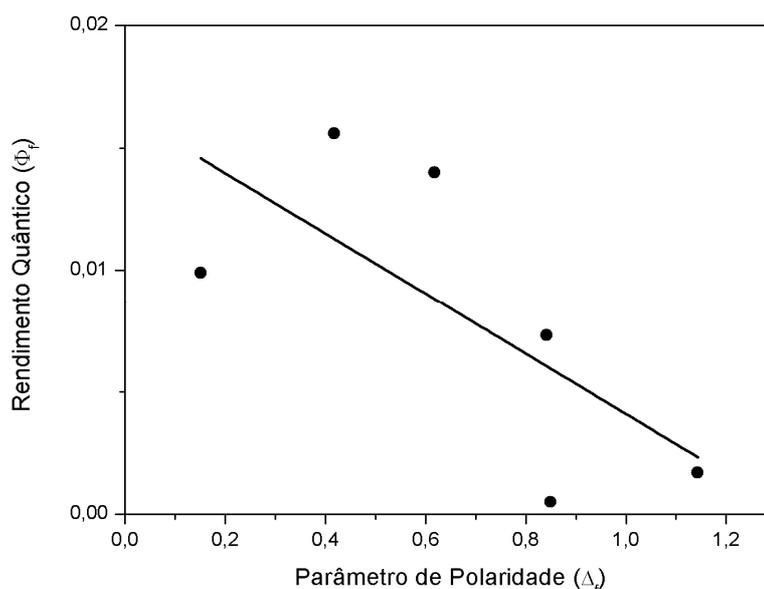
**Figura 24** – Gráfico que relaciona o deslocamento de Stokes e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (1).



**Figura 25** – Gráfico que relaciona o deslocamento de Stokes e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (2).

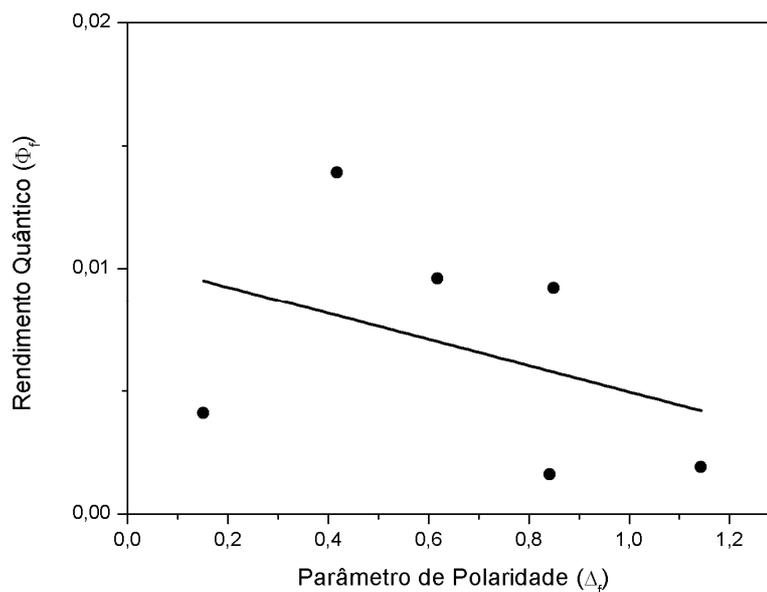
Interações provocadas tanto pelo efeito da polaridade do solvente quanto pelas ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, causam alterações significativas nos rendimentos quânticos de fluorescência (Tabela 5). Conforme aumenta a polaridade do meio, ocorre a diminuição do rendimento quântico. Esse

decaimento do rendimento quântico se deve ao fato de que, quando a molécula sofre relaxamento dos níveis vibracionais, através da conversão interna, ocorre a perda de energia para o solvente. Além disso, este comportamento também é atribuído ao fato de ocorrer uma melhor solvatação por solventes polares, devido ao fato do seu elevado momento de dipolo. Tal tendência pode ser visualizada pelas Figuras 26 e 27.<sup>67</sup>

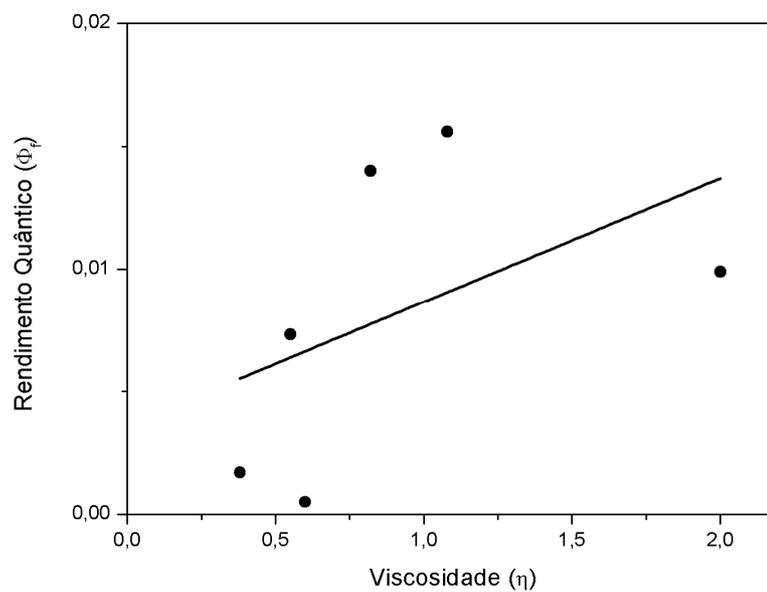


**Figura 26** – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (1).

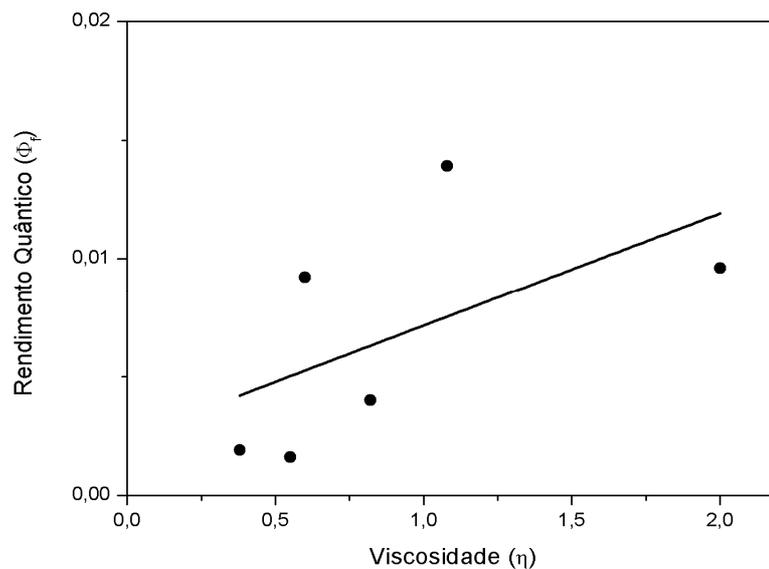
Através dos gráficos dos compostos (1) e (2), apresentados nas Figuras 28 e 29, nota-se que, para ambas as moléculas, conforme o rendimento quântico aumenta, há um aumento da viscosidade do solvente. O aumento da viscosidade faz com que a flexibilidade da molécula diminua, diminuindo o número de colisões, ocasionando o aumento da fluorescência.<sup>18</sup>



**Figura 27** – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e o parâmetro de polaridade do solvente para o composto (2).



**Figura 28** – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e a viscosidade do solvente para o composto (1).



**Figura 29** – Gráfico que relaciona o rendimento quântico e a viscosidade do solvente para o composto (2).

5.1.4 Composto  $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}]\cdot[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot[\text{DMF}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]\}$  (3)

O composto (3) foi obtido através da reação entre o composto (1) e o sal de acetato de níquel(II), conforme descrito na seção 4.3.1.2.

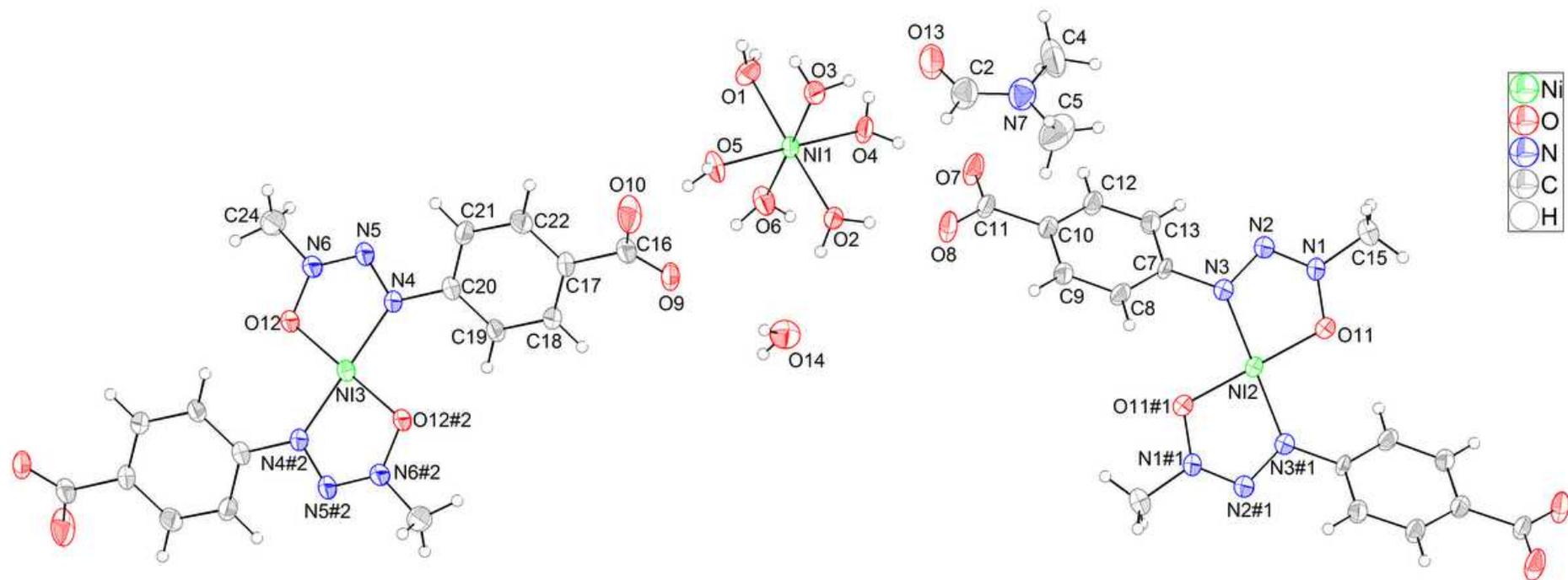
A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto (3) cristaliza no sistema monoclinico. A falta de uma sistemática nas condições de reflexão ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou que a cela unitária deste composto é um tipo de Bravais  $P$ . As condições de reflexão observada para a classe zonal ( $h0l$ ) e serial ( $h00$ ,  $0k0$  e  $00l$ ) estão vinculadas aos operadores de simetria  $n$  e  $2_1$ . Conforme as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*<sup>68</sup> referentes às condições de reflexão, confirmou-se que o composto (3) pertence ao grupo espacial  $P2_1/n$  (14). O grupo espacial  $P2_1/n$  é centrossimétrico em virtude da simetria de Laue  $2/m$ .

A resolução da estrutura do composto (3), baseada no grupo espacial  $P2_1/n$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXL-97<sup>50</sup>. O refinamento da estrutura foi realizado utilizando o pacote de programas SHELXL-97<sup>50</sup>. A Tabela 6 reúne as informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura cristalina deste composto reúne quatro moléculas na cela elementar, cuja unidade molecular está representada na Figura 30, onde a mesma evidencia que a cadeia diazoamínica 1-óxido está desprotonada e complexada a um cátion Ni(II).

**Tabela 6** – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina do composto (3).

Fórmula Molecular	$C_{19}H_{35}O_{14}N_7Ni_2$
Massa molar (g)	702,96
Temperatura (K)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	$a = 7,1834(2)$ Å $b = 10,0110(3)$ Å $c = 40,0393(12)$ Å $\beta = 93,658(2)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	2873,48(15)
Z	4
Densidade calculada (mg/m <sup>3</sup> )	1,625
Coeficiente de absorção (mm)	1,388
$F(000)$	1464
Tamanho do cristal (mm)	0,43 x 0,08 x 0,05
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,02 a 30,54
Região de varredura dos índices	$-10 \leq h \leq 9$ ; $-14 \leq k \leq 14$ ; $-34 \leq l \leq 34$
Número de reflexões coletadas	37309
Número de reflexões independentes [R(int)]	6885 [ 0,0491]
Região de varredura alcançada	30,54°; 78,2 %
Correção de absorção	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,6843 e 0,7461
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa, $F^2$
Dados / restrições / parâmetros	6885 / 0 / 367
Goodness-of-fit em $F^2$	1,033
Índices de discordância finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0412$ ; $wR_2 = 0,0945$
Índices de discordância (todos os dados)	$R_1 = 0,0666$ ; $wR_2 = 0,1067$
Densidade eletrônica residual (e.Å <sup>3</sup> )	0,485 e -0,805



**Figura 30** – Projeção da estrutura molecular do composto (3). Elipsoides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Operadores de simetria: (#1)  $-x+1,-y+1,-z+1$  e (#2)  $-x-1,-y+1,-z$ .

O composto **(3)** 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 **(3)** 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 composto bidentado **(1)** e as outras duas ligações são geradas por simetria, totalizando quatro ligações para cada átomo de Ni2 e Ni3.

Os ligantes coordenados ao átomo de níquel, formando um anel quelato de cinco membros, definem sua geometria como sendo quadrática<sup>33,34</sup>. Já para o contra-íon de níquel(II) (Ni1), coordenado a seis ligantes aquo, a geometria é definida como sendo octaédrica<sup>69</sup>.

A esfera de coordenação quadrática para os íons de níquel(II), Ni2 e Ni3, Figura 30, tem seus comprimentos de ligação para Ni2–O11, Ni2–N3, Ni3–O12 e Ni3–N4 de 1,825(2), 1,860(2), 1,819(2), 1,878(2)Å, respectivamente. Os ângulos de ligação para a esfera de coordenação de Ni2 apresentam os valores para O11–Ni2–N3 de 83,45(10)° e para o ângulo O11–Ni2–O11#1 o valor é de 180,00(10)°. Para o átomo Ni3, o ângulo de ligação tem o valor de 83,09(9)° para O12–Ni3–N4, 96,91(9)° para N4–Ni3–O12#2 e 180,0(7)° para O12#2–Ni3–O12. Para o hexaaquoníquel(II) os comprimentos de ligação Ni1–O variam de 2,0132 a 2,0898 Å, e os ângulos O–Ni1–O de ligação variam de 88,9 a 178,1°.

Demais comprimentos e ângulos de ligação podem ser visualizados na Tabela 7.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **(3)** estão de acordo com os dados existentes na literatura, citados anteriormente na Tabela 2, no capítulo 3.3.

**Tabela 7** – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (**3**). Desvios padrão entre parênteses.

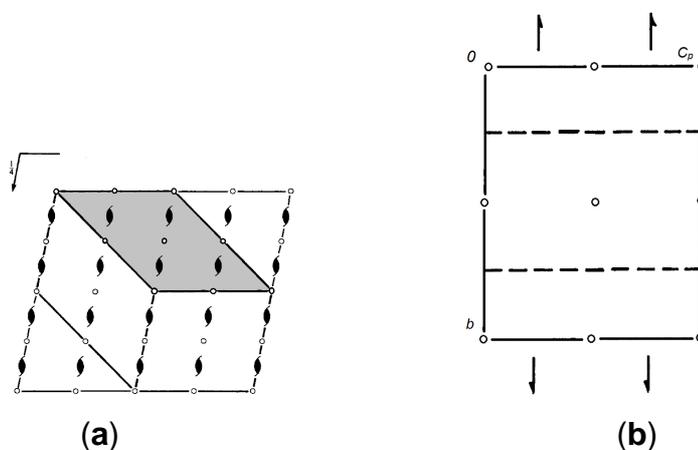
Ni1–O4	2,0132	N1–C15	1,444(4)
Ni1–O5	2,0175	N4–N5	1,328(3)
Ni1–O6	2,0442	N4–C20	1,417(4)
Ni1–O2	2,0769	N5–N6	1,262(3)
Ni1–O1	2,0807	N3–N2	1,320(3)
Ni1–O3	2,0898	N3–C7	1,408(4)
O7–C11	1,252(3)	C10–C11	1,481(5)
O9–C16	1,266(4)	C11–O8	1,264(3)
O10–C16	1,236(4)	C16–C17	1,506(4)
N1–N2	1,265(4)	N6–O12	1,337(3)
N1–O11#1	1,343(3)	N6–C24	1,450(4)
O4–Ni1–O5	177,84(5)	N2–N3–C7	114,1(2)
O4–Ni1–O2	88,9	N2–N3–Ni2	114,2(2)
O5–Ni1–O2	90,9	C7–N3–Ni2	131,3(2)
O4–Ni1–O1	91,4	C8–C7–N3	119,4(2)
O5–Ni1–O1	88,9	C13–C7–N3	121,4(2)
O6–Ni1–O3	178,1	O7–C11–O8	122,9(3)
O11#1–Ni2–N3	96,55(10)	O7–C11–C10	118,7(2)
N2–N1–O11#1	121,6(2)	O8–C11–C10	118,4(2)
N2–N1–C15	122,5(3)	N1–N2–N3	111,4(2)
O11#1–N1–C15	115,6(3)	C19–C20–N4	119,9(2)
N5–N4–C20	112,8(2)	C21–C20–N4	121,0(3)
N5–N4–Ni3	113,68(18)	N5–N6–O12	121,7(2)
C20–N4–Ni3	133,29(18)	N5–N6–C24	122,1(2)
O10–C16–O9	124,9(3)	O12–N6–C24	116,2(2)
O10–C16–C17	117,5(3)	N6–O12–Ni3	110,08(16)
O9–C16–C17	117,6(3)	N6–N5–N4	111,5(2)

Simetria de transformação usada para gerar átomos equivalentes: (#1)-x+1,-y+1,-z+1; (#2)-x-1,-y+1,-z

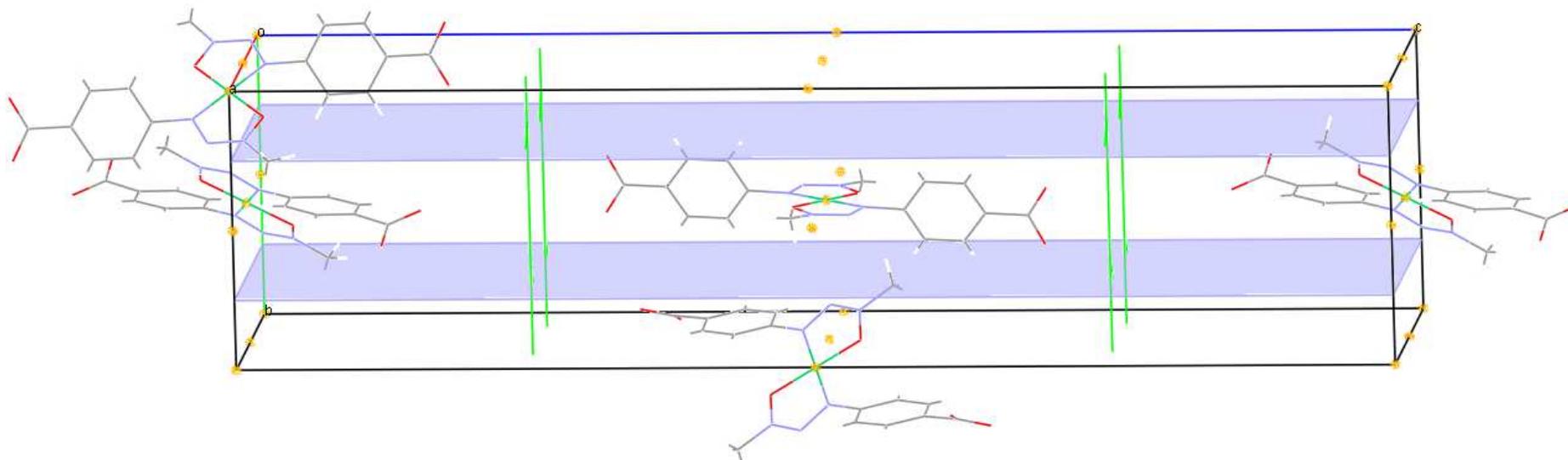
A Figura 31 apresenta os pictogramas para o grupo espacial  $P2_1/n$  (14) que foram extraídos da *International Tables for Crystallography*<sup>68</sup>, sendo o pictograma (a) a representação dos operadores de simetria na direção de  $b$  (centros de inversão e eixos de rotação-translação de ordem 2) e o pictograma (b) os operadores de simetria na direção de  $a$  (centros de inversão e planos de espelhamento-deslizamento  $n$  perpendiculares à direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$  e eixos de rotação-translação de ordem 2).

Comparando os pictogramas (a) e (b) do grupo espacial  $P2_1/n$  (Figura 31), com a projeção do conteúdo da cela do composto (3), na direção cristalográfica de  $a$  (Figura 32), observa-se a presença de todos os operadores de simetria para o referido grupo espacial.

A projeção dos operadores de simetria da estrutura monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$  do composto (3) pode ser visualizada através da Figura 32, onde para uma melhor visualização foram omitidos o contra-íon e as moléculas de solvato de cristalização.



**Figura 31** - Pictogramas do grupo espacial  $P2_1/n$  extraídos da *International Tables for Crystallography*<sup>68</sup>. (a) Pictograma na direção cristalográfica  $b$ . (b) Pictograma na direção cristalográfica de  $a$ .



**Figura 32** – Operadores de simetria vinculados ao grupo espacial  $P2_1/n$  do composto (**3**): centro de inversão, rotação-translação de ordem 2 e espelhamento-deslizamento  $n$ . Para maior clareza, foram omitidos os cátions hexaaquoníquel(II) e as moléculas de solvato de cristalização  $H_2O$  e DMF.

O composto (**3**) resulta em uma cadeia polimérica tridimensional, originada através de ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas do tipo O–H...O.

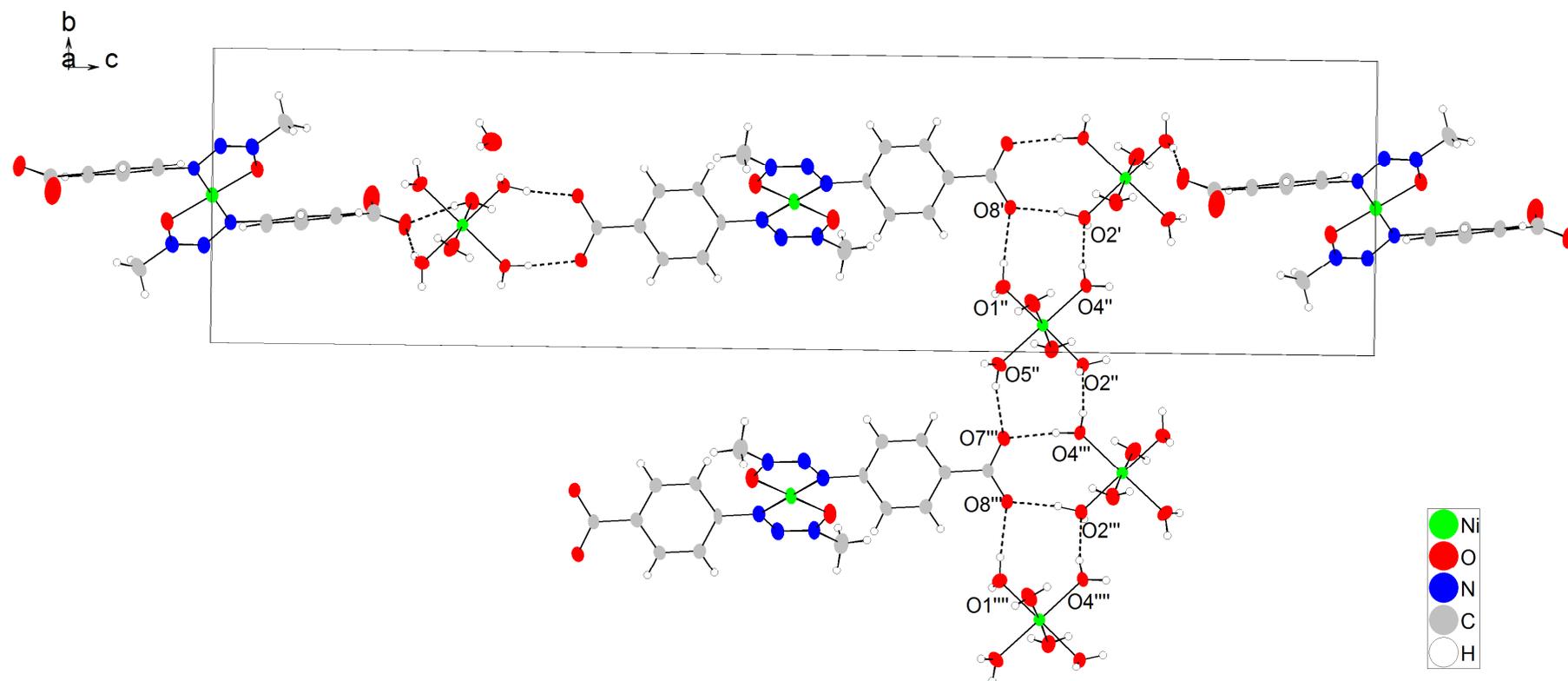
A Figura 33 mostra o arranjo supramolecular formado por essas interações ao longo do eixo cristalográfico *b*, onde se pode observar as interações originadas entre os contra-íons hexaaquoníquel(II) e os grupos carboxilatos do composto (**1**) na sua forma desprotonada.

Esta polimerização ao longo da direção cristalográfica [0 1 0] é proveniente de interações O4–H4...O2, O1–H1A...O8 e O5–H5A...O7. Essas interações possuem comprimentos de ligação entre o hidrogênio do doador e o receptor que variam de 1,99 a 2,01 Å.

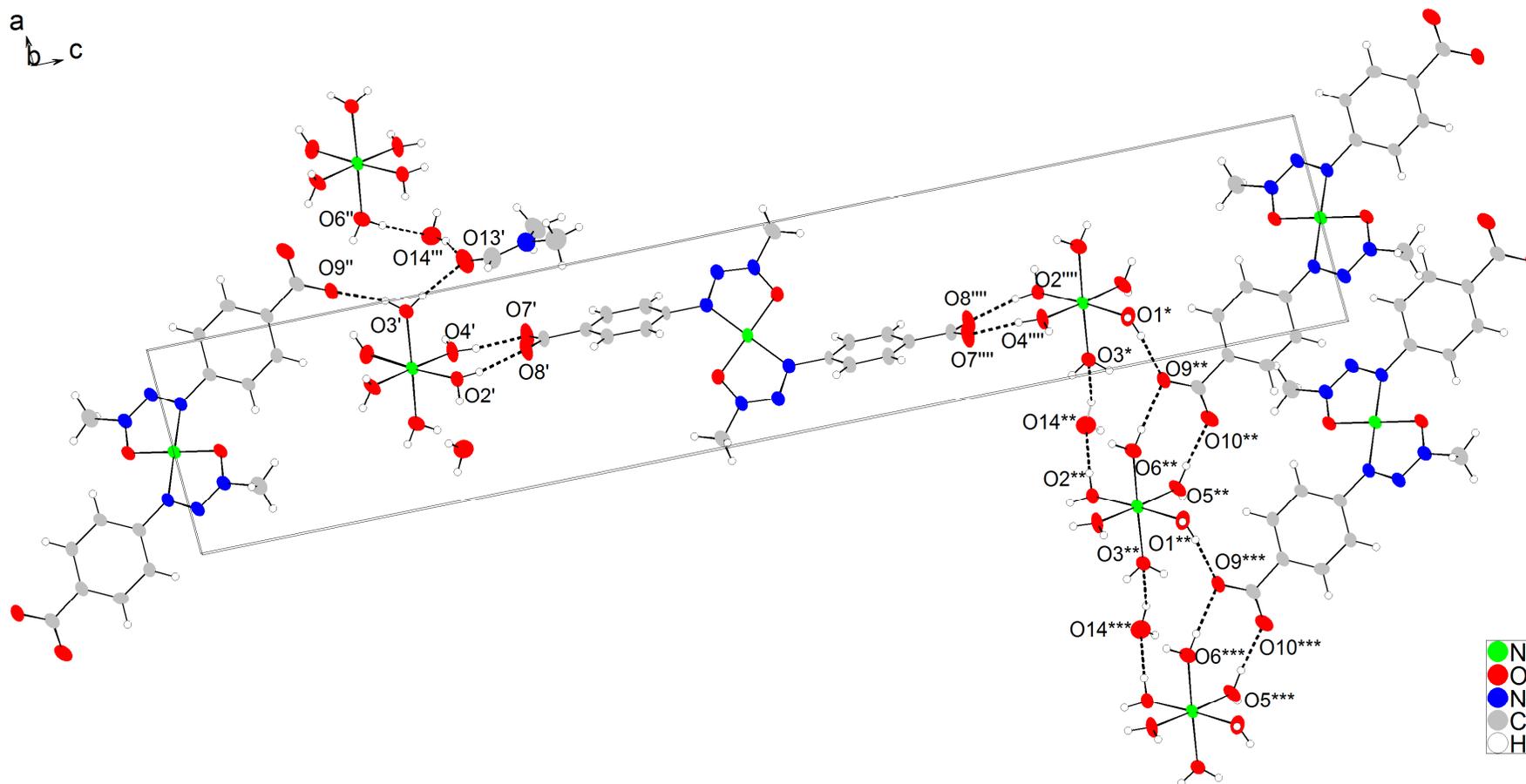
A Figura 34 mostra o arranjo supramolecular formado por ligações de hidrogênio, também clássicas, ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*.

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 composto (**1**), o hexaaquoníquel(II), e as moléculas de solvato de cristalização. Os comprimentos de ligação variam de 1,84 a 2,36 Å.

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) e as moléculas de solvato de cristalização (água e dimetilformamida). Estas ligações que originam a polimerização na direção cristalográfica [0 0 1] são, também, interações do tipo clássicas. As interações entre os ligantes e o hexaaquoníquel(II) são: O3–H3A...O9, O4–H4B...O7 e O2–H2B...O8, e seus comprimentos variam de 1,78 a 2,00 Å. As interações que ocorrem entre o hexaaquoníquel(II) e as moléculas de solvatos são: O3–H3B...O13 e O6–H6B...O14, sendo seus comprimentos de 1,91 e 2,01 Å, respectivamente. Por fim, a interação solvato-solvato é originada através da ligação de hidrogênio clássica entre a molécula de água e dimetilformamida, tendo essa interação, O14–H14A...O13, comprimento de 1,90 Å.



**Figura 33** – Representação do arranjo supramolecular do composto (3), 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*.



**Figura 34** – Representação do arranjo supramolecular do composto (3), mostrando a polimerização nas direções cristalográficas *a* e *c*, através de ligações de hidrogênio clássicas. Operadores de simetria: (')  $x, y, z$ , (")  $1+x, y, z$ , (""')  $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ , (""")  $1-x, 1-y, 1-z$ , (\*)  $1-x, 1-y, 1-z$ , (\*\*)  $-x, 1-y, 1-z$ , (\*\*\*)  $-1-x, 1-y, 1-z$ .

Todas as interações que formam o arranjo tridimensional estão destacadas na Tabela 8. Essas ligações de hidrogênio são consideradas interações fortes<sup>44</sup>, e estão de acordo com a literatura.<sup>70,71,72</sup>

Além da importância do comprimento das ligações de hidrogênio para a sua classificação em fraca forte e/ou muito forte, outro fator determinante para essa classificação é o ângulo entre essas interações. Através da Tabela 8, podemos observar que os ângulos formados pelas interações presentes no composto (3) variam de 137,9 a 173,3°, o que confirma o caráter forte dessas ligações<sup>44</sup>. Além disso, o ângulo das interações confere com o descrito na literatura.<sup>71,72</sup>

Através da Figura 35, na direção cristalográfica *a*, é possível observar a formação do arranjo supramolecular tridimensional.

**Tabela 8** – Ligações de hidrogênio presentes no arranjo tridimensional do composto (3). (D = átomo doador, A = átomo aceptor). Desvio padrão entre parênteses.

D–H...A	D–H (Å)	D–H...A (Å)	D...A	D–H...A (°)
O1–H1A...O8#3	0,82	1,96	2,763(2)	168,5
O1–H1B...O9#4	0,82	1,98	2,777(3)	163,3
O2–H2A...O14	0,82	2,05	2,837	160,4
O2–H2B...O8	0,82	1,78	2,593(2)	168,5
O3–H3A...O9#4	0,82	2,00	2,788(3)	162,4
O3–H3B...O13	0,82	1,91	2,730(3)	173,0
O4–H4A...O2#3	0,82	1,99	2,802(2)	171,4
O4–H4B...O7	0,82	1,81	2,625(3)	173,2
O5–H5A...O7#5	0,82	2,01	2,808(2)	162,7
O5–H5B...O10	0,82	1,84	2,644(3)	164,8
O6–H6A...O14#6	0,82	2,01	2,822(3)	170,8
O6–H6B...O9	0,82	1,92	2,733(2)	172,9
O14–H14A...O13#5	0,82	1,90	2,689(3)	162,7
O14–H14B...O3#7	0,82	2,36	3,021	137,9

Operadores de simetria:

(#1) $-x+1, -y+1, -z+1$	(#2) $-x-1, -y+1, -z$	(#3) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$	(#4) $x+1, y, z$
(#5) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$	(#6) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$	(#7) $x-1, y, z$	

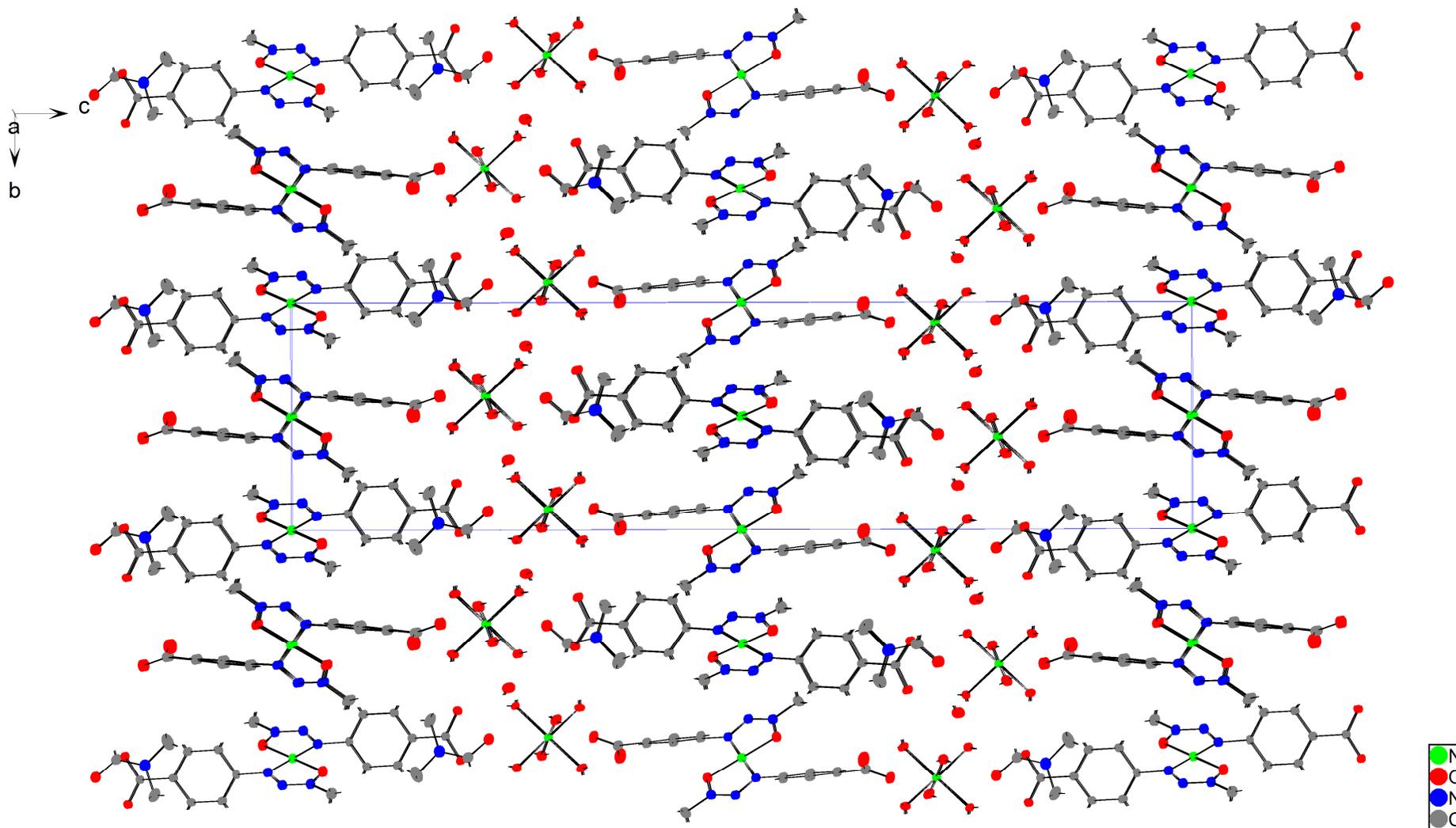


Figura 35 – Projeção do arranjo tridimensional do composto (3) ao longo da direção cristalográfica a.

---

---

**Capítulo 6**  
**Conclusões**

---

---

## Capítulo 6 – Conclusões

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho e considerando os resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- Os resultados de síntese e as caracterizações de IV e ponto de fusão obtidas para os compostos 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazeno 1-óxido (**1**) e 1-metil-3-(fenil)triazeno 1-óxido (**2**) conferem com a descrição da literatura. As caracterizações complementares realizadas como espectrometria de massas e análises termogravimétricas foram importantes para a complementação da discussão estrutural dos compostos (**1**) e (**2**);

- A síntese do composto formado pelo ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil)triazenido 1-óxido e níquel(II),  $\{[(\text{CH}_3\text{NNOC}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}^{\text{II}}] \cdot [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{DMF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]\}$  (**3**), assim como sua caracterização estrutural é descrita de forma inédita neste trabalho. A elucidação estrutural do composto (**3**), realizada através da análise por difração de raios X em monocristal, possibilita o estudo e avaliação de sua estrutura molecular e de seu arranjo tridimensional;

- O composto (**3**) cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ , sendo que todos elementos de simetria envolvidos na reprodução das unidades moleculares na cela unitária foram devidamente discutidos.

- No composto (**3**), a complexação do átomo de níquel(II) ao composto (**1**) na sua forma desprotonada originou um anel quelato de cinco membros. Este átomo de níquel, cuja geometria é quadrática, é ligado por quatro ligações covalentes a duas moléculas de ligante, sendo duas destas ligações geradas por simetria. Na unidade assimétrica do composto (**3**) observa-se dois cátions de níquel nesta condição, o Ni2 e Ni3, apresentando, cada um deles, a ocupância de 50%. Além da cadeia do triazeno estar desprotonada proporcionando a formação do complexo quadrático, os grupos carboxilatos também estão, o que gera a formação de um ânion divalente para cada complexo quadrático. Assim, o hexaaquoníquel(II) é o contra-íon necessário para manter a neutralidade do composto (**3**). Cada átomo de

níquel, no contra-íon, apresenta geometria octaédrica distorcida. Além do contra-íon, a estrutura também é composta por duas moléculas de solvato de cristalização, sendo uma molécula de água e outra de dimetilformamida;

- O arranjo tridimensional é formado por ligações de hidrogênio clássicas do tipo O–H...O, com distâncias que variam de 1,78 a 2,35 Å e ângulos entre doador e receptor que variam de 137,9 a 173,2°. De acordo com a literatura, estas interações são classificadas como interações fortes.

- Os estudos espectroscópicos de UV-Visível e fluorescência dos compostos (1) e (2) revelaram a sensibilidade dos compostos com a polaridade do solvente, apresentando uma influência sobre os espectros de absorção e emissão;

- Apesar do composto (1) apresentar mais grupos capazes de fazer ressonância, o que gera um aumento da fluorescência do composto, esse fato não foi observado. Isso ocorre pela presença do grupo carboxílico na estrutura do composto (1) que é um supressor de fluorescência;

- O aumento da viscosidade do solvente, tanto para o composto (1) quanto para (2) é um quesito importante a ser considerado, pois o aumento da viscosidade do meio faz com que a flexibilidade da molécula diminua, com isso aumentando a fluorescência da molécula.

- O composto (1) apresenta um decaimento do rendimento quântico mais abrupto, quando o mesmo é relacionado com a polaridade do solvente, indicando uma melhor solvatação por solventes polares para (1) que para (2).

- Com isso, os estudos comparativos de espectroscopia de UV-Visível e fluorescência dos compostos (1) e (2) comprovaram a capacidade fluorescente da classe dos trizenos 1-óxido, mostrando-se essa capacidade ser mais acentuada para o composto (2) que para o composto (1). Estas observações, ressaltadas neste trabalho, abrem campo de pesquisa dos trizenos como sensores de fluorescência.

**Perspectivas futuras:**

- Trabalhar na síntese de compostos inéditos, para atuarem como ligantes na química de coordenação;
- Caracterizar as estruturas moleculares e supramoleculares, a partir da avaliação de dados obtidos por difração de raios X em monocristal, espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massas assim como realizar análises termogravimétricas;
- Dar continuidade aos estudos espectroscópicos, analisando outros compostos, avaliando a influência do meio e fazendo a relação entre estrutura e capacidade fluorescente, assim como iniciar os estudos de fluorescência em complexos metálicos a fim de avaliar suas aplicabilidades funcionais na química de sensores.

---

---

**Capítulo 7**  
**Referências Bibliográficas**

---

---

## Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. Tradutores Roberto B. Faria e Cristina M. P. Santos. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.
2. JOSEPH, J.; NAGASHRI, K.; JANAKI, G. B. Novel metal based anti-tuberculosis agent: Synthesis, characterization, catalytic and pharmacological activities of copper complexes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 49, p. 151-163, 2012.
3. FENG, F.; LIAO, X.; CHEN, Z.; LIN, S.; MENG, S.; LU, Z. Spectrofluorimetric study of the interaction of copper(II) and bis-heterocyclic triazene reagent in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, p. 68-75, 2006.
4. ENDERS, D.; RIJKSEN, C.; KÖBBERLING, E. B.; GILLNER, A.; KÖBBERLING, J. A triazene-based new photolabile linker in solid phase chemistry. **Tetrahedron Letters**, v. 45, p. 2839-2841, 2004.
5. KARVELLAS, C.; WILLIAMS, C. I.; WHITEHEAD, M. A.; JEAN-CLAUDE, B. J. Semi-empirical treatment of intramolecular nitrogen heterocyclic triazenes ring closure. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 535, p. 199-215, 2001.
6. 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.
7. 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.
8. HÖRNER, M.; GIGLIO, V. F.; SANTOS, A. J. R. W. A.; WESTPHALEN, A. B.; IGLESIAS, B. A.; MARTINS, P. R.; AMARAL, C. H.; MICHELOT, T. M.; REETZ, L. G. B.; BERTONCHELI, C. M.; PARAGINSKI, G. L.; HORNER, R. Triazenos e atividade antibacteriana. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, p. 441-449, 2008

9. SANTOS, A. J. R. W. A.; HÖRNER, R.; PARAGINSKI, G. L.; MACHADO, F. C.; HÖRNER, M. Crystal Structure of 3-phenyl-1-methyltriazene 1-Oxide. **X-Ray Structure Analysis Online**, v. 23, p. x251-x252, 2007.
10. KATSOULAS, A.; RACHID, Z.; BRAHIMI, F.; MCNAMEE, J.; JEAN-CLAUDE, B. J. Engineering 3-alkyltriazenes to block bcr-abl kinase: a novel strategy for the therapy of advanced bcr-abl expressing leukemias. **Leukemia Research**, v. 29, p. 693-700, 2005.
11. SANADA, M.; TAKAGI, Y.; ITO, R.; SEKIGUCHI, M. Killing and mutagenic actions of dacarbazine, a chemotherapeutic alkylating agent, on human and mouse cells: effects of *Mgmt* and *Mlh1* mutations. **DNA Repair**, v. 3, p. 413-420, 2004.
12. BARCELÓ, F.; LOMBARDÍA, M. O.; PORTUGAL, J. Heterogeneous DNA binding modes of berenil. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1519, p. 175-184, 2001.
13. CASSIMIRO, D. L.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; BORALLE, N. Structural aspects, thermal behavior, and stability of a self-assembled supramolecular polymer derived from flunixin–meglumine supramolecular adducts. **Thermochemica Acta**, v. 529, p. 59-67, 2012.
14. VELASCO, M. I.; KINEN, C. O.; ROSSI, R. H.; ROSSI, L. I. A green alternative to synthesize azo compounds. **Dyes and Pigments**, v. 90, p. 259-264, 2011.
15. SILVERSTEIN, R.; M.; WEBSTER, F. X. **Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.
16. RESSALAN, S.; IYER, C. S. P. Absorption and fluorescence spectroscopy of 3-hydroxy-3-phenyl-1-o-carboxyphenyltriazene and its copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes: a novel fluorescence sensor. **Journal of Luminescence**, v. 111, p. 121-129, 2005.
17. IGLESIAS, B. A.; HÖRNER, M.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. 5-(1-(4-phenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene)-10,15,20-triphenylporphyrin: a new triazene-porphyrin dye and its spectroelectrochemical properties. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 16, p. 200-209, 2012.
18. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2.ed. New York: Kluwer Academic /Plenum Publishers, 1999. 698f.
19. 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.

20. 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.
21. BAMBERGER, E. Ueber die Einwirkung des Nitrosobensols auf Amidverbindungen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 29, p. 102-104, 1896.
22. GARCÍA, M. S.; ROMERO, A. R.; PANNEERSELVAM, K.; DE, A. Crystal Structure of 3-(*o*-Carboxyphenyl)-1-methyltriazene-1-oxide. **Analytical Sciences**, v. 12, p. 539, 1996.
23. SAMANTA, C.; MUKHERJEE, A. K.; MUKHERJEE, M. 3-(*o*-Carboxyphenyl)-1-ethyltriazene 1-Oxido. **Acta Crystallographica**. v. C54, p. 1544-1546, 1998.
24. VAUGHAN, K.; CAMERON, L. M.; CHRISTIE, S.; ZAWOROTKO, M. J. Structures of the Isomeric Triazene 1-Oxides 3-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-1-methyltriazene 1-Oxide (1) and 3-(2-Ethoxycarbonylphenyl)-1-methyltriazene 1-Oxide (2). **Acta Crystallographica**. v. C48, p. 1985-1988, 1992.
25. NEIDLE, S.; WILMAN, D. E. V. X-ray Studies on Anti-Tumour Triazenes. Structures of 1-(4-Carbamoylphenyl)-3,3-dimethyltriazene 1-Oxide and 3,3-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)triazene. **Acta Crystallographica**. v. B48, p. 213-217, 1992.
26. SANTOS, A. J. R. W. A. **Síntese, estruturas de triazeno 1-óxido e complexo de K<sup>+</sup>, e avaliação da atividade biológica de 1-metiltriazeno 1-óxido e 1,3-bis(aril)triazenos**. 2005. 107f. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de Santa Maria – RS.
27. FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. 2.ed. São Paulo: Editora Átomo, 2009.
28. XIE, X.; CHEN, J.; XU, W.; HE, E.; ZHAN, S. Design, synthesis and reactivity with dichloro-bis(triphenylphosphine)platinum(II) of two triazenide compounds. **Inorganica Chimica Acta**, v. 373, p. 276-281, 2011.
29. PEREGUDOV, A. S.; KRAVTSOV, D. N.; DROGUNOVA, G. I.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I. X-ray structure and fluxional behaviour of *N,N*-di-*p*-fluorophenyltriazenido complex of nickel(II). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 597, p. 164-174, 2000.
30. ELKINS, M.; HUNTER, L. The Axo-group as a Chelating Group. Part III. Metallic Derivatives of Hydroxytriazens. **Journal of the Chemical Society**, p. 1346, 1938.

31. ROFOUEI, M. K.; HEMATYAR, M.; GHOULIPOUR, V.; GHARAMALEKI, J. A. Syntheses, structures, thermal behavior and solution studies of two types of Hg(II) complexes with [1,3-di(2-methoxy)benzene]triazene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 3777-3784, 2009.
32. KARMAKAR, S.; CHOUDHURY, S. B.; RAY, D.; CHAKRAVORTY, A. Thioether-ligated nickel. Synthesis, x-ray crystal structure and redox behaviour of complexes of hexadentate ligands incorporating thioether and triazene-I-oxide functions. **Polyhedron**, v. 12, n. 3, p. 291-296, 1993.
33. CIUNIK, Z.; WOLNY, J. A.; RUDOLF, M. F. Structure of Bis(1-ethyl-3-p-nitrophenyltriazene 1-oxide)nickel(II). **Acta Crystallographica**, v. C47, p. 2539-2541, 1991.
34. WOLNY, J. A. et al. Cobalt(II) Triazene 1-óxido Bis(chelates). A case of planar (Low Spin)-Tetrahedral (High Spin) Isomerism. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1611-1622, 1993.
35. RAJASEKHARAN, M. V.; VARUGHESE, K. I.; MANOHARAN, P. T. Crystal and Molecular Structure of Two Crystalline Modifications of Bis[1-methyl-3-(2-chloro-6-methylphenyl)triazine 1-oxidato]nickel(II), NiBPT-a Bis Chelate with a Five-Membered Ni-N-O Ring. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2221-2226, 1979.
36. HÖRNER, M.; OLIVEIRA, J. S.; BORDINHAO, J.; BECK, J. Trans-Bis[1-methyl-3-(p-nitrophenyl)-triazenido 1-oxide- $k^2N^3,O$ ]dipyridine-nickel(II). **Acta Crystallographica**, v. C58, p. m586-m587, 2002.
37. SANTOS, A. J. R. W. A. **Síntese e arranjos supramoleculares de complexos bis(triazenido) macrocíclicos e triazenido 1-óxido com os cátions  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $K^+$** . 2010. 171f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria – RS.
38. MOLCANOV, K.; PORTADA, T.; CAPLAR, V. JOKIC, M.; MAKAREVIC, J.; VUJICIC, N. S.; STEFANIC, Z.; ZINIC, M.; PRODIC, B. K. Hydrogen bonding topology influences gelating properties of malonamides. **Structural Chemistry**, v. 24, p.597-609, 2013.
39. BENVENUTTI, E. V. **Química Inorgânica: Átomos, Moléculas, Líquidos e Sólidos**. 1.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2003.
40. PISKULA, Z.; LIS, S.; KUBICKI, M. Organic-Inorganic Hybrid Material  $[Na^+(ClO_4)_2(C_6H_5NO_3)(H_2O)]$ : Very Short Intramolecular Hydrogen Bond And Hierarchy of Intermolecular Interactions. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 42, p. 588-592, 2012.

41. ZHANG, F.; LI, K.; RATAJCZAK, H.; XUE, D. Hydrogen bonds in inorganic crystals: A microscopic study on the valence electron distribution of hydrogen in O–H $\cdots$ O systems. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, p. 69-72, 2010.
42. MAJERZ, I.; OLOVSSON, I. The influence of the OHO angle on the proton valency in inter- and intra-molecular hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 968, p. 48-51, 2010.
43. MAJERZ, I.; OLOVSSON, I. Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in NHN<sup>+</sup> hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, p. 11-18, 2010.
44. LI, W. K.; ZHOU, G. D.; MAK, T. C. W. **Advanced Structural Inorganic Chemistry**. Oxford: International Union of Crystallography, 2008.
45. LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5.ed. São Paulo: Edgrand Blücher, 1999.
46. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim (Federal Republic of Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.
47. SILVERSTEIN, R.; M.; WEBSTER, F. X. **Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 1998.
48. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª Edição. São Paulo: Cengage Learning Edições Ltda, 2010.
49. ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.
50. SHELDRIK, G. M. **Acta Cryst.** 112, A64, 2008.
51. BRANDERBURG, K.; BERNDT, M. J. **Applied Crystallography**, 1028, 32, 1999.
52. BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. **Acta Crystallographica**, v. B58, p. 389, 2002.
53. SILVERSTEIN, R.; M.; WEBSTER, F. X. **Identificação de Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
54. TSUBOKAWA, N.; KOBAYASHI, M.; OGASAWARA, T. Graft polymerization of vinyl monomers initiated by azo groups introduced onto organic pigment surface. **Progress in Organic Coatings**, v. 36, p. 39-44, 1999.

55. PAWELEC, W.; AUBERT, M.; PFAENDNER, R.; HOPPE, H.; WILÉN, C. E. Triazene compounds as a novel and effective class of flame retardants for polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 948-954, 2012.
56. SZAFKO, B. P.; WISNIEWSKA, E.; HEFCZYC, B.; ZAWADIAK, J. New azo-peroxidic initiators in the radical polymerization of styrene and methyl methacrylate. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1476-1484, 2009.
57. CAMPOS, A. M. F. O.; OLIVEIRA, M. J.; RODRIGUES, L. M.; SILVA, M. M.; SMITH, M. J. Thermal analysis of a polymorphic azo dye derived from 2-amino-5-nitrothiazole. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 52-56, 2007.
58. MOCANU, A. M.; ODOCHIAN, L.; CARJA, G.; ONISCU C. Study on thermal behavior of some new diazoaminoderivatives. **Roumanian Biotechnological Letters**, v. 13, n. 6, p. 3990-3998, 2008.
59. MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, M. A.; GHANI, M. A. Solvent and substituent effects on spectroscopical changes of some diazoaminobenzene derivatives. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 3102-3107, 2005.
60. KHANMOHAMMADI, H.; REZAEIAN, K. Thermally stable water insoluble azo-azomethine dyes: Synthesis, characterization and solvatochromic properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 652-658, 2012.
61. ZAMANLOO, M. R.; SHAMKHALI, A. N.; ALIZADEH, M.; MANSOORI, Y.; IMANZADEH, G. A novel barbituric acid-based azo dye and its derived polyamides: Synthesis, spectroscopic investigation and computational calculations. **Dyes and Pigments**, v. 95, p. 587-599, 2012.
62. KUMAR, A.; EDRAH, S. M. Spectral Studies of Some Triazenes-n<sup>1</sup>-oxides. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 6, n. 8, p. 1096-1099, 2010.
63. GUP, R.; GIZIROGLU, E.; KIRKAN, B. Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 40-46, 2007.
64. SMALLWOOD, I. M.; **Handbook of organic solvent properties**. New York, Toronto. Copublished in the Americas by Halsted Press an imprint of John Wdey & Sons Inc. 1996.

65. CHAKRABORTY, M.; PANDA, A. K. Spectral behaviour of eosin Y in different solvents and aqueous surfactant media. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, p. 458-465, 2011.
66. ZAKERHAMIDI, M.S.; AHMADI-KANDJANI, S.; MOGHADAM, M.; ORTYL, E.; KUCHARSKI, S. Solvatochromism effects on the dipole moments and photo-physical behavior of some azo sulfonamide dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 85, p. 105-110, 2012.
67. MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A. Photophysical/quantum mechanical characterization of the compound 3-benzoxazol-2-il-7-hydroxy-chromen-2-one. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 109-116, 2001.
68. HAHN, T. **International Tables for Crystallography**, vol. A Space-Group Symetry, 5<sup>th</sup> ed., 2002.
69. 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.
70. YONGA, G.; WANGA, Z.; CHENB, J. Two-dimensional and three-dimensional nickel(II) supramolecular complexes based on the new chelating ligand N-(4-carboxyphenyl)iminodiacetic acid: hydrothermal synthesis and crystal structures. **Journal of Molecular Structure**, v. 707, p. 223-229, 2004.
71. HOSSEINI, H. E.; AGHABOZORG, H.; MIRZAEI, M.; AMINI, M. M.; CHEN, Y. G.; SHOKROLLAHI, A.; AGHAEI, R. Diversity in coordination behavior of dipicolinic acid with lead(II), calcium(II), and nickel(II) in the presence of pyrazine and 2-amino-4-methylpyridine spacers in construction of three supramolecular architectures. **Journal of Molecular Structure**, v. 973, p. 180-189, 2010.
72. MORGANT, G.; BOUHMAIDA, N.; BALDE, L.; GHERMANI, N. E.; D'ANGELO, J. Low-temperature (100 K) crystal structures of pentaqua(5-nitrosalicylato) complexes of magnesium(II), zinc(II), cobalt(II) and nickel(II): A  $\pi$ - $\pi$  stacked and hydrogen bonded 3D supramolecular architecture. **Polyhedron**, v. 25, p. 2229-2235, 2006.