



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CAMPUS GRAJAÚ
LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS - QUÍMICA

SAMARA MARINHEIRO DA SILVA

SÍNTESE E ESTUDO DO COMPLEXO

[Cd(1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno)₂(pyridina)₂]

Grajaú-MA

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Marinheiro da Silva, Samara.

Síntese e Estudo do Complexo cd1,3-bis2-metoxi-4-nitrofeniltriazeno2pyridina2 / Samara Marinheiro da Silva.
- 2024.

20 p.

Orientador(a): Benedicto Augusto Vieira Lima.

Curso de Ciências Naturais - Química, Universidade Federal do Maranhão, Ufma, 2024.

1. Triazeno. 2. Cadimio. 3. Piridina. 4. . 5. . I.
Augusto Vieira Lima, Benedicto. II. Título.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo a síntese, caracterização e estudo da molécula $[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$. A reação do CdCl_2 com o ligante 2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (Tz) desprotonado e piridina (py) gerou o complexo $[\text{Cd}(1,3\text{-bis}(2\text{-metoxi-4-nitrofenil)triazeno})_2(\text{pyridina})_2]$ ($[\text{CD}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$), que foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional e por difração de Raios X. Neste trabalho sintetizou-se o complexo $[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$ do qual obteve monocristais adequados para resolução por difração de raios X, o que possibilitou a completa elucidação de sua estrutura.

1. INTRODUÇÃO

A síntese de moléculas é um processo fundamental na química orgânica e em diversas outras áreas da química. Envolve a criação de compostos químicos específicos a partir de reagentes mais simples, seguindo um plano ou rota pré-determinada. Essa técnica desempenha um papel crucial em uma ampla gama de aplicações, desde a produção de medicamentos e produtos químicos industriais até a pesquisa em ciências biológicas e materiais (SMITH, MARCH'S, 2013).

A síntese de moléculas envolve a aplicação de princípios químicos e estratégias criativas para construir ligações químicas e montar estruturas moleculares complexas. Isso pode ser alcançado através de uma variedade de métodos, que vão desde reações clássicas de química orgânica até técnicas de síntese de materiais avançados. É uma área em constante evolução, à medida que novas reações e estratégias são desenvolvidas para abordar os desafios da síntese de moléculas cada vez mais complexas (CAREY, F, et al., 2007).

1.1 COMPLEXOS DE CÁDMIO

O cádmio foi encontrado no período de 1817 pelo químico alemão Stromeyer, quando do aquecimento da calamita (carbonato de zinco $ZnCO_3$), em seu estado impuro ele notou uma coloração diferente no decorrer do experimento, presumindo se tratar de outro metal desconhecido. O nome do elemento é originado do latim "cadmia" que significa calamita, em virtude de o metal estar presente neste minério. (BONARDI, 2018). O cádmio é um metal cinza claro com brilho metálico, textura macia e ductilidade. Quando em contato com o ar, a superfície escurece devido à formação de uma camada de óxido. O cádmio de alta pureza é obtido por eletrólise de solução de íon Cd^{2+} (principalmente solução de sulfato de cádmio). Baseado nas suas propriedades, é usado, na fabricação de baterias níquel-cádmio, em pigmentos para tintas e plásticos, em muitos tipos de ligas e em revestimentos anticorrosivos. De que se trata de solubilidade, alguns compostos comuns originados de cádmio como o acetato de cádmio, sulfoseleneto de cádmio (pigmento amarelo), entre outros compostos de cádmio inorgânicos são muitos solúveis em água. O óxido de cádmio e carbonato de cádmio conseguem serem solúveis em pH gástrico. Ainda que alguns compostos de Cd

organometálicos sintéticos serem conhecidos e estudados, eles não são encontrados no ambiente geral porque eles se decompõem rapidamente (NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A., 2007).

O cádmio, um metal de transição, pode ser incorporado nas moléculas como centro metálico, formando complexos de coordenação. Esses complexos podem desempenhar um papel importante em catálise, fotônica e materiais semicondutores devido às suas propriedades eletrônicas únicas (DA SILVA, 2022).

Em 2015, Nogueira e colaboradores demonstraram este doador de N, O, S e padrão de coordenação tridentado desprotonado para o ligante tiosemicarbazona da canforquinona derivado da estrutura cristalina de um complexo metálico de cádmio (II). Este complexo é o único complexo metálico derivado de um ligante tiosemicarbazona derivado de canforquinona relatado na literatura até o momento (Figura 1). (NOGUEIRA, 2015).

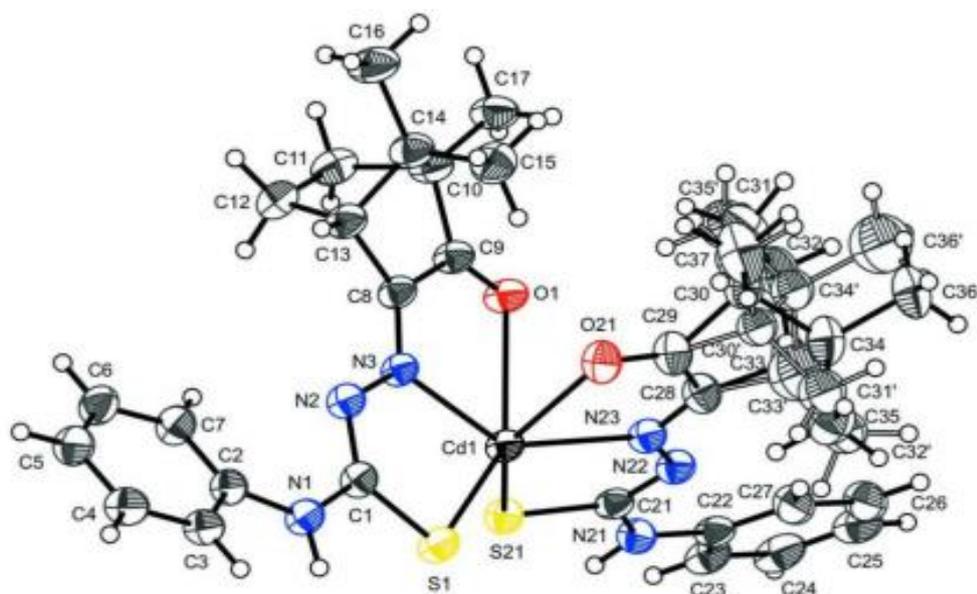


Figura 1 - Representação da unidade assimétrica do complexo de cádmio(II). (NOGUEIRA et al., 2015).

Cádmio e seu estado de oxidação +2. De acordo com Housecroft e Sharpe (2013), complexos envolvendo íons Cd(II) exibem uma variedade de geometrias de coordenação. Isso acontece porque seu número de coordenação pode ser igual a 4, 5 ou 6, que é o mais comum, porém estruturas mais complexas também podem ser vistas com números de coordenação igual a 8.

Em 1997, Duan e colaboradores sintetizaram o complexo Cd(II), que foi derivado de reações entre os ligantes 2-bromobenzaldeído tiosemicarbazona e iodeto de cádmio (II). Este complexo possui estrutura dimérica com geometria bipiramidal trigonal, conforme mostrado na Figura 2. (HOUSECROFT, 2013).

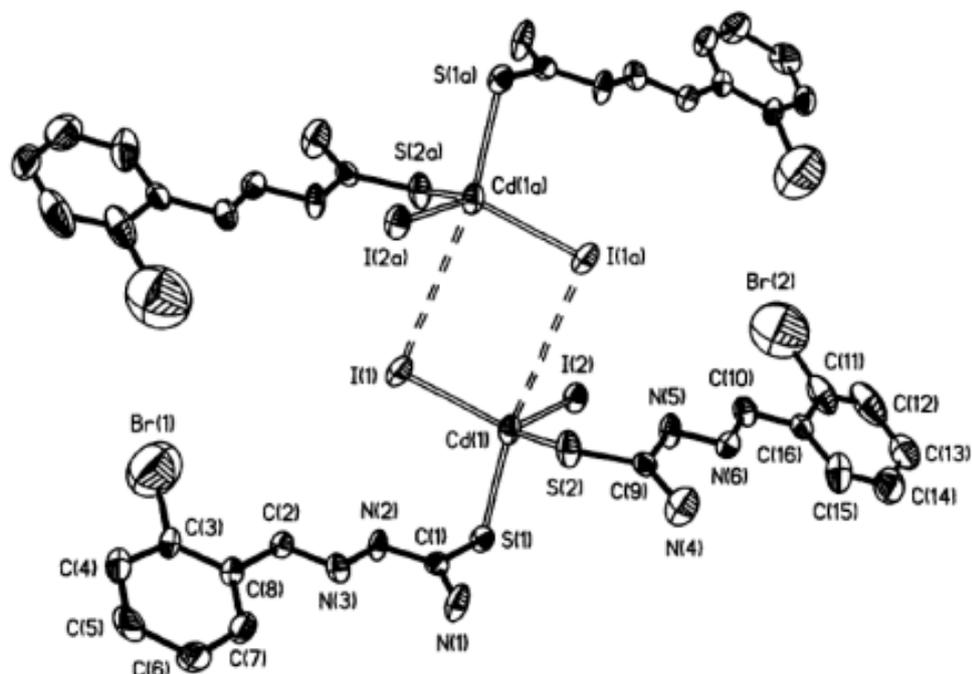


Figura 2 - Representação estrutural do complexo de Cádmio(II) com ligante 2-bromobenzaldeidotossemicarbazona (DUAN et al., 1997).

Compostos de cádmio podem apresentar atividade biológica como observado para o complexo $[Cd_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$ ($H_2L=N',N''$ -bis[(1E)-1-(2-piridil)etilideno]propanodihidrazida) que mostrou pronunciada atividade citotóxica frente a melanoma murino (B16) e câncer cervical humano (HeLa) (FILIPOVIC, N. R. et. al. 2008). Investigações da atividade antitumoral de complexos de Cd(II) têm sido escassos, devido à conhecida toxicidade do metal (Tan, R. C. 1969), que foi designado como cancerígeno humano pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer. No entanto, os complexos de Cd(II) com 2-formilpiridina e 3-acetilpiridina bis(tiocarbodiazonas) mostraram um efeito significativo atividade inibitória em linfomas e leucemias, bem como como atividade citotóxica contra o ovário resistente à cisplatina linha celular tumoral A2780cisR, relacionada à capacidade de formar ligações cruzadas entre cadeias (PEREZ, j. m. et. al. 2001). Uma atividade significativa do

complexo hexacoordenado de Cd(II) com o derivado de condensação de 2,6-diacetilpiridina e 5,6-diamino-1,3-dimetiluracil foi encontrado] (ILLAN-CABEZA N. A. 2005).

1.2 TRIAZENOS

Os triazenos foram descobertos e isolados pela primeira vez no início do século XIX. A síntese pioneira de um triazeno conhecido como "azoimida" (NH_2N_3) foi realizada por Friedrich Woehler em 1844 (MILLER, D. G., KOSHLAP, K. M. 1994).

Desde que Piter Griess descobriu os compostos de triazeno usados na indústria de corantes, cadeias de três ou mais átomos de nitrogênio têm exercido um fascínio especial. (GRIESS, P.1859).

Os triazenos consistem em três átomos de nitrogênio ligados entre si, um átomo de hidrogênio geralmente está ligado a um dos nitrogênios, completando a estrutura. A presença de ligações duplas de nitrogênio torna os triazenos altamente reativos. Os triazenos são, portanto, compostos orgânicos pertencentes à família dos sistemas contendo nitrogênio, caracterizados por uma cadeia alifática composta por três átomos de nitrogênio conectados em sequência ($-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{H})-$) (PARAGINSKI et al., 2014), conforme mostrado na Figura 3, constituem uma classe de compostos com atividades biológicas diversas e comprovadas (HÖRNER et al., 2008).

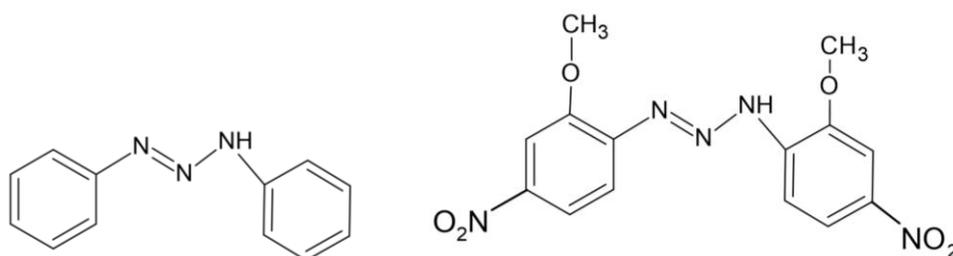


Figura 3. Estruturas do 1,3-bis(fenil)triazeno (esquerda) e do 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (direita).

Inicialmente, os triazenos não receberam muita atenção devido à sua instabilidade e reatividade. No entanto, ao longo do tempo, os químicos começaram a explorar suas propriedades reativas e a desenvolver métodos para sintetizá-los com

maior controle (BINDER, H. 1991). À medida que a química orgânica avançava, os triazenos foram reconhecidos como intermediários valiosos em uma variedade de reações orgânicas, incluindo cicloadições, reações de eliminação, reações de substituição nucleofílica e outras. Isso levou ao desenvolvimento de métodos de síntese mais eficazes e à expansão de suas aplicações em síntese orgânica (ELGUERO, J. et. al. 1996).

Os triazenos e seus derivados têm sido explorados como potenciais agentes farmacêuticos e componentes de moléculas bioativas. Suas propriedades reativas podem ser direcionadas para a modificação de compostos farmacêuticos, levando ao desenvolvimento de novos medicamentos. Ao longo dos anos, foram desenvolvidas várias variações estruturais de triazenos, incluindo 1,2,3-triazóis e 1,2,4-triazóis, que expandiram ainda mais as possibilidades de síntese e aplicação desses compostos.

Os triazenos têm uma variedade de aplicações em síntese orgânica devido à sua reatividade única e capacidade de atuar como intermediários versáteis em diversas reações. Abaixo estão algumas das principais aplicações dos triazenos em síntese orgânica: (1) Cicloadições 1,3-Dipolares: Triazenos podem participar de cicloadições 1,3-dipolares com alquenos, alquinos e outros dipolos, formando anéis heterocíclicos valiosos. Essas reações são amplamente exploradas na síntese de compostos bioativos e produtos naturais (PADWA, A., PEARSON, W. H. 1992); (2) Reações de Substituição Nucleofílica: Triazenos podem ser utilizados como grupos de saída em reações de substituição nucleofílica, permitindo a introdução controlada de substituintes em moléculas orgânicas complexas (PICHON, R., FRISON, G. 1998); (3) Síntese de Aminas e Hidrazinas: Triazenos podem ser reduzidos para formar aminas ou hidrazinas, ampliando as possibilidades de funcionalização em moléculas orgânicas (BLÁZQUEZ, J., et al. 2013); (4) Preparação de Enaminonas: Triazenos podem ser convertidos em enaminonas, que são úteis em diversas reações de anexação de nucleófilos, permitindo a formação de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo (COWIE, M. 1985); (5) Modificação de Grupos Funcionais em Moléculas Complexas: Triazenos podem ser usados para a modificação de grupos funcionais em moléculas complexas, permitindo a introdução de novas funcionalidades em compostos orgânicos (BAILEY, P. S., CAMPBELL, M. M. 1972); (6) Aplicações em Química Medicinal: Triazenos e seus derivados são usados em pesquisa farmacêutica para a modificação de compostos farmacologicamente ativos, visando melhorar a eficácia terapêutica (PÉREZ-FERNÁNDEZ, R., MARJANOVIC, J. 2010).

A síntese de triazenos envolve a conversão de precursores comuns em compostos que contenham o grupo funcional $-N=N=N-$. Existem várias estratégias e métodos de síntese para a obtenção de triazenos a partir desses precursores. As aplicações práticas de produtos sintetizados utilizando triazenos como intermediários são diversas e abrangem vários campos, desde a medicina até a química de materiais. Abaixo, apresento algumas aplicações práticas desses produtos.

- **Fármacos e Agentes Terapêuticos:** Muitos produtos químicos obtidos por meio de sínteses com triazenos têm aplicações na medicina como agentes terapêuticos, incluindo antibióticos, antitumorais e medicamentos para doenças neurodegenerativas (NICOLAOU, K. C., MONTAGNON, T. 2008).
- **Corantes e Pigmentos :** Triazenos são usados na síntese de corantes e pigmentos, que têm diversas aplicações na indústria têxtil, de tintas e impressão (EL-SHISHTAWY, R. M., et al. 2008).
- **Materiais Poliméricos:** Triazenos podem ser usados na síntese de polímeros condutores, que têm aplicações em eletrônica orgânica, sensores e dispositivos eletrônicos flexíveis (MACDIARMID, A. G. 2001)
- **Fotossensibilizadores em Terapia Fotodinâmica:** Alguns triazenos podem ser utilizados como fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica para o tratamento de câncer e outras doenças, aproveitando sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio quando ativados por luz (DOUGHERTY, T. J., et. al.1998).
- **Materiais Luminescentes:** Triazenos podem ser usados para a síntese de materiais luminescentes, que têm aplicações em displays, sensores e marcadores fluorescentes (LI, X. et al. 2012).

A síntese de triazenos geralmente envolve condições de reação controladas, o que permite uma maior segurança na manipulação de intermediários reativos. Isso é importante na indústria farmacêutica e química, onde a segurança do processo é crítica. Embora os triazenos tenham demonstrado serem úteis em muitas sínteses, eles também apresentam desafios, como estabilidade limitada em certas condições. Isso incentiva a pesquisa contínua para desenvolver métodos mais eficazes e estáveis de síntese de triazenos. A síntese de moléculas é, portanto, uma habilidade essencial que impulsiona a inovação em várias disciplinas científicas e industriais, permitindo o desenvolvimento

de produtos, tecnologias e tratamentos médicos que melhoram a qualidade de vida e impulsionam o progresso em todo o mundo.

1.3 PIRIDINA

O nome piridina é derivado da palavra grega e é uma ligação de duas palavras “pir” significa fogo e “idina” é usado para bases aromáticas. A primeira base piridina foi isolada em 1846 por Anderson, picolina (ALTAF, 2015). A piridina, um anel de seis membros contendo nitrogênio, é uma unidade aromática comum em muitos compostos orgânicos e inorgânicos (Figura 4). A piridina confere características específicas de solubilidade e reatividade às moléculas, tornando-a valiosa em uma variedade de aplicações, desde catalisadores até compostos bioativos (STEFANI, HELIO A 2009).

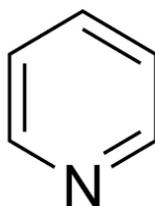


Figura 4. Estrutura da piridina.

Compostos de coordenação luminescentes com ligantes do tipo piridina têm atraído muita atenção recentemente devido a seu bom desempenho em tecnologias de sensores e dispositivos eletroluminescentes estudado (Y. KANG, C. et al. 2003). Vários complexos metálicos d^{10} com ligantes do tipo piridina foram sintetizados e seu comportamento de luminescência estudado (YAM, V. W. W. et al. 2000).

A piridina, devido ao seu caráter básico de Lewis enraizado em seu par solitário de nitrogênio, qualifica-se como o ligante para metais de transição e capaz de formar complexos metálicos através dos metais da tabela periódica. Geralmente é um ligante monodentado fraco com capacidade de ligar metal em proporções diferentes para produzir a gama de complexos metálicos. (PAL, S. 2018).

Os complexos de metais de transição de piridina possuem uma literatura rica. Piridina encontrada para coordenar todos os metais de transição produzindo uma variedade de complexos metálicos em suas diferentes formas de oxidação estados.

Esforços foram feitos para incorporar o número crescente de piridinas na esfera de coordenação metálica, mas complexos exclusivos de piridina, como $[M(\text{py})_4]^{n+}$ ou $[M(\text{py})_6]^{n+}$ são raros (onde M = metal de transição). A química metal-piridina incorpora piridina e seus derivados com capacidade de ligantes bidentados ou tridentados na formação de complexos metálicos. A discussão aqui será restrita ao domínio da piridina e sua coordenação para a transição metais. Uma breve visão geral dos complexos de metais de transição de piridina é apresentada aqui (PAL, S. 2018).

Complexos de piridina de metais de transição provaram sua importância em diversas aplicações em diferentes campos. Complexos metálicos com ambiente misto de ligantes foram estudados e suas aplicações são relatadas. Complexos de titânio piridina do tipo $[\text{Ti}(\text{py})_x\text{Cl}_y]$ eram explorados como catalisadores de polimerização de alcenos e alcinos. Esses complexos de titânio foram usados junto com vários cocatalisadores de alumínio, como RAlCl_2 , R_2AlCl e R_3Al (R = grupos alquil), conforme descrito no processo catalítico Ziegler-Natta (BRITISH PATENT, 1962).

A geometria tetraédrica é comum para o cobalto (II), e até mesmo o comportamento de convergência dos átomos de nitrogênio da piridina em direção ao centro deste metal foi relatado em estruturas semelhantes, como mostrado no diagrama $[\text{Co}(\text{SePyPySe})_2(\text{Cl})_2]$ figura 5 (THONE, V. et al. 2010), neste caso bis(2-piridina)disseleneto é usado como ligante.

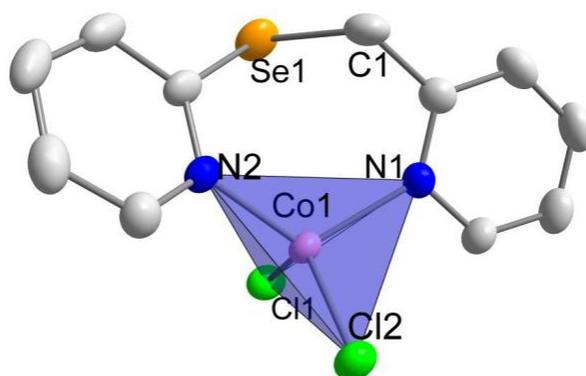


Figura 5: Estrutura molecular do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{L})]$ e representação da geometria tetraédrica distorcida do Co^{II} .

A capacidade da piridina como ligante para estabilização de íons de metais de transição é notável. Possui riqueza de orbitais que são utilizados na formação da

ligação aos centros metálicos. Ambas interações eletrostáticas e transferência de carga são fatores importantes na ligação da piridina à metais. As proeminentes interações de transferência de carga fazem a doação de ligante para metal. A piridina se coordena a todos os metais de transição conhecidos na tabela periódica e, portanto, possui uma rica literatura química.

A síntese de moléculas contendo grupos triazeno, piridina e cádmio é uma área de pesquisa química que envolve a criação de compostos complexos contendo esses elementos. Cada um desses componentes desempenha um papel importante nas propriedades e aplicações da molécula resultante (MARANDI, 2013). A química moderna oferece uma ampla gama de oportunidades para a criação de moléculas sob medida com propriedades e aplicações específicas. A síntese de moléculas que incorporam grupos triazeno, piridina e metais como o cádmio representa uma área de pesquisa intrigante e inovadora que tem atraído a atenção de cientistas e pesquisadores em todo o mundo. Esses três elementos - triazeno, piridina e cádmio - são fundamentais para a formação de compostos complexos com propriedades diversas.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Métodos

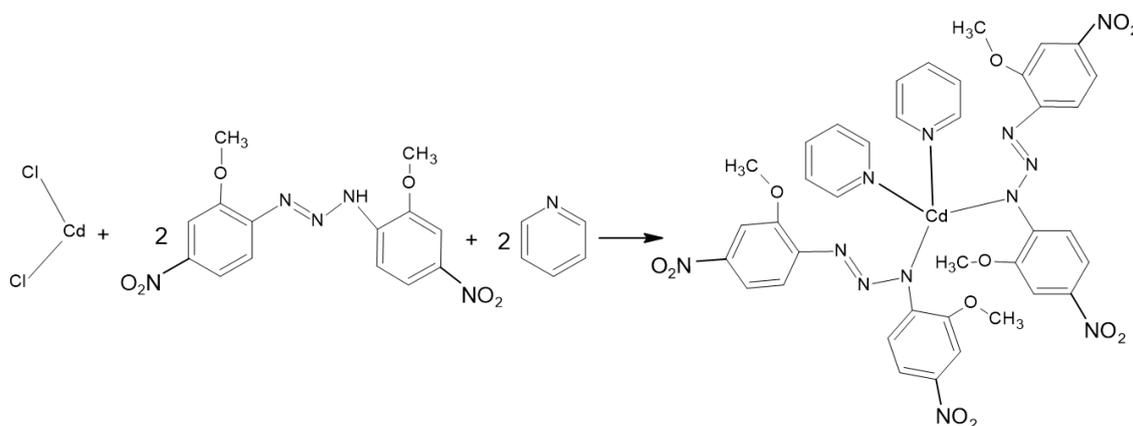
O espectro de vibracional na região do infravermelho foi obtido por meio de um equipamento de marca Shimadzu, modelo: IR-Prestige-21, em pastilha de Kbr, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} disponível na Central Analítica de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão.

O espectro eletrônico na região UV-Vis (340-800 nm) do complexo $[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{Py})_2]$ foram registrados em um aparelho da Thermo Fisher Scientific, modelo Evolution 60S, a partir de soluções de acetona, disponível na Central Analítica de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão.

A determinação da estrutura cristalográfica foi feita por meio de difração de Raio X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com monocromador de grafite e filtro de níquel. A radiação utilizada é Fe- $K\alpha$ ($\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$) disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

3.2 Síntese do complexo [Cd(1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno)₂(piridina)₂]

Dissolveu-se 0,4 mmol do 2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (Tz) em 75 ml de acetona em 1 balão de fundo redondo e adicionou-se 2,8 ml (0,4 mmol) da solução de KOH. A solução laranja tornou-se roxa. Adicionou-se 0,2 mmol de CdCl₂·H₂O à mistura. A solução roxa tornou-se vermelha. Deixou-se o sistema sob agitação por 1 h e adicionou-se 100 µL de piridina (py). Deixou-se o sistema reagir por mais de 1,5 0h. O sistema foi filtrado, o volume foi reduzido a vácuo para aproximadamente 5 mL, precipitado e lavado com água repetidas vezes e secado. O sólido obtido foi lavado com éter.



Esquema 1. Reação de síntese do complexo [Cd(1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno)₂(piridina)₂] ([CD(Tz)₂(py)₂]).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação do CdCl₂ com o ligante 2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno (Tz) desprotonado e piridina (py) gerou o complexo [Cd(1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno)₂(piridina)₂] ([CD(Tz)₂(py)₂]), que foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional e por difração de Raios X.

O espectro vibracional foi realizado em pastilha de KBr na região de 4000-400 cm⁻¹ (Figura 6). Observou-se uma banda larga centrada em 3415 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos νC-H (py); duas bandas em 3113 e 3095 cm⁻¹ fracas foram atribuídas aos estiramentos νC-H (fenil). Na região de 3000-2900 cm⁻¹ observou-se bandas fracas relativas aos estiramentos νC-H (CH₃) (SILVERSTEIN, 1991). A banda média

observada em 1593 cm^{-1} refere-se à vibração $\nu\text{C}=\text{C}$; em 1580 cm^{-1} uma banda média é atribuída aos estiramentos $\nu\text{C}-\text{C}$; em 1509 cm^{-1} uma banda forte é atribuída aos estiramentos νNO_2 ; e em 1477 cm^{-1} uma banda média atribuída aos estiramentos $\nu\text{N}=\text{N}$. Este mesmo estiramento aparece no ligante livre em 1471 cm^{-1} (FIGUEIRÊDO, P. M. S. et al. 2021). Em 1337 , 1269 e 1227 cm^{-1} observa-se bandas de intensidades fortes atribuídas aos estiramentos νNO^2 ; $\nu\text{N}-\text{N}-\text{N}$; e $\nu\text{fenil}-\text{O}-\text{CH}_3$, respectivamente. A banda forte presente em 1178 cm^{-1} é relativa aos estiramentos $\nu\text{N}-\text{N}$, enquanto que a banda forte em 1087 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos νasNO_2 , no ligante livre o mesmo estiramento aparece em 1086 cm^{-1} (FIGUEIRÊDO, P. M. S. et al. 2021). Outra banda forte causada pelo estiramento $\nu\text{fenil}-\text{O}-\text{CH}_3$ é observada em 1024 ; em 875 cm^{-1} uma banda fraca foi atribuída aos estiramentos $\nu\text{C}-\text{N}$; em 746 cm^{-1} uma banda fraca foi atribuída aos estiramentos νpy . No ligante livre os estiramentos $\nu\text{N}-\text{N}$ e $\nu\text{C}-\text{N}$ aparecem em 846 e 739 cm^{-1} , respectivamente (FIGUEIRÊDO, P. M. S. et al. 2021).

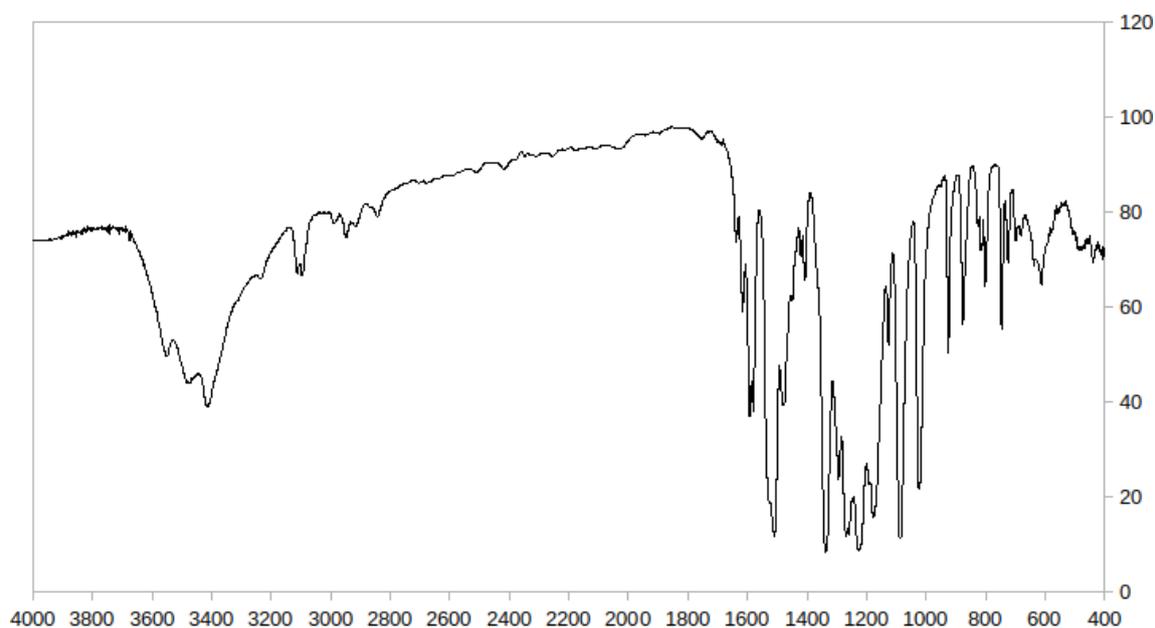


Figura 6. Espectro vibracional do complexo $[\text{Cd}(1,3\text{-bis}(2\text{-metoxi-4-nitrofenil)triazeno})_2(\text{pyridina})_2]$ ($[\text{CD}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$).

O espectro eletrônico do composto $[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{Py})_2]$ (Figura 7) apresenta uma banda em 421 nm , com absorvidade molar (ϵ) igual a $223.266\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, atribuída a uma transição interna ao ligante do tipo $n \rightarrow \pi^*$ $\text{N}=\text{N}$, a banda correspondente aparece

no ligante livre no comprimento de onda de 425 nm (Figura 8) (VILLIS, P. C. M. 2007). O complexo também apresenta uma banda de absorção intensa em 53 nm atribuída a uma transição do tipo Transferência de Carga Metal-Ligante ($\epsilon = 128.940 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

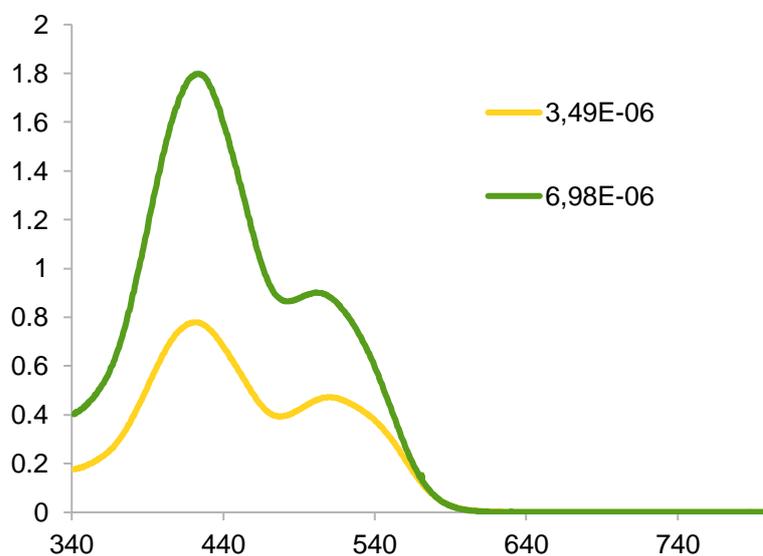


Figura 7. Espectro eletrônico do complexo [Cd(1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno)₂(pyridina)₂] ([CD(Tz)₂(py)₂]) em acetona nas concentrações $3,49 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ e $6,98 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

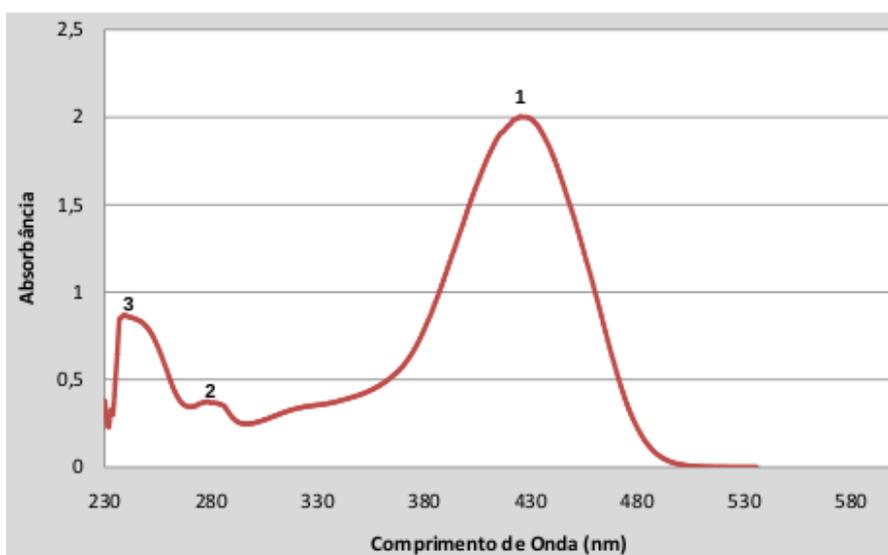


Figura 8. Espectro eletrônico do ligante 1,3-bis(2-metoxi-4-nitrofenil)triazeno em THF na concentração $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

A ferramenta mais poderosa na elucidação estrutural de um composto é a difração de Raios x em monocristais, onde todos os parâmetros geométricos das moléculas do estado sólido podem ser obtidos, mostrando as distâncias e ângulos de ligação das unidades moleculares (GIGLIO, 2011).

Monocristais do complexo [Cd(Tz)₂(Py)₂] foram obtidos a partir da evaporação lenta de uma mistura de solventes acetona/piridina (10:1). Os parâmetros cristalográficos e detalhes referentes à coleta de dados e refinamento do complexo estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos e de refinamento do complexo [Cd(Tz)₂(py)₂].

Formula empírica	C ₃₈ H ₃₄ Cd N ₁₂ O ₁₂	
Peso molecular / Temperatura	963.17/273(2) K	
Comprimento de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino/ Grupo espacial	Monoclinic/ P 21/ n	
Parâmetros da célula unitária	a = 11.3351(17) Å	α = 90°
	b = 27.801(4) Å	β = 107.827(7)°
	c = 13.920(2) Å	γ = 90°
Volume/Z/ Densidade (calculada)	4176.0(12) Å ³ /4/ 1.532 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção/ F(000)	4.853 mm ⁻¹ / 1960	
Tamanho do cristal	0.729 x 0.324 x 0.130 mm ³	
Intervalo de θ	3.179 to 74.931°.	
Interlavo de hkl	-14<=h<=13, -34<=k<=34, -17<=l<=17	
Reflexões coletadas	58861	
Reflexões unidas	8481 [R(int) = 0.0809]	
Completeza de θ = 67.679°	99.5 %	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	
Dados/parâmetros	8481/ 568	
Goodness-of-fit on F ²	1.101	
Fatores residuais	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1896	
Fatores residuais (all date)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1973	
Extinction coefficient	n/a	
Maior diferença pico e buraco	0.517 and -1.178 e.Å ⁻³	

O composto apresenta uma estrutura tetraédrica distorcida ao redor do átomo central com os ângulos N(1)-Cd1-N(21), N(1)-Cd1-N(12), N(12)-Cd1-N(21) e N(11)-Cd1-N(12) medindo 99.16(14), 131.31(15), 100.61(16) e 91.51(17)° respectivamente; numa estrutura tetraédrica ideal estes ângulos deveriam medir 109,5° (Figura 9). Observa-se que as distâncias Cd1-N(1) = 2.218(4) Å, Cd1-N(21) = 2.290(4) Å e que Cd1-N(11) = 2.313(5) Å e Cd1-N(12) = 2.273(5) Å são mais influenciadas por efeitos estéricos que por efeitos eletrônicos, -uma vez que os grupos -O-CH₃ limitam maior

aproximação dos ligantes piridina ao centro metálico. As distancias das ligações N-N no ligante livre medem 1,303(3) e 1,288(3) Å (VILLIS, P. C. M. 2007), no composto $[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$ essas distancias são de 1.305(6) Å para a ligação N21-N22, e 1.292(6) Å para a ligação N22-N23, não havendo diferenças significativas. O ângulo N-N-N no ligante livre é de 111,966(6)°, no complexo este ângulo mede 110.8(4)°, evidenciando a interação do átomo de cádmio com N23 ($\text{Cd1-N23} = 2.682(4)$ Å).

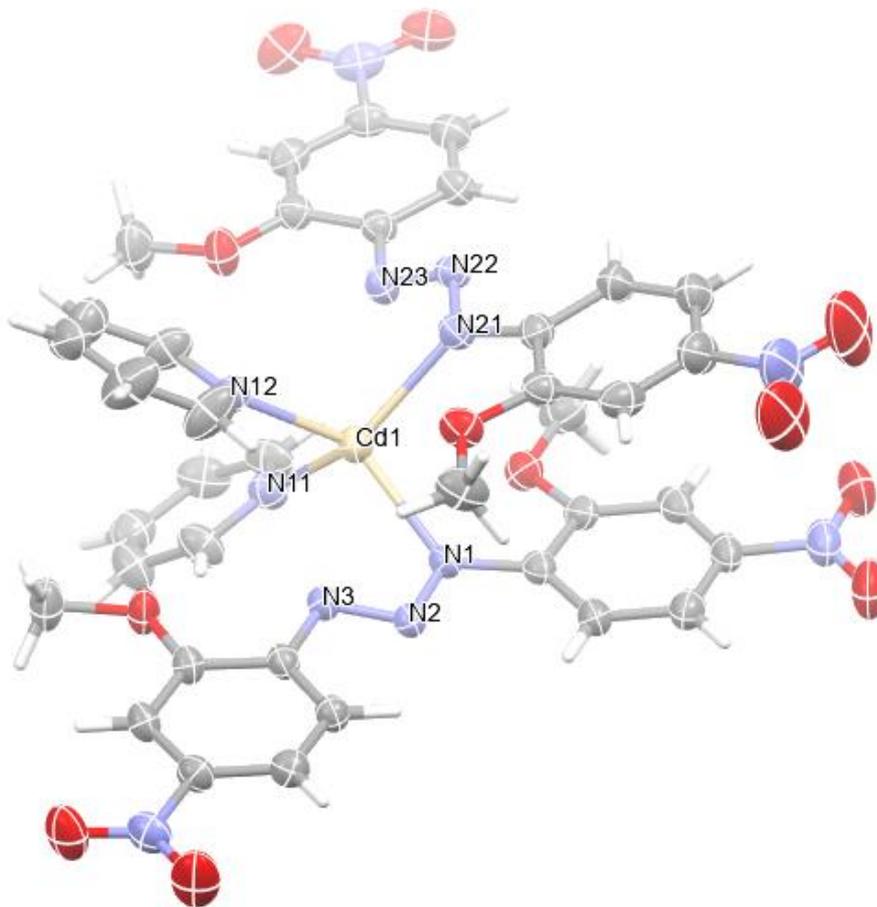


Figura 9. Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Cd}(1,3\text{-bis}(2\text{-metoxi-4-nitrofenil)triazeno})_2(\text{pyridina})_2]$ ($[\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{py})_2]$).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho sintetizou-se o complexo $\text{Cd}(\text{Tz})_2(\text{py})_2$ do qual obteve monocristais adequados para resolução por difração de raios x, o que possibilitou a completa elucidação de sua estrutura. O composto apresentou geometria tetraédrica

distorcida com ângulos $N(Tz)-Cd-N(Tz) = 99.16(14)^\circ$, $N(py)-Cd-N(py) = 91.51(17)^\circ$ e $N(py)-Cd-N(Tz) = 100.61(16)^\circ$ e valores de comprimentos de ligação $Cd1-N(1) = 2.218(4) \text{ \AA}$, $Cd1-N(21) = 2.290(4) \text{ \AA}$, $Cd1-N(11) = 2.313(5) \text{ \AA}$ e $Cd1-N(12) = 2.273(5) \text{ \AA}$, sugerindo que os efeitos estéricos tem papel importante na estrutura do complexo. Posteriores testes ainda serão realizados para avaliar a atividade biológica (antitumoral, antibacteriana e antifúngica) desse composto.

6. REFERÊNCIAS

- ALTAF, Ataf Ali et al. A review on the medicinal importance of pyridine derivatives. *J. Drug Des. Med. Chem*, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2015.
- BAILEY, P. S., CAMPBELL, M. M. The use of triazenes in organic synthesis. *Chemical Reviews*, 72(6), 597-615, 1972.
- BINDER, H. (1991). Triazenes, triazenes, and their fused ring analogs. *Chemical Reviews*, 91(6), 1687-1707.
- BLÁZQUEZ, J., ÁLVAREZ-RÚA, C., BOUZA, R. Triazenes: versatile intermediates in organic synthesis. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3910-3925, 2013.
- BONARDI, G. U. Síntese e caracterização do complexo nicotinato de cádmio. Trabalho de Conclusão de Curso. 2018.
- British Patent. 1962;891:646. [Chemical Abstracts. 1962;57:2424].
- CAREY, Francis A.; SUNDBERG, Richard J. *Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms*. Springer Science & Business Media, 2007.
- CARVALHO, I.; PUPO, M. T.; BORGES, A. D. L.; BERNARDES, L. S. C. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Quim. Nova*, v. 26, p. 428-438, 2003.
- COWIE, M. The chemistry of enamino ketones. *Chemical Reviews*, 85(3), 367-376, 1985.
- DA SILVA, D. T. K. Síntese, Avaliação Estrutural, Propriedades Fotofísicas e Bioatividade de Compostos de Coordenação de Cádmio (II) com Ligantes Derivados de Ácidos Piridino-Dicarboxílicos. Dissertação de Mestrado, 2022.

DOUGHERTY, T. J., GOMER, C. J., HENDERSON, B. W., JORI, G., KESSEL, D., KORBELIK, M., MOAN, J. Photodynamic therapy. *Journal of the National Cancer Institute*, 90(12), 889-905, 1998.

ELGUERO, J., MARZIN, C., KATRITZKY, A. R. The chemistry of organic derivatives of gold and silver. Ed. Wiley. 1996.

EL-SHISHTAWY, R. M., EL-ZAWAHRY, M. M., EL-SHAFEI, M. M. Recent progress in the development of reactive dyes. *Coloration Technology*, 124(3), 129-144, 2008.

FILIPOVIC, N. R., BACCHI, A., LAZIC, M., PELIZZI, G., RADULOVIC, S., SLADIC, D. M., TODOROVIC, T. R., ANDELKOVIC, K. K. Synthesis, structure and cytotoxic activity evaluation of a dinuclear complex of Cd(II) with N',N''-bis[(1E)-1-(2-pyridyl)ethylidene]propanedihydrazide. *Inorganic Chemistry Communications* 11, 47-50, 2008.

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

GIGLIO, V. F.; Síntese e caracterização de triazeno e complexos com Hg(II) incluindo arranjos supramoleculares; Centro de Ciências Naturais e Exatas Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

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.; HÖRNER, R. Triazenos e atividade antibacteriana. *Revista Brasileira Ciências farmacêuticas Santa Maria*, v. 44, n. 3, p.441- 449, 2008.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. *Química Inorgânica*. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013;

ILLAN-CABEZA, N. A., VILAPLANA, R. A., ALVAREZ, Y. AKDI, K. KAMAH, S., HUESO-URENA, F., QUIROS, M., GONZALEZ-VILCHEZ, F., MORENOCARRETERO, M. N. J. *Biol. Inorg. Chem.* 10, 924, 2005.

KANG, Y., SEWARD, C., SONG, D., WANG, S. Blue Luminescent Rigid Molecular Rods Bearing N-7-Azaindolyl and 2,2'-Dipyridylamino and Their Zn(II) and Ag(I) Complexes. *Inorg. Chem.* 42, 27892797, 2003.

LI, X., ZHANG, F., ZHAO, D., ZHAO, Q. An overview on current advances in the synthesis and luminescent mechanism of nano-sized red phosphors for warm white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29), 14313-14323, 2012.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers. Nobel Lecture, December 8, 2000, 2001.

MARANDI, F. JANGHOLI, M., HAKIMI M. RUDBARI, H. A., BRUNO, G. Synthesis and crystal structures of the first cadmium complexes of 3, 5, 6-tris (2-pyridyl)-1, 2, 4-triazine ligand. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 71-77, 2013.

MILLER, D. G., KOSHLAP, K. M. The Chemistry of Triazenes: I. Synthesis and Properties. *Chemical Reviews*, 94(4), 981-1012, 1994.

NOGUEIRA, Vanessa Senna, BRESOLIN, Leandro; NÄTHER, Christian; JESS, Inke; OLIVEIRA, Adriano Bof de. Crystal structure of cis-bis{4-phenyl-1-[(3R)-1,7,7-trimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-3-ylidene]thiosemicarbazido- $\kappa^3\text{O,N1,S}$ }cadmium(II) with an unknown solvent molecule. *Acta Crystallographica Section e Crystallographic Communications*, [s.l.], v. 71, n. 12, p.234-235, 21 nov. 2015;

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3ª edição, Academic Press. ISBN: 978-0123694133.

NICOLAOU, K. C., MONTAGNON, T. Molecules that changed the world: A personal account. *Journal of Medicinal Chemistry*, 51(18), 5111-5124, 2008.

PAL, S. Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes. Pyridine, 2018.

PARAGINSKI, G. L.; BERTICELLIA, C. R.; ZAMBIAZIA, P. J.; PARAGINSKIA, V. T. K.; HÖRNER, M.; SANTOS, A. J. R. W. A.; HÖRNER, R. Atividade antibacteriana in vitro e toxicidade frente à artemia salina leach. de alguns compostos triazenos. *Química nova*, Vol. 37, No. 7, 1138-1144, 2014.

PADWA, A., PEARSON, W. H. Synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products. *Chemical Reviews*, 92(2), 553-570, 1992.

FIGUEIRÊDO, P.; M. S., SAMPAIO FILHO, J. C., SODRÉ, A. J. S., DE CASTRO JÚNIOR, J. R., GONÇALVES, I. S., BLASQUES, R. V., CORREA, R. S., LIMA, B. A. V. et. al. "Assessment of the biological potential of diaryltriazene-derived triazene compounds". *Scientific Reports*. 11: 2542, 2021.

PEREZ, J. M., CERRILLO, V., MATESANZ, A. I., MILLAN, J. M., NAVARO, P., ALONSO, C., SOUZA, P. DNA Interstrand Cross-Linking Efficiency and Cytotoxic Activity of Novel Cadmium(II)-Thiocarbodiazone Complexes. *ChemBioChem* 2, 119, 2001.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, R., MARJANOVIC, J. Triazenes as versatile tools in medicinal chemistry. *Chemical Biology & Drug Design*, 75(6), 535-548, 2010.

PICHON, R., FRISON, G. Substituents at the carbon atom alpha to the three-membered ring in triazenes: versatile and dynamic structures. *Chemical Reviews*, 98(5), 1741-1760, 1998.

SMITH, M. B., MARCH, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley, 2013.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds (7th Edition)*. Wiley, 2004.

STEFANI, HELIO A. *Introdução à Química de Compostos Heterocíclicos*. Editora Guanabara Koogan, 2008.

TAN, A. T., WOODWORTH, R. C. *Biochemistry* 8 (1969) 3711.

THONE, C.F. VANCEA, P. JONES, G. *Universitat Braunschweig, Germany. Private Communication*, 2010.

VILLIS, P. C. M. *Avaliação da auto-associação molecular de complexos metálicos com ligantes triazenidos derivados do 1,3-Bis(fenil)triazeno. Tese de Doutorado*, 2007.

YAM, V. W. W., PUI, Y. L., CHEUNG, K. K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 36583662, 2000.