

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRÉ-LIGANTE 1-METIL-3-(*p*-CARBOXIFENIL) TRIAZENO 1-ÓXIDO

LEÃO, Paulo Roberto Pereira de¹; BERSCH, Patrícia¹; SANTOS, Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos²

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPel; ²Universidade Federal de Pelotas– UFPel,
 Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - CCQFA
prpleon@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Triazenos são moléculas que possuem cadeia diazoamínica alifática, e atuam como bases de Lewis quando desprotonadas e coordenadas a íons metálicos, ¹ sendo considerados ligantes importantes na química de coordenação.

Esta classe de compostos possui grande afinidade para complexar, de maneira quelante, metais do bloco d, através da cadeia triazenídica, além da sua capacidade de coordenação através de um segundo sítio de ligação representado pelos substituintes do anel aromático.

A pesquisa destes compostos é justificada pelos seus diferentes usos, que vão desde a química medicinal, agroquímicos, até a química fina, como reagentes para determinação de metais em química analítica, intermediários de reações orgânicas e como formadores de arranjos supramoleculares. ³

Além da forte ligação de coordenação metal-ligante, com caráter iônico, interações intermoleculares, relativamente fortes, como a ligação de hidrogênio, as interações π - π de empilhamento e interações secundárias metal-ligante, também desempenham um papel importante na organização estrutural de tais compostos supramoleculares. ^{2,4}

A classe de compostos triazenos chamada de 3-hidroxitriazenos é relatada com um grupo hidroxila no átomo N(3) da cadeia triazenídica, o que resulta em um equilíbrio tautomérico. Em solução, esta classe de compostos é evidenciada, preferencialmente, na forma tautomérica I, enquanto que no estado sólido a forma tautomérica II é preferencialmente evidenciada (figura 1). ^{2,3}

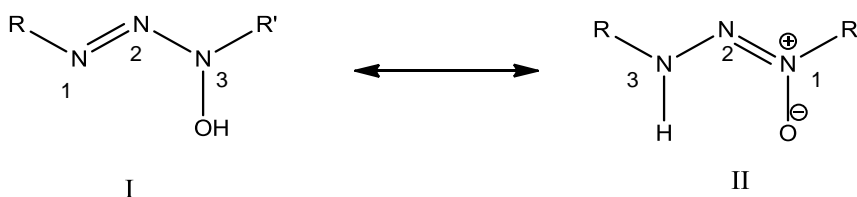


Figura 1 – Representação estrutural da tautomeria existente entre o 3-hidroxitriazeno (I) e o triazeno 1-óxido (II) sendo R e R' = aril, alquil, fenil.

O caráter básico dos 3-hidroxitriazenos (figura 1, forma I), na sua forma desprotonada, em solução, associado à proximidade dos dois sítios de coordenação [O (N(3)) e N(1)], torna estes compostos bons agentes quelantes, com uma tendência para atingir uma estabilidade notável na formação de anéis de 5 membros com metais de transição. ²

Em virtude das diversificadas possibilidades de estudo da classe de compostos 3-hidroxitriazenos, este trabalho objetiva a síntese e caracterização

estrutural do pré-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazeno 1-óxido (**1**), como etapa inicial para o estudo da química de coordenação envolvendo metais de transição, uma vez que o ligante em estudo apresenta dois sítios de complexação, sendo um deles um sítio quelante, o que possibilita a formação de arranjos supramoleculares.

2 METODOLOGIA

O pré-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazeno 1-óxido (**1**) (figura 2) foi obtido a partir da diazotação do ácido *p*-animobenzóico com nitrito de sódio, na proporção estequiométrica de 1:1, seguida do acoplamento da amina *n*-metil-hidroxilamina e neutralização do meio de reação.⁴ Posteriormente foi realizada a determinação do ponto de fusão e a caracterização do composto sintetizado por espectrometria de massas, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

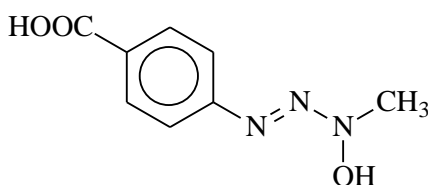


Figura 2 – Pré-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazeno 1-óxido (**1**).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento da síntese do pré-ligante 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazeno 1-óxido (**1**) foi de 29 % em relação ao reagente de partida *n*-metil-hidroxilamina e o ponto de fusão, determinado no equipamento PFM II, ficou na faixa de 215-217 °C, seguido de decomposição.

A espectrometria de massas do composto (**1**) foi realizada no Detector de Massas Triplo Quadrupolo - LC-MS-MS em colaboração com a UFSM. Os fragmentos observados foram: (*M/z*): 195 (*M*⁺, 10%, íon molecular), 149 (*M* - 46 28%, fragmento -NNPhCOOH), 121 (*M* - 74, 90%, fragmento -PhCOOH), 77 (*M* - 118, 30%, fragmento -Ph) e o pico base 65 (*M* - 130, fragmento -C₅H₅).

A espectroscopia na região do infravermelho de foi realizada no espectrofotômetro SHIMADZU IR Prestige-21. A análise foi realizada em pastilha de KBr e as principais bandas encontradas foram: 3209 cm⁻¹ [médio, ν(N-H)]; 1680 cm⁻¹ [forte, ν(C=O)]; 1604 cm⁻¹ [forte, ν(C=C)]; 1526 cm⁻¹ [médio, δ(N-H)]; 1422 cm⁻¹ [médio, ν(N=N)]; 1294 cm⁻¹ [forte, ν(N→O)]; 1218 cm⁻¹ [forte, ν(N-N)].

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de (**1**) foi realizada, em colaboração com a UFSM, em um equipamento multinuclear BRUKER 400 MHz, sendo os espectros observados nas figuras 5 e 6. No espectro da figura 3, observa-se um deslocamento em 11,50 ppm referente ao hidrogênio do grupo -COOH. O duplete em 7,84 ppm refere-se aos hidrogênios aromáticos H3 e H5, enquanto o duplete em 7,29 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios H2 e H6. Em 3,95 ppm destaca-se um singlete que corresponde aos três hidrogênios do grupo -CH₃, sendo esta frequência bastante alta pelo fato do grupo estar diretamente ligado ao

nitrogênio da cadeia triazenídica. Em 1,90 ppm, destaca-se o singlete do hidrogênio do grupo –OH indicando que o pré-ligante, em solução, existe preferencialmente na forma tautômera I. O deslocamento em 2,50 ppm corresponde ao solvente DMSO-d₆.

Analisando-se o espectro de RMN ¹³C (figura 4), observam-se cinco sinais de ressonância entre 100 e 180 ppm. O deslocamento em 167,61 ppm corresponde ao carbono do grupo –COOH, já os deslocamentos em 144,08 e 125,17 ppm correspondem aos carbonos substituídos C1 e C4, respectivamente. Além disso, os sinais mais intensos em 130,81 e 113,25 ppm referem-se ao conjunto de carbonos (C3, C5) e (C2, C6), respectivamente. Em 50,63 ppm destaca-se o sinal referente ao carbono do grupo –CH₃, este sinal está em frequência alta pois a metila está diretamente ligada ao nitrogênio da cadeia triazenídica. O hepteto centrado em 39,50 ppm corresponde ao solvente DMSO-d₆.

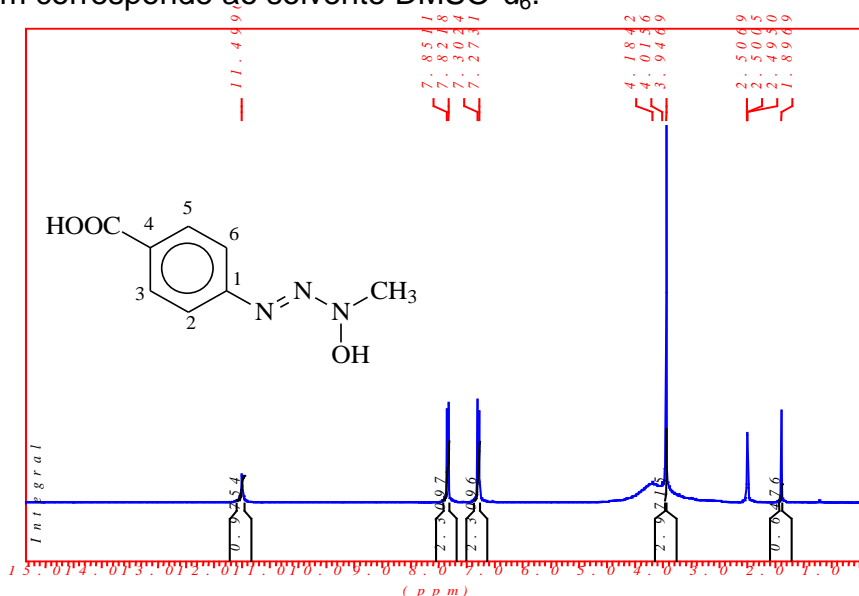


Figura 3 – Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do composto (1), em DMSO-d₆.

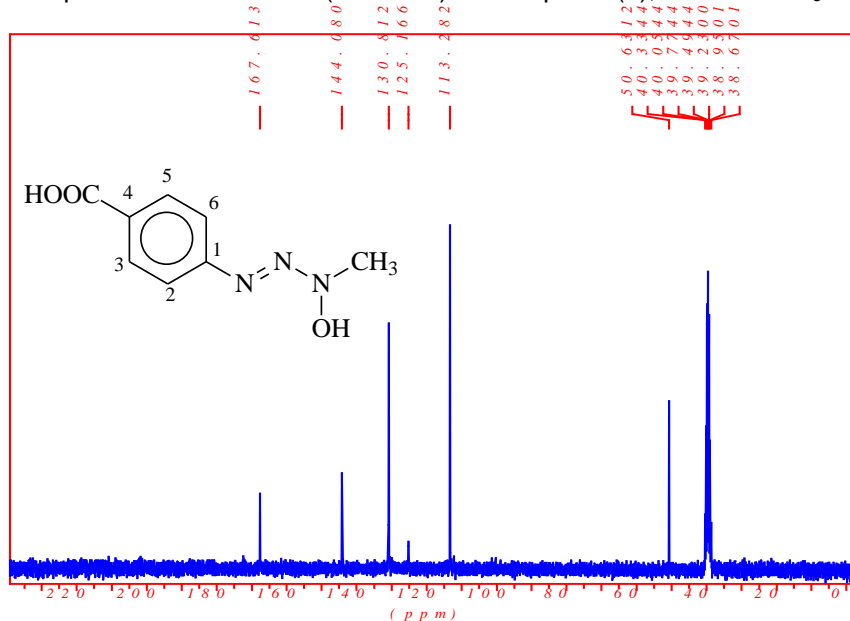


Figura 4 – Espectro de RMN de ¹³C (75,53 MHz) do composto (1), em DMSO-d₆.

4 CONCLUSÃO

De acordo com as caracterizações realizadas, conclui-se que houve a formação do composto 1-metil-3-(*p*-carboxifenil) triazeno 1-óxido. As perspectivas para este trabalho são a síntese de compostos de coordenação através da complexação do pré-ligante sintetizado com cátions metálicos de transição, seguido da caracterização por difração de raios-X em monocristal e estudo das estruturas moleculares e supramoleculares obtidas. Além disso, outras caracterizações complementares como espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas serão realizadas.

5 REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, Gelson Manzoni de; Hörner, Manfredo; Machado, Aline; Back, Davi F.; Monteiro, Jorge H. S. K.; Davolos, Marian R. New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazeno N-oxide: Synthesis, structural characterization and luminescence properties **Inorganica Chimica Acta**. v. 366, p. 206-208, Novembro 2010.
2. SANTOS, Aline J. R. W. Alves dos; HÖRNER, Rosmari; PARAGINSKI, Gustavo Luiz; MACHADO, Flávia Cavalieri; HÖRNER, Manfredo. Crystal Structure of 3-Phenyl-1-methyltriazene 1-oxide **Analytical Sciences**, The Japan Society for Analytical. v. 23, p. 251 – 252, Dezembro 2007.
3. OLIVEIRA, Gelson Manzoni de; Hörner, Manfredo; Machado, Aline; Villetti, Marcos Antonio; Back, Davi Fernando; Iglesias, Almeida. Stabilization of substituted triazene oxides by lanthanides chelation: Synthesis, TGA evaluations and X-ray structural features of $[M^{III}\{O_2NPhNN(O)Ph\}_4](Et_3NH).H_2O$ ($M = La^{3+}, Dy^{3+}$; $Et = C_2H_5$) **Journal of Molecular Structure**. v. 928, p. 85-88, Março 2009.
4. SANTOS, Aline Joana R. W. A.; Síntese, estrutura de triazeno 1-óxido e Complexo de K^+ , e avaliação da atividade biológica de 1 metiltriazeno 1-óxido e 1,3-*bis*(aril)triazenos, **Dissertação de Mestrado em Química** - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

AGRADECIMENTOS

Programa de Pós - Graduação em Química - PPGQ – UFPel, recursos do PROAP
 CAPES/ CNPq - Projeto Casadinho (UFPel - UFSM / UFRGS / UNICAMP)
 Grupo NITriCo – UFSM