

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE TÁLIO^I E CÁDMIO^{II} COM LIGANTE TRIAZENIDO.

PATRÍCIA BERSCH¹; PAULO ROBERTO PEREIRA DE LEÃO¹; DIONESSA WINTER LEITZKE¹; ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS²

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPel – patricia_bersch@hotmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

Triazenos são moléculas que possuem cadeia diazoamínica alifática (Figura 1), que atuam como bases de Lewis quando desprotonadas e coordenadas a íons metálicos (MOORE et al., 1986).

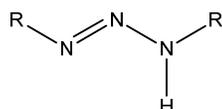


Figura 1. Composto triazeno, onde R e R' = alquil, aril.

A química dos triazenos vem sendo relatada desde 1859, quando Griess, sintetizou o primeiro triazeno, o composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno (Figura 2) (MOORE et al., 1986; GRIESS, 1859).

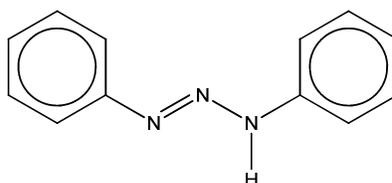


Figura 2. Composto 1,3-*bis*(fenil)triazeno.

Esta classe de compostos é conhecida pela sua capacidade em coordenar, de diferentes maneiras, metais de transição, além da sua eficiência em formar cadeias supramoleculares, devido a sua aptidão em realizar ligações intermoleculares (OLIVEIRA et al., 2009; LI et al., 2011).

Justifica-se a pesquisa de triazenos devido aos seus diferentes usos, que incluem aplicação química e biológica, como reagentes para determinação de metais em química analítica, intermediários de reações orgânicas, estudo de arranjos supramoleculares (MOORE et al., 1986) e atividade antibacteriana (HÖRNER et al., 2008).

Devido à vasta área de estudo que a classe dos triazenos se enquadra, este trabalho se restringe à síntese e caracterização do pré-ligante 1,3-*bis*(4-carboxifenil)triazeno (**1**), bem como de complexos triazenidos dos metais de transição Cd(II) e Tl(I), os quais podem apresentar estruturas interessantes, uma vez que o pré-ligante em questão apresenta três sítios de complexação e possibilita a formação de arranjos supramoleculares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese do pré-ligante 1,3-*bis*(4-carboxifenil)triazeno (**1**)

O pré-ligante (**1**) (Figura 3) foi sintetizado a partir da diazotação, com nitrito de sódio, com o grupo amino presente no ácido *p*-aminobenzóico, seguido do acoplamento equimolar de outro grupo amino do mesmo ácido. A síntese foi finalizada com a neutralização do meio de reação, seguido da filtração do precipitado formado (SANTOS, 2005). O rendimento da síntese foi de 96%, calculado a partir do ácido *p*-aminobenzóico.

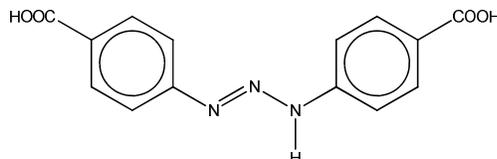


Figura 3. Estrutura do pré ligante 1,3-*bis*(4-carboxifenil)triazeno (**1**).

2.2 Síntese dos complexos triazenidos

2.2.1 Complexo de Tálío^I

O pré-ligante (**1**) foi desprotonado em dimetilformamida/acetona (1:1), sob agitação, por 20 horas. Após, o acetato de tálío^I foi solubilizado em água destilada e adicionado ao meio de reação, que foi agitado por mais 3 horas. Em seguida foi adicionada piridina, resultando na formação de um precipitado de coloração laranja. O precipitado foi filtrado e seco sob vácuo por 48 h. A reação foi realizada na proporção de 1:1 de ligante e de sal metálico.

2.2.2 Complexo de Cádmi^{II}

O pré-ligante (**1**) foi desprotonado em dimetilformamida. Em seguida, acetato de cádmio^{II} foi adicionado diretamente ao meio de reação, resultando em uma solução de coloração laranja. A solução foi armazenada em frasco fechado até o dia seguinte, quando foi adicionada uma mistura de piridina/tolueno/dimetilsulfóxido (1:1:1), resultando na formação de um precipitado de coloração amarela. A solução foi filtrada e o precipitado foi seco sob vácuo. A reação foi realizada na proporção de 2:1 de ligante e de sal metálico, respectivamente.

2.3 Caracterizações

As caracterizações realizadas no composto (**1**) e nos complexos de Tálío^I e Cádmi^{II} foram: determinação do ponto de fusão no equipamento PFM II, espectroscopia na região do infravermelho no espectrofotômetro SHIMADZU IR Prestige-21 e espectrometria de massas realizada no Detector de Massas Triplo Quadrupolo - LC-MS-MS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterizações do triazeno (**1**)

O ponto de fusão foi observado entre 207-209°C, seguido de decomposição.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em pastilha de KBr e a análise do espectro evidenciou as seguintes bandas: 3297 cm⁻¹ [médio,

$\nu(\text{N—H})$]; 1683 cm^{-1} [forte, $\nu(\text{C=O})$]; 1607 cm^{-1} [forte, $\nu(\text{C=C})$]; 1520 cm^{-1} [médio, $\delta(\text{N—H})$]; 1417 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{N=N})$]; 1246 cm^{-1} [forte, $\nu(\text{N—N})$] (SILVERSTEIN et al., 2007; ROFOUEI et al., 2009).

A análise do espectro de massa revelou os seguintes picos: (M/z): 285 (M^+ , 10%, íon molecular), 169 (M-116, 65%, fragmentos $-\text{Ph}$, $-\text{PhNH} + 2\text{H}^+$), 147 (M-138, 40%, fragmento $-\text{Ph}(\text{CO})\text{NNNH}$), 120 (M-165, 30%, fragmento $-\text{PhCOO}$), 88 (M-197, 25%, fragmento $(-\text{COO})_2$), 70 (M-215, 90%, fragmento $-\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$) e o pico base 61 (M-224, fragmento $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) (SILVERSTEIN et al., 2007).

3.2 Caracterizações dos complexos triazenidos

3.2.1 Complexo de Tálío^I (2)

A determinação do ponto de fusão do complexo de Tl(I) revelou que não houve fusão e nem decomposição da amostra até a temperatura de 300°C .

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em pastilha de KBr e a análise do espectro obteve evidenciou as seguintes bandas: 1655 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{C=O})$]; 1559 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{C=C})$]; 1404 cm^{-1} [forte, $\nu(\text{N=N})$ e $\nu(\text{N—N})$] (SILVERSTEIN et al., 2007). A diminuição do tamanho e o deslocamento para um menor número de onda das bandas [$\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$] do complexo, indicam uma alteração na estrutura da molécula, quando comparada ao pré-ligante (1). A banda intensa em 1404 cm^{-1} no espectro indica uma possível coordenação no ligante triazenido (NNN) (BLACK et al., 1979), sugerindo a formação do complexo desejado.

3.2.2 Complexo de Cádmi^{II} (3)

O ponto de fusão do complexo de Cd(II) foi realizado até a temperatura de 300°C , sendo que não houve fusão e nem decomposição.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em pastilha de KBr e as principais bandas obtidas a partir da análise do espectro foram: 1601 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{C=O})$]; 1538 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{C=C})$]; 1386 cm^{-1} [forte, $\nu(\text{N=N})$]; 1254 cm^{-1} [médio, $\nu(\text{N—N})$] (SILVERSTEIN et al., 2007). As bandas em 1386 , 1254 e 1167 cm^{-1} são designadas para a cadeia triazenídica (NNN) (LI et al., 2011). Pôde-se evidenciar um deslocamento de todas as bandas do complexo para a direção de menor número de onda, com relação ao pré-ligante (1), assim como, um aumento do tamanho da banda [$\nu(\text{N=N})$]. Além disso, uma aproximação das bandas [$\nu(\text{N=N})$] e [$\nu(\text{N—N})$] indicam a formação do composto de coordenação desejado a partir do ligante triazenido (1) e Cd(II).

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nas caracterizações realizadas, concluiu-se que houve a formação dos complexos metálicos desejados. As perspectivas para este trabalho se baseiam na cristalização dos complexos triazenidos de Tálío^I e Cádmi^{II}, assim como a análise dos monocristais formados, por difração de raios-X, para fins de estudo das estruturas moleculares e supramoleculares.

AGRADECIMENTOS

Programa de Pós - Graduação em Química – PPGQ – UFPel / Recursos do PROAP

CAPES/ CNPq – Projeto Casadinho (UFPeI – UFSM / UFRGS / UNICAMP)
Grupo NITriCo – UFSM

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLACK, D. St. C.; DAVIS, V. C.; DEACON, G. B.; SCHULTZE, R. J. Tris(triazenido)thallium(III) Compounds. **Inorganica Chimica Acta**, Austrália, v. 37, p. L528, 1979.

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.

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 de Ciências Farmacêuticas**, Brasil, v. 44, n. 3, p. 441-449, 2008.

LI, W.; CHEN, J.; XU, W.; HE, E.; ZHAN, S.; CAO, D. A hexanuclear Ni(II) complex of 1-[(2-carboxymethyl)benzene]-3-[2-pyridine] triazene. **Inorganic Chemistry Communications**, China, v. 14, p. 916-919, 2011.

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

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

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**, Iran, v. 362, p. 3777-3784, 2009.

SANTOS, A. J. R. W. A. Síntese, Estruturas de Triazeno 1-Óxido e Complexo de K^+ . Atividade Biológica de 1-Metiltriazeno 1-Óxido e 1,3-Bis(aril)triazenos, 111 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 7ª Edição.