

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**UHIL ROBSON DO NASCIMENTO ANTUNES**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS  
ESTRUTURAIS DE DERIVATIVOS DE TRIAZENOS**

**Bagé  
2022**

**UHIL ROBSON DO NASCIMENTO ANTUNES**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS  
ESTRUTURAIS DE DERIVATIVOS DE TRIAZENOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

Coorientador: Dr. Henrique de Castro Silva Junior

**Bagé  
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

A627e Antunes, Uhil

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS  
ESTRUTURAIS DE DERIVATIVOS DE TRIAZENOS / Uhil Antunes.  
66 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do  
Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,  
2022.

"Orientação: Eduardo Ceretta Moreira".

1. Triazenos. 2. Análise e caracterização. 3.  
Espectroscopia. 4. Simulação computacional. 5. DFT. I.  
Título.

**UHIL ROBSON DO NASCIMENTO ANTUNES**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS  
ESTRUTURAIS DE DERIVATIVOS DE TRIAZENOS**

Dissertação apresenta ao programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 19 de julho de 2022.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr Eduardo Ceretta Moreira  
Orientador  
(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. Henrique de Castro Silva Junior Co-Orientador  
Co-Orientador  
(UFRGS)

---

Prof. Dr Rodolfo Goetze Fiorot  
(UFF)

---

Profa Dra. Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos  
(UFPeI)



Assinado eletronicamente por **EDUARDO CERETTA MOREIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/07/2022, às 22:19, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Henrique de Castro Silva Junior, Usuário Externo**, em 20/07/2022, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Rodolfo Goetze Fiorot, Usuário Externo**, em 20/07/2022, às 12:25, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos, Usuário Externo**, em 22/07/2022, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0863538** e o código CRC **D011519D**.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço ao meu orientador, professor Eduardo Ceretta Moreira por me orientar e me apoiar ao longo dos dois anos de mestrado. Você deu um exemplo de excelência como pesquisador, mentor e instrutor.

Agradeço ao meu coorientador, Henrique de Castro Silva Junior por compartilhar seu conhecimento nas várias reuniões virtuais ao longo do curso, fundamental para esta pesquisa.

Agradeço a Mariana Boneberger Behm e todos os colaboradores, que contribuíram para esta pesquisa. Sou muito grato a todos vocês.

Agradeço todos os docentes do curso de pós-graduação que se dedicaram ao ensino com dedicação e empenho.

Gostaria especialmente de agradecer à minha incrível família pelo amor, apoio e encorajamento constante que tenho recebido ao longo dos anos.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar dois derivados de triazeno denominados 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (*m*-TZN) e 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (*p*-TZN), cujas estruturas diferenciam-se unicamente pela posição do grupo nitro no anel aromático, sendo esta desconformidade a causa de divergência na distribuição eletrônica das duas moléculas. Além das duas espécies, também foi caracterizado teórico-experimentalmente o 1,3-difeniltriazeno (*dph*-TZN), estrutura base originária dos dois derivados de triazeno, visando elucidar a estrutura eletrônica para identificar a influência dos substituintes e da posição do grupo nitro na distribuição de carga. Além disso, buscou-se elucidar as transições eletrônicas e identificar as regiões com eletrófilos e nucleófilos nos dois derivados de triazenos. Para caracterização dos processos fotofísicos utilizaram-se técnicas experimentais de absorção no ultravioleta, enquanto os estudos vibracionais fundamentaram-se em análises de espectroscopia Raman (FT-Raman) e infravermelho (FT-IR). Paralelamente, empregaram-se métodos de cálculos teóricos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), nível de teoria  $\omega$ B97X-D3/Def2-TZVP para os cálculos vibracionais e de absorção no UV-Vis, com o propósito de auxiliar nas interpretações dos resultados experimentais.

Palavras-Chave: triazeno; espectroscopia; DFT; UV-Vis; FT-IR; Raman.

## ABSTRACT

The present work aims to investigate two triazene derivatives named 1-(2-amidophenyl)-3-(3-nitrophenyl)triazene (*m*-TZN) and 1-(2-amidophenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene (*p*-TZN), whose structures differ only by the position of the nitro group on the aromatic ring, this disconformity being the cause of divergence in the electronic distribution of the two molecules. Besides the two species, 1,3-diphenyl-1-triazene (*dph*-TZN), the base structure originated from the two triazene derivatives, was also characterized theoretically and experimentally, aiming to elucidate the electronic structure to identify the influence of substituents and the position of the nitro group on the charge distribution. In addition, we sought to elucidate the electronic transitions and identify the regions with electrophiles and nucleophiles in the two triazene derivatives. Experimental ultraviolet absorption techniques were used to characterize the photophysical processes, while vibrational studies were based on Raman (FT-Raman) and infrared (FT-IR) spectroscopy analyses. In parallel, theoretical calculation methods based on density functional theory (DFT), theory level  $\omega$ B97X-D3/Def2-TZVP were employed for the vibrational end absorption calculations in the UV-Vis, in order to assist in the interpretations of the experimental results.

Keywords: triazene; spectroscopy; DFT; UV-Vis; FT-IR; Raman

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural genérica de triazeno.....	15
Figura 2 - Fórmula estrutural do 1,3-difeniltriazeno .....	16
Figura 3 - Esquema de ativação e mecanismo de ação de DITC e TEM .....	17
Figura 4 - Representação das moléculas <i>p</i> -TZN e <i>m</i> -TZN.....	19
Figura 5 - Espectrofotômetro de feixe duplo.....	21
Figura 6 - Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson.....	23
Figura 7 - Modos vibracionais.....	25
Figura 8 - Fluxograma metodológico .....	31
Figura 9- Reação de obtenção e proposta de estrutura para pré-ligantes assimétricos.....	32
Figura 10 - Espectrômetro FT-IR da marca SHIMADZU IR Prestige 21 .....	33
Figura 11 - Espectrômetro FT-Raman Bruker MultiRAM.....	34
Figura 12 - Espectrômetro Agilent/Cary Eclipse .....	35
Figura 13 - Espectros (FT-IR e FT-Raman) experimentais e teóricos da molécula <i>p</i> -TZN..	38
Figura 14 - Espectros (FT-IR e FT-Raman) experimentais e teóricos da molécula <i>m</i> -TZN.	39
Figura 15 - Espectros experimentais Raman comparando <i>p</i> -TZN (azul), <i>m</i> -TZN (verde) e <i>dph</i> -TZN (preto) .....	44
Figura 16 - Espectros teóricos e experimental UV-Vis da molécula <i>p</i> -TZN .....	46
Figura 17 - Espectros teóricos e experimental UV-Vis da molécula <i>m</i> -TZN .....	47
Figura 18 - Espectros UV-Vis experimental das moléculas <i>m</i> -TZP, <i>p</i> -TZP e <i>dph</i> -TZN .....	48
Figura 19 - Diferença de densidade eletrônica de <i>m</i> -TZP, <i>p</i> -TZN e <i>dph</i> -TZN.....	51
Figura 20 - Momento dipolo <i>m</i> -TZP, <i>p</i> -TZN e <i>dph</i> -TZN .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Escada de Jacó dos funcionais de DFT .....	30
Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais e teóricos .....	39
Tabela 3 - Orbitais de Transição Natural.....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS

cm. - centímetro

g. - gramas

kN - Kilonewton

*p*-TZN - 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno

mmol. - milimol

*m*-TZN - 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno

mW. - miliwatt

nm. - nanometros

s. - segundos

S0 - Estado fundamental

S1 - Primeiro estado excitado singleto

S2 - Segundo estado excitado singleto

T1 - Primeiro estado tripleto

UV – Ultravioleta

Vis. - Visível

va - Vibração antissimétrica

vs - Vibração simétrica

$\delta$  - Modo vibracional - deformação angular no plano – “tesoura”

$\rho$  - Modo vibracional - deformação angular no plano – “balanço”

$\gamma$  - Modo vibracional - deformação fora do plano – “abano”

$\tau$  - Vibração torcional

## LISTA DE SIGLAS

B3LYP - Funcional de Troca e Correlação Híbrido Becke, Three-Parameter, LeeYang-Parr  
CASSCF - Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo  
CCD - Coupled Cluster com Substituições Duplas  
CCSD - Coupled Cluster com Substituições Simples e Duplas  
CIS - Interação de configuração com substituições simples  
CISD - Interação de configuração com substituições simples e duplas  
CISDT - Interação de configuração com substituições simples, duplas e triplas  
COOPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia  
CT - Carga Intramolecular  
DFT - Teoria do Funcional da Densidade  
DHDF - Funcional de densidade duplo-híbrido  
DITC - Dimetil imidazol triazenil carboxamida (Dacarbazina)  
DNA - Ácido Desoxirribonucleico  
FT-IR - Infravermelho por Transformada de Fourier  
GGA - Aproximação de gradiente generalizado  
HF - Hartree-Fock  
HMTIC - 5,3-hidroximetil-3-metil-3-metil-triazeno-imidazol-carboxiamida  
HOMO - Orbital molecular ocupado mais alto  
LC - Longo alcance  
LDA - Aproximação de densidade local  
LUMO - Orbital molecular não ocupado mais baixo  
MP2 - Møller-Plesset até a segunda ordem  
MP4 - Møller-Plesset até a quarta ordem  
MRCC - Método Multireferencial Coupled-Cluster  
MRCI - Método de interação de configuração multirreferencial  
MRPT - Método de perturbação multirreferencial  
MTIC - metil-triazeno-imidazol-carboxiamida  
NACAD - Núcleo Avançado de Computação de Alto Desempenho  
NIR - Infravermelho próximo  
NITriCo - Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos

NACAD - Núcleo Avançado de Computação de Alto Desempenho

NTO - Orbitais de Transição Natural

ONFT - 1,3-difeniltriazeno, 1,3-bis-(2-nitrofenil)triazeno

PNFT - 1,3-bis-(4-nitrofenil)triazeno

QSAR - Relação Quantitativa Estrutura-Atividade

TEM - Temozolamida

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFSM - Universidade Federal de Santa Maria

UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

VWN - Funcional (Vosko, Wilk, Nusair)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1 Objetivo Geral</b> .....	14
<b>1.2 Objetivos específicos</b> .....	14
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	15
<b>2.1 Triazenos</b> .....	15
<b>2.2 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</b> .....	19
<b>2.3 Espectroscopia Raman</b> .....	21
<b>2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	23
<b>2.5 Modos vibracionais</b> .....	24
<b>2.6 Modelagem computacional</b> .....	25
<b>2.6.1 Teoria do Funcional de Densidade - DFT</b> .....	28
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	31
<b>3.1 Procedimentos experimentais</b> .....	31
<b>3.1.1 Síntese dos compostos</b> .....	32
<b>3.1.2 Espectroscopia vibracional</b> .....	33
<b>3.1.2.1 FT-IR</b> .....	33
<b>3.1.2.2 FT-Raman</b> .....	34
<b>3.1.2.3 UV-vis</b> .....	35
<b>3.2 Procedimentos teóricos</b> .....	35
<b>4 RESULTADOS</b> .....	37
<b>4.1 Espectroscopia vibracional</b> .....	37
<b>4.2 Dinâmica do estado excitado</b> .....	45
<b>4.2.1 Absorção</b> .....	45
<b>4.2.2 Transições eletrônicas</b> .....	48
<b>4.2.3 Momento de Dipolo</b> .....	51
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	53
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

Os triazenos são uma classe de compostos de cadeia aberta que contém três átomos de nitrogênio interligados em sequência ( $H_2NN=NH$ ). Esse nome é mantido genericamente mesmo quando os átomos de hidrogênio nessa cadeia são substituídos por grupamentos aromáticos ou alifáticos (cadeia aberta). Os triazenos são úteis na farmacologia, síntese total, tecnologia de polímeros e a construção de novos sistemas de anéis, para citar algumas aplicações, os triazenos também têm a tendência de surpreender os químicos com novas reações e aumento da aplicabilidade (KIMBALL, 2002; KHAZAEI *et al.*, 2012; e GOEMINNE *et al.*, 2010).

Já foram comprovadas, aos derivados de triazenos, atividades biológicas como: repelente, antifúngica, antibacteriana, herbicida, tricomonocida, antitumoral, mutagênica, carcinogênica e teratogênica (NIFONTOV; BERSKAYA; SHTOKAREVA, 1994). Muitos derivados desses compostos são usados como indicadores de cor (CHEN; MA; XU, 2012) para a preparação de vários sensores na determinação de metais (TAVALLALI *et al.*, 2014; ROFOUEI *et al.*, 2008), na extração em fase sólida (ROFOUEI *et al.*, 2009, 2011), como grupos de proteção na síntese de produtos naturais (LAZNY; SIENKIEWICZ; BRASE, 2001; NICOLAOU *et al.*, 1999), na química combinatória (BRÄSE; DAHMEN; PFEFFERKORN, 2000), incorporado em polímero (JONES; SCHUMM; TOUR, 1997), em síntese de oligômero (MOORE *et al.*, 1997), podem atuar como ligantes para vários íons metálicos e compor complexos metálicos (GHOLIVAND *et al.*, 2009; GHOLIVAND; MOHAMMADI; ROFOUEI, 2010). Também possuem capacidade de ligação com nanotubos de carbono agregando habilidades importantes especialmente no metabolismo corporal humano (DABBAGH *et al.*, 2007).

Neste trabalho será realizada uma análise teórico-experimental de dois derivados, o 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (*m*-TZN) e o 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (*p*-TZN). As duas estruturas se caracterizam pela presença dos grupos nitro ( $NO_2$ ) e amida ( $CONH_2$ ), que são grupos retiradores de elétrons, ligados ao grupo triazeno ( $N_3H$ ); O grupo triazeno, considerado um grupo elétron doador efetivo, enquanto o esqueleto molecular utilizado com sistema  $\pi$  conjugado foi o 1,3-difeniltriazeno (*dph*-TZN) (BERNETH, 2008), que também será caracterizado para auxiliar na investigação das características moleculares através do entendimento da configuração eletrônica dos dois derivados de triazeno, o que deve colaborar para futuros estudos de suas aplicações. Por isso, é desenvolvido no âmbito deste estudo, uma análise criteriosa com a utilização de modernos e sofisticados métodos de

simulação quântica e técnicas consolidadas de espectroscopia. A caracterização teórica foi realizada utilizando níveis de teoria recentemente descritos na literatura, visando resultados semelhantes aos resultados experimentais. Os cálculos foram realizados no super computador Lobo Carneiro do NACAD/COOPPE - UFRJ, e baseia-se na modelagem computacional *ab initio* (O'BOYLE; TENDERHOLT; LANGNER, 2008), que utiliza os fundamentos da mecânica quântica para realização de processos de otimização da estrutura molecular e cálculo das propriedades eletrônicas e vibracionais, com nível de teoria  $\omega$ B97X-D3/Def2-TZVP (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2019). As moléculas de *m*-TZN, *p*-TZN e *dph*-TZN foram doados pelo grupo Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos NITriCo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os procedimentos experimentais ocorreram no Laboratório de Espectroscopia do *Campus* Bagé da UNIPAMPA onde ocorreram as medidas de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e vibracionais de FT-Raman e FT-IR. Por meio da complementariedade entre as técnicas espectroscópicas experimentais e os cálculos teóricos, possibilitou-se a análise estrutural e a obtenção das propriedades fotofísicas e vibracionais das espécies, onde foi possível interpretar os resultados experimentais por meio dos cálculos teóricos obtendo resultados bastante satisfatórios.

## 1.1 Objetivo Geral

Elucidar a estrutura eletrônica dos compostos 1- (2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno, 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno e 1,3-difeniltriazeno com a utilização de análise espectroscópica eletrônica e vibracional teórico experimental.

## 1.2 Objetivos específicos

Realizar a caracterização vibracional das amostras por meio da obtenção dos espectros experimentais FT-Raman e FT-IR.

Realizar caracterização vibracional reproduzindo os resultados experimentais em simulação computacional utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Obter no UV-Vis os espectros experimentais e teóricos de absorção para verificar as energias necessárias para excitação e análise das transições HOMO e LUMO por meio da modelagem baseada na DFT.

Correlacionar os resultados experimentais e teóricos para elucidar o comportamento eletrônico das moléculas.

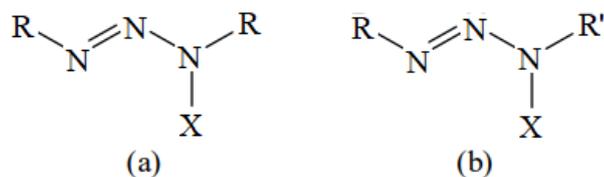
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este trabalho tem como foco principal a caracterização de compostos triazenos. Portanto, mostra-se fundamental a compreensão dessas estruturas sob o ponto de vista químico. Além disso, necessita-se de um entendimento teórico das principais técnicas de caracterização óptico molecular, além de recursos e métodos de modelagem computacional para auxílio na elucidação das propriedades das moléculas.

### 2.1 Triazenos

Os derivados de triazenos estão relacionados com o triazeno instável  $H_2N-N=NH$ , ou seja, se decompõem em condições normais de pressão e temperatura (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2021), que é uma molécula insaturada com ligações simples e duplas alternadas (SANTOS, 2005). Essas espécies químicas pertencentes à família dos sistemas nitrogenados, originários do grupo diazoamínico (SANTOS, 2005), podem ser estabilizadas por substituintes estrategicamente selecionados, tais como grupos fenila (Ph), substituídos ou não, conferindo maior estabilidade a estas cadeias (LEE, 1999), permitindo assim, várias possibilidades de coordenação (VILLIS, 2007). A Figura 1 apresenta dois modelos genéricos de triazenos, simétrico (a) e assimétrico (b) com  $R \neq R'$ , onde os substituintes R, R' representam grupamentos alquila/arila ou heteroátomo e, X como H, OH, alquil (SANTOS, 2005, KIMBALL, 2002).

Figura 1 - Representação estrutural genérica de triazeno

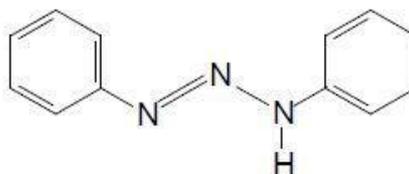


Fonte: Santos (2005).

Em 1858 Peter Griess desenvolveu pela primeira vez a diazotização de arilaminas (a reação chave na síntese dos corantes azo), abrindo um caminho conveniente para os corantes azo com uma variedade de cores decorrentes do extenso sistema de ligações conjugadas e a influência dos substitutos neste sistema, tornando-se uma figura importante na formação da indústria de corantes sintéticos, como detalhado em seu artigo de 1858 "Preliminary warning about the influence of nitrous acid on aminonitro and aminodinitrophenol" (em tradução livre "Aviso preliminar sobre a influência do ácido nitroso no aminonitro e aminodinitrofenol")

(YATES, 2016). Um ano mais tarde, em 1859 ele obteve o primeiro triazeno, com três átomos de nitrogênio, o 1,3-difeniltriazeno, representado na Figura 2 (CHEN; MA; XU, 2012).

Figura 2 - Fórmula estrutural do 1,3-difeniltriazeno



Fonte: Lee (1999)

O 1,3-difeniltriazeno é o composto orgânico com a fórmula  $\text{PhN}=\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}$  ( $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Um sólido amarelo pálido, preparado pela reação de sais de fenildiazônio com anilina (HARTMAN *et al.*, 1934).

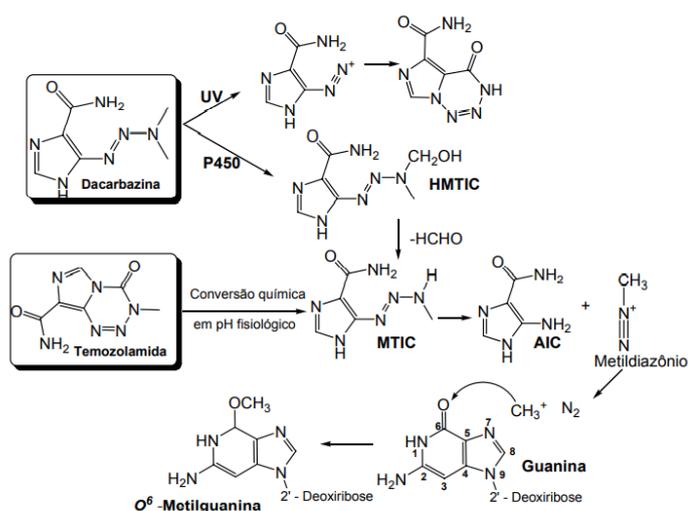
Apenas em 1972, com o desenvolvimento da difração de Raios-X, Gladkova e Kdrashev, determinaram a estrutura cristalina e molecular do 1,3-bis-(fenil)triazeno. A descrição desta molécula foi relatada por Berson, no livro “*The High Nitrogen compounds*” (“Os Compostos Nitrogenados”) em 1984 (VILLIS, 2007). A partir do relato de que a substituição dos hidrogênios terminais da cadeia diazoamínica, por determinados grupos orgânicos, estabilizam as cadeias nitrogenadas, surgiram estudos com a síntese de sistemas catenados contendo vários átomos de nitrogênio na mesma cadeia. Desde então, interesse na síntese desses compostos despertou grande interesse na comunidade científica, o que imediatamente possibilitou a sua aplicação nos mais diversos meios (RUSSELL, 1994).

O potencial terapêutico de uma variedade de triazenos tem sido extensivamente explorado, bem como sua ação metabólica específica (CONNORS *et al.*, 1976; HICKMAN, 1978; ROUZER *et al.*, 1996). Em 1955 ocorreu o primeiro relato de um composto triazeno com atividade antitumoral (CLARKE *et al.*, 1955). Naquela pesquisa, o composto 3,3-dimetil-1-feniltriazeno inibiu o crescimento tumoral do sarcoma 180 (S-180) *in vivo* em ratos. Esse composto foi chamado de “o triazeno”. A partir daí, surgiram vários estudos relacionados a essa atividade antitumoral *in vivo* (DAGG *et al.*, 1955; DAVIS, 1957; EARL; TOWNSEND, 1979; GIRALDI, T. *et al.*, 1977; HANSCH; HATHEWAY; QUINN, 1978; HATHEWAY *et al.*, 1978; LALEZARI; AFGHAHI, 1975, 1977; LIN; LOO; VADLAMUDI, 1972; LIN; LOO, 1978; RONDESTVEDT; SHEALY *et al.*, 1968a; SHEALY *et al.*, 1968b; SHEALY; MONTGOMERY; LASTER, 1962; SHEALY; O’DELL, 1971; VAUGHAN *et al.*, 1984; WILMAN; GODDARD, 1980; WILMAN *et al.*, 1984), da mutagenicidade (HANSCH;

VENGER; PANTHANANICKAL, 1980; VENGER, B. H. *et al.*, 1979) e carcinogenicidade (MUDIPALLI *et al.*, 1995, PREUSSMANN; HODENBERG; HENGY, 1969) de diversos triazenos substituídos, além de estudos clínicos sobre a DTIC (LUCE *et al.*, 1970), seu metabolismo (SKIBBA *et al.*, 1970) e sua farmacocinética (BREIHAUPT; DAMMANN; AIGNER, 1982).

Dentre as aplicações já vistas dos triazenos, a mais prevalente está no desenvolvimento de moléculas anticancerígenas. Para derivados triazenos alquila/arila, a decomposição proteolítica ocorre sob condições fisiológicas originando compostos de diazônio alquila, ou seja, radicais que têm uma valência livre num carbono saturado, reativos capazes de alquilar o DNA (Ácido Desoxirribonucleico) (HICKMAN, 1978; KLEIHAUS; KOLAR; MARGESON, 1976), o que lhes conferem o caráter mutagênico (GRANCHAROV *et al.*, 1988). Vários derivados de triazenos, no entanto, mostram baixa toxicidade contra células saudáveis, mantendo seu potencial contra células tumorais (JEAN-CLAUDE *et al.*, 1999), a exemplo dos medicamentos Dacarbazina® (DITC) e a Temozolamida® (TEM), ambos com propriedades químicas e físicas semelhantes, usados atualmente no tratamento de alguns tipos de câncer. Os efeitos citotóxicos e mutagênicos destes fármacos são baseados na capacidade de alquilar as bases nitrogenadas do DNA, conforme esquema mostrado na Figura 3, prevenindo a multiplicação e o crescimento das células tumorais, além de dificultar a síntese de proteínas necessárias à sobrevivência dessas células (BROCH, 2008).

Figura 3 - Esquema de ativação e mecanismo de ação de DITC e TEM



Fonte: Broch (2008).

Segundo Broch (2008), o sítio mais frequente de alquilação é no N7 da guanina. Entretanto seu mecanismo de ação é essencialmente relacionado com a metilação do O6 da

guanina, mediada pelo íon metildiazônio, um derivado altamente reativo dos dois compostos. A ativação da DITC depende do citocromo P450 para formação de 5,3-hidroxi-3-metil-3-metil-triazeno-imidazol-carboxiamida (HMTIC), que é posteriormente convertido em metil-triazeno-imidazol-carboxiamida (MTIC), mas a luz ultravioleta pode interferir no mecanismo de ativação. Por outro lado, TEM é espontaneamente convertido em MTIC em solução aquosa a pH fisiológico sem ativação hepática. Posteriormente, os percursos de reação dos derivados de DITC e TEM são idênticos.

Além disso, são encontrados artigos de revisão sobre os triazenos (PATIL; BUGARIN, 2016; JULLIARD; VERNIN, 1981), agentes quimioterapêuticos que citam os triazenos (MONTGOMERY, 1986). Outros artigos relatam estudos de (QSAR) do inglês *Quantitative Structure-Activity Relationship* (Relação Quantitativa Estrutura-Atividade), que aplicam modelos matemáticos e computacionais na estrutura química de substâncias para prever, de forma qualitativa ou quantitativa, propriedades físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas, que servem para avaliação de possíveis efeitos adversos à saúde humana ou ao meio ambiente (GUPTA, 1994).

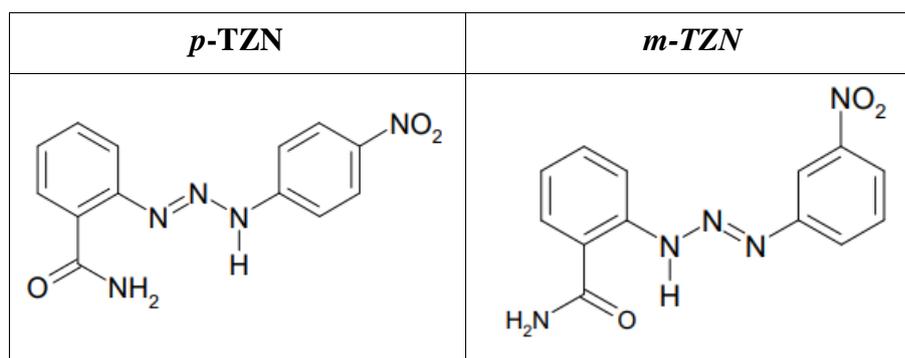
Os triazenos são frequentemente pesquisados na busca de novos compostos biologicamente ativos, e elucidação do seu provável mecanismo de ação (NIFONTOV; BERSKAYA; SHTOKAREVA, 1994). Apresentam um histórico de pesquisas muito interessante quanto às suas atividades biológicas (GIRALDI; CONNORS; CARTEI, 1990). Exemplo clássico é o desenvolvimento do Berenil® 4,4(Diazoamino)benzoamine, um fármaco antiprotozoário (FARRELL *et al.*, 1987). Variações estruturais nas moléculas dos compostos triazenos lhes conferem diferentes atividades: repelente, antifúngica, antibacteriana, herbicida, tricomonocida, inseticida, antitumoral, mutagênica, carcinogênica, teratogênica (NIFONTOV; BERSKAYA; SHTOKAREVA, 1994) e atividade de clivagem do DNA (TENTORI *et al.*, 1995; BURR; MSELATI; THOMAS, 2003). Assim, esta ampla gama de atividades biológicas estimula a síntese de compostos triazenos inéditos em busca de novos agentes farmacológicos. Além de sua atividade biológica, são usados como grupos de proteção na síntese de produtos naturais (NICOLAOU *et al.*, 1999) e química combinatória (BRÄSE; DAHMEN; PFEFFERKORN, 2000) incorporado em polímero (JONES; SCHUMM; TOUR, 1997), síntese de oligômero (MOORE, 1997) e síntese de heterociclos (WIRSHUN *et al.*, 1998).

Os triazenos, por permitirem diversos modos de coordenação, devido à geometria molecular e presença de sítios doadores de elétrons (bases de Lewis), são caracterizados ou descritos como ligantes, que viabilizam a obtenção de um grande número de complexos com

diferentes cátions metálicos (SANTOS, 2021; LEE, 1996). A sua utilização em sínteses experimentais de novos compostos por possuírem sítios específicos de ação nas membranas celulares e capacidade de formar ligação de hidrogênio (CHAI; HEAD-GORDON, 2008; KOEHLER, 2021).

Vários estudos com triazenos para aplicação na química de coordenação e atividades biológicas foram realizados pelo Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos - NITriCo, do Departamento de Química da UFSM (BEHM, 2010; BROCH, 2008; PARAGINSKI, 2013; SANTOS, 2005). Em um dos estudos, Behm (2010) apresenta a síntese, e a investigação da estrutura cristalina e molecular de onze compostos derivados de triazenos, entre eles, estão os dois compostos de interesse neste estudo, 1-(2-amidofenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno (*p*-TZN) e 1-(2-amidofenil)-3-(3-nitrofenil)triazeno (*m*-TZN), apresentados na Figura 4. A diferença entre esses dois ligantes está na posição do grupo nitro (NO<sub>2</sub>).

Figura 4 – Representação das moléculas *p*-TZN e *m*-TZN



Fonte: Adaptado de Behm (2010)

As duas espécies de triazenos apresentadas foram sintetizadas por Behm (2010) para a utilização como pré-ligantes na síntese de complexos metálicos, dessa forma não tiveram a suas propriedades eletrônicas caracterizadas, ou seja, não há publicações com as caracterizações e análise destes dois derivativos de triazeno. Isso despertou a necessidade de um estudo teórico experimental que utiliza técnicas consagradas de espectroscopia conforme serão mostradas nos próximos capítulos.

## 2.2 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra pode resultar em absorção da radiação, onde átomos e moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação

absorvida é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (PAVIA *et al.* 2010).

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Embora a energia necessária para uma transição eletrônica seja quantizada, o espectro UV-Vis de uma transição eletrônica aparece como uma banda em vez de uma linha discreta devido a sobreposições que levam em conta as influências dos modos vibracionais e rotacionais (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A absorção da radiação visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

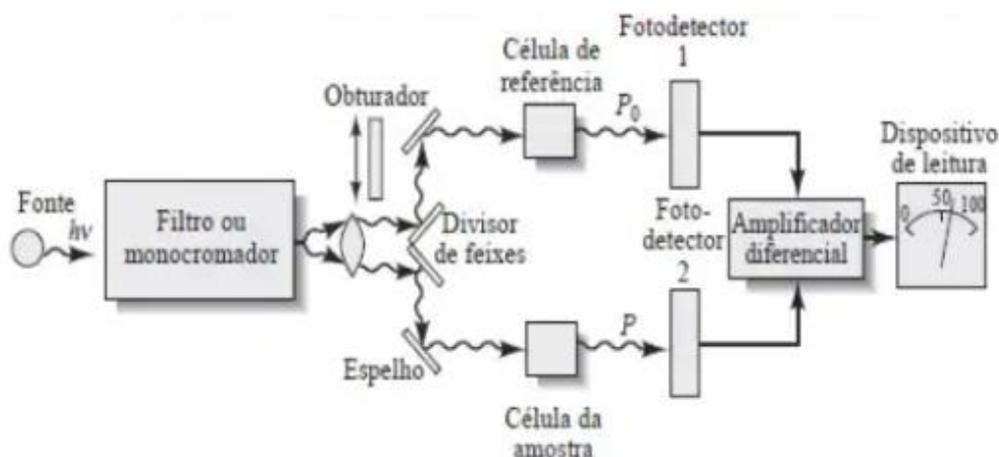
A quantidade de luz absorvida corresponde à diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . Uma expressão conveniente para a intensidade da luz, é obtida através da lei de Lambert-Beer, e expressa que a fração de luz absorvida em cada camada da amostra é a mesma, ou seja, estabelece que a absorbância é diretamente proporcional ao caminho  $b$  que a luz percorre na amostra em relação à concentração  $c$  e a absortividade  $\varepsilon$ , conforme mostrada na equação 1. (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017):

$$A = \varepsilon cb \quad \text{Equação (1)}$$

Em geral, um espectrofotômetro possui uma fonte estável de energia radiante (normalmente uma lâmpada incandescente), um seletor de faixa espectral (monocromadores como os prismas, que selecionam o comprimento de onda da luz que passa através da solução de teste), um recipiente para colocar a amostra a ser analisada (a amostra deve estar em recipientes apropriados como as cubetas e tubos de ensaio) e, um detector de radiação, que permite uma medida relativa da intensidade da luz. A base da espectrofotometria, portanto é passar um feixe de luz através da amostra e fazer a medição da intensidade da luz que atinge o detector. O espectrofotômetro compara quantitativamente a fração de luz que passa através de uma solução de referência e uma solução de teste (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

No espectrofotômetro de duplo feixe mostrado na Figura 5, a fonte de luz emite somente um feixe, que chega ao prisma ou rede de difração, e somente depois de passar pelo monocromador é que o feixe é dividido em dois. Um dos caminhos do feixe é utilizado para a referência e o outro para a amostra. Isto é bem vantajoso, pois a leitura de referência e a leitura da amostra podem ser feitas ao mesmo tempo, comparando a intensidade de luz entre os dois trajetos (GUILBAULT, 1990).

Figura 5 - Espectrofotômetro de feixe duplo



Fonte: HOLLER; SKOOG; CROUCH (2009)

### 2.3 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman uma radiação monocromática de frequência  $\nu_0$  incide em uma amostra podendo provocar colisões elásticas ou inelásticas. A maior parte da radiação interage com a amostra sem provocar nenhuma alteração (radiação incidente retorna exatamente com a mesma energia). Entretanto uma pequena fração da radiação ( $\sim 0,1\%$ ) é espalhada pelas moléculas da amostra em todas as direções, esse fenômeno é conhecido com espalhamento Raman. A radiação espalhada contém fótons com a mesma frequência  $\nu_0$  como a da radiação incidente (espalhamento elástico) mas também contém fótons de outras frequências devido a espalhamento inelástico, tais como  $(\nu_0 + \nu_I)$  e  $(\nu_0 - \nu_I)$ . Este fenômeno foi observado por Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, mas previsto por Smekal em 1923. As linhas de menores frequências do que a incidente  $(\nu_0 - \nu_I)$  são conhecidas como linhas de *Stokes* e as linhas de maiores frequências  $(\nu_0 + \nu_I)$ , são denominadas de linhas *anti-Stokes*(988). Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre os dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho (FRANCA; NOLLET, 2020).

Embora os mesmos valores de frequências vibracionais sejam obtidos através dos espectros Raman ou infravermelho, o fato de diferentes mecanismos estarem envolvidos implica em diferentes regras de seleção, pois para que uma transição seja ativa no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante a vibração. A atividade Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado, é o

induzido pela radiação eletromagnética incidente, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração (FRANCA; NOLLET, 2020).

A mudança na energia do fóton fornece informações sobre os níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular (BENETTI, 2014). Como o espalhamento inelástico é um fenômeno raro, quanto menor for o comprimento de onda do fóton incidente, mais fótons espalhados são gerados, pois a eficiência do espalhamento Raman é proporcional à  $\lambda^{-4}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser. Por outro lado, esses comprimentos de onda mais energéticos poderão produzir fluorescência nas amostras, que é um efeito indesejado na espectroscopia Raman, pois sua presença pode mascarar o espectro obtido (PAIVA, 2019). Atualmente, a maior parte dos espectrômetros Raman utiliza laser no infravermelho próximo (NIR) (1064, 830 e/ou 785 nm). A baixa energia dos fótons na região NIR reduz a possibilidade da fluorescência. Já a baixa eficiência do espalhamento desses fótons é compensada com o aumento da potência luminosa ( $> 100$  mW) do laser NIR. Porém, há um limite de potência luminosa a ser usada para que não haja a degradação da amostra. Assim, a escolha do laser apropriado para cada tipo de amostra dependerá da harmonia entre a eficiência do espalhamento, potência luminosa, sensibilidade da amostra e os efeitos da fluorescência (MEDEIROS, 2010).

No processo de identificação molecular através da espectroscopia vibracional (infravermelho ou Raman), o primeiro passo é procurar no espectro as frequências características dos grupos funcionais. Este é um procedimento fundamentado na observação de que determinadas ligações, ou grupos de átomos ligados, que independente do resto da estrutura molecular, apresentam espalhamento da radiação em regiões bem características do espectro de frequências (OSWALDO, 2011). Alternativamente, como realizado neste trabalho, a elucidação das estruturas (ligações químicas) pode ser obtida por meio de cálculos teóricos.

Em princípio, as frequências características são determinadas pela constante de força e das massas atômicas relativas dos átomos que participam da ligação. Então elas são afetadas, em alguma extensão, tanto pela estrutura interna da molécula como pelo meio que a envolve. Com isso, é preferível falar de um intervalo característico de frequência, em vez de um valor específico para as frequências de grupo (OSWALDO, 2011).

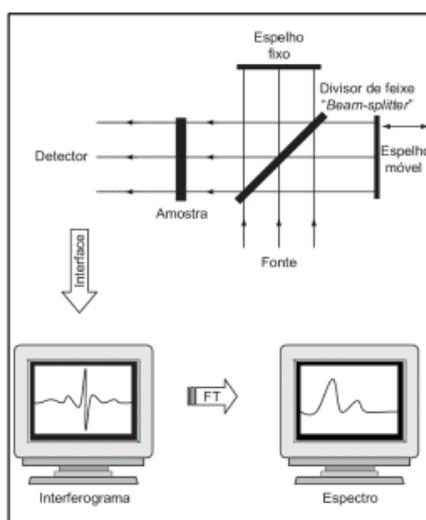
A principal vantagem da instrumentação Raman é que pequenas quantidades de água na amostra não interferem na análise, sendo menos suscetível ao ataque da umidade (ADAR *et al.*, 1997).

## 2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho por FT-IR baseia-se na absorção eletromagnética, região do infravermelho que provoca alteração nos níveis vibracionais dos compostos, pela amostra. As moléculas de um material estão em constante movimento, ou seja, possuem uma frequência natural de vibração. Quando a movimentação dos átomos da molécula causa uma variação na distribuição de cargas moleculares (mudança no momento de dipolo), um campo local é criado. Se a radiação incidente na amostra possui a mesma frequência do campo elétrico gerado, estes interagem e a radiação incidente é absorvida. Assim, conhecendo a frequência de radiação absorvida é possível identificar a molécula responsável pela absorção (BENETTI, 2014). Em número de onda, a região do IR corresponde à região espectral de  $12800\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , sendo a sub-região do IR médio ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) a mais comum nas análises espectrais. Ressalte-se que a faixa de  $4000$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  apresenta uma grande quantidade de modos associados a elementos orgânicos. Como na absorção, o espectro rotacional das moléculas no IR é formado por linhas espectrais discretas, ao passo que o espectro de vibração molecular é constituído, em geral, por bandas. As frequências de absorção vibracional das amostras dependem de fatores tais como força de ligação, geometria molecular e massa atômica (BENETTI, 2014; CONSTANTINO, 2006).

Com relação à parte instrumental, é possível destacar que os espectrômetros de FT-IR mostrado na Figura 6 utilizam o interferômetro de Michelson. O sinal é um interferograma, que é a variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida em função da varredura do espelho móvel.

Figura 6 - Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson



Fonte: Helfer *et al.* (2006)

O interferômetro de Michelson é um arranjo que permite dividir um feixe de radiação em dois e, então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas por um detector como função da diferença de trajeto entre os dois feixes. O interferograma resultante é digitalizado e transferido para um microcomputador. Uma transformação de Fourier converte o sinal de domínio do tempo para domínio de frequência, com a qual se obtém o espectro de infravermelho, em absorbância/transmitância por número de ondas (HELFER *et al.*, 2006).

## 2.5 Modos vibracionais

As técnicas de espectroscopia vibracional Raman e FT-IR, baseiam-se na análise, respectivamente, da absorção e espalhamento da radiação de diferentes frequências. A principal função dessas técnicas é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através de modos vibracionais que são peculiares a absorção de cada molécula (SETTLE, 1997).

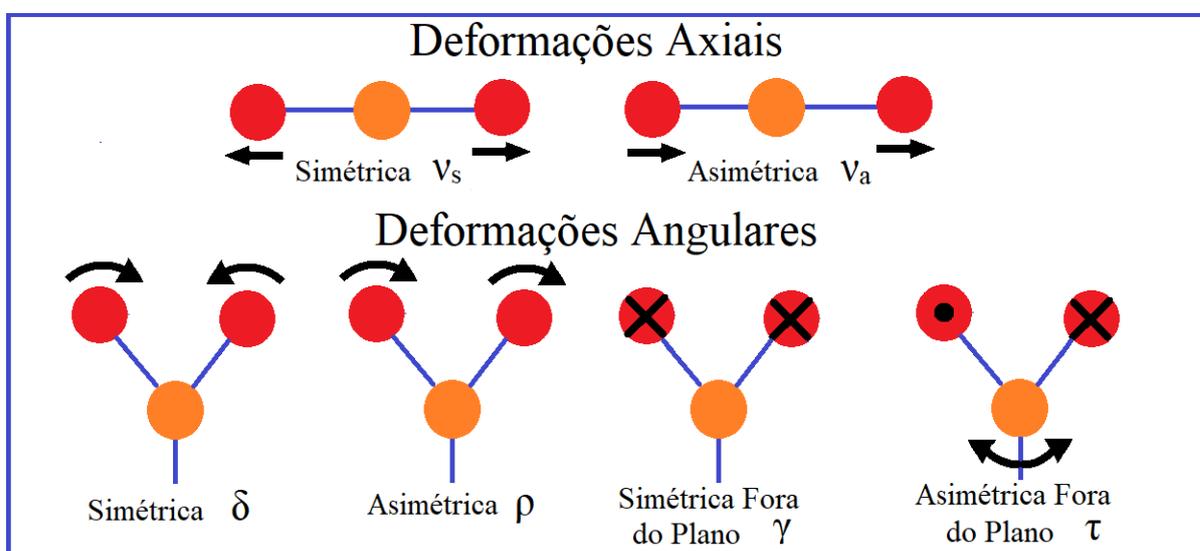
Cada átomo possui três graus de liberdade correspondentes aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  de um plano cartesiano. Se uma molécula possui  $N$  átomos, o sistema terá  $3N$  graus de liberdade. Três graus de liberdade são necessários para que ocorra o movimento de translação, o movimento geral da molécula no espaço. Adicionalmente, são requeridos três graus de liberdade para o movimento de rotação molecular. Assim, restam  $3N-6$  graus de liberdade para as vibrações para moléculas não lineares. Moléculas lineares exibem  $3N-5$  graus de liberdade, uma vez que requerem apenas dois graus de liberdade para o movimento rotacional. Estes graus de liberdade correspondem aos variados modos vibracionais normais de uma molécula (SETTLE, 1997; SALA, 2008).

Na realidade, o que se observa em um espectro de absorção, nem sempre corresponde apenas os modos normais de vibração da molécula, no número total de bandas também estão presentes *overtones* (sobretons em português) e bandas de combinação. Bandas adicionais são formadas como consequência dos *overtones* (frequência correspondente ao múltiplo inteiro das frequências de vibrações normais; i.e.  $2\nu$ ,  $3\nu$ ,  $4\nu$ ). As bandas adicionais, por sua vez, correspondem a combinações lineares de frequências normais ou seus múltiplos. A intensidade de bandas de combinação é sempre inferior às bandas normais de vibração (STUART, 2004).

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do contínuo eletromagnético que vai de 100 a 10000  $\text{cm}^{-1}$ , região infravermelho. As linhas espectrais detectadas nesta região são o objeto das técnicas espectroscópicas denominadas de espectroscopia de Infravermelho e espectroscopia Raman (OSWALDO, 2011; STUART, 2004).

Os modos vibracionais são divididos em seis grupos como apresentado na Figura 7. A vibração de estiramento ( $\nu$ ) é caracterizada pela variação na distância de ligação, se analisada em um radical triatômico pode ser classificada como simétrica ( $\nu_s$ ) e antissimétrica ( $\nu_a$ ). A vibração de deformação angular no plano – “tesoura” ( $\delta$ ) é caracterizada pela vibração angular entre os átomos envolvidos. A vibração de rotação – “balanço” ( $\rho$ ) apresenta uma deformação angular no plano, porém dois átomos têm seus ângulos em relação ao terceiro alterado igualmente. No modo vibracional deformação fora do plano – “abano” ( $\gamma$ ), que é diferente da vibração torcional ( $\tau$ ) apenas pela simetria, a vibração ocorre fora do plano molecular (CALIFANO, 2021).

Figura 7 - Modos vibracionais



Fonte: Autor (2022)

## 2.6 Modelagem computacional

A modelagem computacional é a área que trata da aplicação de modelos matemáticos e técnicas da computação, elaborando códigos computacionais para obtenção de soluções de problemas científicos na elucidação dos fenômenos físicos e químicos à nível quântico.

Os métodos teóricos baseados no formalismo da Mecânica Quântica são utilizados para cálculo das propriedades optoeletrônicas e estrutura conformacional de macromoléculas. O avanço tecnológico dos sistemas computacionais que empregam estes métodos teóricos permite o tratamento de moléculas cada vez mais complexas. Desta forma, a simulação computacional aplicada na ciência de materiais se torna uma ferramenta capaz de complementar as caracterizações experimentais e realizar interpretações mais abrangentes acerca dos fenômenos físico-químicos relacionados a diferentes compostos (BERNARDINELLI *et al.*, 2012). Uma das aplicações da Mecânica Quântica se baseia na resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo, podendo ser escrita como na Equação 2 (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$\hat{H}\Psi = \bar{E}\Psi \quad \text{Equação (2)}$$

onde  $\hat{H}$  é denominado operador Hamiltoniano,  $\bar{E}$  é a energia eletrônica total do sistema e  $\Psi$  é uma função de onda das posições e momentos dos elétrons. Uma forma geral do operador Hamiltoniano para  $N$  elétrons,  $M$  núcleos, com números atômicos  $Z_I$ , distâncias entre elétrons ou entre elétrons e núcleos dos átomos  $r_{ij}$  e  $r_{iJ}$  respectivamente e distâncias entre núcleos  $R_{IJ}$  na Equação 3 (SANTISO; GUBBINS, 2004).

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^M \frac{1}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{l=1}^{M-1} \sum_{J=l+1}^M \frac{Z_l Z_J}{R_{lJ}}$$

$$\text{Equação (3)}$$

Os índices subscritos em letras minúsculas se referem aos elétrons e aqueles em maiúsculas aos núcleos. O primeiro e o segundo termos, que contém o termo laplaciano ( $\nabla^2$ ), descrevem as energias cinéticas dos elétrons e núcleos respectivamente, o terceiro termo descreve a atração entre elétrons e núcleos e o quarto e quinto termos as energias de repulsão entre elétrons e entre núcleos respectivamente. As energias de atração e repulsão são consideradas somente entre pares de partículas. Todas as forças consideradas são não relativísticas e não levam em conta o conceito de spin neste formalismo. A solução em camada fechada para átomos simples, como hidrogênio e hélio, já foi obtida por Lewis em 1916. No entanto, a solução em camada fechada para átomos considerando múltiplos elétrons é considerada além do alcance com recursos computacionais atuais para uma solução analítica. Neste caso três aproximações são necessárias para obter uma solução viável da equação de Schrödinger multieletrônica (SANTISO; GUBBINS, 2004).

- a) Os núcleos atômicos são considerados estáticos: aproximação de Born-Oppenheimer. Os núcleos podem ser considerados estáticos se comparados ao

movimento dos elétrons, que se movem aproximadamente a 1/5 da velocidade da luz.

- b) Os elétrons não interagem entre si: aproximação de Hartree-Fock (HF). A aproximação considera a função de onda para múltiplos elétrons como soma do produto, na forma de um determinante, das funções de onda para um elétron cujas partes espaciais são denominadas “orbitais moleculares”.
- c) Representação de orbitais moleculares individuais como combinações lineares de funções centradas nos átomos chamadas *basis functions* (funções de base em português), ou ainda “orbitais atômicos”: é a aproximação LCAO, ou *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação linear de orbitais atômicos em português).

O método de Hartree-Fock (HF) utiliza estas simplificações para resolver uma versão simplificada da equação de Schrödinger. A correlação eletrônica, em vez de descrever exatamente as interações entre todos os elétrons individuais, assume a forma de um campo médio gerado pelos n-1 elétrons restantes agindo sobre um elétron-alvo. Nesta abordagem é possível obter uma energia equiparável a até 99,8% da energia de um sistema real enquanto os 0,2% restantes correspondem a erros introduzidos por uma representação pobre da correlação eletrônica. O método de Hartree-Fock pode ser melhorado posteriormente com a aplicação de uma das correções pós-Hartree-Fock, dentre as quais se pode destacar as correções perturbacionais de Møller-Plesset (MP2, MP4,...), métodos de interação de configuração (CISD, CISDT,...), métodos de *Coupled-clusters* (CCD, CCSD,...) e métodos multireferência de potencial auto consistente (CASSCF, MRPT, MRCI, MRCC,...). Todos esses métodos são derivados da solução da equação de Schrödinger pelo método de Hartree-Fock. A maioria dos métodos *ab initio* atuais faz uso de orbitais representados a partir de funções gaussianas. Estas são escritas, na Equação 4, na forma de polinômios em x, y e z (coordenadas cartesianas) multiplicando um exponencial em  $r^2$  para representação do potencial,

$$\varphi_{orbital}(r) = f(\alpha)x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad \text{Equação (4)}$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro que controla a extensão radial da função e  $f(\alpha)$  é um fator de normalização. Essas funções são, por convenção, denominadas *s*, *p*, *d*, *f*, *g*, dependendo da ordem do polinômio. Os expoentes inteiros *l*, *m* e *n* somam zero para uma função *s*, 1 para uma função *p*, 2 para uma função *d*, e assim por diante. O conjunto de parâmetros de modelagem dos orbitais atômicos é chamado *basis set* (conjunto de base em português) (LOWE; PETERSON, 2006).

### 2.6.1 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

A Teoria do Funcional de Densidade de Kohn-Sham é capaz de reproduzir a energia de uma função de onda eletrônica baseando-se apenas na densidade eletrônica sem necessitar de todas as informações contidas num método mais complexo, como o HF. São precisos apenas 3 graus de liberdade para o DFT e não os  $3N$  graus de liberdade de uma função de onda real.

A densidade eletrônica de um sistema consiste em medir a probabilidade de encontrar um elétron em determinada coordenada espacial. O conhecimento da densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (HOHENBERG; KONH, 1964). Utilizando este teorema e sabendo que todos os outros termos do hamiltoniano que representam um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica. Hohenberg e Kohn provaram que, desde que o funcional de densidade correto seja aplicado de modo a reproduzir a densidade eletrônica real do sistema molecular, uma energia igual à da função de onda real, multieletrônica, pode ser obtida. Posteriormente, Kohn e Sham apresentaram uma teoria para determinar a densidade eletrônica dos sistemas através das equações de Kohn-Sham (SANTISO; GUBBINS, 2004).

No método de Hartree-Fock só é considerada a função do potencial de troca, tratada de forma exata, com a correlação aproximada por um campo médio, enquanto no DFT é considerado um potencial de troca-e-correlação que, no entanto, é aproximado de várias formas por funções denominadas *exchange-and-correlation funcional* (funcional de troca-e-correlação em português). A mais simples e eficiente função desta natureza é a aproximação da densidade local - *Local Density Approximation* (LDA) (LOWE; PETERSON, 2006). Para correção da não homogeneidade da densidade, a abordagem mais comum é a utilização de uma correção para o gradiente da densidade ou *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Entre as GGA mais utilizadas estão a de Becke e Perdew (BP ou B88P86) (BECKE, 1988; PERDEW, 1986), *Optimized Lee-YangParr* (OLYP) (BAKER; PULAY, 2003) e B3LYP popular (Becke, 3 parâmetros, Lee – Yang – Parr) funcional de correlação de troca (BECKE, 1993).

Os métodos GGA permitem obter uma melhoria dos resultados em relação a uma abordagem local. Porém, a abordagem GGA nem sempre é suficiente para uma descrição correta de várias propriedades químicas dos compostos. Por isso, a partir de meados da década de 1990, novos tipos de funcionais foram desenvolvidos de forma a ir além dos

resultados proporcionados pelos métodos GGA. Os assim chamados funcionais meta-GGA (ou m-GGA) envolvem nas equações o Laplaciano, ou seja, a segunda derivada da densidade. Isso permite um ganho de precisão na determinação das propriedades moleculares, mas apresenta alguns problemas em termos de estabilidade numérica. Como exemplo de um funcional m-GGA, pode ser feita menção ao funcional de correlação B95 desenvolvido por Becke. Um grau adicional de precisão é obtido combinando a troca e a correlação obtidas pelos métodos GGA com uma certa porcentagem de troca descrita pela teoria de HF. As unidades funcionais construídas com base neste princípio são qualificadas como unidades funcionais híbridas, falamos então de H-GGA funcional (híbrido-GGA funcional). A determinação da porcentagem de troca HF a ser incluída no funcional é essencialmente determinada empiricamente. A utilização deste tipo de funcional permite uma melhoria significativa dos resultados e tornou-se durante vários anos a escolha mais popular no campo da química quântica. A função de correlação de troca híbrida B3LYP representou, portanto, 80% do uso durante o período 1990-2006. HM-GGA funcional (Hybrid-Meta GGA funcional) representa uma nova classe de funcional e está atualmente sujeito a inúmeros desenvolvimentos. O conceito é semelhante à abordagem funcional híbrida, a diferença é que partimos do m-GGA funcional em vez de GGA. Esses funcionais, portanto, envolvem a troca Hartree-Fock, a densidade do elétron e seu gradiente, bem como a densidade do elétron da energia cinética (ou seja, o Laplaciano da densidade). É o caso, por exemplo, do B1B95 funcional. Outros funcionais híbridos LC importantes atualmente são os desenvolvidos por Chai e Head Gordon como os conhecidos  $\omega$ B97 e  $\omega$ B97XD, onde este último também inclui correções empíricas de dispersão átomo-átomo (CHAI; HEAD-GORDON, 2008).

Os funcionais de densidade duplo-híbrido (DHDFs) deram um grande passo à frente, incluindo não apenas orbitais ocupados, mas também os virtuais para descrever melhor os efeitos de correlação eletrônica não local. Os DHDFs são baseados em uma mistura de aproximações de GGAs para troca e correlação com troca HF e uma parte de correlação perturbativa de segunda ordem (PT2) que é obtida dos autovalores de orbitais Kohn-Sham GGA. Este funcional dependente do orbital virtual (denominado B2PLYP) contém apenas dois parâmetros empíricos que descrevem a mistura de troca HF e GGA e da correlação PT2 e GGA, respectivamente (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2021).

Foram propostos recentemente os dois primeiros funcionais duplo-híbridos com comportamento assintótico de longo alcance correto otimizado para estados excitados denominados  $\omega$ B2PLYP e  $\omega$ B2GPPLYP (SIROHIWAL *et al.*, 2020), definidos a partir do funcional B2PLYP original de Grimme, onde energias DHDF de estado fundamental são

obtidas em duas etapas: primeiro, o problema de campo auto consistente SCF é resolvido para a parte híbrida do funcional, para uma expressão que contém troca DFT, correlação DFT, e uma porção de troca HF seguida pela adição de um componente de correlação não local, que é baseado na teoria de perturbação MP2 realizada com os orbitais convergentes da primeira etapa (SIROHIWAL *et al.*, 2020; GROTHJAHN; KAUPP, 2021).

Os DHDFs são os funcionais mais precisos e robustos na DFT para propriedades de estado fundamental e excitado (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2021), posicionados no degrau mais alto nas aproximações da Escada de Jacó, reproduzida na Tabela 1, que é uma maneira bastante útil de se classificar esses funcionais, de acordo com sua complexidade e tempo computacional (PERDEW *et al.*, 2005).

Tabela 1 - Escada de Jacó dos funcionais de DFT

	<b>Paraíso-Exatidão</b>	
<b>Degrau</b>	<b>Método</b>	<b>Exemplo</b>
5 ° degrau	Duplo-híbrido	B2PLYP, PBE-QIDH
4 ° degrau	Híbrido Hiper-meta GGA	B1B95, M06-2X, M11, TPSSh, $\omega$ B97XD
4 ° degrau	Híbrido GGA	B3LYP, BPE0
3 ° degrau	Meta GGA	BB95, TPSS, M06-L
2 ° degrau	GGA	PBE, BLYP, OLYP
1 ° degrau	LDA	SPWL, VWN, GPW92
	<b>Terra-Método de Hartree-Fock</b>	

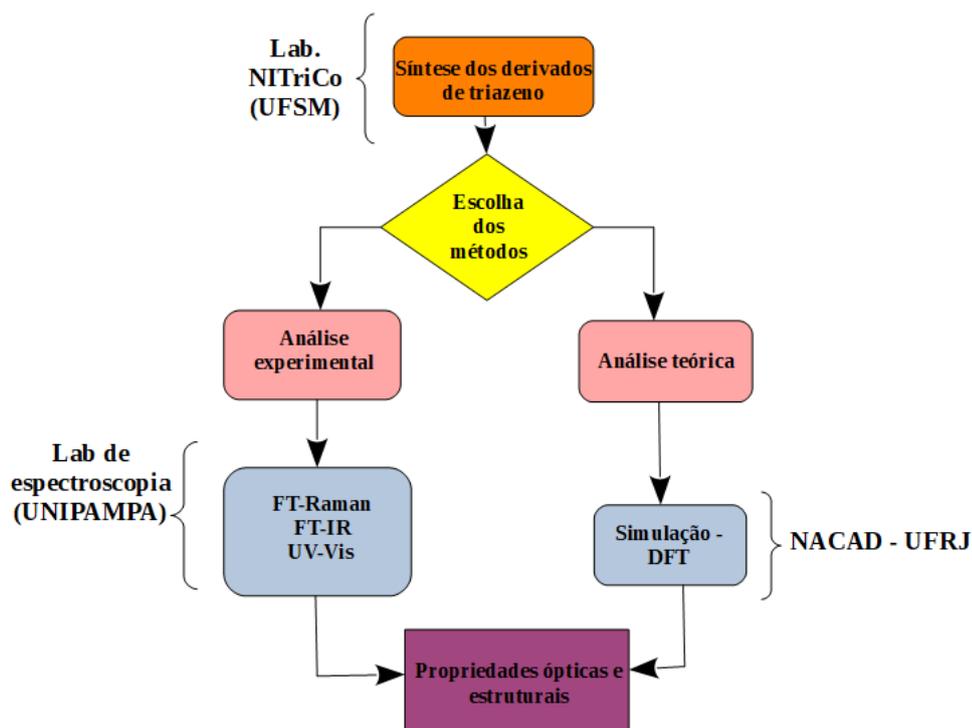
Fonte: Autor (2022)

A modelagem, seja ela molecular ou em outro campo, não dispensa e não substitui a experimentação, mas pode acelerar as descobertas técnico-científicas pela predição de características moleculares e pelo direcionamento mais eficiente dos experimentos laboratoriais e, atualmente, é avançada o suficiente para ser considerada uma técnica de caracterização. Ela possibilita ainda testar hipóteses no computador após a validação experimental dos modelos (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2019).

### 3 METODOLOGIA

Os materiais e métodos utilizados no âmbito dessa dissertação estão descritos nos subitens 3.1 e 3.2. Por se tratar de uma pesquisa que conta com dois colaboradores externos à Unipampa, elaborou-se um fluxograma apresentado na Figura 8 com a sequência cronológica de cada passo deste estudo e o respectivo local de execução. A partir dos compostos sintetizados na UFSM, foram escolhidos os métodos de análise, em um eixo, a análise experimental realizada no laboratório de espectroscopia da UNIPAMA utilizando as técnicas espectroscópicas FT-Raman, FT-IR e UV-Vis, em outro eixo, a análise teórica realizada no NACAD/UFRJ utilizando a simulação computacional baseada na DFT. Com os resultados dos dois eixos reunidos, foi possível elucidar propriedades ópticas estruturais dos compostos investigados.

Figura 8 - Fluxograma metodológico



Fonte: Autor (2022)

#### 3.1 Procedimentos experimentais

Nos procedimentos experimentais é apresentada uma descrição da síntese, apesar das amostras já terem sido recebidas sintetizadas, mas essa descrição servirá para apresentar os

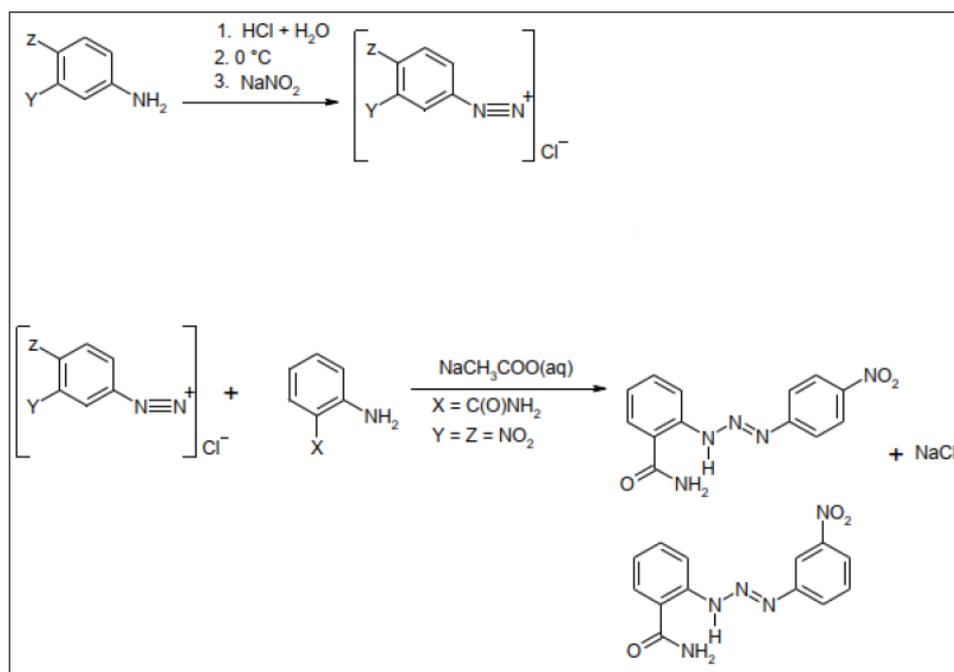
compostos estudados. Também são apresentadas as técnicas utilizadas na pesquisa, além de descrição minuciosa dos equipamentos utilizados e calibração.

### 3.1.1 Síntese dos compostos

Os compostos *m*-TZN e *p*-TZN foram sintetizados na Universidade Federal de Santa Maria UFSM (Behm, 2010), utilizando o método descrito por Hartman *et al.* (1934), onde ocorre a reação entre um sal de diazônio e uma amina aromática em pH ácido e à baixa temperatura.

A Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA recebeu amostras dos compostos sintetizados, conforme Figura 9, a partir da diazotização de (1 g, 0,0073 mol) nitroanilina com nitrito de sódio (0,3 g, 0,0043 mol) em solução ácida contendo 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de água destilada. A nitro anilina foi utilizada com diferentes posições do grupo nitro (*meta* e *para*), uma para cada nova síntese. Após 15 minutos, o sal de diazônio foi acoplado com 2-amidabenzamida (0,98 g, 0,0073 mol) dissolvido em ácido acético. A solução foi mantida a 0-5 °C por 40 minutos. A solução foi neutralizada com acetato de sódio aquoso a 20%. O pó formado foi filtrado e seco em dessecador sob vácuo, contendo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como agente secante.

Figura 9 – Reação de obtenção e proposta de estrutura para pré-ligantes assimétricos



Fonte: Adaptado de Behm (2010)

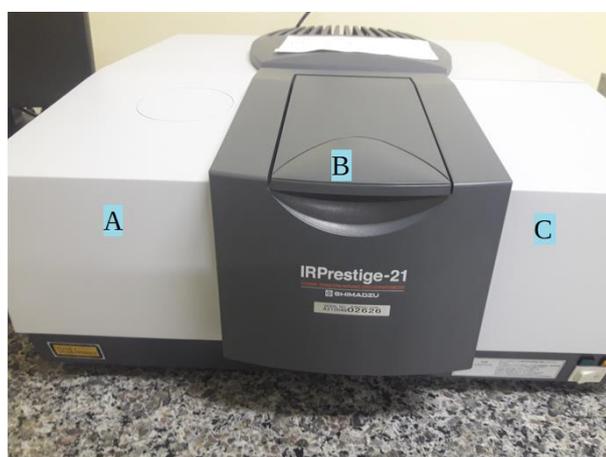
### 3.1.2 Espectroscopia vibracional

#### 3.1.2.1 FT-IR

A detecção no equipamento de espectroscopia infravermelho, geralmente, pode ser por dois métodos, dependendo do tipo de amostra. Se a amostra for um filme ou em forma de gel, não precisa de qualquer preparação, mas se a amostra estiver no estado sólido, em forma de pó, podem ser preparadas pelo método das pastilhas de KBr (brometo de potássio), transparente ao infravermelho, ou seja, as únicas linhas espectrais que aparecem na medição correspondem ao analito. Para a análise experimental das amostras dos derivados de triazeno utilizou-se a confecção das pastilhas de KBr misturadas a cada amostra no estado sólido, ou seja, em pó. Foram utilizados na mistura 200 mg de KBr para 1% de amostra (2 mg), em temperatura ambiente, que foram maceradas manualmente de forma a se obter um composto homogêneo. Por fim, conformou-se as pastilhas em recipiente apropriado submetido à 80 kN durante 10 minutos com o auxílio de uma prensa hidráulica.

O equipamento da marca Shimadzu, IRPrestige-21 é mostrado na Figura 10. O equipamento possui as seguintes partes: A) Detector de alta sensibilidade; B) Fonte de luz alta energia e C) Elementos óticos de taxa de transferência de alta energia. O IRPrestige – 21 utiliza uma fonte de luz de alta energia, uma ótica de alta eficiência e um detector de alta sensibilidade. A otimização dos sistemas ótico, eletrônico e de sinal, minimizam o ruído e permitem alcançar uma relação sinal/ruído maior que 40.000:1 (valor pico a pico, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , acúmulo de 1 minuto, na região de  $2100\text{ cm}^{-1}$ ), garantindo análise de alta sensibilidade.

Figura 10 – Espectrômetro FT-IR da marca SHIMADZU IR Prestige – 21



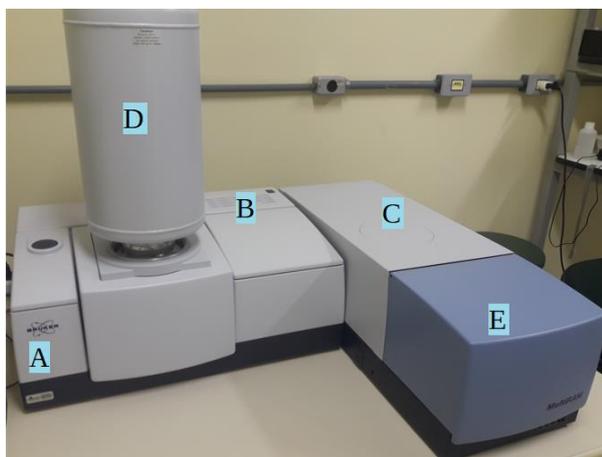
Fonte: Autor (2022)

### 3.1.2.2 FT-Raman

Os procedimentos experimentais de espectroscopia Raman foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. As amostras em estado sólido, em temperatura ambiente, foram colocados no espectrômetro modelo MultiRAM, marca Bruker Optik GmbH, que permite configuração de detecção de espectros Raman na faixa espectral de 50 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  (deslocamento Stokes) e é equipado com um divisor de feixe e interferômetro sem atrito que fornece alta sensibilidade e estabilidade. O sistema utiliza um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm operando em temperatura ambiente. O detector de germânio, por sua vez, é resfriado com nitrogênio líquido e a óptica utilizada no interior do equipamento oferece ultra-baixa detecção de sinal com o mínimo ruído, garantindo excelente sensibilidade.

O equipamento MultiRam mostrado na Figura 11, possui um aparato para detecção composto por: A) Compartimento do detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido; B) Compartimento dos componentes eletrônicos; C) Compartimento óptico; D) Reservatório de Nitrogênio líquido, e E) Porta amostras.

Figura 11 – Espectrômetro FT-Raman Bruker MultiRAM



Fonte: Autor (2022)

Todas as medidas de espectroscopia Raman dos compostos triazenos foram efetuadas com as amostras no estado sólido sendo expostas ao laser com potência constante de 100 mW. As leituras compreenderam o intervalo de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 1,5  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.2.3 Absorção UV-vis

As medições dos espectros UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa, situado no Campus Bagé. Utilizou-se o espectrômetro Shimadzu modelo UV 1800, conforme mostrado na Figura 12.

As amostras foram diluídas em solvente THF (do inglês tetrahydrofuran) de forma à se obter uma concentração em torno de  $10^{-5}$  mol /L, e depositados em cubeta de quartzo, em temperatura ambiente, usando ar como referência.

Este equipamento possui lâmpadas de fonte deutério, tungstênio-halogênio, tipo de feixe Duplo, faixa de comprimento de onda de 190 nm - 1100 nm, precisão do comprimento de onda de  $\pm 0,1$  nm, largura de banda de 1,0 nm. Na ilustração, em (A) é a câmara para a amostra, que possui imunidade à luz ambiente. Em B) é o compartimento dos componentes eletrônicos e ópticos. Relativo aos parâmetros de ensaio, foi realizada uma varredura nos comprimentos de onda partindo de 190 nm até 600 nm em cada amostra.

Figura 12 – Espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV 1800



Fonte: Autor (2022)

## 3.2 Procedimentos teóricos

Os cálculos teóricos foram todos realizados no âmbito da UFRJ, no NACAD - Núcleo de Atendimento a Computação de Alto Desempenho, no Supercomputador Lobo Carneiro (NACAD, 2021). Como ferramenta, foi utilizado o software livre ORCA versão 4.2.1 (NEESE, 2017), que aplica a teoria do funcional da densidade DFT para resolução das equações de Kohn-Sham (como descrito no item 2.6.1) com o qual foi possível a realização de otimizações geométricas com base nas estruturas reveladas por Behm (2010) através de

análise de Difração de Raios-X e Mono Cristal. Também foi aplicado nos cálculos vibracionais e de absorção para efetuar as primeiras comparações entre resultados teóricos e experimentais.

Nas otimizações de geometria, nos espectros teóricos de infravermelho, Raman e absorção UV-Vis foram obtidos baseada na DFT no nível de teoria  $\omega$ B97X-D3/Def2-TZVP (CASANOVA-PÁEZ; DARDIS; GOERIGK, 2019).

Para a análise dos resultados calculados nas simulações utilizou-se o kit de ferramentas Multiwfn (LU; CHEN, 2012) e representações foram feitas usando Marvin Sketch (CHEMAXON, 2019) para 2D e UCSF Chimera e ChemCraft (PETTERSEN, 2004; ANDRIENKO, 2021). A partir dos espectros vibracionais e eletrônicos das amostras de *m*-TZN e *p*-TZN obtidos pelos equipamentos experimentais e pelos procedimentos teóricos empregados, o capítulo seguinte discute os resultados obtidos, confrontando a parte teórica e experimental para elucidação do comportamento eletrônico das duas moléculas em comparação com a molécula de triazeno-base (*dph*-TZN).

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentadas as análises e discussões dos resultados acerca das propriedades ópticas das moléculas *dph*-TZN, *p*-TZN e *m*-TZN com uso da espectroscopia vibracional FT-Raman e FT-IR, espectroscopia eletrônica UV-Vis e cálculos teóricos com uso do DFT.

### 4.1 Espectroscopia vibracional

A Figura 13 apresenta os espectros (FT-IR e FT-Raman) experimentais e teóricos para *p*-TZN e a Figuras 14 apresenta os dados para o *m*-TZN. As frequências vibracionais teóricas foram obtidas a partir de estruturas otimizadas em seu estado fundamental, pois experimentalmente a análise vibracional das amostras não sofrem excitação quando submetidas aos espectrômetros Raman e IR. As otimizações e a análise conformacional utilizando o método XTB garante uma estrutura otimizada corresponde ao estado fundamental (BHAGYASREE *et al.*, 2013).

Os cálculos teóricos dos espectros vibracionais, em comparação com os espectros experimentais, serviram, por se mostrarem compatíveis, para assegurar que os espectros experimentais são confiáveis, além disso, o teórico traz informações empíricas dos modos vibracionais que estão contribuindo em cada banda do espectro, assim, ajudando a elucidar os acoplamentos vibrônicos envolvidos em cada banda do espectro (NEESE; WENNMOHS, 2017).

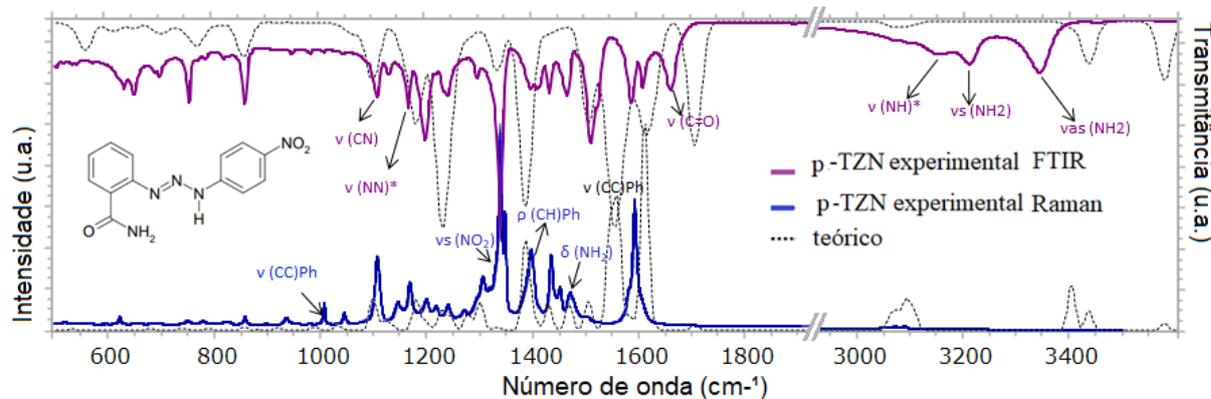
As frequências harmônicas calculadas foram deslocadas para melhorar a concordância com os resultados experimentais (KARABACAK *et al.*, 2014). Assim, utilizou-se para os espectros vibracionais teóricos do *p*-TZN e *m*-TZN um fator de correção de 0,955 (NIST, 2019). Há de se considerar que o cálculo teórico vibracional foi realizado com uma única molécula no vácuo, enquanto os experimentos foram realizados com as amostras na forma sólida e condições normais de temperatura e pressão, ou seja, sem a interferência de outras moléculas ou do ambiente, enquanto na medida real está sujeito às interferências, principalmente pela ocorrência de ligações intermoleculares e intramoleculares, e isso altera a energia nas vizinhanças das ligações de hidrogênio (NEESE; WENNMOHS, 2017).

Observando-se individualmente os resultados da espectroscopia Raman e IR das duas moléculas, evidencia-se a diferença dos espectros das duas amostras, *p*-TZN e *m*-TZN, apesar de possuírem os mesmos grupos de moléculas em sua constituição. Essas diferenças, provavelmente, podem ser atribuídas à posição do substituinte nitro no anel aromático, o que

possivelmente altera a conjugação da molécula, assim, interferindo na distribuição eletrônica e, conseqüentemente, alterando as energias de ligação entre os átomos. Essa diferença de energia ou distância de ligação entre os átomos têm relação com o número de onda em que a banda é encontrada no espectro (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

A Figura 13 apresenta os espectros (FT-IR e Raman) experimentais e teóricos da molécula *p*-TZN, e a Figura 14 apresenta os espectros (FT-IR e Raman) experimentais e teóricos da molécula *m*-TZN. Comparando as duas técnicas evidencia-se a complementariedade entre elas, pois apesar de seus sinais traduzirem os modos vibracionais das mesmas amostras, o espectro FT-IR apresenta uma quantidade maior de picos do que o FT-Raman, principalmente na região de menor número de ondas do espectro. Essas diferenças, devem-se principalmente às condições de simetria das vibrações dos átomos, pois a intensidade da radiação espalhada depende da configuração geométrica de espalhamento. Alguns modos vibracionais, inacessíveis por espectroscopia Raman, podem ser visualizados por espectroscopia de infravermelho. Em contrapartida, a sobreposição de picos nos espectros de infravermelho referentes a modos vibracionais com frequências muito próximas, podem ser separadas nos espectros Raman com a modificação da geometria de espalhamento (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Figura 13 – Espectros (FT-IR e FT-Raman) experimentais e teóricos da molécula *p*-TZN

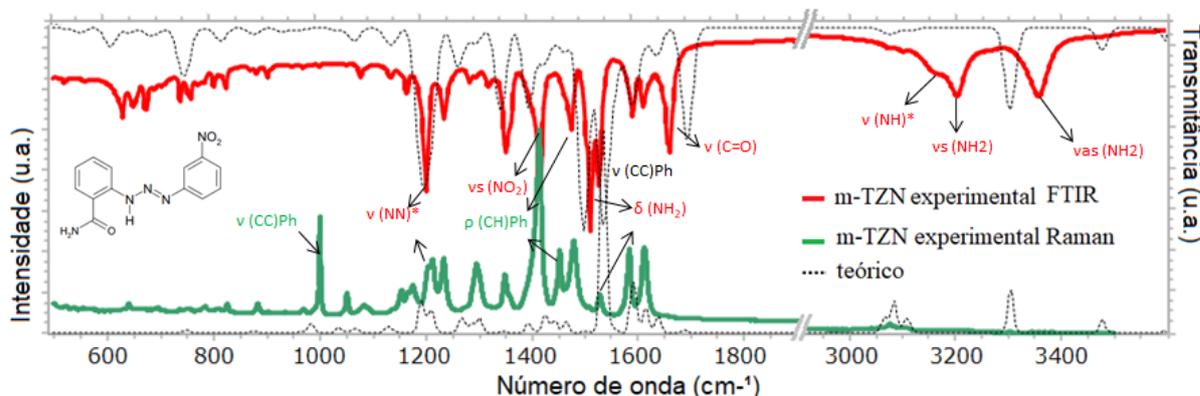


Fonte: Autor (2022)

Ao sobrepor os espectros FT-Raman e FT-IR é possível observar que algumas das bandas mais intensas do espectro FT-Raman, são também mais intensas no espectro FT-IR, o que contraria a regra geral de que as bandas fortes Raman são fracas no IR e vice-versa. Isso pode ser explicado pela teoria da Coordenada de Conjugação Efetiva (ECC), que para sistemas poli conjugados, introduz uma coordenada coletiva de vibração, geralmente denominada de  $\mathcal{R}$ , que descreve uma oscilação dos núcleos no espaço vibracional ao longo do máximo acoplamento elétron-fonon, ou seja, as frequências e intensidades das bandas

relacionadas aos modos normais que podem ser descritos pela coordenada vibracional  $\mathcal{R}$ , devem refletir o rearranjo eletrônico induzido pela relação nuclear (DEL ZOPPO *et al.*, 1998).

Figura 14 – Espectros (FT-IR e FT-Raman) experimentais e teóricos da molécula *m*-TZN



Fonte: Autor (2022)

A sobreposição do espectro teórico com o experimental colaborou na identificação dos modos vibracionais que são apresentados na Tabela 2 com o auxílio do software ChemCraft (ANDRIENKO, 2019) e da literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ANDO, 2005; SHIMANOUCI, 1972). São abreviações na tabela:  $\nu$  - estiramento simétrico;  $\nu_a$  - estiramento assimétrico;  $\rho$  - balanço;  $\delta$  - tesoura;  $\gamma$  - abano fora do plano;  $\tau$  - torção fora do plano. Intensidades: vs - muito forte; s - forte; m - médio; w - fraco. Ph - anel aromático; \* ocorrido no NNNH.

Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais e teóricos das moléculas *p*-TZN e *m*-TZN

(continuando)

<i>p</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ Raman	Corrigido	Calculado	
3090w	3095	3235	$\nu$ (CH)Ph
3070w	3072	3210	$\nu$ (CH)Ph
1593 s	1610	1683	$\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> ), $\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph
1502 w	1546	1619	$\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (NH)*
1470 w	1504	1575	$\rho$ (NH)*, $\rho$ (CH)Ph
1436 m	1469	1539	$\rho$ (NH)*, $\rho$ (CH)Ph
1398 m	1429	1497	$\rho$ (CH)Ph
1349 m	1399	1466	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*

Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais e teóricos das moléculas *p*-TZN e *m*-TZN

(continuando)

<i>p</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ Raman	Corrigido	Calculado	
1307m	1302	1363	$\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (CC)Ph
1241 w	1229	1286	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*
1200 w	1180	1235	$\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (NN)*, $\nu$ (CN)*
1146 w	1122	1174	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH <sub>2</sub> ), $\nu$ (NN)*
1108 m	1100	1151	$\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (CO)
1008 w	990	1037	$\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph
936 w	921	964	$\delta$ (NNN)
859 w	856	896	$\delta$ (NO <sub>2</sub> )

<i>p</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ FT-IR	Corrigido	Calculado	
3344 m	3580	3749	$\nu_{as}$ (NH <sub>2</sub> )
3213 m	3437	3599	$\nu_s$ (NH <sub>2</sub> )
3155 w	3405	3565	$\nu$ (NH)*
3102 w	3100	3263	$\nu$ (CH)Ph
3067 w	3067	3213	$\nu$ (CH)Ph
1661 m	1699	1780	$\nu$ (C=O), $\rho$ (NH), $\delta$ (NCH)
1608 m	1611	1687	$\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph,
1586 m	1558	1631	$\nu$ (NN)*, $\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (NH)*
1510 s	1505	1577	$\rho$ (NH)*, $\rho$ (CH)Ph, $\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> )
1465 m	1458	1528	$\rho$ (NH)*, $\rho$ (CH)Ph
1432 m	1431	1498	$\rho$ (CH)Ph
1397 m	1387	1450	$\nu_s$ (NO <sub>2</sub> ), $\nu$ (NC), $\rho$ (CH)Ph
1339 vs	1333	1396	$\rho$ (CH)Ph, $\nu_{as}$ (CN)
1240 m	1277	1337	$\nu_{as}$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*

Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais e teóricos das moléculas *p*-TZN e *m*-TZN

(continuando)

<i>p</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ FT-IR	Corrigido	Calculado	
1198 s	1231	1286	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*
1165 m	1181	1254	$\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (NN)*, $\nu$ (CN)
1107 m	1103	1151	$\nu$ (CN), $\rho$ (CH)Ph
857 m	855	896	$\nu_s$ (CC)Ph, $\delta$ (NO <sub>2</sub> ), $\nu$ (CN)
752 m	770	806	$\gamma$ (CH)Ph
<i>m</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ Raman	Corrigido	Calculado	
3108	3107	3253	$\nu$ (CH)Ph
3075	3084	3228	$\nu$ (CH)Ph
1611 m	1638	1715	$\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> ), $\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph
1583 m	1591	1666	$\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (NH)*, $\rho$ (CH)Ph, $\nu_{as}$ (NO <sub>2</sub> )
1528 w	1531	1606	$\nu$ (NN), $\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (NH)*
1479 m	1464	1533	$\rho$ (CH)Ph
1452 m	1425	1492	$\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph
1349 m	1347	1408	$\rho$ (CH)Ph, $\delta$ (CNH)
1295 m	1291	1347	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH), $\nu$ (CN)
1233 m	1209	1266	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*, $\nu$ (NN)*, $\nu$ (NO <sub>2</sub> )
1212 e 1204 m	1185	1247	$\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (NN)*
1175 e 1153 w	1130	1179	$\rho$ (CH)Ph
1082 w	1066	1116	$\rho$ (CH)Ph
1051 m	1134	1085	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (NH)*
999 f	986	1029	$\nu$ (CC)Ph, $\rho$ (CH)Ph
883 w	875	917	$\delta$ (NO <sub>2</sub> ), $\rho$ (CH)Ph, $\nu$ (C-N)

Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais e teóricos das moléculas *p*-TZN e *m*-TZN

(concluindo)

<i>m</i> -TZN			
Experimental	Teórico		Modo vibracional
□ FT-IR	Corrigido	Calculado	
3356 m	3600	3769	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3203 m	3476	3640	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3105 w	3122	3267	$\nu(\text{CH})\text{Ph}$
3068 w	3072	3217	$\nu(\text{CH})\text{Ph}$
3157 w	3303	3459	$\nu(\text{NH})^*$
1658 s	1692	1772	$\nu(\text{C}=\text{O}), \rho(\text{NH})^*, \delta(\text{NCH})$
1609 m	1634	1711	$\nu_{as}(\text{CC})\text{Ph}, \rho(\text{CH})\text{Ph}, \nu_{as}(\text{NO}_2)$
1589 m	1588	1663	$\nu_{as}(\text{CC})\text{Ph}, \rho(\text{NH})^*, \nu_{as}(\text{NO}_2)$
1526 s	1535	1607	$\rho(\text{NH})^*, \nu(\text{NN})^*, \delta(\text{NH}_2)$
1510 vs	1497	1568	$\rho(\text{NH})^*, \rho(\text{CH})\text{Ph},$
1473 m	1462	1531	$\rho(\text{CH})\text{Ph},$
1414 s	1393	1459	$\nu_s(\text{NO}_2), \nu(\text{CN})^*$
1351 s	1341	1404	$\rho(\text{CH})\text{Ph}, \delta(\text{NCH})$
1233 m	1261	1319	$\nu_{as}(\text{CC})\text{Ph}, \rho(\text{CH})\text{Ph}, \rho(\text{NH})^*$
1200 s	1196	1252	$\rho(\text{CH})\text{Ph}, \nu_s(\text{NN})^*$
821 w, 800 w	812	850	$\nu_s(\text{CC})\text{Ph}, \delta(\text{NO}_2), \rho(\text{CH})\text{Ph}$
755 w, 736 w	742	778	$\gamma(\text{CH})\text{Ph}, \gamma(\text{NO}_2), \gamma(\text{NH})$
627 w	605	633	$\gamma(\text{NH}_2), \gamma(\text{CNO}_2)$

Fonte: Autor (2022)

Os espectros Raman e IR apresentam uma porção intermediária bem definida, 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$ , onde está a "impressão digital" das posições meta e para dos substituintes na molécula. O padrão de absorção nesta região é frequentemente complexo, com as bandas originando-se em modos vibracionais interagindo entre si. Esta porção do espectro é extremamente valiosa quando examinada em relação às outras regiões (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

No FT-IR o modo em 1658  $\text{cm}^{-1}$  da molécula *m*-TZN e 1661  $\text{cm}^{-1}$  da molécula *p*-TZN ocorre por contribuição da presença de uma ligação dupla entre o carbono e o oxigênio (carbonila do grupo amida), que normalmente aparece em 1700  $\text{cm}^{-1}$ , mas devido ao enfraquecimento da ligação dupla C=O ocasionada pela conjugação presente na molécula, ela foi deslocada para um menor número de onda. Esse mesmo modo não é observado no

espectro FT-Raman. A amida primária exibe bandas na região de 1650-1515  $\text{cm}^{-1}$  causada principalmente pela deformação angular de  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$ , além de bandas de estiramento na região próxima á 3000  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Próxima dessa região, o *m*-TZN exibe modos em 1658 e 1526  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o *p*-TZN apresenta modos em 1661 e 1586  $\text{cm}^{-1}$  no espectro FT-IR, enquanto no espectro Raman é observado uma banda em 1502  $\text{cm}^{-1}$  para *p*-TZN, e 1528  $\text{cm}^{-1}$  para o *m*-TZN. Bandas características de estiramento simétrico e assimétrico  $\text{NH}_2$ , aparecendo respectivamente em 3213  $\text{cm}^{-1}$ , um duplete, e 3344  $\text{cm}^{-1}$  para *p*-TZN, enquanto em *m*-TZN é observado em 3203  $\text{cm}^{-1}$ , um duplete, e 3356  $\text{cm}^{-1}$ .

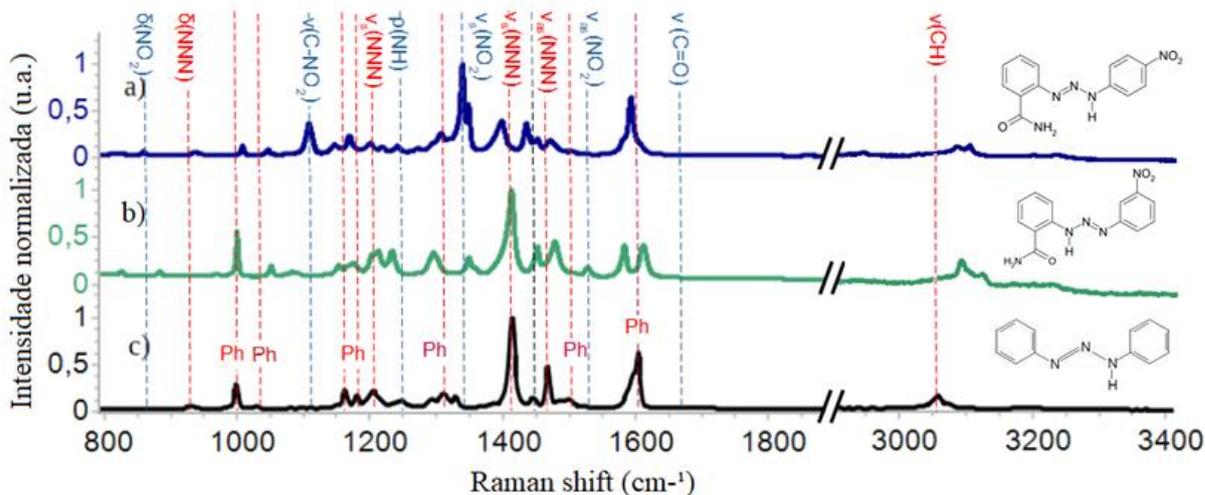
Os cálculos também identificaram muitas bandas de deformações angular NH atribuídos ao grupo NNNH. Tanto para a molécula *p*-TZN, quanto para *m*-TZN nas duas técnicas espectroscópicas.

O grupo triazeno ligado ao anel aromático apresenta forte absorção de estiramento C-N na região de 1300  $\text{cm}^{-1}$ . O *m*-TZN exibe essa banda em 1295  $\text{cm}^{-1}$  e outra fraca em 1233  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, e 1414  $\text{cm}^{-1}$  para no espectro FT-IR, enquanto o *p*-TZN exibe a banda em 1339  $\text{cm}^{-1}$  e outra fraca em 1200  $\text{cm}^{-1}$  no Raman, e é observado em 1339, 1165 e 1107  $\text{cm}^{-1}$  no FT-IR (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZIMMERMANN, 1993).

Silverstein (2005) também considera que o grupo  $\text{NO}_2$  mostra absorção causada pelo alongamento assimétrico e simétrico. O estiramento assimétrico resulta em uma banda forte na região de 1661-1499  $\text{cm}^{-1}$ . Na molécula *p*-TZN é observada em 1593  $\text{cm}^{-1}$ , na molécula *m*-TZN aparece em 1611 e 1583  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, e 1397  $\text{cm}^{-1}$  para *p*-TZN e 1397  $\text{cm}^{-1}$  para *m*-TZN no espectro FT-IR. O estiramento simétrico é observado na região entre 1389-1259  $\text{cm}^{-1}$ . A posição exata das bandas é dependente da substituição e insaturação na vizinhança do grupo  $\text{NO}_2$ . Na molécula *p*-TZN é observada em 1339  $\text{cm}^{-1}$  e na molécula *m*-TZN em 1233  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, enquanto FT-IR é observado em 1397  $\text{cm}^{-1}$  para *p*-TZN e 1414  $\text{cm}^{-1}$  para *m*-TZN.

A Figura 15 apresenta os espectros experimentais FT-Raman das moléculas: a) *p*-TZN (linha azul), b) *m*-TZN (linha verde) e c) *dph*-TZN (linha preta). Comparando os três espectros é possível observar bandas que são comuns às três espécies. Isso ocorre porque o *dph*-TZN é a molécula base, ou seja, está presente nas outras duas moléculas, mas devido as diferenças nas estruturas, estes modos sofrem alguma alteração na intensidade ou com deslocamento no número de onda, além do surgimento de novos modos pela presença de novas estruturas.

Figura 15 – Espectros experimentais Raman comparando *p*-TZN (azul), *m*-TZN (verde) e *dph*-TZN (preto)



Fonte: Autor (2022)

O espectro Raman do *dph*-TZN apresentam modos vibracionais em 999, 1163, 1178, 1311, 1499 e 1603  $\text{cm}^{-1}$ , produzidos por diferentes vibrações dos anéis aromáticos, onde destacam-se as vibrações de estiramento simétrico do anel aromático (em movimento de respiração) em 999  $\text{cm}^{-1}$ . O grupo funcional triazeno produziu vários modos vibracionais, um de dobra simétrica  $\delta(\text{NNN})$  em 930  $\text{cm}^{-1}$ , dois modos de estiramento simétrico  $\nu_s(\text{NNN})$ , sendo um de baixa intensidade em 1204  $\text{cm}^{-1}$  e outro de grande intensidade em 1414  $\text{cm}^{-1}$ , além de um modo de estiramento assimétrico  $\nu_{as}(\text{NNN})$  em 1468  $\text{cm}^{-1}$ . Em 3057  $\text{cm}^{-1}$  foi observado uma banda larga do modo vibracional de estiramento  $\nu(\text{CH})$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ANDO, 2005; SHIMANOUCI, 1972).

Após identificados os modos das vibrações comuns a estrutura do *dph*-TZN, é possível verificar nos espectros do *p*-TZN e do *m*-TZN os modos atribuídos aos grupos funcionais amida e nitro que substituem um hidrogênio em cada anel aromático na molécula base *dph*-TZN, sendo o grupo amida na posição *orto*, enquanto o grupo nitro varia nas posições *para* e *meta*, assim definindo cada uma das estruturas. Ao grupo funcional nitro, são atribuídos três modos vibracionais. O modo referente à dobra simétrica  $\delta(\text{NO}_2)$  é verificado em 859  $\text{cm}^{-1}$  em *p*-TZN e em 883  $\text{cm}^{-1}$  na *m*-TZN. O estiramento na ligação do carbono com o nitrogênio do grupo nitro  $\delta(\text{C-NO}_2)$  é observado em 1108  $\text{cm}^{-1}$  na *p*-TZN, enquanto em *m*-TZN não é observado. O estiramento simétrico  $\nu_s(\text{NO}_2)$  que também participa um átomo de carbono, produz bandas em 1339  $\text{cm}^{-1}$ , na *p*-TZN, e em 1349  $\text{cm}^{-1}$  na *m*-TZN. O estiramento assimétrico  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  produz um modo em 1528  $\text{cm}^{-1}$  na *m*-TZN, enquanto em *p*-TZN não é observado (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ANDO, 2005; SHIMANOUCI, 1972).

Segundo Ando (2005), a polarizabilidade eletrônica do grupo  $\text{NO}_2$  é aumentada em sistemas conjugados, onde o efeito retirador de elétrons do grupo nitro atua sobre os elétrons  $\pi$  do anel aromático deixando os átomos de oxigênio com maior densidade eletrônica, o que leva a um aumento significativo da polarizabilidade eletrônica do grupo  $\text{NO}_2$  e uma consequente diminuição da polarizabilidade das ligações do anel. Isso é observado na molécula *p*-TZN, fazendo uma comparação entre as bandas no mesmo espectro, que na região de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento puramente simétrico do anel aromático  $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ , ocorre uma perda de intensidade, enquanto os modos atribuídos ao grupo nitro, principalmente os referentes ao estiramento simétrico  $\nu_s(\text{NO}_2)$  e estiramento  $\text{C-NO}_2$ , é observado um aumento na intensidade relativa. O inverso é observado em *m*-TZN, mostrando que, diferentemente da *p*-TZN, nessa ocorre uma perda de polarizabilidade eletrônica no grupo nitro e um aumento no anel aromático.

A natureza e a posição dos substituintes são fatores a serem considerados nessa alternância de intensidades entre o modo  $\nu_s(\text{NO}_2)$  e o modo  $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ . A posição tem relação com a transferência de carga, e a intensidade de transferência de carga está diretamente relacionada com a intensidade relativa no espectro Raman. Ando (2005), consegue demonstrar que o grupo nitro, na posição *para*, possuem grande intensidade na transferência de carga, e conseqüentemente, um aumento na intensidade ao modo  $\nu_s(\text{NO}_2)$  do espectro Raman, por outro lado, o grupo funcional nitro, na posição *meta*, possui uma baixa intensidade da transição de transferência de carga, e conseqüentemente, uma baixa intensidade ao modo  $\nu_s(\text{NO}_2)$  do espectro Raman.

As bandas entre  $3000$  e  $3150 \text{ cm}^{-1}$  nas três moléculas são atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  do anel aromático (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ANDO, 2005).

## 4.2 Dinâmica do estado excitado

### 4.2.1 Absorção

Como há muitas possíveis transições, com minúsculas diferenças, cada transição eletrônica consiste em um vasto número de linhas tão próximas que o espectrofotômetro não pode defini-las. Em vez disso, o instrumento traça um “envelope” sobre o padrão todo. Observa-se, a partir desse tipo de transições combinadas, que o espectro UV de uma molécula é, em geral, composto de uma banda larga de absorção centrada perto do comprimento de onda da transição principal. Essa banda principal foi identificada no espectro teórico com a

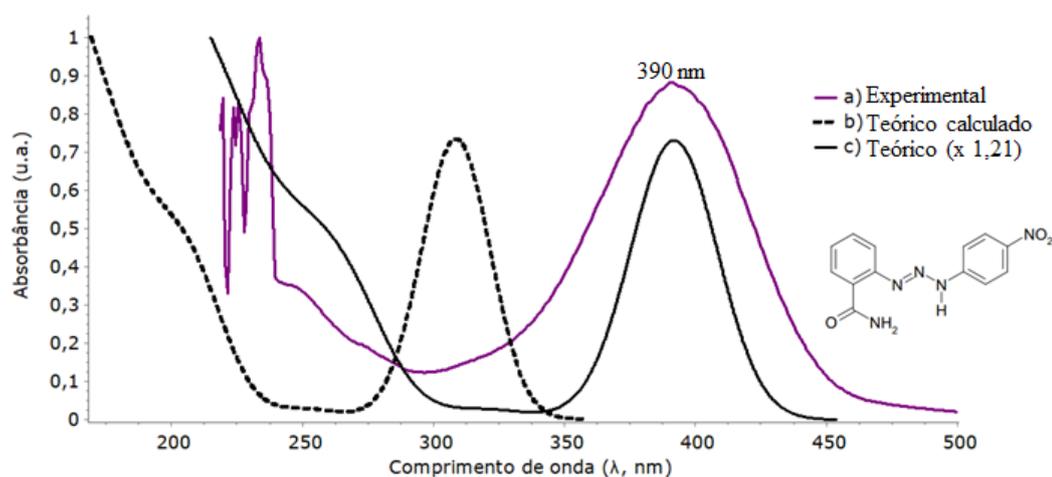
ajuda do software Chemcraft, colaborando com a identificação das transições eletrônicas que serão discutidas no item 4.2.2.

Para elucidar as configurações eletrônicas das moléculas estudadas no estado fundamental e no estado excitado, bem como os efeitos da transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , simulou-se um espectro de absorção UV-Vis para *m*-TZMN e *p*-TZN usando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT). Como o espectro de absorção experimental das moléculas foram obtidas em solução com solvente THF, enquanto o espectro teórico é obtido simulando uma única molécula, ou seja, diferente do ambiente experimental, o ambiente monomolecular utilizado na abordagem teórica não leva em conta interações intermoleculares nem a cinética da interação com o solvente e isso pode ocasionar o deslocamento de algumas bandas fundamentais bem como a ausência de outras (NEESE, 2017).

Para ajustar o espectro teórico ao experimental, foi aplicado um fator de correção de 1,27, multiplicado aos valores do espectro de absorção teórica da molécula *m*-TZN, que deslocou o espectro para direita, e um fator de correção de 1,21 ao espectro de absorção teórica da molécula *p*-TZN. Esse ajuste é importante para que os perfis coincidam ao longo do eixo das abscissas do gráfico, ajudando a identificar as principais bandas a serem investigadas do espectro teórico que trazem informações empíricas valiosas das transições eletrônicas associadas às bandas observadas no espectro experimental. Com isso, foi possível identificar a banda teórica que representa a banda experimental de interesse, 390 nm para *p*-TZN e 355 nm para *m*-TZN. Os cálculos teóricos trazem informações valiosas quanto a transições eletrônicas envolvidas na banda de absorção.

A Figura 16 apresenta o espectro de absorção da molécula *p*-TZN, em a) linha roxa é o espectro experimental, em b) a linha preta é o espectro teórico com ajuste (x 1,27) e em c) a linha pontilhada é o espectro teórico original (sem ajuste).

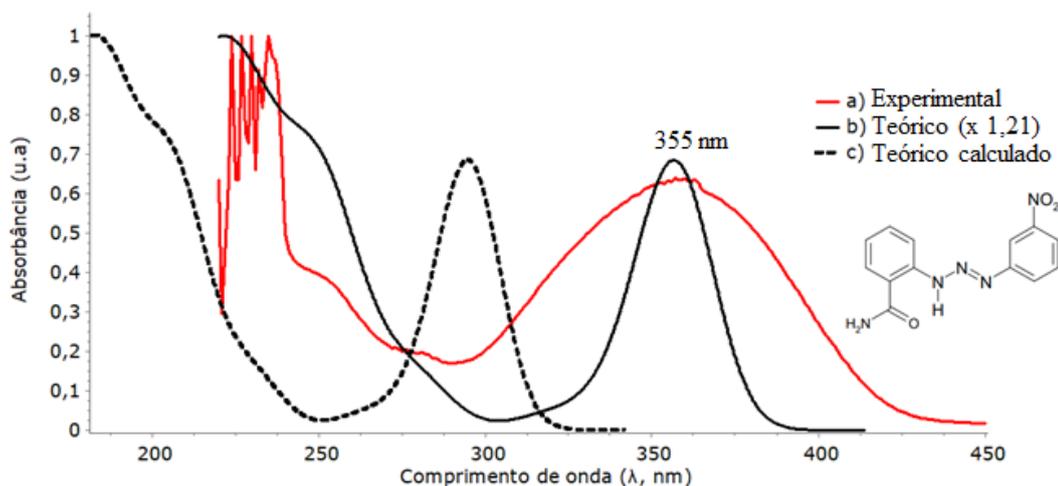
Figura 16 - Espectros teóricos e experimental UV-Vis da molécula *p*-TZN



Fonte: Autor (2022)

A Figura 17 apresenta de absorção da molécula *m*-TZN, em a) a linha vermelha é o espectro experimental, em b) a linha preta é o espectro teórico com ajuste (x 1,21) e em c) a linha pontilhada é o espectro teórico original (sem ajuste).

Figura 17 - Espectros teóricos experimental UV-Vis da molécula *m*-TZN



Fonte: Autor (2022)

A ligação de grupos substituintes no lugar do hidrogênio no anel benzênico pode alterar a posição e a intensidade de uma banda de absorção do cromóforo. Pode ser que os grupos substituintes não gerem, eles mesmos, a absorção da radiação ultravioleta, mas sua presença modifica a absorção do cromóforo principal. Substituintes que aumentam a intensidade da absorção, e o comprimento de onda, são chamados de *auxocromos* (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

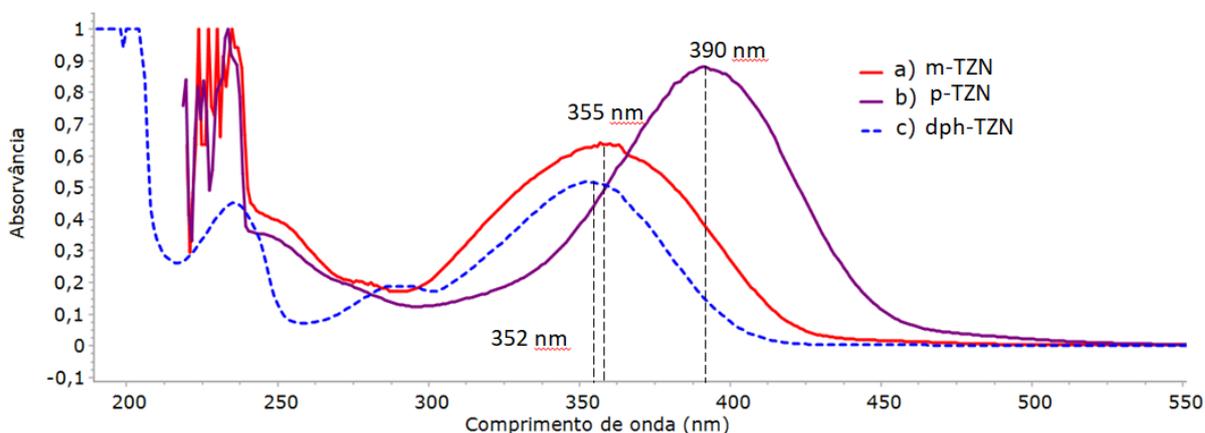
Substituintes com elétrons que não ligantes (elétrons n) podem causar deslocamentos nas bandas de absorção primária e secundária. Por meio de ressonância, esses elétrons podem aumentar o comprimento do sistema  $\pi$ .

A extensão da conjugação em um sistema de ligação dupla pode produzir um deslocamento batocrômico se sua extensão for aumentada. Na presença de ligações duplas conjugadas, os níveis de energia eletrônicos de um cromóforo ficam mais próximos. Conseqüentemente, a energia necessária para produzir uma transição de um nível de energia eletrônico ocupado para um nível desocupado diminui, e o comprimento de onda da luz absorvida fica maior (PAIVA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

A Figura 18 apresenta, para comparação, os espectros experimentais de absorção das três moléculas, em a) *m*-TZN (linha vermelha), em b) *p*-TZN (linha roxa) e em c) do *dph*-TZN (linha pontilhada azul). É possível observar que a banda mais intensa da molécula *p*-TZN tem

um deslocamento de 38 nm para o vermelho em relação do *dph*-TZN, enquanto para o *m*-TZN é observado uma diferença de 3 nm em relação a *dph*-TZN.

Figura 18 – Espectros UV-Vis experimental das moléculas *m*-TZP, *p*-TZP e *dph*-TZN



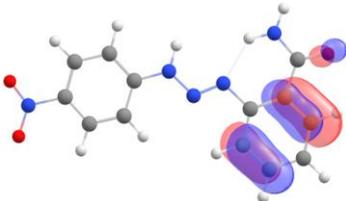
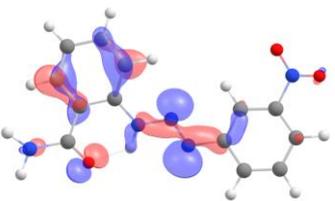
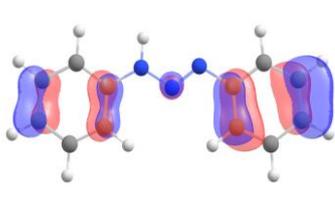
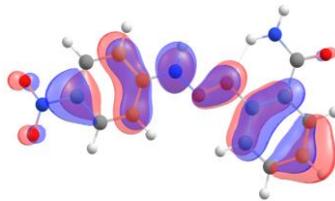
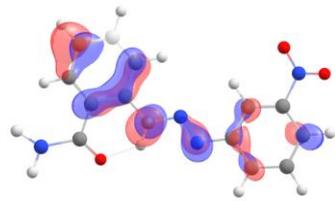
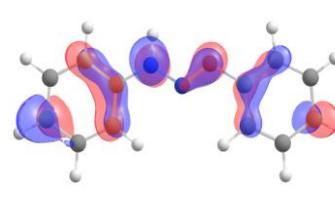
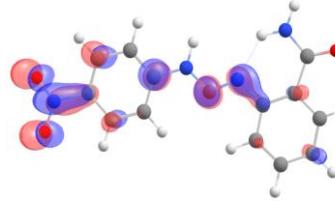
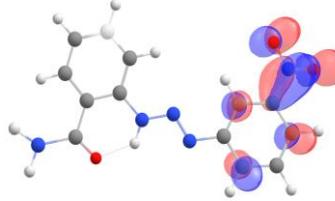
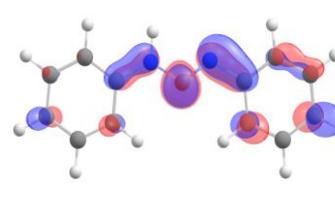
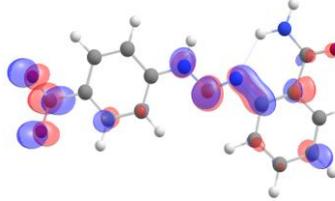
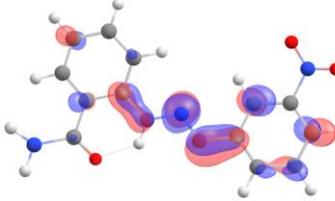
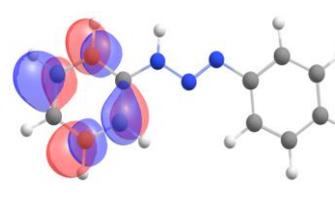
Fonte: Autor (2022)

#### 4.2.2 Transições eletrônicas

A fim de obter uma descrição direta das transição eletrônicas relevantes, o conceito de Natural Transition Orbital (NTOs), em português, Orbitais de Transição Natural em português, foi aplicado nas três moléculas deste estudo. Na molécula *p*-TZN a primeira e a segunda transição são muito parecidos e muito próximos no comprimento de onda, mas a força do oscilador calculada para a segunda transição é 3 vezes maior do que a calculada para a primeira transição. Com isso, a banda de absorção mais proeminente obtida para *p*-TZN é a que aparece como a segunda transição eletrônica, na posição ajustada para coincidir com o experimental, em 390 nm com valor de força do oscilador ( $f$ ) de 0,930. Esta transição eletrônica é composto principalmente por uma transição dominante HOMO→LUMO, correspondendo em aproximadamente 88% da identidade de trânsito e outra, menos relevantes, correspondendo em aproximadamente 9% HOMO-1→LUMO+1. Os NTO da molécula *m*-TZN também revelaram que a primeira e a segunda transições eletrônicas são muito semelhantes em termos dos orbitais envolvidos e em comprimento de ondas muito próximas no espectro, mas a força do oscilador calculada para a segunda transição eletrônica é 10 vezes maior do que a calculada para a primeira transição eletrônica. Com isso, a banda de absorção mais proeminente obtida para *m*-TZN também é a que aparece como a segunda transição eletrônica, na posição ajustada para coincidir com o experimental, em 355 nm com valor de força do oscilador ( $f$ ) de 0,773. Essa transição eletrônica é composta principalmente

por aproximadamente 86% HOMO→LUMO e outra, menos relevante, aproximadamente em 9% HOMO-1→LUMO+1. O NTO da molécula *dph*-TZN também revelou a segunda transição eletrônica como a mais importante, pois a força do oscilador calculada para a segunda transição eletrônica é 200 vezes maior do que a calculada para a primeira transição eletrônica, a sua absorção máxima ocorre em 295 nm com (f) de 1,037. Esta transição eletrônica é composto principalmente por aproximadamente 95% HOMO→LUMO e outra, menos relevante, em aproximadamente 4% HOMO-1→LUMO+1. Estes orbitais estão representados na Tabela 3, de orbitais moleculares canônicos.

Tabela 3 – Orbitais de Transição Natural

	<i>p</i> -TZN	<i>m</i> -TZN	<i>dph</i> -TZN
I-OHOMO-1			
HOMO			
LUMO			
I-LUMO-1			

Fonte: Autor (2022)

O cálculo teórico também apresenta o Natural Bond Orbital (NBO), Orbital de Ligação Natural em português, onde é verificada a composição do caráter das ligações nos orbitais. Na molécula *p*-TZN o orbital HOMO é de caráter  $\pi$ , pois quase toda a contribuição nesse orbital ocupado é de caráter  $\pi$ , porém, os cálculos também mostraram que possui uma contribuição de caráter  $n$ , menos significativo, em um orbital do nitrogênio do grupo triazeno, mas não desprezível. Em LUMO o orbital tem um caráter  $\pi^*$ , pois essa é a contribuição predominante nesse orbital virtual, que ainda apresenta uma deslocalização dos orbitais, mas com migração de elétrons do anel benzoamida para o restante da molécula, principalmente para o grupo  $\text{NO}_2$ . A segunda transição eletrônica em *p*-TZN é uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  deslocalizada.

A análise de NBO da molécula *m*-TZN revelou que o orbital HOMO também possui uma maior contribuição de caráter  $\pi$  e uma porção, não desconsiderável, de caráter  $n$  em um orbital do nitrogênio do grupo triazeno, enquanto o orbital LUMO dessa espécie, ao contrário do HOMO, é bem localizado no grupo nitro e possui um caráter  $\pi^*$  bem predominante. Com isso, a transição HOMO pra LUMO dessa espécie é  $\pi \rightarrow \pi^*$  localizada para o grupo  $\text{NO}_2$ .

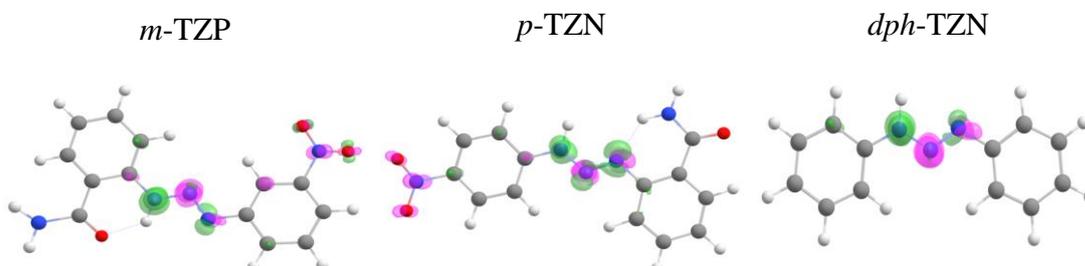
A análise de NBO da molécula *dph*-TZN revelou contribuições semelhantes às duas outras espécies, HOMO com grande contribuição de caráter  $\pi$  e uma porção, não desconsiderável, de caráter  $n$  em um orbital do nitrogênio do grupo triazeno, enquanto o orbital LUMO dessa espécie possui um caráter  $\pi^*$  bem predominante, e deslocalizada densidade eletrônica tanto no orbital ocupado como no virtual. Com isso, a transição de HOMO pra LUMO dessa espécie é  $\pi \rightarrow \pi^*$  deslocalizada.

Outra forma de observar as transições é através da diferença de densidade eletrônica, que é a resultante de todas as transferências de elétrons que ocorrem na segunda transição eletrônica de *m*-TZN, *p*-TZN e *dph*-TZN, ou seja, é o resultado da subtração da densidade eletrônica no estado fundamental ( $S_0$ ) pela densidade eletrônica no estado excitado de interesse ( $S_2$ ). Na Figura 19 tem-se representado em verde a região do espaço que perdeu densidade eletrônica durante a transição do estado fundamental para o segundo estado excitado  $S_0 \rightarrow S_2$  e em rosa a região do espaço que experimenta aumento de densidade eletrônica. Este conceito pode ser utilizado como uma representação concisa da transferência de carga em razão da transição eletrônica.

Isso mostra que em ( $S_2$ ) das três espécies quase toda a transição de carga ocorre no grupo triazeno e uma parte no grupo nitro nas espécies com os substituintes. O nitrogênio do grupo triazeno ligado ao próton, nas três espécies, perde carga em todas as transições,

enquanto o NO<sub>2</sub> da espécie *p*-TZN recebe carga em todas as transições. Corroborando o papel do grupo nitro como retirador de elétrons, principalmente na posição *para*.

Figura 19 – Diferença de densidade eletrônica de *m*-TZP, *p*-TZN e *dph*-TZN

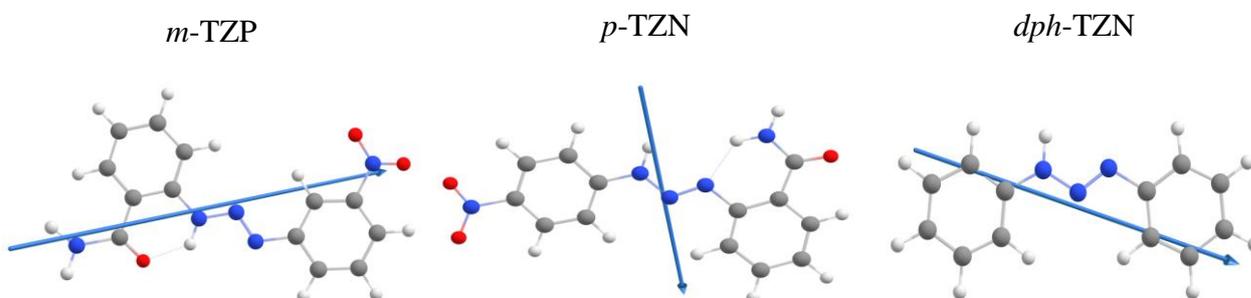


Fonte: Autor (2022)

#### 4.2.3 Momento de Dipolo

Utilizando-se a metodologia de potencial eletrostático de cálculo teórico de cargas atômicas, também foi determinado o momento dipolo elétrico total das moléculas *m*-TZN, *p*-TZN e *dph*-TZN. A Figura 20 mostra esses momentos como vetores posicionados relativamente à molécula. O sentido do vetor indica o sentido polar da molécula, partindo do polo positivo da estrutura (com menor densidade eletrônica), apontando para o polo negativo (com maior densidade eletrônica). Esse sentido contribui na organização cristalina das moléculas em seu estado sólido, indicando como elas irão se alinhar, pois o lado negativo será atraído pelo lado positivo ou serve de parâmetro para estimar interações intermoleculares relevantes.

Figura 20 – Momento dipolo *m*-TZP, *p*-TZN e *dph*-TZN



Fonte: Autor (2022)

As três moléculas são polares, pois a soma dos momentos dipolos de todas as ligações na molécula, o chamado momento dipolo total  $\mu_R$ , é diferente de zero. O momento dipolo de *m*-TZN é de magnitude  $\mu_R = 7,87$  Debye, enquanto nas moléculas *p*-TZN e *dph*-TZN, as magnitudes são respectivamente,  $\mu_R = 1,45$  Debye e  $\mu_R = 1,04$  Debye. A maior magnitude na *m*-TZN indica uma tendência de maior organização na estrutura cristalina neste composto ou suposição de compostos sólidos mais estáveis.

## 5 CONCLUSÕES

As propriedades fotoquímicas dos compostos foram avaliadas com a utilização de técnicas teórico-experimentais, utilizando-se uma abordagem conjunta de técnicas espectroscópicas e simulação computacional, somando-se a aplicação dos conhecimentos referentes aos compostos triazenos estudados. Os derivados de triazeno *dph*-TZN, *p*-TZN e *m*-TZN foram avaliados neste trabalho com o objetivo de elucidar as propriedades eletrônicas e estruturais e relacionar essas propriedades à funcionalização do *dph*-TZN com a incorporação dos grupos funcionais amida e nitro em diferentes posições.

As propriedades vibracionais dos compostos foram obtidas utilizando análise por espectroscopia Raman e FT-IR e correlacionando os resultados com os cálculos teóricos, que auxiliaram na interpretação das propriedades vibracionais das espécies investigadas. Os isômeros *m*-TZN e *p*-TTZN puderam ser comparados com a estrutura base *dph*-TZN e os efeitos obtidos pelas diferentes posições de funcionalização comparados entre si. Grupos retiradores de elétrons como o NO<sub>2</sub>, dependendo da posição, mostraram modificar marcadamente as bandas vibracionais do anel benzênico. Na posição *para* a impressão digital vibracional relacionada ao estiramento simétrico do anel benzênico em 1000 cm<sup>-1</sup> aparece muito mais pronunciada que sua contraparte com substituição em *meta*.

A técnica de UV-Vis também foi utilizada de forma teórico-experimental similarmente à análise vibracional. Os espectros simulados utilizando TD-DFT, após as devidas correções de deslocamento, mostraram-se muito semelhantes aos espectros experimentais e revelaram que, na verdade, a segunda transição eletrônica (S<sub>2</sub>) em todas as estruturas estudadas é a que apresenta a maior força do oscilador na faixa de energia das primeiras transições eletrônicas, com a separação entre S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> observada em *meta* sendo a maior de todas aproximadamente 13 nm, novamente devido à posição dos substituintes no anel aromático. Da mesma forma, foi possível estabelecer que o *p*-TZN apresenta em seu estado excitado uma maior transferência de carga para o grupo nitro se comparado à molécula *m*-TZN, efeitos estes que estão relacionados às posições ativadoras/desativadoras do anel aromático.

Com estas observações, foi possível compreender de que forma a molécula *dph*-TZN, utilizada como ponto de partida em nossas análises, pode ser racionalmente funcionalizada de modo a alterar suas propriedades vibracionais e eletrônicas, o que leva à perspectiva de aplicações desta estrutura no campo da fotoquímica.

As três moléculas, *dph*-TZN, *m*-TZN e *p*-TZN são quimicamente ricas e possuem propriedades que serão abordadas em pesquisas subsequentes deste trabalho. Nesta nova etapa

serão analisadas suas espécies deprotonadas e as propriedades emissivas de cada espécie, bem como as possibilidades de interações intermoleculares e suas estabilidades relativas.

É importante ressaltar que os cálculos teóricos tiveram uma contribuição significativa na realização deste estudo, pois os resultados se mostraram comparáveis aos experimentais, tornando acessíveis informações quânticas de forma organizada e de interpretação inequívoca.

## REFERÊNCIAS

ADAR, Fran *et al.* Confocal Raman line-scanned imaging of complex geological and histological thin sections. **Microscopy and Microanalysis**, Cambridge University. 1997, Vol. 3, n. S2, p. 817-818. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S1431927600010977>. Acesso em: 20 mar. 2021.

ANDO, Rômulo Augusto. **Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados**. 2005. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <https://doi:10.11606/D.46.2005.tde-07022007-141548>. Acesso em: 05 de set. 2021.

ANDRIENKO, Grigoriy A. Software Chemcraft, [S. l.]. Versão 1.8. 2019. *Online*. Disponível em: <https://www.chemcraftprog.com>. Acesso em: 04 abr. 2020.

ATWELL, Graham J.; CAIN, Bruce F.; DENNY, William A. Potential antitumor agents. 22. latentiated congeners of the 4'-(9-acridinylamino)methanesulfonilides. **Journal of medicinal chemistry**, 1977. v. 20, n. 4, p. 520-526. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/850238>. Acesso em: 20 abr. 2021

BAKER, Jon; PULAY, Peter; Assessment of the OLYP and O3LYP density functionals for first-row transition metals. **Journal of computational chemistry**, 2003, v. 24. n. 10, p.1184-1191. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12820125>. Acesso em: 20 abr. 2021

BECKE, Axel D.; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, 1988, v. 38, p. 3098. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>. Acesso em: 21 abr. 2021.

BECKE, Axel D.; Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange; **The Journal of chemical physics**. 1993, v. 98, n. 7, p. 5648-5652. Disponível em: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=4787966>. Acesso em: 20 abr. 2021.

BEHM, Mariana Boneberger. **Síntese e avaliação de arranjos supramoleculares de triazenos monocatenados e complexos com os cátions  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  e  $\text{Au}^{+}$** . 2010. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/4196>. Acesso em: 21 jul. 2021.

BENETTI, Carolina. **Estudo da reparação óssea por espectroscopia ATR-FT-IR após remoção de fragmento da região mandibular com laser de Er,Cr:YSGG ou broca multilaminada**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Carolina%20Benetti\\_D.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Carolina%20Benetti_D.pdf). Acesso em 30 abr. 2021.

BERNARDINELLI, Oigres Daniel *et al.* Correlation between molecular conformation, packing, and dynamics in oligofluorenes: a theoretical/experimental study. **Journal of Physical Chemistry A Washington**, v. 116, n. 17, p. 4285-4295, mai. 2012. Disponível em: <http://doi: 10.1021/jp210953m>. Acesso em: 05 mai. 2021.

BERNETH, Horst. Methine dyes and pigments. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 21, p. 637-637, set. 2013. Disponível em: [http://doi:10.1002/14356007.a16\\_487.pub2](http://doi:10.1002/14356007.a16_487.pub2). Acesso em: 25 jul. 2021.

BHAGYASREE, J. B. *et al.* Vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, <sup>1</sup>H NMR and UV) investigations and computational study of 5-nitro-2-(4-nitrobenzyl) benzoxazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 102, p. 99-113, fev. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.09.032>. Acesso em: 24 dez. 2021.

BRÄSE, Stefan; DAHMEN, Stefan; PFEFFERKORN, Marc. Solid-Phase synthesis of urea and amide libraries using the t2 triazene linker. **Jornal of Combinatorial Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 710- 715, out. 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cc000051s>. Acesso em: 21 dez. 2021

BREIHAUPT, H.; DAMMANN, A.; AIGNER, K. Pharmacokinetics of Dacarbazine (DTIC) and its metabolite 5-aminoimidazole-4-carboxamide (AIC) following different dose shedules. **Cancer Chemoter. Pharmacol**, v. 9, n. 2, p. 103-109, jan. 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00265388>. Acesso em 21 dez. 2021.

BROCH, Fernanda. **Supramolecularidade de trizenos assimétricos dissubstituídos 4-(etoxicarbonilfenil)-2-(halofenil) e complexos de Ni(II), Cu(II) e Hg(II)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/10428>. Acesso em: 21 jul. 2021.

BURR, Sally J.; MSELATI, Abdulghani; THOMAS, Emrys W. Photochemical DNA cleavage by a berenil analog. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 39, p. 7307-7309, set. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.08.002>. Acesso em: 01 ago. 2021.

CALIFANO, S. **Vibrational states**. Wiley, 1976. *E-book*. Disponível em: <https://physicstoday.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3037500?journalCode=pto>. Acesso em: 30 de mai. 2021.

CASANOVA-PÁEZ Marcos; DARDIS Michael B.; GOERIGK Lars.  $\omega$ B2PLYP and  $\omega$ B2GPPLYP: The first two double-hybrid density functionals with long-range correction optimized for excitation energies. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 9, p. 4735-4744, jul. 2019. Disponível em: <https://doi: 10.1021 / acs.jctc.9b00013>. Acesso em: 30 de mai. 2021.

CHAI, Jeng-Da; HEAD-GORDON, Martin. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 6615-6620, set. 2008. Disponível em: <https://web.phys.ntu.edu.tw/jdchai/Papers/p8.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2021.

CHEMAXON. Software Marvin Sketch, [S. l.], dez. 2021. *Online*. Disponível em: <https://chemaxon.com/products/marvin>. Acesso em: 20 dez. 2021.

CHEN, Wen-bin; MA, Wei-xing; XU, Xing-you. Synthesis of 1-(4-antipyrine)-3-(3-nitroaniline)-triazene and its color reaction with mercury(II). **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 13, p. 7409-7411, jun. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.14728>. Acesso em: 01 ago. 2021.

CLARKE, Donald A. *et al.* Triazenes as inhibitors of mouse sarcoma 180. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v. 90, n. 2, p. 484-489, nov. 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.3181/00379727-90-22073>. Acesso em: 18 set. 2021.

CONNORS, Thomas A. *et al.* Tumour inhibitory triazenes: Structural requirements for an active metabolite. **Biochem. Pharmacol.**, v. 25, n. 3, p. 241-246, fev. 1976. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(76\)90207-0](https://doi.org/10.1016/0006-2952(76)90207-0). Acesso em: 20 dez. 2021.

CONSTANTINO, Mauricio G. **Química orgânica** - Curso básico universitário, vol. 3. 1 ed. São Paulo: Editora TLC, 2006.

DABBAGH, Hossein A. *et al.* DFT and ab initio calculations of the vibrational frequencies and visible spectra of triazenes derived from cyclic amines. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 2, p. 437-443, jun. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.037>. Acesso em: 21 jan. 2022.

DAGG, C. P. *et al.* Effects of certain triazenes on chick embryos and on tumors explanted to the chorioallantois. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v. 90, n. 2, p. 489-495, nov. 1955. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/13273489/>. Acesso em: 21 jan. 2022.

DEL ZOPPO M. *et al.* A relationship between Raman and infrared spectra: the case of push-pull molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 100-108, abr. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00150-X). Acesso em 20 mar. 2022.

EARL, R. A.; TOWNSEND, L. B. Synthesis and antileukemic activities of furanyl, pyranil, and ribosyl derivatives of 4-(3,3-dimethyl-1-triazeno)imidazole-5-carboxamide and 3-(3,3-dimethyl-1-triazeno)pyrazole. **Journal of medicinal chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1422-1425, nov. 1979. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/533891/>. Acesso em: 21 jan. 2022.

FACHINI, Daniela. **Estudo teórico da fotofísica de estruturas contendo o grupo tioureia utilizando o método tddft**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/157216>. Acesso em: 16 out. 2021.

FARRELL, Nicolas *et al.* Rhodium carboxylate complexes of diphenyltriazene and berenil, a substituted triazene and DNA-binding ligand, cristal and molecular structure of tetrakis (m-acetato)bis(diphenyltriazene)dirhodium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 9, p. 1426-1429, mai. 1987.

FRANCA, Adriana S.; NOLLET, Leo M. L. **Spectroscopic methods in food analysis**. Boca Raton, FL, EUA: Editora CRC Press, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781315152769>. Acesso em: 28 abr. 2020.

SCHWARTZ A. *et al.* Quantitating fluorescence intensity from fluorophore: Assignment of MESF values. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 110, n. 2, p. 101–114, abr. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.6028/jres.110.010>. Acesso em: 5 mai. 2021.

GHOLIVAND, Mohammad B. *et al.* Novel platinum(II) selective membrane electrode based on 1,3-bis(2-cyanobenzene)triazene. **Talanta**, v. 78, n. 3, pp. 922-928, mai. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.070>. Acesso em: 20 fev. 2022.

GHOLIVAND, Mohammad B.; MOHAMMADI, Moslem; ROFOUEI, Mohammad K. Optical sensor based on 1,3-di(2-methoxyphenyl)triazene for monitoring trace amounts of mercury(II) in water samples. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 6, p. 847-852, jul. 2010. Disponível em; <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.03.021>. Acesso em: 20 fev. 2022.

GIRALDI, T. *et al.* Preparation and antitumor activity of 1-aryl-3,3-dimethyltriazene derivatives. **Journal of medicinal chemistry**, v. 20, n. 6, p. 850-853, jun. 1977. Disponível em; <https://doi.org/10.1021/jm00216a025>. Acesso em: 25 mar. 2022.

GIRALDI, Tullio; CONNORS, Thomas A.; CARTEI, Giuseppe. **Triazenes: chemical, biological, and clinical aspects**. New York: Editora Plenum Press, 1990. *E-book*. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-1-4615-3832-5.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2021.

GOEMINNE, Annelies *et al.* Richter cyclization and co-cyclization reactions of triazene-masked diazonium ions. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 52, p. 6882-6885, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.10.122>. Acesso em: 20 dez. 2021.

GOERIGK Lars; GRIMME Stefan. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. **Physical chemistry chemical physics**, v. 13, p. 6670-6688, abr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0CP02984J>. Acesso em: 10 jan. 2022.

GOERIGK Lars *et al.* A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. **Physical chemistry chemical physics**, v. 19, p. 32184–32215, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7CP04913G>. Acesso em: 20 jan. 2022.

GRIMME Stefan; NEESE Frank. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 15, p. 154116, out. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2772854>. Acesso em: 15 fev. 2022.

GROTJAHN, Robin; KAUPP, Martin. Assessment of hybrid functionals for singlet and triplet excitations: Why do some local hybrid functionals perform so well for triplet excitation

energies?. **The Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 12, p. 124108, set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0063751>. Acesso em: 30 dez. 2021.

GUILBAULT, George G.; DEKKER Marcel. **Practical fluorescence**, 2 ed. New York: Editora CRC Press, 1990. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781003066514>. Acesso em: 20 nov. 2021.

GUPTA, Satya P. Quantitative structure-activity relationship studies on anticancer drugs. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 6, p. 1507-1551, set. 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00030a003>. Acesso em: 15 out 2021.

HANSCH, Corwin; HATHEWAY, Gerard J.; QUINN, Frank R. Antitumor 1-(X-aryl)-3,3-dialkyltriazenes. 2. On the role of correlation analysis in decision making in drug modification. Toxicity Quantitative structure-activity relationships of 1-(X-phenyl)-3,3-dialkyltriazenes in Mice. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 574-577, jun. 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00204a013>. Acesso em: 20 dez. 2021.

HANSCH, Corwin; VENGER, Benjamin H.; PANTHANANICKAL, Augustine. Mutagenicity of substituted (o-phenylenediamine)platinum dichloride in the Ames test. A quantitative structureactivity analysis. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 23, p. 459-461, abr. 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00178a019>. Acesso em: 18 dez. 2021.

HARTMAN, W. W.; DICKEY, J. B. Diazoaminobenzene: Organic syntheses procedure. **Organic Syntheses**, v. 14, p. 24, 1934. Disponível em: <http://doi:10.15227/orgsyn.014.0024>. Acesso em: 25 out. 2020.

HATHEWAY, Gerard J. *et al.* Antitumor 1(X-aryl)-3,3-dialkyltriazenes. 1. Quantitative structure-activity relationships vs. L1210 Leukemia in Mice. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 563-574, jun. 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00204a012>. Acesso em: 20 nov. 2021.

HEAD-GORDON, Martin *et al.* A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. **Chemical Physics Letters**, v. 219, p. 21– 29, mar. 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00070-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00070-0). Acesso em: 20 nov. 2021.

HELPER, Gilson *et al.* Using multivariate analysis methods in quality control of food essence by mid-infrared spectroscopy. **Food Science and Technology**, v. 26, n. 4, p. 779–786, dez. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000400011>. Acesso em: 21 nov. 2021.

HICKMAN, J. A. Investigation of the mechanism of action of antitumour dimethyltriazenes. **Biochimie**, v. 60, n. 9, p. 997-1002, dez, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0300-9084\(78\)80586-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9084(78)80586-0). Acesso em: 10 out. 2021.

HOLLER, J. E.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R.S. **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed. São Paulo: Editora Bookman, 2009.

IONESCU, D.; NEAGU, Synlett, V.; DOBRE, V.; NICULESCU-DUVAZ, I. Potential anticancer agents. XXII. Pharmacological properties of some new triazene derivatives.

**Neoplasma**, v. 28, n. 1, p. 19-26, 1981. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/7279057/>. Acesso em: 18 jan. 2022 .

JEAN-CLAUDE, Bertrand J. *et al.* Cytokinetics of a novel 1,2,3-triazene-containing heterocycle, 8-nitro-3-methyl-benzo-1,2,3,5-tetrazepin-4(3H)-one (NIME), in the human epithelial ovarian cancer cell line OVCAR-3. **Biochemical Pharmacology**, v. 57, n. 7, p. 753-762, abr. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0006-2952\(98\)00345-1](https://doi.org/10.1016/S0006-2952(98)00345-1). Acesso em: 22 dez. 2021.

JONES, LeRoy; SCHUMM, Jeffry. S.; TOUR, James M. Rapid solution and solid phase syntheses of oligo(1,4-phenylene ethynylene)s with thioester termini: Molecular scale wires with alligator clips. Derivation of iterative reaction efficiencies on a polymer support. **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 7, p. 1388-1410, mar. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jo962336q>. Acesso em: 15 jan. 2022.

JULLIARD, M.; VERNIN, G. Biological properties of antitumor triazenes. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, n. 2, p. 287-296, jun. 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i300002a011>. Acesso em: 15 dez. 2021.

KARABACAK, Mehmet *et al.* Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3,5-difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 79-96, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2013.10.064>. Acesso em: 14 jan. 2020.

KHAZAEI, Ardeshir *et al.* Novel one-pot synthesis of thiophenols from related triazenes under mild conditions. **Synlett**, v. 23, n. 13, p. 1893-1896, mai. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1055/s-0032-1316557>. Acesso em: 20 dez. 2021.

KIMBALL, D. B.; HALEY, M. M.; Triazenes: Uma ferramenta versátil em síntese orgânica. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 18, p. 3338-3351, set. 2002. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773\(20020916\)41:18%3C3338::AID-ANIE3338%3E3.0.CO;2-7](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773(20020916)41:18%3C3338::AID-ANIE3338%3E3.0.CO;2-7). Acesso em: 22 de set. 2021.

KLEIHAUS, P.; KOLAR, G. F.; MARGESON, G. P. Interaction of the carcinogen 3,3-dimethyl-1-phenyltriazene with nucleic acids of various rat tissues and the effect of a protein-free diet. **Cancer Research**, v. 36, n. 7, p. 2189-2193, jul. 1976. Disponível em: [https://aacrjournals.org/cancerres/issue/36/7\\_Part\\_1](https://aacrjournals.org/cancerres/issue/36/7_Part_1). Acesso em: 30 set. 2021.

KOEHLER, Eduardo Giuliani. **Avaliação de arranjos supramoleculares de complexos triazenidos de mercúrio(II) e cobre(II)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10421>. Acesso em: 25 de mai. 2021.

GRANCHAROV, K. Ch. *et al.* Synthesis and cytotoxic effects of hydroxymethyl-3-pyridyl- and 2-chloro-5-pyridyltriazene derivatives. **Cancer Letters**, v. 41, n. 3, p. 271-279, ago. 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0304-3835\(88\)90288-1](https://doi.org/10.1016/0304-3835(88)90288-1). Acesso em: 18 dez. 2021.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2 ed. New York: Springer US, 1999. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6>. Acesso em: 21 jul.

LALEZARI, I.; AFGHAHI, F. Synthesis and evaluation of antitumor activity of 1- (N,Nbis(2-chloroethyl)sulfamoylphenyl)3,3-dialkyltriazenes. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 64, n. 4, p. 698-699, abr. 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600640430>. Acesso em: 30 nov. 2021.

LAZNY, P.; SIENKIEWICZ, M.; BRASE, S. Application of triazenes for protection of secondary amines. **Tetrahedron**, v. 57, n. 27, p. 5825-5832, jul. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00495-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00495-1). Acesso em: 30 nov. 2021.

LEE, J. D.; **Química inorgânica não tão concisa**, 5ª ed. Editora Edgard Blucher: São Paulo, 1999.

LEGO, Christian; NEUMÜLLER, Bernhard. Reaktionen von 1,3-Diphenyltriazenid mit und Tl. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. v. 637, n. 12, p. 1784-1789, out. 2011. Disponível em: <http://doi:10.1002/zaac.201100227>. Acesso em: 25 out. 2020.

LIN, Ai J.; LOO, Ti L. Synthesis and antitumor activity of halogen-substituted 4-(3,3-dimethyl-1-triazeno)quinolines. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 268-272, mar. 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00201a006>. Acesso em: 30 nov. 2021.

LIN, Y.-T.; LOO, T. L.; VADLAMUDI, S. Preparation and antitumor activity of derivatives of 1-phenyl-3,3-dimethyltriazene. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 201-203, jun. 1972. Disponível em: <http://doi:10.1021/jm00272a020>. Acesso em: 14 dez. 2022.

LOWE, John P.; PETERSON, Kirk A. **Quantum Chemistry**; 3 ed., Editora Elsevier AP, 2006, *E-book*, Disponível em: <https://books.google.la/books?id=OOmGAwAAQBAJ&lpg=PP1&hl=pt-BR&pg=PP1#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 30 nov. 2021.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>. Acesso em: 21 mar. 2020.

LUCE, J. K. et al. Clinical trials with the antitumor agent 5-(3,3-dimethyl-1-triazeno)imidazole-4-carboxamide (NSC-45388). **Cancer Chemotherapy Reports**, v. 54, N. 2, p. 119-124, abr. 1970. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/4334086/>. Acesso em: 31 nov. 2021.

MEDEIROS, Viviana Maria M. de. **Utilização da espectroscopia Raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Cristóvão, 2010. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/3507>. Acesso em: 20 out. 2021.

MONTGOMERY, J. A. The design of chemotherapeutic agents. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 10, p. 293-300, out. 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar00130a001>. Acesso em: 21 dez. 2021.

MOORE, Jeffrey S. Shape-Persistent molecular architectures of nanoscale dimension. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 10, p. 402-413, out. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar950232g>. Acesso em: 01 dez 2021.

MUDIPALLI Anuradha *et al.* Mutations induced by dacarbazine activated with cytochrome P-450. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 327, n. 1-2, p. 113-120, mar. 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(94\)00182-5](https://doi.org/10.1016/0027-5107(94)00182-5). Acesso em: 15 dez. 2021.

NACAD – Núcleo Avançado de Computação de Alto Desempenho. UFRJ - Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <http://www.nacad.ufrj.br/index.php>. Acesso em: 15 out. 2021.

NEESE, Frank; WENNMOHS, Frank. ORCA: An *ab initio*, DFT and semiempirical SCF-MO package, [S. l.]. Version 4.2.1, 2017. *Online*. Disponível em: [https://www.afs.enea.it/software/orca/orca\\_manual\\_4\\_2\\_1.pdf](https://www.afs.enea.it/software/orca/orca_manual_4_2_1.pdf). Acesso em: 18 out. 2019.

NICOLAOU, K. C. et al.; Total synthesis of vancomycin—part 2: retrosynthetic analysis, synthesis of amino acid building blocks and strategy evaluations. **Chemistry A European Journal**, V. 5, n. 9, p. 2602-2621, set. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990903\)5:9<2602::AID-CHEM2602>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990903)5:9<2602::AID-CHEM2602>3.0.CO;2-X). Acesso em: 21 out. 2021.

NIFONTOV, V. I.; BERSKAYA, N. P.; SHTOKAREVA, E. A. The reactivity and mechanism of action of triazenes. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 28, n 10, p. 687-706, out. 1994. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02219299>. Acesso em: 30 nov. 2021.

NIST, National Institute of Standards and Technology. CCCBDB listing of precalculated vibrational scaling factors. 2019. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. Acesso em: 14 out. 2021.

O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. Cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839-845, abr. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20823>. Acesso em: 25 jul. 2021.

Oswaldo, S. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Editora UNESP. 2011.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; **Introduction to spectroscopy**. 3 ed. São Paulo: Editora Thomson Learning, 2001.

PAIVA, Eduardo Maia. **Aplicação das espectroscopias Raman e Terahertz no estudo de polimorfismo em fármacos e construção de um espectrofotômetro Raman**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-

Graduação em Química, Recife, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/36235>. Acesso em: 20 fev. 2022.

PARAGINSKI, Gustavo L. **Síntese e caracterização de complexos de Cu(I), Cu(II) E Au(I) com ligantes triazenidos contendo substituintes triazóis**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Marias. Programa de Pós-Graduação em Química, Santa Maria, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/10563>. Acesso em: 20 jan. 2022.

PATIL, Siddappa; BUGARIN Alejandro. Fifty Years of  $\pi$ -Conjugated Triaz-enes. **Chemistry A European Journal**, V. 2016, n. 5, p. 860-870, fev. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501218>. Acesso em: 11 mai. 2022.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Tradução: Pedro Barros e Roberto Torrejon. 2ª ed., São Paulo: Editora Cengage Learning, 2015. Título original: Introduction to spectroscopy.

PERDEW, John P. *et al.* Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, ago. 2005. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1904565>. Acesso em: 12 dez. 2021.

PERDEW, John P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822, mar. 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>. Acesso em: 15 dez. 2021.

PETTERSEN, Eric F. *et al.* UCSF Chimera - A visualization system for exploratory research and analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 13, p. 1605–1612, lul. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>. Acesso em: 20 mar. 2020.

PREUSSMANN, R.; HODENBERG, A.; HENGY, H. Mechanism of carcinogenesis with 1-aryl-3,3-dialkyltriazenes. Enzymatic dealkylation by rat liver microsomal fraction in vitro. **Biochemical Pharmacology**, v. 18, n. 1, p. 1-13, jan. 1969. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(69\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0006-2952(69)90002-1). Acesso em: 30 set. 2021.

RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1806-11172012000400009>. Acesso em: 7 ago. 2020.

ROFOUEI, Mohammad K. *et al.* Synthesis and crystal structure of bis (1,3-bis(2-methoxyphenyl)triazene)mercury(II). **Analytical Sciences**, v. 24, p. x81-x82, mai. 2008. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci/24/0/24\\_0\\_x81/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci/24/0/24_0_x81/_pdf). Acesso em: 28 nov. 2021.

ROFOUEI, Mohammad K. *et al.* Solid phase extraction of ultra traces silver(I) using octadecyl silica membrane disks modified by 1,3-bis(2-cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to determination by flame atomic absorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n 2-3, p. 1184-1187, set. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.165>. Acesso em: 28 nov. 2021.

ROFOUEI, M. K.; SABOURI, A.; AHMADALINEZHAD, A.; FERDOWSI, H. Solid phase extraction of ultra traces mercury (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 1,3-bis(2-ethoxyphenyl)triazene (EPT) ligand and determination by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1358-1363, set. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.051>. Acesso em: 28 nov. 2021.

RONDESTVEDT JR., Christian S.; DAVIS, Stanley J. 1-aryl-3,3-dialkyltriazenes as tumor inhibitors. **Journal of Organic Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 200-203, fev. 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jo01353a030>. Acesso em: 21 de out. 2021.

ROUZER, Carol A.; *et al.* Oxidative metabolism of 1-(2-chloroethyl)-3-alkyl-3-(methylcarbamoyl) triazenes: Formation of chloroacetaldehyde and relevance to biological activity. **Chemical Research in Toxicology**, v. 9, n. 1, p. 172 ± 178, jan. 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/tx9500639>. Acesso em: 29 out. 2021.

RUSSELL, John Blair. **Química geral**. 2 ed. São Paulo: Editora Pearson Education do Brasil, 1994. ISBN 8534601925.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Editora UNESP. 2008.

SANTISO, Erik, GUBBINS, Keith E.; Multi-scale Molecular Modeling of Chemical Reactivity. **Molecular Simulations**, v. 30, n. 11-12, p. 699-748, out. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08927020412331294878>. Acesso em: 20 jan. 2022.

SANTOS, Aline Joana R. W. A. **Síntese, estruturas de triazeno 1-óxido e complexo de k<sup>+</sup>, e avaliação da atividade biológica de 1-metiltriazenos 1-óxido e 1,3-bis(aril)triazenos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10410>. Acesso em: 09 jul. 2021.

SANTOS, Willy Glen. **Estudo de transferência de energia eletrônica entre poli(p-fenilenovinileno) e corantes iônicos em solução**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <http://doi.org/10.11606/D.75.2007.tde-07042008-140839>. Acesso em: 20 fev. 2022.

SCHWABE Tobias; GOERIGK Lars. Time-Dependent Double-Hybrid Density Functionals with Spin-Component and Spin-Opposite Scaling. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 9, p. 4307-4323, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00386>. Acesso em: 01 nov. 2021.

SETTLE Frank A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey, USA: Editora Prentice Hall. 1997. ISBN 0-13-177338-0.

SHEALY, Fulmer Y. *et al.* Imidazoles V: 5(or 4)-(3-alkyl-3-methyl)-1-triazenoimidazole4(or 5)-carboxamides. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 57, n. 9, p. 1562-1568, set. 1968a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600570920>. Acesso em: 09 out. 2021.

SHEALY, F. Y. et al. Synthesis and properties of the antileukemic agent 5(or 4)-(3,3- bis(2-chloroethyl-1-triazeno)imidazole-4(or 5)-carboxamide. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 57, n. 1, p. 83-86, jan. 1968b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600570116>. Acesso em: 09 out. 2021.

SHEALY, Fulmer Y. Synthesis and biological activity of 5-aminoimidazoles and 5-triazenoimidazoles. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, n. 11, p. 1533-1558, nov. 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600591102>. Acesso em: 29 out. 2021.

SHEALY, Fulmer Y.; MONTGOMERY, John A.; LASTER, W. R. Antitumor activity of triazenoimidazoles. **Biochemical Pharmacology**, v. 11, n. 7, p. 674, jul. 1962. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(62\)90130-2](https://doi.org/10.1016/0006-2952(62)90130-2). Acesso em: 29 out. 2021.

SHEALY, Fulmer Y.; O'DELL, C. A. Synthesis, antileukemic activity, and stability of 3-(substituted-triazeno)pyrazole-4-carboxylic acid esters and 3-(substitutedtriazeno)pyrazole-4-carboxamides. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 60, n. 4, p. 554-560, abr. 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600600408>. Acesso em: 27 set. 2021.

SHIMANOUCI, Takehiko. **Tables of molecular vibrational frequencies**, Consolidated Volume I, NSRDS 39, 164 p., 1972. *E-book*. Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds6.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2022. Disponível em: . Acesso em: 20 nov. 2021.

SILVA, Leonardo Paes Da *et al.* **Estudo dft do alcaloide dicentrina**: gap, homo, lumo, mesp e mulliken. Anais III JOIN / Edição Brasil. Campina Grande: Editora Realize, 2017. Disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/index.php/artigo/visualizar/49811>. Acesso em: 30 out. 2021.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7 ed. New York, USA: Editora MLA. 2005. ISBN 0-4739362-2.

SIROHIWAL, Abhishek *et al.* Accurate computation of the absorption spectrum of chlorophyll a with pair natural orbital coupled cluster methods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 40, p. 8761-8771, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05761>. Acesso em: 30 de mai. 2021.

SKIBBA, Joseph L. *et al.* Metabolism of 4(5)-(3,3-dimethyl)-1-triazeno)imidazole-5(4)-carboxamide to 4(5)-amino-imidazole-5(4)-carboxamide in man. **Biochemical Pharmacology**, v. 19, n. 6, p. 2043-2051, jun. 1970. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(70\)90301-1](https://doi.org/10.1016/0006-2952(70)90301-1). Acesso em: 30 out. 2021.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley. **Principles of instrumental analysis**. 7 ed. Boston, USA: Editora Cengage. 2017. ISBN 978-1-305-57721-3.

STUART, Barbara. **Infrared spectroscopy**: Fundamentals and applications. West Sussex, Inglaterra: Editora John Wiley & Sons. 2004. ISBN:9780470854273.

SZABO, Attila; OSTLUND, Neils S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, New York: Editora Dover Publications. 1996. ISBN 0-486-69186-1.

TAVALLALI, H. *et al.* A new triazene ligand immobilized on triacetylcellulose membrane for selective determination of mercury ion. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 861-866, mai. 2014. Disponível em: <http://doi.org/10.5935/0103-5053.20140048>. Acesso em: 30 out. 2021.

TENTORI, L. *et al.* Triazene compounds induce apoptosis in O6-alkylguanine-DNA alkyltransferase deficient leukemia cell lines. **Leukemia**, v. 9, n. 11, p. 1888-1895, nov. 1995. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/7475280/>. Acesso em: 20 out. 2021.

VAUGHAN, K. *et al.* Studies of the mode of action of antitumor triazenes and triazines. **Journal Medicine Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 357-363, mar. 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00369a020>. Acesso em: 21 out. 2021.

VENGER, Benjamin H. *et al.* Ames test of 1-(X-phenyl)-3,3-dialkyltriazenes. A quantitative structure-activity study. **Journal Medicine Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 473-476, mai. 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00191a003>. Acesso em: 20 out. 2021.

VILLIS, Paulo Cesar M. **Avaliação da auto-associação molecular de complexos metálicos com ligantes triazenidos derivados do 1,3-bis(fenil)triazeno**. 2007. Tese (doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/4141>. Acesso em: 21 jul. 2021.

WILMAN, D. E. V. *et al.* Tumor inhibitory triazenes. 3. Dealkylation within an homologous series and its relation to antitumor activity. **Journal Medicine Chemistry**, v. 27, p. 870- 874, jul. 1984. Disponível em: <http://doi.org/10.1021/jm00373a011>. Acesso em: 20 out. 2021.

WILMAN, D. E. V.; GODDARD, P. M. Tumor inhibitory triazenes. 2. Variation of antitumor activity within an homologous series. **Journal Medicine Chemistry**, v. 23, n. 9, p. 1052-1054, set. 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm00183a017>. Acesso em: 20 out. 2021.

WIRSHUN, W. *et al.* **Journal Chemistry Perkin Transitions 1**, v. 1, n. 11, p. 1755- 1762, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/A801797B>. Acesso em: 30 nov 2021.

YATES, Edwin; YATES, Andrew. Johann Peter Griess FRS (1829–88): Victorian brewer and synthetic dye chemist. **Note And Records**, v. 70, p. 7065–7081, dez. 2015. Disponível em: <http://doi.org/10.1098/rsnr.2015.0020>. Acesso em: 08 ago. 2021

ZIMMERMANN, F. *et al.* N=N Vibrational Frequencies and Fragmentation Patterns of Substituted 1-Aryl-3,3-Dialkyl-Triazenes: Comparison with other High-Nitrogen Compounds Show less. **SAGE Journals**, v. 47, n. 7, jul. 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1366/0003702934415165>. Acesso em: 30 mar. 2022.