

Estudos de determinação estrutural de complexos de Cd²⁺ com ligante do tipo hidrazona utilizando a técnica de difração de raio-X em monocristal

DOI: 10.5281/zenodo.19902926

Linara Tarusa Damascena Correa^{a*}

Coordination chemistry studies the interaction between metal ions and ligands, and is fundamental to the development of compounds with diverse applications. In the work under review, the authors present the synthesis and structural characterization of a cadmium(II) complex with an aroylhydrazone ligand, known for its polydentate coordination capacity. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction, allowing for the precise identification of the coordination geometry, which proved to be a distorted octahedral structure involving nitrogen and oxygen atoms. This review aimed to explain aspects of crystallography, i.e., how X-ray diffraction works, and how the compound crystallizes in the orthorhombic system, space group Aba2, with four units per unit cell ($Z = 4$). The results highlight the importance of X-ray diffraction in structural elucidation and contribute to the understanding of the properties of coordination complexes.

A Química de coordenação estuda a interação entre íons metálicos e ligantes, sendo fundamental para o desenvolvimento de compostos com diversas aplicações. No trabalho em referência, os autores apresentam a síntese e caracterização estrutural de um complexo de cádmio(II) com um ligante do tipo aroilhidrazona, conhecido por sua capacidade de coordenação polidentada. A estrutura foi determinada por difração de raios X em monocristal, permitindo a identificação precisa da geometria de coordenação, que se mostrou octaédrica distorcida, envolvendo átomos de nitrogênio e oxigênio. Essa resenha teve o papel de explicar aspectos da cristalografia, ou seja, como funciona a difração de Raios X, e como o composto cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial Aba2, com quatro unidades formuladas por célula unitária ($Z = 4$). Os resultados evidenciam a importância da difração de raios X na elucidação estrutural e contribuem para o entendimento das propriedades de complexos de coordenação.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: linara.tarusa@gmail.com

Palavras-chave: Química de coordenação; hidrazonas; aroilhidrazona, difração de raio-X.

Recebido em 12 de abril de 2026,

Aprovado em 26 de abril de 2026,

Publicado em 30 de abril de 2026.

Introdução

A Química de coordenação é um ramo da química que estuda compostos formados pela ligação entre íons metálicos e moléculas ou íons chamados ligantes. Esses ligantes possuem pares de elétrons disponíveis que podem ser doados ao metal, formando ligações coordenadas, assim o átomo metálico central, geralmente um metal de transição, atua como ácido de Lewis, enquanto os ligantes atuam como bases de Lewis.¹

Uma característica importante desses compostos é o número de coordenação, que corresponde à quantidade de átomos doadores ligados diretamente ao metal. Esse número, junto com o tipo de ligante, determina a geometria do complexo, que pode ser, por exemplo, octaédrica, tetraédrica ou quadrado-planar. Além disso, os ligantes podem ser classificados de acordo com o número de átomos que utilizam para se ligar ao metal, sendo chamados de monodentados, bidentados ou polidentados. Dentre todos os citados, os

ligantes polidentados geralmente apresentam maior estabilidade.¹

Dessa forma, o artigo em referência tem como foco as aroilhidrazonas que se destacam como ligantes versáteis na química de coordenação, devido à sua natureza polidentada, resultando em complexos metálicos estáveis, além de apresentar a possibilidade de se ligar a centros metálicos por múltiplos sítios. Por esse motivo, diversas pesquisas têm sido feitas com esse ligante a fim de obter compostos diferentes e com diferentes funcionalidades, como processos catalíticos e em estudos com relevância biológica.^{2,3,4}

É importante ressaltar que esses compostos também apresentam equilíbrio tautomérico entre as formas ceto e enol, possibilitando diferentes tipos de ligante, contudo, a forma ceto predomina no ligante está livre, ou seja, sem coordenação ao metal.^{2,3,4}

A Química de coordenação possui grande importância prática, sendo aplicada em áreas como catálise industrial,

desenvolvimento de fármacos, tratamento de doenças, sensores químicos e materiais avançados.

Portanto, os autores do artigo em referência propõem em seu trabalho uma análise de um complexo inédito, estudo que permite compreender melhor o comportamento dos metais em diferentes ambientes e explorar suas propriedades em diversas aplicações tecnológicas e científicas, bem com o entendimento de como o ligante se organiza ao se ligar ao íon Cd^{2+} e como isso influencia a estrutura final do composto.

Metodologia

O artigo descreve a síntese e a caracterização estrutural de um complexo de cádmio(II) com um ligante do tipo aroilhidrazona. Assim, a síntese do composto foi realizada a partir da reação entre o ligante e um sal de cádmio em solução de metanol e água, seguida de evaporação lenta do solvente, o que permitiu a formação de cristais adequados para análise estrutural. Os dados cristalográficos foram obtidos utilizando a técnica de difração de Raios X.

A elaboração e redação deste QuiArtigo contaram com a utilização das plataformas *Google Scholar*, Portal de Periódicos da coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o *Web of Science*.

Resultados e discussão

A difração de raios X, também conhecida apenas como DRX, é uma das técnicas mais importantes para a determinação estrutural de materiais, muito utilizada na Química de coordenação devido ao seu grau de precisão. Assim, a técnica se baseia na interação dos raios X com os elétrons dos átomos em um cristal, ou seja, quando um feixe de raios X incide sobre uma estrutura cristalina (elevado grau de organização das moléculas), ele é espalhado de maneira específica considerando a interação única de cada átomo com o feixe, gerando um padrão de difração que pode ser interpretado para revelar a posição dos átomos no espaço.⁵

Em geral, nas áreas de síntese tanto orgânica como inorgânica, diversas caracterizações espectroscópicas são realizadas a fim de determinar a estrutura final sintetizada, contudo o grande diferencial da DRX está no tipo de informação que ela fornece. Ou seja, enquanto métodos como espectroscopia no infravermelho (IV), UV-Vis ou RMN indicam quais grupos funcionais estão presentes, quais ligações existem ou aspectos do ambiente eletrônico, a difração de raios X permite determinar diretamente a estrutura tridimensional completa da molécula ou do sólido, incluindo posição atômica,

os comprimentos de ligação, ângulos e até a geometria de coordenação ao redor de um metal.⁵

No entanto, é importante destacar que a DRX exige cristais de boa qualidade, o que é a limitação da técnica, pois a formação de cristal pressupõe um alto nível de organização. Em geral, em síntese inorgânica é comum ver a técnica de evaporação lenta, como citada no artigo em referência, para a formação de monocristal.

No trabalho dos autores em referência, a análise por difração de raios X mostra que o complexo formado possui fórmula $[Cd(L)_2]$, ou seja, o átomo metálico está ao centro coordenado por duas unidades de ligantes, o que resulta em uma geometria octaédrica distorcida ao redor do metal, conforme Figura 1, e a Tabela 1 e 2 que representa respectivamente os parâmetros gerais do cristal e os ângulos de ligação.

Figura 1. Estrutura do complexo $[Cd(L)_2]$. Reproduzido no *Mercury*⁶ pela autora com base na referência 2.

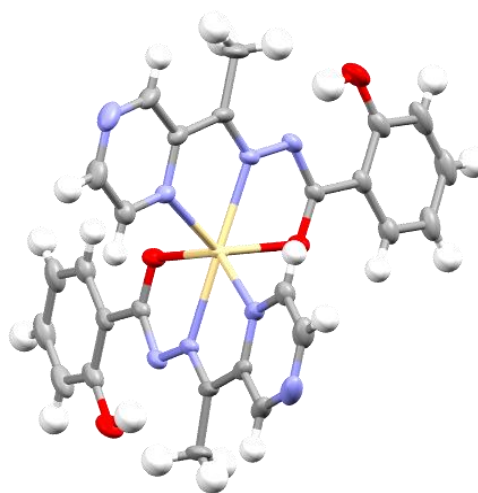


Tabela 1. Parâmetros gerais. Extraído da referência 2.

Parâmetros	Valor
Fórmula química	$C_{20}H_{16}CdN_6O_4$
Massa molar	516.78 g/mol
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbca
a (Å)	13.2
b (Å)	14.5
c (Å)	20.3
Volume (Å ³)	3900

Tabela 2. Ângulos de ligação. Extraído da referência 2.

Ângulos de ligação	Valor em graus
O1-Cd-O2	85.2
O1-Cd-N1	92.4
O1-Cd-N2	168.7
O2-Cd-N3	94.1
O2-Cd-N4	160.3
N1-Cd-N2	73.5
N3-Cd-N4	74.8
N1-Cd-N3	101.2

Essa distorção em relação à geometria ideal ocorre principalmente devido às restrições impostas pelo próprio ligante, que como pode ser observado pela Figura 1, é relativamente rígido.²

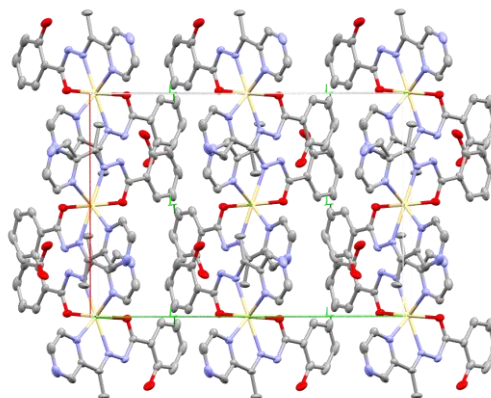
Além disso, também pode ser observado que o complexo é estabilizado por interações intramoleculares, como ligações de hidrogênio do tipo C–H···O e C–H···N, além de interações envolvendo sistemas aromáticos, como empilhamento π – π e interações C–H··· π . Essas forças promovem a formação de camadas bidimensionais que, por sua vez, se conectam para gerar uma rede tridimensional estável.²

Tabela 3. Comprimentos das ligações. Extraído da referência 2.

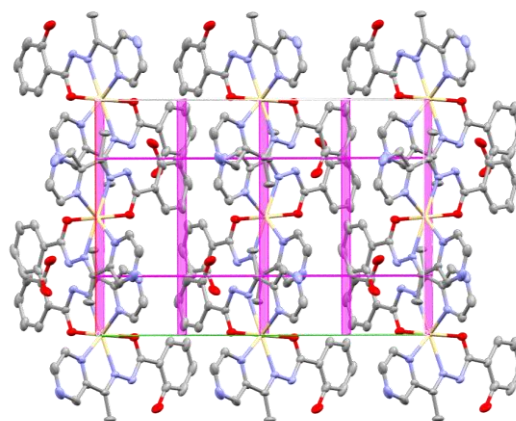
Ligação	Comprimento (Å)
Cd–O1	2.24
Cd–O2	2.28
Cd–N1	2.31
Cd–N2	2.34
Cd–N3	2.36
Cd–N4	2.33
C–O	1.25–1.30
C=N	1.28–1.31

Outra observação que pode-se fazer com relação ao artigo é o grupo de simetria que descreve de que maneira as moléculas estão organizadas e se repetem dentro de um cristal. No caso do $[\text{Cd}(\text{L})_2]$, o grupo espacial é $\text{Aba}2$, pertencente ao sistema ortorrômbico. Esse grupo indica que a estrutura apresenta diferentes elementos de simetria, como eixos de rotação de ordem 2 que promovem uma rotação de 180° ,

conforme apresentado na Figura 2, com os pontos de rotação marcados em verde.^{5,7}

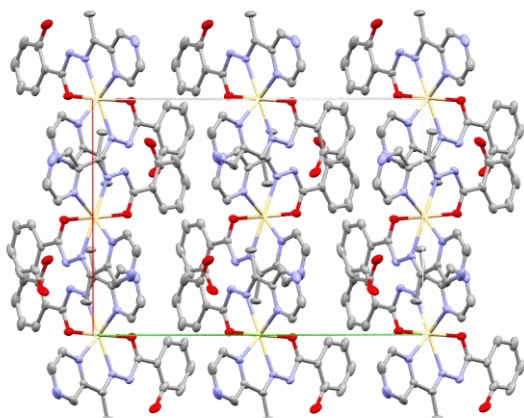
Figura 2. Eixos de rotação de $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ reproduzido no Mercury⁶ pela autora com base na referência 2.

Também podem ser observados planos de deslizamento (*glide planes*), que combinam uma reflexão com um pequeno deslocamento da molécula dentro da célula unitária, conforme apresentado na Figura 3. Além disso, a letra “A” indica que a célula é centrada, ou seja, possui pontos adicionais de repetição além dos vértices da célula.^{5,7}

Figura 3. *Glide planes* de $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ reproduzido pela autora no Mercury⁶ com base na referência 2.

No artigo é observado que o parâmetro Z é igual a 4 e em cristalografia, esse número corresponde ao número de unidades assimétricas presentes dentro da célula unitária. No caso em questão, $Z = 4$ indica que existem quatro unidades do composto dentro de cada célula unitária completa, valor que está diretamente relacionado às operações de simetria do grupo espacial, já que são essas operações que determinam quantas vezes a unidade assimétrica será repetida dentro da célula.^{5,7}

Figura 4. Estrutura da cela unitária do [Cd(L)₂] reproduzido no *Mercury*⁶ pela autora com base na referência 2.



Conclusões

A análise do complexo estudado evidencia a importância da Química de coordenação na compreensão das interações entre metais e ligantes, especialmente no caso de sistemas envolvendo aroilhidrazonas, que apresentam elevada versatilidade estrutural e capacidade de coordenação polidentada.

A determinação estrutural por difração de raios X mostrou-se essencial, permitindo identificar com precisão a geometria de coordenação ao redor do íon cádmio, bem como os parâmetros estruturais e o arranjo cristalino. Dessa forma, o estudo reforça o papel da difração de raios X como técnica fundamental para elucidação estrutural, complementando outras metodologias e ampliando o entendimento sobre compostos de coordenação.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Linara Tarusa Damascena Correa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, Oxford University Press, Oxford, Repr. (with corrections), 1991.
- 2 P. Yang, X.-B. Xie and Q.-S. Shi, Crystal structure of bis{2-hydroxy- N '-[1-(pyrazin-2-yl)ethylidene]benzohidrazidato}cádmio(II), *Acta Crystallogr E Cryst Commun*, 2021, **77**, 153–157.
- 3 W. Huang, F.-X. Shen, S.-Q. Wu, L. Liu, D. Wu, Z. Zheng, J. Xu, M. Zhang, X.-C. Huang, J. Jiang, F. Pan, Y. Li, K. Zhu and O. Sato, Metallogrid Single-Molecule Magnet: Solvent-Induced Nuclearity Transformation and Magnetic Hysteresis at 16 K, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5476–5484.
- 4 P. Yang, H. Chen, Z.-Z. Wang, L.-L. Zhang, D.-D. Zhang, Q.-S. Shi and X.-B. Xie, Crystal structures and biological properties of aroylhidrazona Ni(II) complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2020, **213**, 111248.
- 5 M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Structure Determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons, Springer, Boston, MA, 5th ed. 2013., 2013.
- 6 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, **39**, 453–457.
- 7 M. I. Aroyo (ed.), International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, Wiley, Chichester, 2016.