



**REAÇÃO DO ÍON Cu (II) COM UMA PIRAZOLINA 1,3,5-
TRISUBSTITUÍDA E EVIDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE ANEL 1,2,4-
TIADIAZOL COMPLEXADO À Cu(II): SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL**

Bruna Fernanda Rodrigues Martins

Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

Campo Grande – 2016



**REAÇÃO DO ÍON Cu (II) COM UMA PIRAZOLINA 1,3,5-
TRISUBSTITUÍDA E EVIDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE ANEL 1,2,4-
TIADIAZOL COMPLEXADO À Cu(II): SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL**

Bruna Fernanda Rodrigues Martins

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do Título de Mestre em Química (área de concentração: Química.)

Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

Campo Grande – 2016

O Senhor é a minha luz e a minha salvação; de quem terei medo? O Senhor é a fortaleza da minha vida; a quem temerei?
(Salmo 27.1)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua constante presença em minha vida e principalmente por ter me dado forças para que eu pudesse encontrar o caminho certo da conquista, que nas vezes em que me senti fraca e tropecei Ele estava lá para me levantar e fortalecer.

Aos meus pais Jorge Luís V. Martins e Marizete Rosa Rodrigues Martins pelo amor eterno, conselhos, suporte, orações e forte apoio.

Ao meu orientador professor Dr.^º Gleison Antônio Casagrande que dedica a sua vida ao ensino, pois cabe ao mestre o mérito de moldar as vocações e incentivar o crescimento do aluno, transformando os seus ideais em realidade.

Ao professor Dr.^º Lucas Pizzuti e seu grupo de pesquisa pela síntese do ligante.

Ao professor Dr.^º Anderson Caires por seus ensinamentos sobre luminescência e contribuição significante neste trabalho.

Aos demais professores do programa de pós-graduação em Química (UFMS) por seus ensinamentos.

Aos colegas de trabalho, pela ajuda e compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos do grupo LSCM pela ajuda mútua.

As grandes amizades feitas durante este período, em especial Lis Regiane Favarin e Persyele Rosa pela ajuda e apoio nesta caminhada.

Aos meus amigos, com os quais dividi as angústias e expectativas durante esse período.

A todos, que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

Reação do íon Cu (II) com uma pirazolina 1,3,5-trisubstituída e evidencia da formação de anel 1,2,4-tiadiazol complexado à Cu(II): síntese e caracterização óptica e estrutural

Autora: Bruna Fernanda Rodrigues Martins

Orientador: Gleison Antônio Casagrande

Campo Grande,

Este trabalho apresenta o estudo relacionado á síntese e caracterização estrutural de um novo complexo de Cu^{II} baseado em ligantes pirazolínicos 1,2,4-Trisubstituídos. O complexo foi obtido através da reação entre sal de cobre (II) e o ligante na relação molar de 1:1 em meio de acetonitrila, obtendo-se o complexo na forma de monocristais marrons, apresentam luminescência na região do ultravioleta visível quando excitados em 330 nm. A completa caracterização do complexo preparado envolvem a difração de raios X, análise elementar de CHN, IR, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de emissão e espectroscopia de massas.

Palavras-Chaves: Tiadiazóis, Complexos, Cobre(II).

ABSTRACT

Masters Dissertation in Chemistry

Graduate Course in chemistry

Federal University of Mato Grosso do Sul

Reaction of Cu (II) with a 1,3,5-trisubstituted pyrazoline and evidences of formation 1,2,4-thiadiazole ring complexed with Cu (II): Synthesis, structural and optical characterization.

Author: Bruna Fernanda Rodrigues Martins

Academic Advisor: Gleison Antonio Casagrande

This work describes the investigation on the reaction involving a pyrazoline-type ligand possessing 1,3,5-trisubstitution with Cu (II). The formation of a new ligand during the reaction was investigated and as a new product a 1,2,4-thiadiazole molecule was formed. This new ligand has been complexed in the copper atom through N–Cu bonds. The complete characterization of the prepared compound includes X-ray diffractometry, CHN elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy, mass spectrometry and emission studies.

KeyWords: Thiadiazoles, complexes, copper (II).

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Estrutura química de núcleo pirazolínico	7
Figura 2. Estrutura da Antipiridina	8
Figura 3. Estrutura da Dipirona	8
Figura 4. Estrutura do Losartan(a), Sildenafil (b) e Aciclovir (c).	9
Figura 05- Estrutura do complexo 1-aryl-1 <i>H</i> -pirazol- 4-carboximidamidas, onde R pode ser H, Br, NO ₂ ou OMe.	9
Figura 06- Estrutura do complexo 3- aminopirazol.	10
Figura 07- Composto utilizado no tratamento da Diabetes Mellitus	10
Figura 08- Estrutura do composto utilizado como herbicida.	11
Figura 09- Composto com função antibacterial e antifungica	11
Figura 10. Modos de coordenação dos pirazóis	12
Figura 11. Coordenação dos complexos mononucleares de Cu I.	13
Figura 12. Estrutura do composto de cobre com atividade biológica	15
Figura 13- Complexo de Cr III utilizados em sistemas catalíticos	16
Figura 14- Complexo de Ni II com bis[2-(3,5- dimetil-1-pirazol)metil] benzilamina na presença de trifenilfosfina.	16
Figura 15- Estruturado complexo [Cu ₄ (pz) ₄ L ₂].ClO ₄	18
Figura 16- Estrutura do complexo com propriedades antifúngicas.	18
Figura 17- Estrutura do complexo com propriedades luminescentes.	19
Figura 18. Projeção do ORTEP da unidade assimétrica do complexo dando ênfase as ligações N(3)—Cu(1)—N(9). Para uma maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.	29
Figura 19. Estrutura do complexo no ChemDraw, os hidrogênio foram omitidos para melhor compreensão.	30
Figura 20. Projeção da unidade que indica a geometria do tipo gangorra do complexo.	32
Figura 21. Interações entre os átomos de N e Cu vistas pelo Diamond.	33
Figura 22. Diagrama de desdobramento de energia dos níveis de energia em um campo octaédrico.	34

Figura 23. Espectro no infravermelho do ligante	35
Figura 24. Espectro no infravermelho do complexo	36
Figura 25. Espectro de UV-Vis do complexo e ligante em diclorometano a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L.	38
Figura 26. Espectro de absorção do UV-Vis em solução e no estado sólido para o ligante	40
Figura 27. Espectro de absorção do UV-Vis em solução e no estado sólido para o complexo	40
Figura 28. Espectro de emissão do complexo e seu respectivo ligante ($\lambda_{ex} 330$ nm)	42
Figura 29 . Espectro de excitação (λ 330 nm), emissão (λ 490 nm) para o complexo	43
Figura 30 . Espectro de emissão no estado sólido para o complexo (λ_{ex} 330 nm),	44
Figura 31 . Espectro de excitação (λ 330nm), emissão (λ 416nm) para o complexo..	45
Figura 32. Espectro de emissão do complexo em solução e no estado sólido	45
Figura 33 . Espectro de massas do complexo, onde C representa o complexo e L representa o ligante.	47
Figura 34 . Espectro de massas que indica o pico do íon molecular do complexo	47
Figura 35 . Sobreposição linear dos picos padrões do Cobre	48
Figura 36 . Espectro de massas do complexo com isótopos do cobre.	48
Figura 37. Superposição linear dos picos padrões do Bromo.	49
Figura 38 . Espectro de massas do complexo com isótopos do Bromo.	50
Figura 39 . Esquema com as principais quebras encontradas no espectro de massas do complexo.	51
Figura 40 . Esquema de uma proposta para a formação do novo ligante	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o complexo.	22
Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14), sistema cristalino monoclinico.	28
Tabela 3. Ângulos de ligação para o complexo.	31
Tabela 4. Parâmetros geométricos: comprimentos das ligações moleculares do complexo	32
Tabela 5. Medidas das distancias interatomicas	33
Tabela 6. Principais bandas e respectivas atribuições para o ligante e complexo formado.	37
Tabela 7. Bandas de absorção no UV-Vis para o complexo e seu respectivo ligante	39
Tabela 8. Bandas de absorção no UV-Vis do ligante e complexo em solução e no estado sólido.	41
Tabela 9. Bandas de emissão, em diclorometano, para o ligante e o complexo.	43
Tabela 10. Bandas de emissão, no estado sólido e em solução, para o complexo e o ligante.	46

SUMÁRIO

Capítulo 1-INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2-Objetivos	4
2.1. Objetivo Geral	5
2.2. Objetivos Específicos	5
Capítulo 3- Revisão da Literatura	6
3.1. Ligantes com núcleos azóis	7
3.2. Química de Coordenação dos Pirazóis	12
3.3. Química de Coordenação do Cobre	13
3.4. Complexos Metálicos com Núcleos Pirazolínicos	14
3.5. Complexos metálicos de Cobre coordenados ao átomo de Nitrogênio	17
Capítulo 4- Parte Experimental	20
4.1. Materiais e Métodos	21
4.1.1. Materiais	21
4.1.2. Métodos e Instrumentação	21
4.1.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	21
4.1.2.2. Análise Elementar	21
4.1.2.3. Difratometria de Raios X	21
4.1.2.4. Ponto de Fusão	23
4.1.2.5. Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Ultravioleta e Visível	23
4.1.2.6. Espectroscopia de Fluorescência	23
4.1.2.7. Espectroscopia de Massas	23
4.2. Síntese do ligante e complexo	24
4.2.1 Síntese do Ligante	24
4.2.2 Síntese do complexo	25
Capítulo 5- Resultados e Discussões	26
5.1. Considerações Gerais sobre a Síntese	27
5.2. Estrutura Cristalina do Complexo	28
5.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	32

5.4. Espectroscopia na Região do UV-Vis	35
5.5. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis no Estado Sólido	37
5.6. Estudos de Luminescência em Solução	39
5.7. Estudos de Luminescência no estado sólido	42
5.8. Espectrometria de Massas	45
5.9. Proposta do mecanismo de formação do novo ligante	49
Capítulo 6- Conclusões	51
 6.1. Conclusão	52
Capítulo 7- Referências	53
 7.1. Referências	54

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.INTRODUÇÃO

O estudo da química inorgânica tem papel fundamental para o desenvolvimento de novas substâncias com aplicações nas mais diversas áreas. O seu estudo engloba todos os átomos da tabela periódica. Das mais diversas áreas da química inorgânica destaca-se a de compostos de coordenação, sendo que este termo se dá quando um átomo metálico ou íon central é rodeado por um conjunto de ligantes. Já este, pode ser caracterizado como um íon simples, moléculas ou compostos que estão ligados por covalência dativa a uma espécie central.¹

Dentre suas inúmeras aplicações e/ou funções, podemos destacar as metaloproteínas, onde o ligante é uma proteína e no meio biológico várias biomoléculas podem atuar como ligantes, coordenando íons metálicos. Atuam também como catalizadores, garantindo a interação entre o agente oxidante e o substrato. Como também na área da Química de Materiais e Medicinal, onde os compostos podem agir através da coordenação a metais livres presentes no organismo e nos compostos que já contém metais que são utilizados em diagnóstico e posteriormente nos tratamentos.²

Os pirazóis são heterocíclicos aromático que possuem anéis de cinco membros. São pertencentes à família dos 1,2-azóis, juntamente com os isotiazóis e os isoxazóis. Sua estrutura principal contém dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 2 do anel de cinco membros , que pode ser aromático ou não.³

Sua importância se dá pelas suas inúmeras aplicações, tanto na Química quanto na Agricultura. Complexos com núcleos pirazolínicos, devido ao seu grande número de ligações polarizadas em sua estrutura, têm aplicações biológicas com funções anti-inflamatória, analgésica, antimicrobianos, antibacteriana, antifúngica dentre outras.^{4,5}

O interesse pela química do cobre consolidou-se pelo fato do mesmo possuir atividades biológicas, luminescentes e catalíticas. Apesar de estudos sobre as propriedades desta classe de compostos serem bem amplos, a interação deste metal de transição com diversos ligantes baseados em núcleos pirazolínicos pode levar a formação de uma série de novas estruturas com propriedades físicas, químicas e biológicas distintas e com novas aplicações.⁶

Assim podemos citar algumas aplicações destes compostos como: desenvolvimento de novos metalofármacos, na fabricação de diodos emissores de luz como também na aplicação nas mais diversas áreas da química de materiais.⁷

Diante das propriedades explicitadas acima, utilizou-se de algumas técnicas para avaliar a interação do cobre com os ligantes pirazolínicos, como a espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de absorção molecular no UV-vis e fluorescência, para a elucidação estrutural utilizou-se a técnica de difratometria de raios X, análise elementar e espectroscopia de massas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Como objetivos gerais envolvidos deste projeto, destacamos a síntese, caracterização estrutural e comportamento espectroscópico e eletroquímico de novos compostos baseados em ligantes com núcleos pirazolínicos e Cobre II. Para a realização do mesmo se faz necessário seguimos os objetivos específicos citados abaixo:

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese e a caracterização estrutural de novos compostos baseados em núcleos pirazolínicos e o metal de transição Cobre.
- Investigar a estrutura no estado sólido do composto preparado através da técnica de difração de raios X em monocrystalais.
- Avaliação do comportamento espectroscópico dos compostos preparados, utilizando as técnicas de espectroscopia de UV-Vis, Infravermelho médio, espectroscopia de emissão, espectroscopia de massas e análise elementar.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o objetivo de relatar as propriedades químicas, físicas e biológicas dos pirazóis e dos derivados pirazolínicos, esta revisão bibliográfica descreve também os complexos de cobre e suas propriedades ópticas e farmacêuticas.

3.1 LIGANTES COM NÚCLEOS AZOLINICOS

Os pirazóis são heterocíclicos nitrogenados aromáticos ou não, que possuem anéis de cinco membros. São pertencentes à família dos 1,2-azóis. Sua estrutura principal contém dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 2 do anel de cinco membros, como ilustrado na Figura 1.³

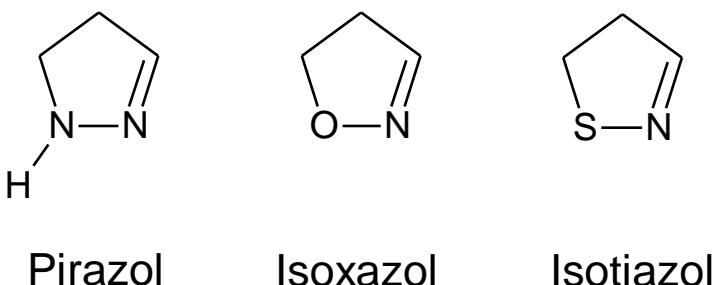


Figura 01- Estrutura química de núcleo pirazolínicos.

Pelo seu potencial em catálise homogênea, como material molecular e na química inorgânica medicinal, tais compostos despertam atenção, principalmente por apresentar propriedades luminescentes, antimicrobianas, dentre outras.⁸

O complexo pirazolínico $[Ag(\mu-Pz)]_n$, sintetizado por Buchner em 1889, foi um dos primeiros complexos com núcleos pirazolínicos relatados na literatura. Mas só a partir de 1972 com a publicação de um trabalho de Trofimenko, que surgiu novamente o interesse sobre este tema. Devido ao fato destes compostos apresentarem dois átomos de nitrogênio dispostos nas posições 1,2 do anel de cinco membros, se tornam promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas, pois apresentam versatilidade nos modos de coordenação.³

Estudos sobre estes núcleos pirazolínicos são datados desde 1884, quando o químico alemão Ludwing Knorr tentava sintetizar derivados quinolínicos e obteve acidentalmente a antipiridina, conhecida também como fenazona, um analgésico com atividade antipirética e antireumática, porém muito tóxico.⁹

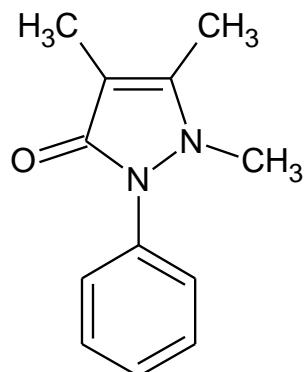


Figura 2. Estrutura da Antipiridina

Em 1921, com o objetivo de eliminar a toxicidade desses compostos e salientar suas propriedades antipiréticas, o laboratório Hoechst sintetizou a Dipirona (ácido 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-etilaminometanossulfônico), um derivado pirazolínico com atividade antipirética e analgésica.¹⁰

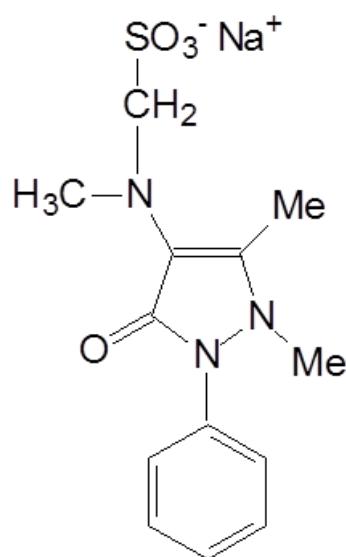


Figura 3. Estrutura da Dipirona

Muitos destes heterocíclicos apresentam atividade fármacológica, como por exemplo, o anti hipertensivo Losartan (Figura 4a), o Sildenafil (Figura 4b) utilizado para a disfunção erétil e o antiviral Acyclovir (Figura 4c).¹¹

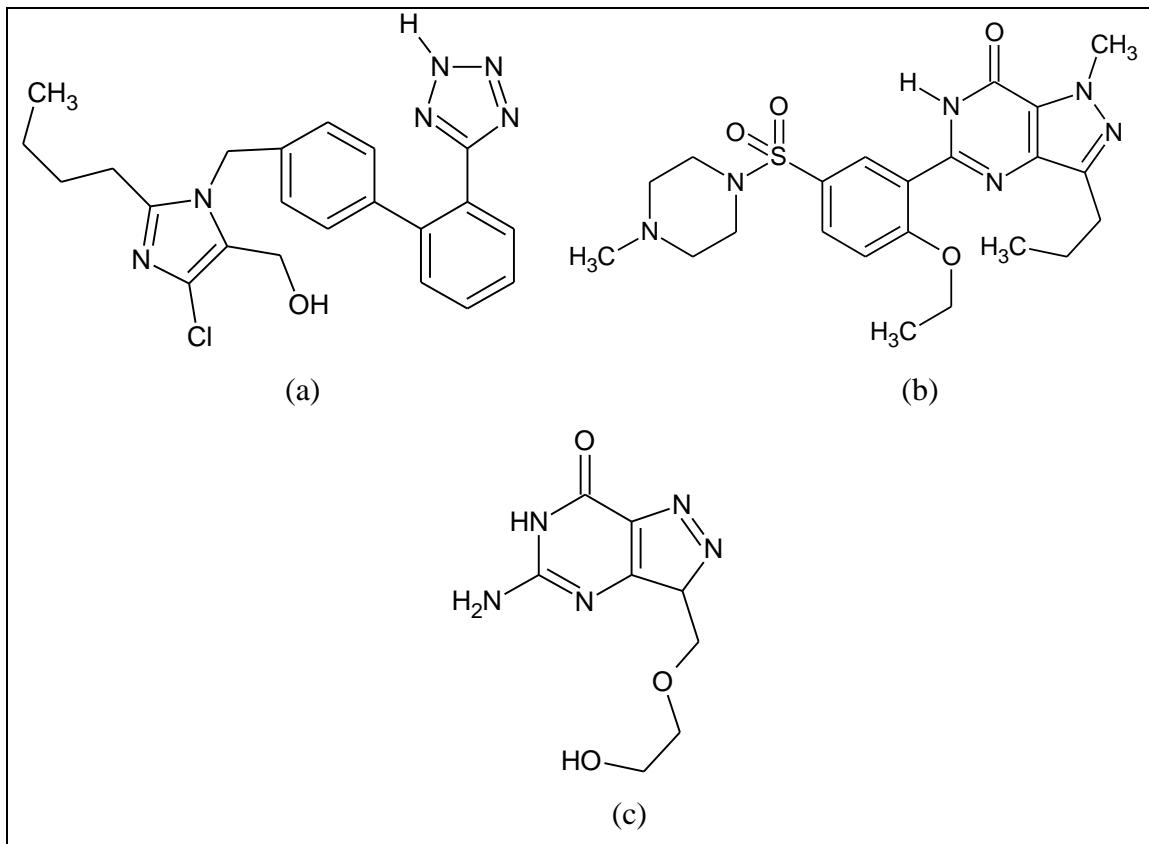


Figura 4. Estrutura do Losartan(a), Sildenafil (b) e Aciclovir (c).

O complexo 1-aryl-1*H*-pirazol- 4-carboximidamidas, sintetizado a partir da reação entre 1- aril- 1*H* – pirazoles em dimetilformamida e POCl_3 , foram identificados por ressonância magnética nuclear, infravermelho por transformada de Fourier e análise elementar, como pode ser visualizada na figura 05, tem função antiprotozoaria e são utilizados no tratamento de doenças causadas pelo protozoário *Leishmania*, causador da leishmaniose.¹²

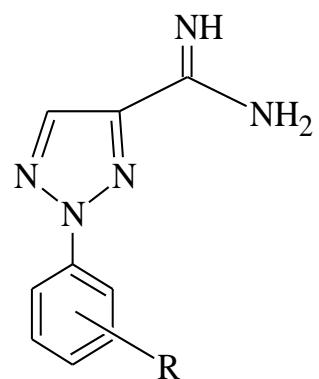


Figura 05- Estrutura do complexo 1-aryl-1*H*-pirazol- 4-carboximidamidas, onde R pode ser H, Br, NO_2 ou OMe .

O composto pirazol [3,4- b] pirrol [3,4- d] piridina e seus derivados são utilizados para o tratamento de pacientes que tenham dor crônica, estudos realizados com ratos, investigaram os efeitos deste composto como anti-inflamatórios e como modeladores de dores neuropáticas, o que impediram o desenvolvimento de hiperalgesia térmica e alodinia em ratos. O fármaco 3- aminopirazol, é utilizado como inibidor químico de quinase, que são enzimas que atua no processo de fosforilação, sendo que essas enzimas transferem os grupos fosfatos de moléculas como o ATP, para moléculas alvo específicas. O mesmo possui atividade antitumoral, devido à presença dos átomos de numero cinco e seis, como podemos visualizar na estrutura a seguir:^{13,14}

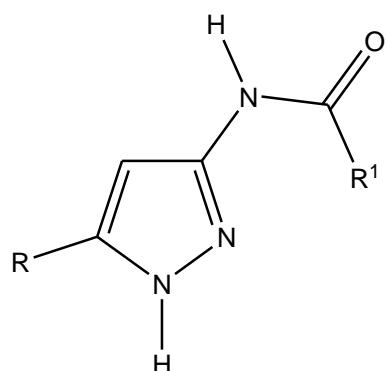


Figura 06- Estrutura do complexo 3- aminopirazol.

Compostos com núcleos 1,3,4-tiadiazol tem sido utilizado no tratamento da Diabetes Mellitus (grupo de doenças que são caracterizadas por um estado de hiperglicemia crônica), pois exibem propriedades antidiabéticas, a estrutura do complexo pode ser visualizada na Figura 07. Também são utilizados no tratamento da doença de Niemann-Pick tipo C que é caracterizada por acumulo a nível celular de colesterol e outros lipídeos.¹⁵

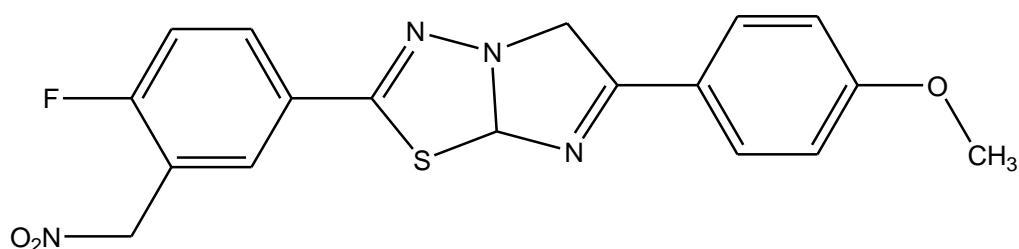


Figura 07- Estrutura do composto utilizado no tratamento da Diabetes Mellitus

Heterociclicos 1,3,4-tiadiazol também são utilizados como herbicidas de pré e pós-emergência no combate a capim marmelada e picão-preto, entre outras, sua estrutura pode ser observada na Figura 08.

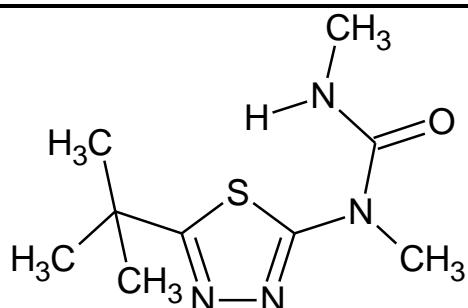


Figura 08- Estrutura do composto utilizado como herbicida.

Derivados de compostos 1,3,4-tiadiazol também são conhecidos por possuírem atividades antibacterial pois tem função contra a bactéria Gram Positiva *Bacillus subtilis*, *sphaericus* e *Sthaphylococcus aureus*. Também apresenta atividade antifúngica contra *Candida Albicans* e *Aspergillus fumigatus*.¹⁶

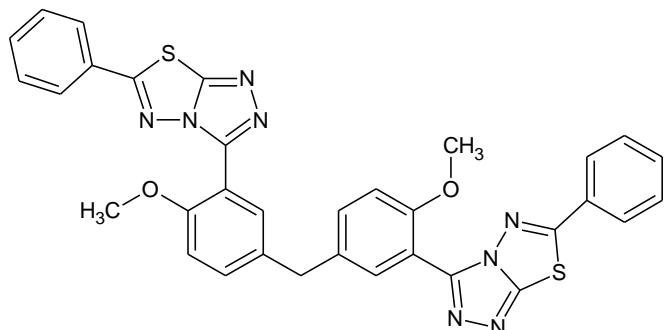


Figura 09- Composto com função antibacterial e antifúngica

Diante das aplicações acima apresentadas, essa classe de compostos torna-se promissora para a obtenção de novos compostos de coordenação, sendo assim o alvo do nosso projeto.

3.2. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DOS PIRAZÓIS

Os pirazóis tem despertado cada vez mais atenção, por suas diversas áreas de aplicação e por interagirem das mais diversas maneiras com centros metálicos, assim estes são considerados ligantes promissores na química de complexo.

Devido a presença dos átomos de nitrogênio quimicamente diferentes nas posições 1(N-pirrólrico) e 2(N-piridinico) do anel heterocíclico, eles apresentam grande versatilidade quando ao modo de coordenação.

Os pirazóis, representados na Figura 10, sem substituintes coordenantes podem atuar como ligantes:

- Neutros monodentados, onde o ligante se coordena ao centro metálico através do átomo de nitrogênio piridínico.
- Aniônicos monodentados, quando o ligante se coordena ao centro metálico através de um átomo de nitrogênio do pirazol aniónico.
- Aniônico exobidentado, onde a coordenação a centros metálicos diferentes ocorre através de dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato.
- Aniônico endobidentado, ocorre quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se simultaneamente ao mesmo centro metálico.
- Pentahapto (η^5), onde todos os átomos do anel pirazolato interagem com o centro metálico.

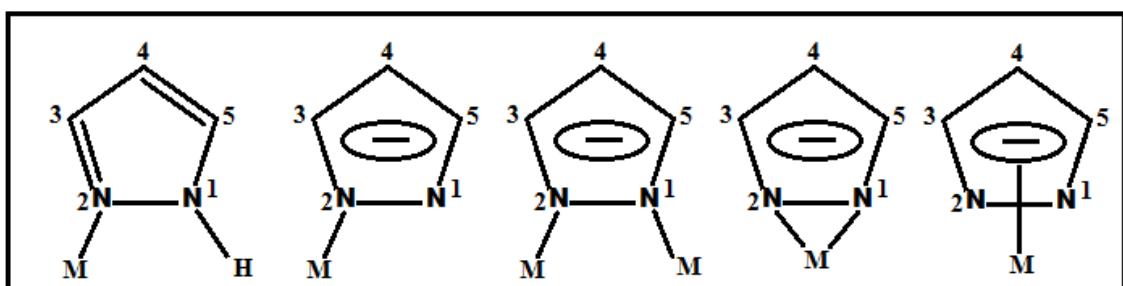


Figura 10. Modos de coordenação dos pirazóis

Devido a possibilidade de substituição no anel pirazolinico, substituintes nas posições 3 e 5 do anel podem modificar as propriedades estéricas desses ligantes, já a substituição na posição 4 pode modificar as propriedades eletrônicas destes compostos.¹⁷

3.3 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO COBRE

O interesse pela química do cobre, consolidou-se pelo fato do mesmo possuir atividades biológicas, luminescentes e catalíticas. O cobre é um metal de transição pertencente à família 11 do bloco *d* da tabela periódica.

Sua massa atômica é 63,55 g/mol, tendo uma configuração eletrônica com uma subcamada 3d completa e uma 4s com apenas um elétron ($[Ar]3d^{10}4s^1$). O estado de oxidação mais estável e mais comum é o +1 e +2.

Os complexos de cobre possuem vários tipos de geometrias (Octaédrica, quadrado planar, tetraédrica, trigonal piramidal e linear), como podem ser observadas na Figura 11.

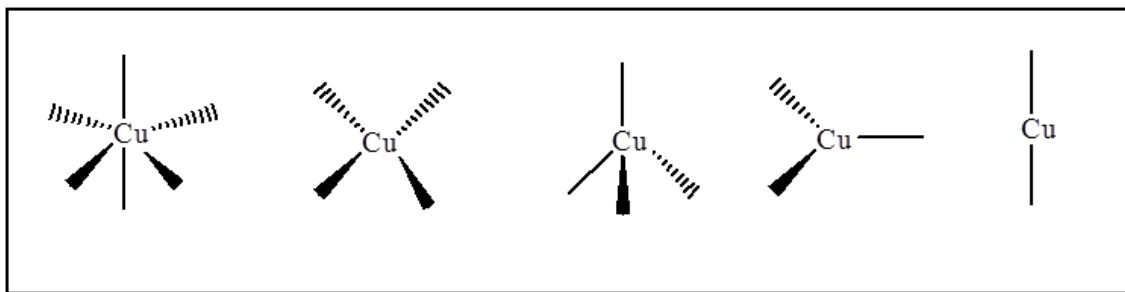
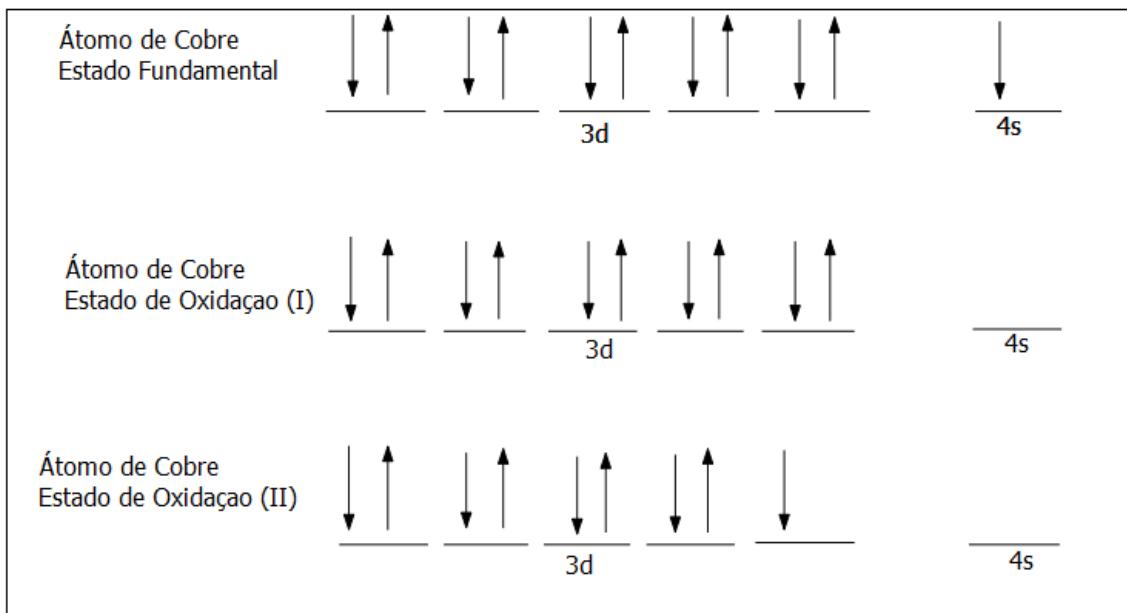


Figura 11. Coordenação dos complexos mononucleares de Cu^I .

O cobre no estado de oxidação (II) se encontra na sua forma mais estável, tem configuração eletrônica d^9 , tendo um elétron desemparelhado. Seus compostos são paramagnéticos e coloridos devido às transições *d-d*.

Compostos de Cobre no estado de oxidação (II) tem configuração eletrônica d^9 restando apenas um orbital para o qual o elétron pode ser promovido, como pode ser visualizado no Esquema 1.



Os compostos de cobre possuem uma distorção tetragonal devido à configuração d^9 . Ao empregar este metal como centro metálico e os ligantes macios como átomos doadores como o enxofre, o mesmo estabiliza o metal, formando assim complexos com diversas aplicações.¹⁸

3.4. COMPLEXOS METÁLICOS COM NÚCLEOS PIRAZOLINICOS

Os pirazóis são ligantes estáveis que possuem pouca tendência a polimerizar-se. São ligantes α -doadores, e podem ser obtidos de varias maneiras dentre elas, através da reação entre as enonas cílicas 2- etil-(4,5-diidrofuran-3-il)-2-oxoacetato (4) e 2-etil-(3,4-diidro-2H-piran-5-il)-2-oxoacetato (5) e diferentes hidrazinas.^{19,20}

Assim, os pirazóis podem ser usados na química medicinal e farmacêutica, na agroquímica como fungicida, herbicida e inseticidas. Na química de coordenação, os ligantes pirazolínicos formam variados complexos, principalmente com os metais de transição como o Cobre, Molibdênio, Tungstênio e Cromo, bem como Rutênio, sendo que os mesmos possuem atividade biológica.^{21,22}

Complexos de núcleos pirazolínicos com o metal de transição cobre são estudados, pois os mesmos possuem atividade biológica. A reação entre cloreto de cobre II e imadizolmetil-substituído resulta em três compostos diferentes, o complexo A ($Cu_2(L^1-H)_2Cl_2$), o complexo B ($Cu_2(L^2-H)_2Cl$) e o polímero $[Cu(L^2-H)Cl(H_2O)]_n$, onde $L^1 = (4Z)-$

2-tioxo-4-[(1-metil-1H-imidazol-2-il) metileno]-1-allylimidazol-5(4H)-ona e $L^2 =$ (4Z)-2-tioxo-4-[(1-metil-1H-imidazol-2-il) metileno] -1 - (n-propil)-imidazol-5 (4H)-ona, como podem ser visualizados na Figura 12.^{23,24}

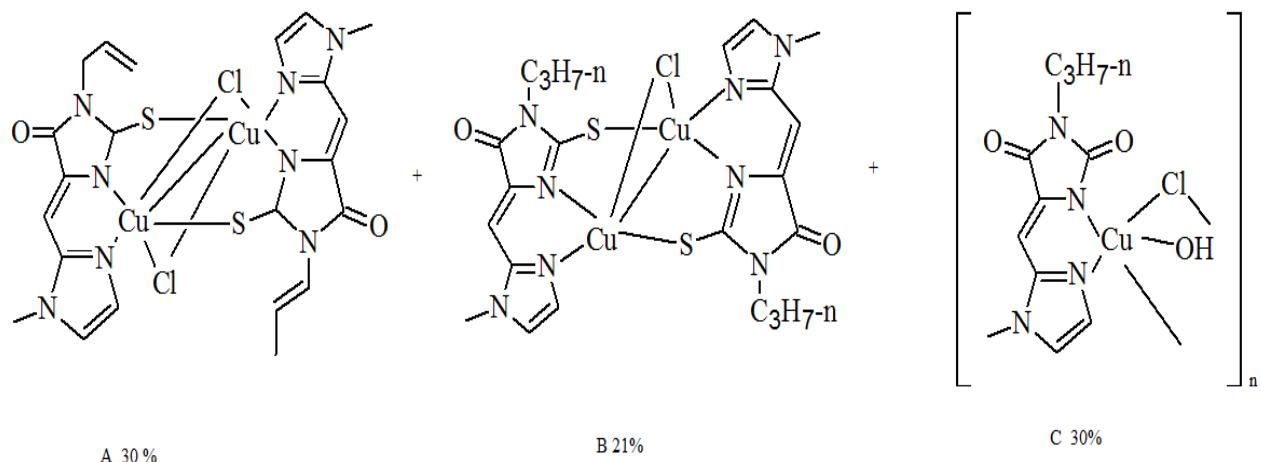


Figura 12. Estrutura dos compostos de cobre com atividade biológica, sendo que A, B e C indicam os rendimentos das reações.

Se faz necessário o estudo de compostos com núcleos pirazolínicos, devido não só ao fator de o mesmo possuir atividade biológica, como também pelo fato de que a poluição da água se dá por vários fatores dentre eles o descarte inadequado de efluentes que contém uma grande quantidade de compostos de difícil degradação. A grande maioria destes compostos são de origem industrial, dentre eles a indústria têxtil. O corante preto pirazol, composto utilizado para colorir tecidos, pode ser degradado por diferentes microorganismos, dentre eles, as bactérias gram negativas *Pseudomonas aeruginosa* e as bactérias gram positivas *Geobacillus stearothermophilus*.²⁵

Os núcleos pirazolínicos juntamente com outros grupos azois como o imidazol e o 1,2,3 triazol fazem parte de um grande grupo de moléculas que possuem valor terapêutico, sendo que o composto que possui o átomo de enxofre ligado ao átomo de nitrogênio denomina-se tiazol.²⁶

O pirazol tem atividade bactericida contra as bactérias gram- negativas, *Escherichia Coli*, causadoras da gastroenterites e infecção do trato urinário, *Enterobacter aerogenes* e *Pseudomonas aeruginosa*, causadoras de infecções hospitalares, *Klebsiella oxytoca*, causadoras de infecções no trato urinário e septicemia e contra bactérias gram-positivas, como a *Staphylococcus aureus* causadores da intoxicação alimentar. O pirazol também é utilizado como fungicida, pois tem ação contra os fungos *Candida albicans* causadores de

infecções oral e vaginal e *Aspergillus flavus* causador da aspergilose e alergias respiratórias.²⁷

Complexos de núcleos pirazolinicos com os metais de transição como o cromo e níquel são utilizados como sistemas catalíticos. O emprego do complexo de cromo III com os ligantes bis[2-(3-fenil-1-pirazol)etil]amina e bis[2-(3-metil-5-fenil-1-pirazol)etil] sulfeto, como podem ser visualizadas na Figura 13, aumentam a rotação nas reações de oligomerização do etileno sob condições otimizadas.

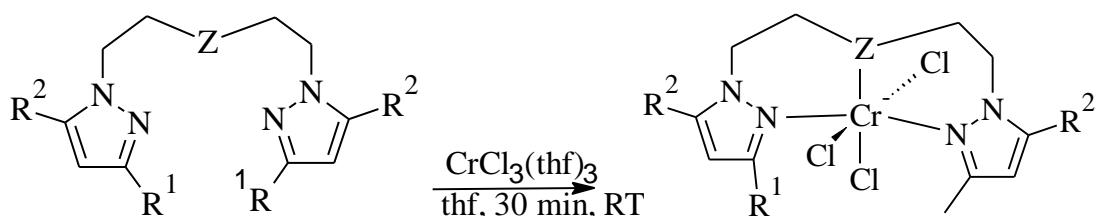


Figura 13-Complexo de Cr III utilizados em sistemas catalíticos.

Já o complexo de níquel II com bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazol)metil] benzilamina na presença de trifenilfosfina com sistemas catalíticos altamente ativos com frequencia de rotação (FRs), como podem ser visualizadas na Figura 14, aumenta a produção seletiva de olefinas- α .²⁸

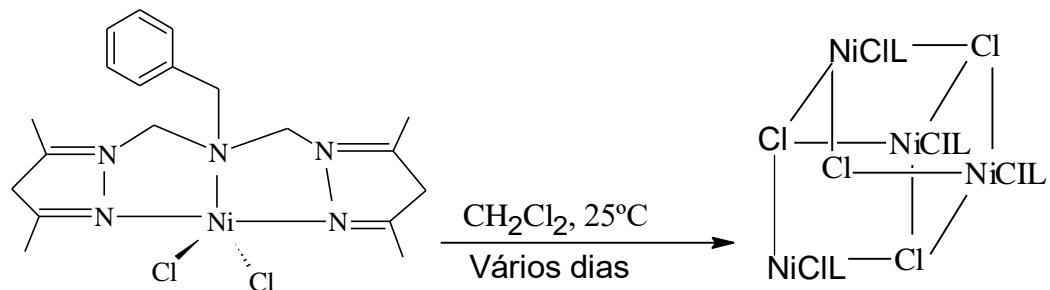


Figura 14- Complexo de Ni II com L=bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazol)metil] benzilamina na presença de trifenilfosfina.

O teste antioxidante com o radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) indica que derivados do pirazol como o 4-trifluorometil-2-(5-aryl-3-stiril-1H-pirazol-1il)-pirimidinas e 5-aryl-3-estiril-1-carboxamidino-1H-pirazois tem atividades antioxidantes, pois os mesmos reduzem o radical livre DPPH.²⁹

3.5-COMPLEXOS METÁLICOS DE COBRE COORDENADOS AO ÁTOMO DE NITROGENIO

Pertencentes ao grupo dos azóis, os pirazóis são classificados como uma classe de heterocíclicos aromáticos com um anel de cinco membros em sua estrutura, constituído por três átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio adjacentes. Já o tiadiazol é um heterocíclico de cinco membros que contém dois átomos de nitrogênio e um de enxofre.³⁰

Na química inorgânica, os complexos tem papel fundamental, especialmente os com os elementos do bloco *d*. Assim podemos caracterizar um complexo quando um átomo metálico central ou íon é rodeado por uma série de ligantes. Já o ligante é um íon ou molécula que pode ter uma existência independente. Um complexo pode ser caracterizado pela combinação entre um ácido de Lewis (metal central) e uma base de Lewis(ligantes). A teoria de ácidos e bases de Lewis serviu de base para a teoria de ácidos e bases de Pearson.³¹

Segundo a teoria de ácido e bases de Pearson, ácidos duros tendem a ter uma interação preferencial por bases duras e bases moles interagem preferencialmente com ácidos moles. Essa teoria surgiu após a observação de que alguns ligantes tem tendência em reagir com determinados metais. Assim uma espécie macia pode ser classificada como uma espécie que possui grande raio atômico, alta polarizabilidade e baixa carga efetiva, dessa forma o cobre pode ser considerado como um ácido macio de Pearson. Ligantes que possuem átomos de enxofre e nitrogênio podem ser considerados bases moles pois são altamente polares e covalentes.³²

Diante das características apresentadas , surgi então o interesse pelo estudos desses complexos. Assim estudos de Kavlakoglu *et al*, indicam o comportamento exobidentado do grupo pirazolato, onde os mesmos sintetizaram um complexo no qual duas unidades diméricas estão ligadas através de dois grupos pirazolato em ponte. A fórmula molecular

do composto é $[\text{Cu}_4(\text{pz})_4\text{L}_2]\text{ClO}_4$ (LH =1,3-diamino-2-propanol, HPz = pirazol).³³

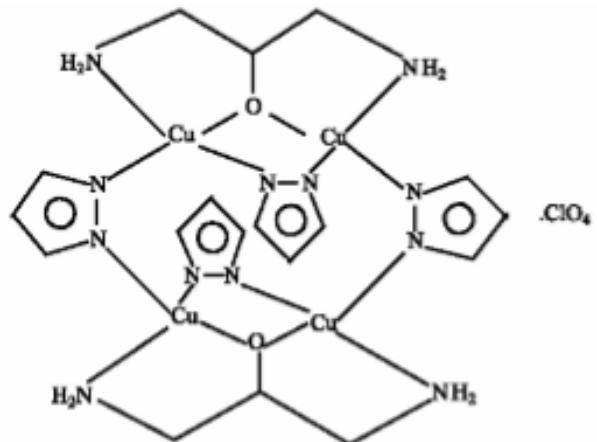


Figura 15-Estruturado complexo $[\text{Cu}_4(\text{pz})_4\text{L}_2]\text{ClO}_4$

Complexos de núcleos pirazolínicos com cobre tem sido estudados pois os mesmos apresentam atividade antifúngica, como observado por Devereux *et al*, o qual demonstrou que o complexo $[\text{Cu}(\text{TBZH})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{EtOH}$ (TBZH = tiobendazol), Figura 16, possui propriedade inibitória significativa ao fungo *Candida Albicans*, responsável pela Candidíase, causada pela ingestão descontrolada de antibióticos ou pela baixa do sistema imunológico.³⁴

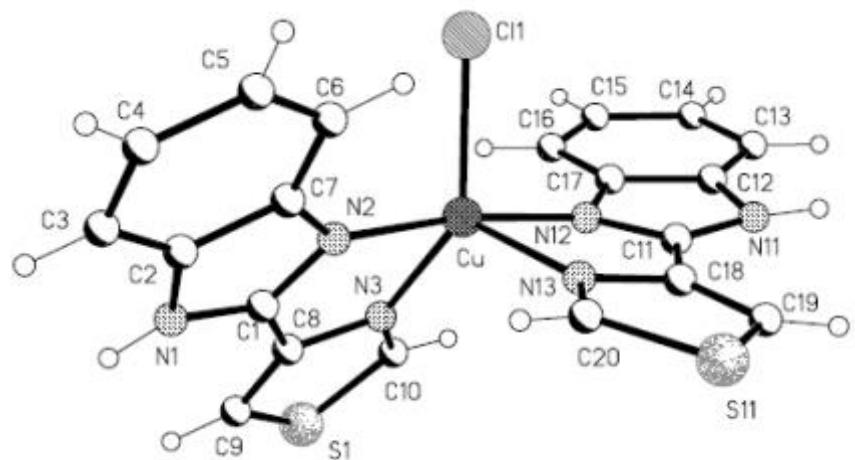


Figura 16- Estrutura do complexo com propriedades antifúngicas.

Mohammad A. Omary e colaboradores descrevem em seu trabalho um complexo de cobre(I) Figura 17, com propriedades fosforescentes com emissão no azul. A emissão de luz pode estar relacionada com transições intraligantes e também devido às transições de carga que ocorrem do ligante para o metal.³⁵

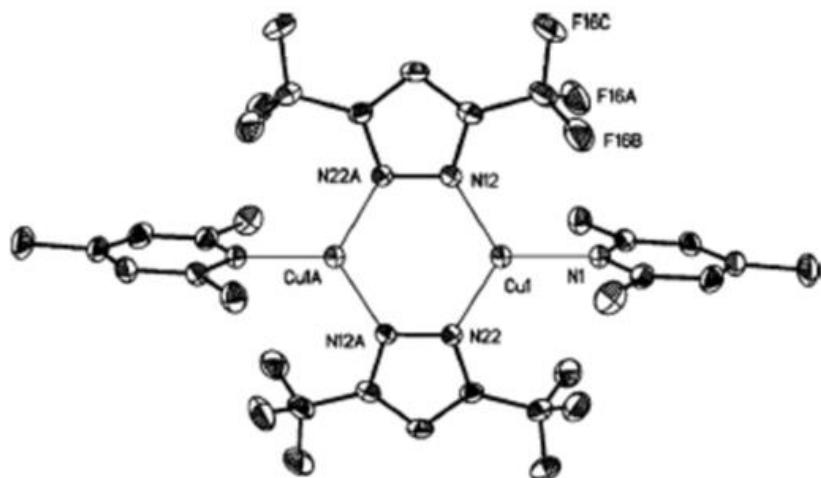


Figura 17- Estrutura do complexo com propriedades luminescentes.

CAPÍTULO 4
PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. MATERIAIS

Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses e análises relatadas neste trabalho foram purificados previamente, quando necessário de acordo com métodos descritos na literatura.³⁶

4.1.2. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.1.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espetrômetro FT/IR- 4100 Jasco, na janela espectral de 400 até 4000 cm⁻¹, utilizando dispersão das amostras em KBr.

4.1.2.2. Análise Elementar

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo em um analisador elementar VARIOEL (*Elementr Analysensysteme GmbH*), a partir das amostras devidamente purificadas de cada composto. Realizou-se a análise elementar do complexo.

4.1.2.3. Difratometria de Raios X

A coleta de dados de difração de raios X dos complexos sintetizados foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria a temperatura ambiente em um difratômetro automático de três círculos com detector de área, SMART 100 CCD Bruker, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-Kα. A estrutura foi resolvida através de métodos diretos, com o programa SHELXS-97³⁷. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através do programa DIAMOND³⁸ e ORTEP³⁹.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o complexo.

	Complexo
Fórmula Molecular	C ₆₄ H ₅₀ Br ₄ Cl ₂ Cu N ₁₂ O S ₂
Massa Molecular (g/mol)	1522,34
Radiação utilizada Mo-Kα	λ = 0,71073 Å
T° (K)	296(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Parâmetros de Cela	
<i>a</i> (Å)	18,2312(12)
<i>b</i> (Å)	18,2539(13)
<i>c</i> (Å)	20,6706(14)
α (°)	90,00
β (°)	98,746(2).
γ (°)	90,00.
Volume	6799,0(8) Å ³
Número de fórmulas elementares	Z = 4
Densidade Calculada Mg/m ³	1,673
Coeficiente linear de Absorção (mm ⁻¹)	3.566
F (000)	3354
Dimensão do cristal (mm)	0.27 x 0.13 x 0.07
Região de varredura angular	1.39 a 26.46°.
Índices de varredura angular	-22<=h<=22, -22<=k<=22, -25<=l<=25
Número de reflexões coletadas	110300
Número de reflexão independentes	13968 [R(int) = 0.1415]
Correção de absorção	Multi-scan
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Dados/Restrições/Parâmetros	13968 / 6 / 776
Goodness-of-fit on F2	1,087
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1138, wR2 = 0.3213
Índices R (dados totais)	R1 = 0.2424, wR2 = 0.3964
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³)	1.178 e -0.815

4.1.2.4. Ponto de Fusão

A coleta dos valores do ponto de fusão dos compostos foi realizada com uso de capilares do aparelho Fisatam, Série 1335493. Modelo 431, a temperatura ambiente, a partir das amostras devidamente purificadas de cada composto.

4.1.2.5. Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Ultravioleta e Visível

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50 Conc/Varian. As análises foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), utilizando-se soluções dos compostos em diclorometano, em concentrações de ordem de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/ L. Os estudos espectroscópicos foram realizados também no estado sólido.

4.1.2.6. Espectrometria de Flourescência

Os dados espetrais de excitação e emissão no ultravioleta e no visível foram obtidos em um espectrofluorímetro Cary Eclipse/Varian. As análises foram realizadas NA Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), utilizando-se soluções dos compostos em diclorometano, em concentrações de ordem de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L . As medidas também foram realizadas no estado sólido. Os espectros de emissão foram obtidos a partir de uma camada fina e uniforme dos sólidos cristalinos sobre duas placas de quartzo, utilizando-se uma fibra óptica tipo Y sobre os cristais dos compostos em questão, com uma janela espectral de 200-800 nm.

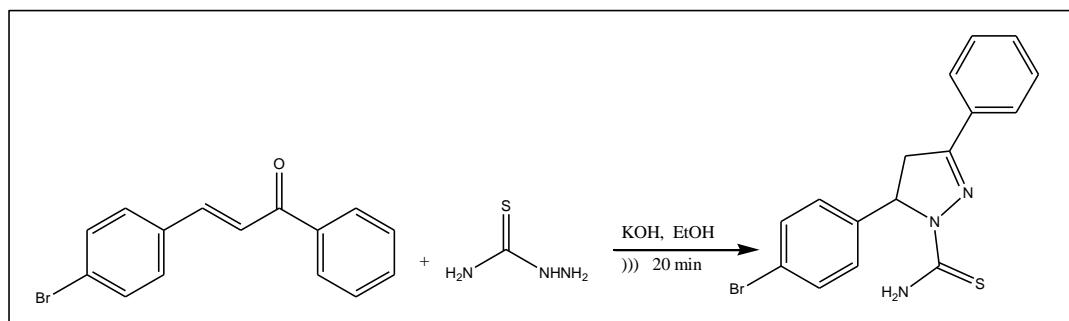
4.1.2.7. Espectroscopia de Massas

O monitoramento das reações foi realizado utilizando um espectrômetro de massas (LCQFleet, ThermoScientific,) no Departamento de Química da UFMS, com analisador com eletron multiplicador, ion trap e fonte de ionização electrospray, operando em modo positivo. A voltagem do cone e do extrator foram, respectivamente, 80 e 25 V com varredura na faixa de 50-1000 m/z.

4.2. SÍNTESE DO LIGANTE E COMPLEXO

4.2.1 Síntese do Ligante

Para a síntese dos ligantes, seguiu-se o procedimento experimental descrito na literatura.³⁸



Inicialmente fez-se uma mistura de chalcona (2,0 mmol) , cloridrato de aminoguanidina (4,0 mmol , 0,44 g) e KOH (4,0 mmol , 0,22 g) em uma proporção de 1:2:2 em etanol (10 ml) e foi irradiada numa sonda de ultra-sons a 25-30 °C durante 30 minutos .

Após filtração num funil de Buchner , para remover o excesso de cloridrato de aminoguanidina ,evaporou-se o etanol sob pressão reduzida . O resíduo sólido foi dissolvido em água (20 ml) e o produto foi extraído em acetato de etila (3,20 mL) .

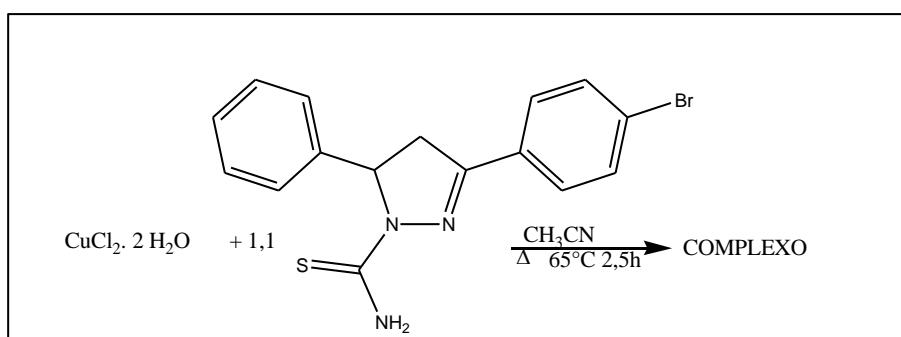
Secou-se com sulfato de magnésio (MgSO₄) e o solvente foi removido sob pressão reduzida .

Finalmente, a 3,5-diaril- 4,5-di-hidro-1H-pirazol-1-carboximidamida foi obtida em excelente pureza.

4.2.2 Síntese do complexo

Inicialmente pesou-se 0,0170g (0,1mmol) de CuCl₂.2H₂O e solubilizou-se em 3 mL de acetonitrila, obtendo uma solução de coloração verde. Em seguida, adicionou-se 0,0370g (0,11mmol) do ligante, obtendo uma solução de coloração castanho.

Após, adicionados todos os reagentes, deixou-se a solução reagir em refluxo a 65°C por 2,5h. Os cristais foram obtidos por lenta evaporação de solvente, sendo que os mesmos tiveram formação de um dia para outro e foram considerados apropriados para a difração de raio X. A síntese para obtenção do complexo segue esquematizada abaixo:



As propriedades e dados físicos do complexo sintetizado encontram-se abaixo:

Propriedades: cristais de coloração marrom.

Rendimento: 45% com base no ligante

Ponto de Fusão: 190°C

Análise elementar: valores encontrados: C, 49,72; H, 3,26; N, 10,25%. Valores calculados para C₆₄H₄₈Br₄Cl₂CuN₁₂S₂ (1521,35 g/mol): C, 50,53; H, 3,31; N, 11,05%.

CAPÍTULO 5
APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Considerações Gerais sobre a Síntese

O complexo de cobre com ligante tiadiazol foi formado de uma maneira inesperada, pois houve um rearranjo do ligante formando uma nova espécie em solução e posteriormente a formação do complexo, onde o respectivo ligante se coordena ao íon metálico de maneira monodentada pelo átomo de nitrogênio, sendo que a coordenação Cu^{II}-N não era esperada, pois o cobre possui maior afinidade pelo átomo de enxofre ao invés do átomo de nitrogênio, pois o mesmo é uma base mais dura que o enxofre. Essa coordenação pode ser explicada pelo rearranjo que formou o anel heterocíclico tiadiazol, não permitindo assim a coordenação pelo enxofre.

O complexo formado resultou de cristais marrons de qualidade adequada para análise estrutural por difratometria de raios X.

5.2.Estrutura Cristalina do Complexo

O complexo cristalizou-se no sistema monoclinico, com monocrstais de coloração marrom, sendo assim pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14 – *International Tables for Crystallography*)⁴⁰, onde as condições de reflexão observadas são condizentes aos operadores de simetria (2_1 e n). Esses operadores de simetria indicam que ocorre um eixo de rotação acoplado a uma translação. A representação 2_1 (dois um) indica rotação de 180° e translação de $\frac{1}{2}$ de unidade de cela na direção do eixo.

Já os espelhamentos seguidos de translação, geralmente por meia unidade de vetor de cela são chamados de *Glides Planes*, um glide plane diagonal aos eixos dos vetores da cela é representado por símbolo n .⁴¹

As representações gráficas da estrutura cristalina foram executadas através dos programas DIAMOND³⁸ e ORTEP³⁹. A tabela 1 presente no capitulo quatro reúne as informações da coleta de intensidade e dados do refinamento das estruturas cristalinas de todos os complexos sintetizados, por sua vez a Tabela 2 reúne as informações de condição de reflexão do grupo espacial $P2_1/n$.

Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14), sistema cristalino monoclinico.

Dominio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação/ Direção Cristalográfica
Integral	hkl	--	Tipo Bravais
Serial	$0k0$	$k = 2n+1$	$2_1/[010]$
Zonal	hol	$h+1 = 2n+1$	$n/[010]$

Na Figura 18, é representada a projeção da unidade assimétrica para o complexo de cobre (II) com o ligante (L), $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde L= 5-[5-(4-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-]5-(4-bromofenil)-3-(4,5-dihidro-1H-pirazol-1-)-1,2,4-tiadiazol. Os dados oriundos da cristalografia demonstram que a formação do complexo se dá pela coordenação do átomo de nitrogênio do ligante de maneira monodentada ao centro metálico de Cu^{II} .

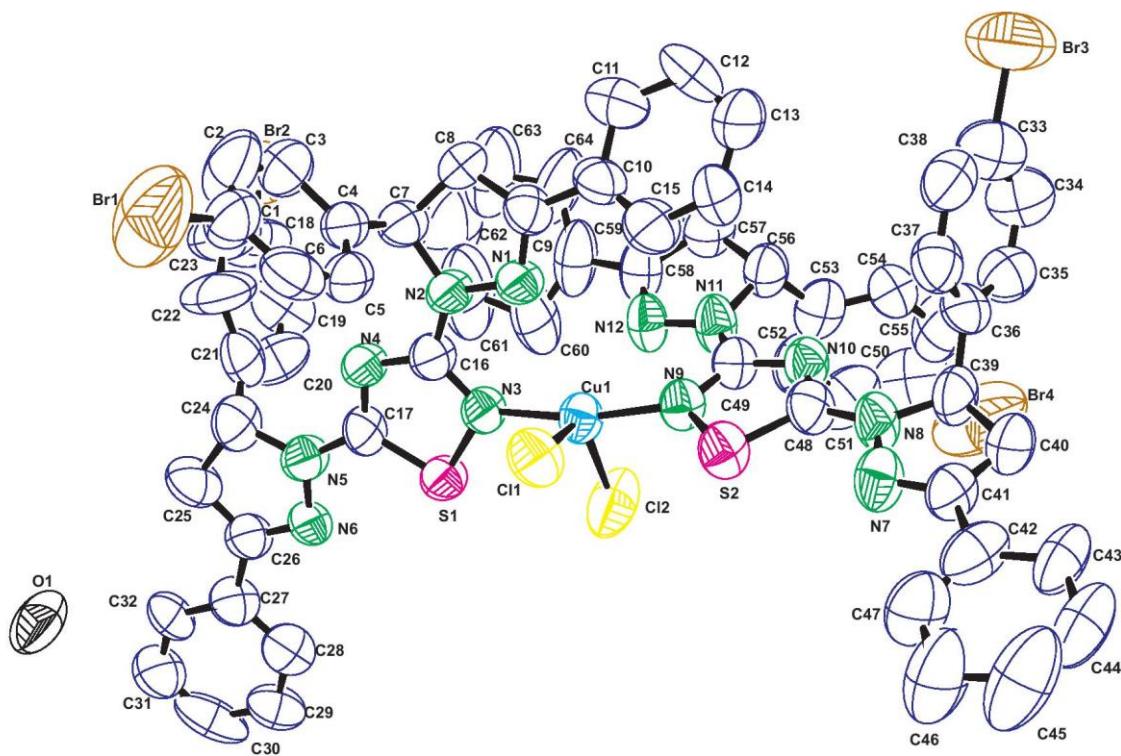


Figura 18. Projeção do ORTEP da unidade assimétrica do complexo dando ênfase as ligações N(3)—Cu(1)—N(9). Para uma maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Para uma melhor compreensão, visto que a projeção do ORTEP não explicita as ligações duplas e triplas, tem-se a Figura 19 desenvolvida no programa ChemDraw, onde podemos ver todas as ligações duplas do composto.

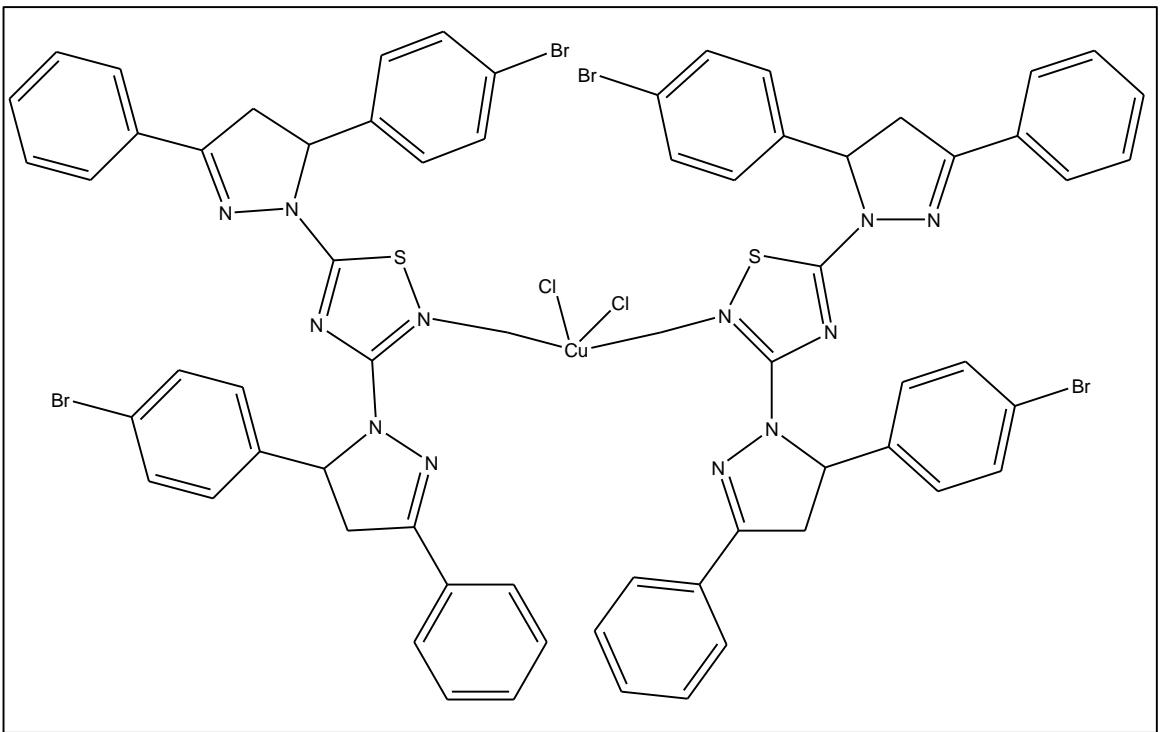


Figura 19. Estrutura do complexo no ChemDraw, os hidrogênio foram omitidos para melhor compreensão.

A estrutura cristalina mostra um complexo mononuclear neutro, contendo duas moléculas do novo ligante formado em solução, onde cada molécula do ligante coordena-se ao centro metálico através de uma ligação N–Cu. Se observarmos somente a estrutura cristalina, a maneira como ocorre a coordenação do ligante ao metal, pode nos induzir a erros, assim *Addison* e *Reedijk*'s desenvolveram uma técnica que nos permite calcular o parâmetro de trigonalidade (τ) o que indica a geometria correta do complexo, sendo que assim, pode complementar a técnica de difração de raio X.

Assim para um complexo com índice de geometria igual a 4, temos :

$$\tau_4 = 360^\circ - (\alpha + \beta) / 141^\circ$$

onde, α e β são os dois maiores ângulos, que podem ser escolhidos a partir da Tabela 3 de ângulos de ligação.⁴²

Tabela 3. Ângulos de ligação para o complexo.

N(9)-Cu-N(3)	168,1(3)
N(9)-Cu-Cl(1)	91,9(2)
N(3)-Cu-Cl(1)	94,6(2)
N(9)-Cu-Cl(2)	95,4(2)
N(3)-Cu-Cl(2)	89,9(2)
Cl(1)-Cu-Cl(2)	120,8(14)

$$\tau_4 = 360^\circ - (\alpha + \beta) / 141^\circ$$

$$\tau_4 = 360^\circ - (120.8 + 168.1) / 141^\circ$$

$$\tau_4 = 360^\circ - 288.97 / 141$$

$$\tau_4 = 0,5$$

Assim para esses autores, os valores de τ_4 igual a 1, a geometria será tetraédrico perfeito, já para τ_4 igual a zero, a geometria será quadrado planar perfeito.

	τ_4
Tetraédrico	1.00
Trigonal Piramidal	0.85
Gangorra	0.65
Gangorra	0.50
Gangorra	0.07
Quadrado Planar	0.00

Para os valores que variam de 0 a 1, podemos classifica-los como trigonal piramidal e ou gangorra. Através da Figura 20, podemos verificar que a geometria do complexo é do tipo gangorra.⁴²

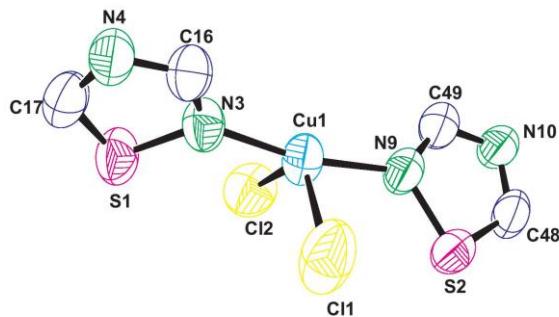


Figura 20. Projeção da unidade que indica a geometria do tipo gangorra do complexo.

A Tabela 4 indica os comprimentos de ligação entre o metal e os átomos doadores, sendo que estes valores estão de acordo com os relatados na literatura.⁴³

Tabela 4. Parâmetros geométricos: comprimentos das ligações moleculares do complexo(Å)

N(3)-Cu	1.943(7)
N(9)-Cu	1.941(7)
Cl(1)-Cu	2.307(3)
Cl(2)-Cu	2.336(3)

Ao observarmos as interações que o átomo de cobre faz com os átomos de nitrogênio (1) e (12), verificamos que a geometria do complexo pode ser considerada uma geometria octaédrica, essa deformação espontânea ocorre devido ao ligante possuir duas interações com o centro metálico.

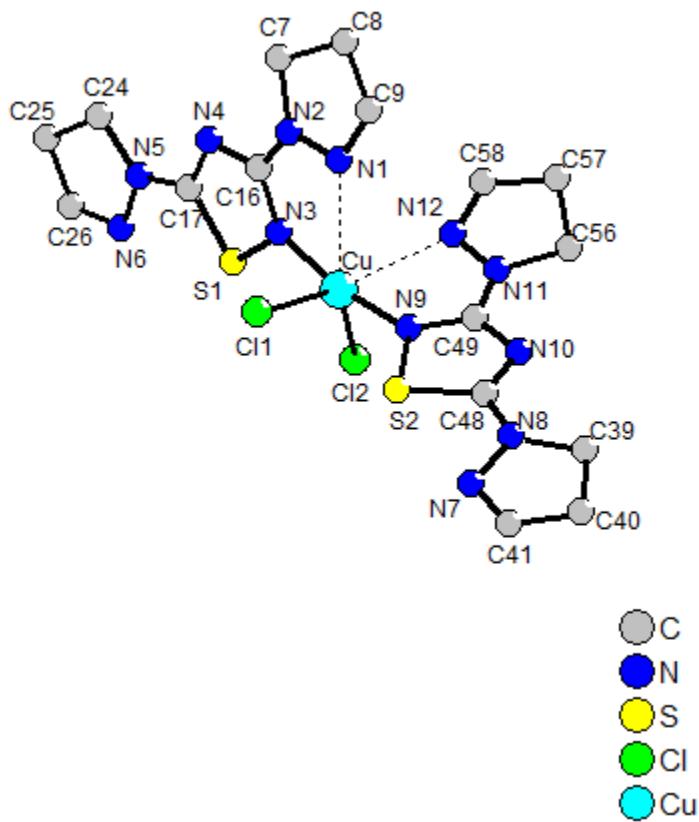


Figura 21- Interações entre os átomos de N e Cu vistas pelo Diamond.

Ao observarmos as interações presentes na Tabela 5, entre o átomo de cobre com os átomos de nitrogênio, verificamos que essas interações estão abaixo ao valor de 2,95 Å caracterizado pelo somatório dos Raios de Van Der Waals. Estas interações são mais fracas que as ligações em si, mas não podem ser desconsideradas.⁴⁴

Tabela 5. Medidas das distâncias interatômicas.

Átomo	Átomo	Distância (Å)
Cu	N12	2,558
Cu	N1	2,705

Assim a maioria dos complexos de Cu(II) apresentam uma estrutura octaédrica distorcida. Essa distorção ocorre por causa do desdobramento dos orbitais d do cobre em níveis de menos energia t_{2g} e maior energia e_g . Os nove elétrons d se distribuem da seguinte maneira: $(t_{2g})^6$ e $(e_g)^3$, como pode ser observado no figura 22, como o preenchimento do nível e_g não é simétrico, ocorre a distorção.

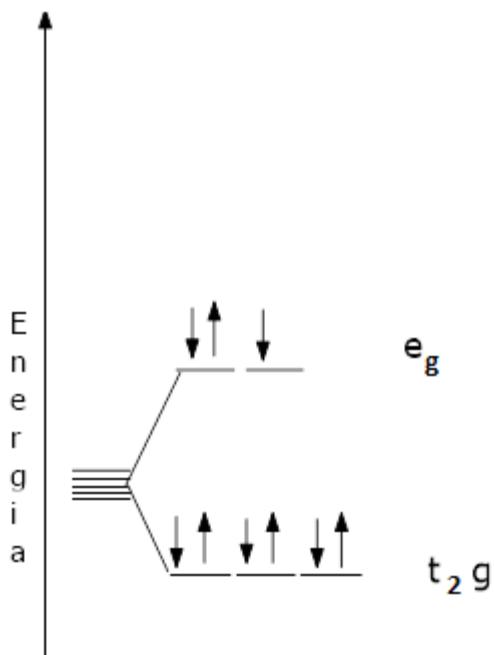


Figura 22- Diagrama de desdobramento de energia dos níveis de energia em um campo octaédrico.

5.3.Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

A partir da análise estrutural feita através da difração de raio X, a espectroscopia no infravermelho (IV) foi utilizada para complementar a caracterização do complexo pois a mesma determina os modos de coordenação do composto. Sendo que esta técnica fornece evidências sobre a presença de determinados grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. Devido à radiação no infravermelho os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Assim, eles vibram com uma amplitude aumentada, esse processo é quantizado, dando origem aos espectro, que ao invés de ser dado em linhas, o mesmo costuma aparecer com uma série de bandas, por que cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional.⁴⁵

Tendo como uma impressão digital de uma molécula, esta técnica pode ser utilizada como uma técnica auxiliar na caracterização do composto obtido.

Inicialmente serão discutidas as bandas mais significativas dos ligantes e posteriormente para o complexo.

No espectro de infravermelho do ligante, representado na Figura 23, observa-se bandas finas e intensas que correspondem à deformação axial [δ_{ax} (N-H)] de heteroaromáticos que aparecem na região de 3400-3055 cm⁻¹, as bandas na região de 1580 cm⁻¹ correspondem ao estiramento [v(C=N)], bandas na região de 1580-1485 cm⁻¹ correspondem a deformação angular [δ_{an} (N-H)] e as bandas que aparecem na região de 1375 correspondem ao estiramento [v(C=S)].

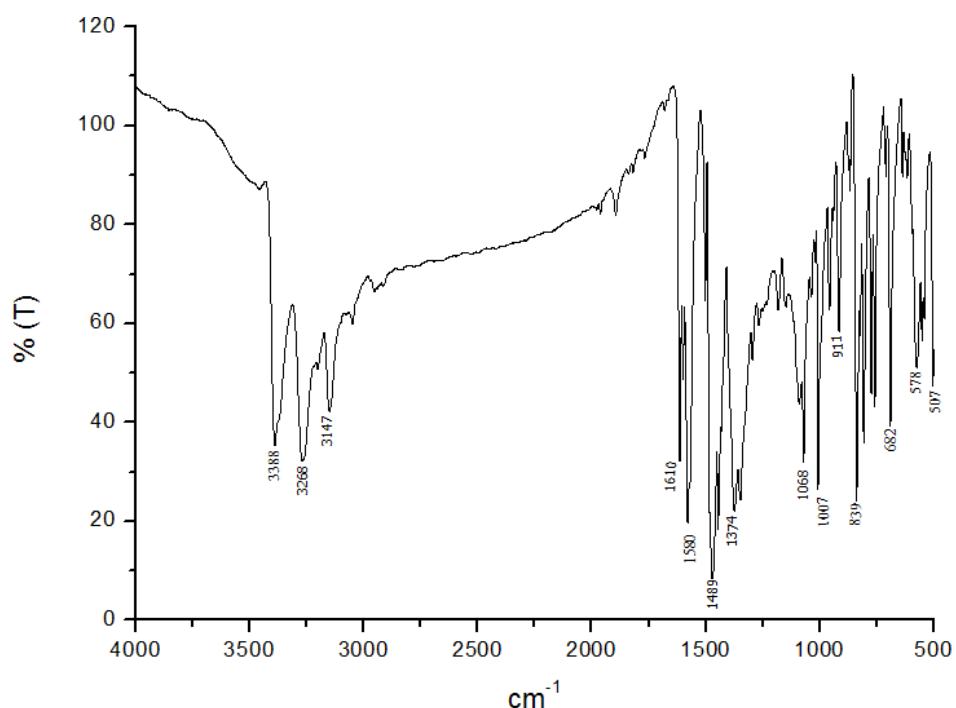


Figura 23. Espectro no infravermelho do ligante pirazolínico de partida.

No espectro de infravermelho do complexo podemos observar bandas presentes no ligante, porém como houve a formação de um novo ligante no meio reacional, bandas na região de 1138 cm⁻¹ correspondem ao estiramento simétrico da ligação C-S [v(C-S)] do ciclo, bandas na região de 1012 cm⁻¹ correspondem a deformação angular [$\delta_{an}(N=C-S)$] do ciclo, bandas na região de 897 cm⁻¹ correspondem a deformação axial [v N-H] e as bandas na região de 541 cm⁻¹ correspondem a deformação angular [$\delta_{an}C-S-C$] do novo ligante formado, como pode ser observado na Figura 24.

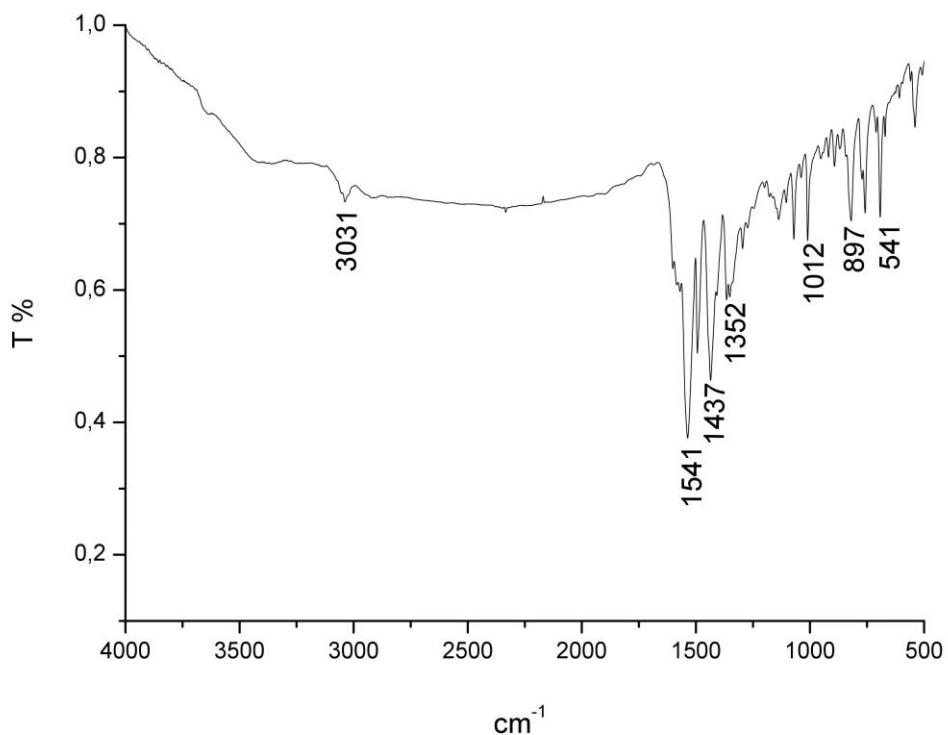


Figura 24. Espectro no infravermelho do complexo.

Para a melhor compreensão dos resultados obtidos na espectroscopia vibracional na região do infravermelho, reúnem-se na Tabela 6 as principais bandas e atribuições para os grupos funcionais.

Tabela 6. Principais bandas e respectivas atribuições para o ligante e complexo formado.

Vibrações Características	Frequências (cm^{-1})	
	Ligante	Complexo
$\delta(\text{N-H})$	3388	-----
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3047	3031
$\nu(\text{C=N})$	1610	1541-1437
$\nu(\text{C=S})$	1374	-----
$\nu(\text{C-S})$	-----	1138
$\delta(\text{N=C-S})$	-----	1012
$\delta(\text{N-H})$	-----	897
$\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	682	690
$\delta(\text{C-S-C})$	-----	541

Como houve a formação de um novo ligante, podemos observar que a banda de deformação axial [$\delta_{\text{ax}}(\text{N-H})$] de heteroaromáticos e as bandas correspondentes ao estiramento [$\nu(\text{C=S})$] presente no ligante inicial, não foram observadas no complexo. Como houve a formação do grupamento 1,3,4-tiadiazol, podemos observar a presença das bandas correspondentes ao estiramento simétrico da ligação C-S [$\nu(\text{C-S})$], bandas que correspondem a deformação angular [$\delta_{\text{an}}(\text{N=C-S})$] do ciclo, bandas que correspondem a deformação axial [$\nu(\text{N-H})$] e as bandas que correspondem a deformação angular [$\delta_{\text{an}}(\text{C-S-C})$], sendo que as mesmas não foram encontradas no ligante inicial.

5.4. Espectroscopia na Região do UV-Vis

Esta técnica fornece informações sobre as transições $d-d$, que nos permitem o conhecimento dos estados de oxidação e as geometrias de coordenação. Bandas fracas na região de 350-800nm são atribuídas às transições $d-d$ são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d , já bandas intensas em regiões abaixo de 350 nm, correspondem às transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga (TC).

Além dessas transferências, podemos observar também a transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), que ocorre na região do visível, com metais em estado de oxidação elevado e ligantes que contem elétrons não ligantes. Observamos também as transições internas do ligante (IL), comum em ligantes que apresentam ligações π e contenham pares de elétrons não ligantes e também em ligantes conjugados e sistemas aromáticos $\pi-\pi^*$. A Figura 25, nos traz o espectro do complexo e do ligante sobreposto, sendo que a análise foi feita em diclorometano.⁴⁶

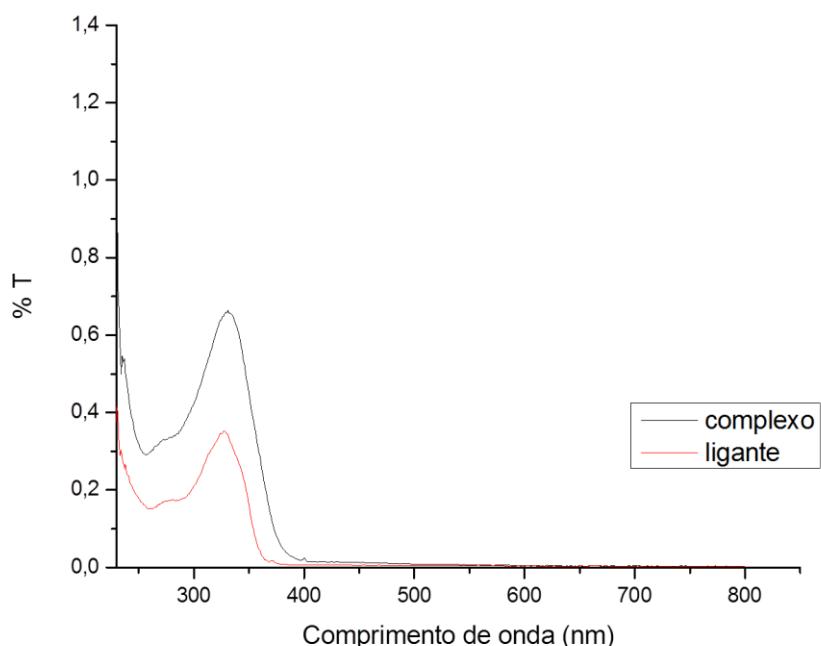


Figura 25. Espectro de UV-Vis do complexo e ligante em diclorometano a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L.

Para a realização das análises de absorção de UV-vis, as amostras foram solubilizadas em diclorometano, de modo a obter-se uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo então diluídas a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, a fim de se obter o seu espectro de absorção de UV-Vis.

Através da análise do espectro obtido, podemos observar a absorção da banda na região de 336 nm para o ligante, que caracteriza as transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ oriundas dos anéis aromáticos presentes no composto. Bandas que se encontram na região de menor energia do espectro são atribuídas a transição eletrônica do tipo $\eta \rightarrow \pi^*$, que são provenientes do TCLM (CSN \rightarrow Cu) provenientes do substituinte no núcleo pirazolínico.

No espectro eletrônico do complexo podemos observar um deslocamento batocrômico da banda de absorção, ou seja, nos compostos de coordenação observa-se esta banda de absorção em comprimentos de onde maiores de energia, o que sugere a coordenação do ligante ao centro metálico de cobre. Na Tabela 7, observamos os valores do comprimento de onda da banda de absorção do complexo e seu ligante.

Tabela 7. Máximo da bandas de absorção no UV-Vis para o complexo e seu respectivo ligante

Ligante	Complexo	Δ nm
327 nm	331 nm	4 nm

Na região de maior energia (< 400 nm) apresenta transições de transferência de carga do tipo LMTC ou MLTC, que são permitidas por Laporte.⁴⁷

Com o deslocamento de bandas observado, podemos atribuir como as transições eletrônicas do tipo MLTC ($N \rightarrow Cu$) que aparecem após a complexação do grupamento 1,3,4 tiadiazol ao centro de Cu(II), sendo que as transições eletrônicas do tipo intraligantes $\eta \rightarrow \pi^*$ não podem ser descartadas, pois elas podem estar sobrepostas às transições TCLM.

O íon metálico Cu(II), possui configuração eletrônica d^9 , com apenas um orbital para qual um elétrons pode ser promovido, assim a banda larga de absorção na região de 330 nm, pode ser oriunda dessas transições eletrônicas, sendo que, os nove elétrons d se distribuem da seguinte maneira: $(t_{2g})^6 (e_g)^3$, como o preenchimento do nível e_g não é assimétrico, observamos assim uma banda larga nesta região.⁴⁸

5.5. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis no Estado Sólido

Afim de discutirmos melhor os espectros de UV-Vis e como o ambiente pode interferir na absorção, realizou-se um estudo no estado sólido do complexo e seu respectivo ligante. As Figuras 26 e 27 representam os espectros de absorção UV-Vis do ligante e do complexo em solução e no estado sólido, a fim de comparar a influencia do solvente sobre as medidas de análise.

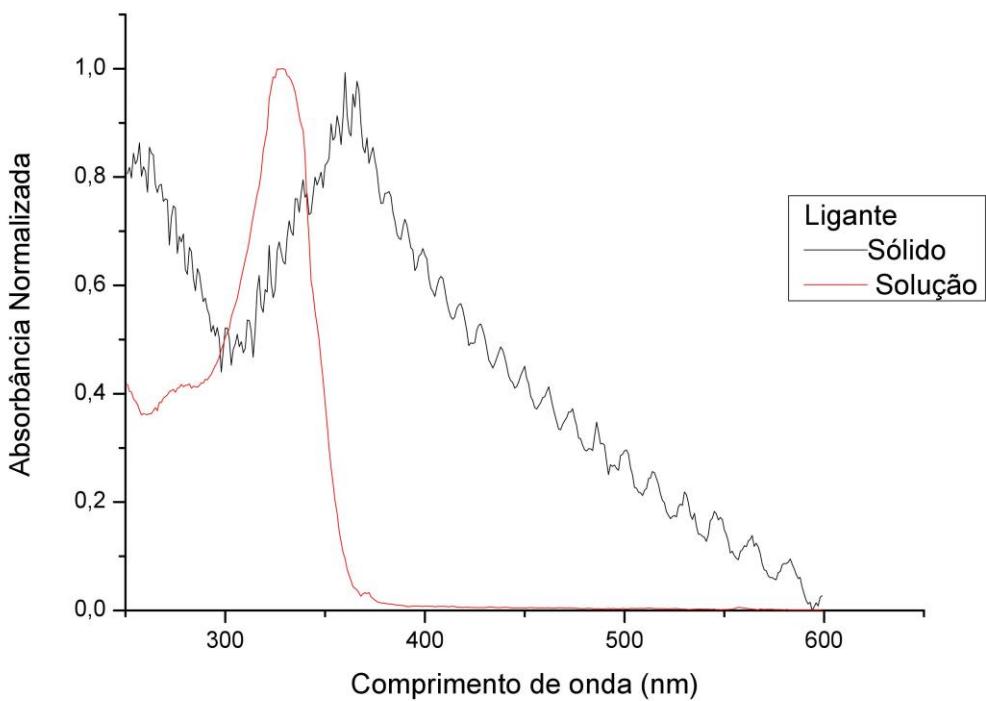


Figura 26. Espectro de absorção do UV-Vis em solução e no estado sólido para o ligante

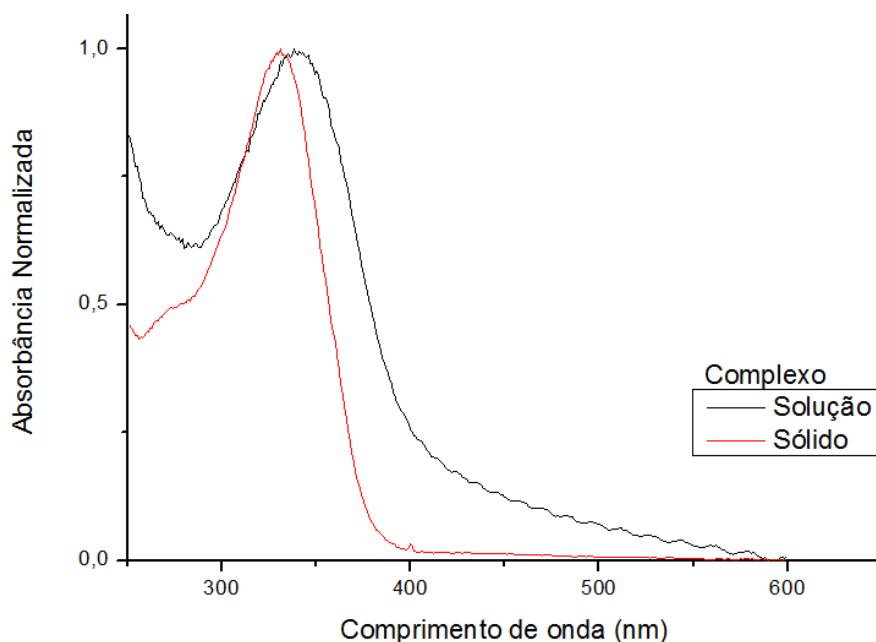


Figura 27. Espectro de absorção do UV-Vis em solução e no estado sólido para o complexo

Tabela 8. Bandas de absorção no UV-Vis do ligante e complexo em solução e no estado sólido.

	Bandas no estado sólido	Bandas em solução	Δ nm
Ligante	358	327	31 nm
Complexo	330	338	8 nm

Analizando de uma maneira comparativa os resultados de absorção do UV-Vis realizados, observamos que não houve alteração nos perfis do ombro e da banda de absorção das transições eletrônicas do tipo LMCT ($N \rightarrow Cu$) que aparecem após a complexação do grupamento 1,3,4 tiadiazol ao centro de Cu(II) e as transições eletrônicas do tipo intraligantes $\eta \rightarrow \pi^*$. Assim, verificou-se apenas uma pequena variação no comprimento de onda, demonstrando uma pequena influência do solvente sobre os resultados obtidos.

5.6.Estudos de Luminescência em Solução

A Luminescência é o fenômeno que engloba a fluorescência e a fosforescência, sendo que a mesma pode ser definida como a emissão de luz na faixa do visível do espectro eletromagnético como resultado de uma transição eletrônica. Assim primeiramente ocorre um processo de absorção de um quanta de luz (fóton) por uma molécula, essa quantidade de energia deve ser o suficiente para a promoção de um elétron de um estado fundamental para um estado excitado, como este estado é termodinamicamente instável, o elétron volta para o seu estado fundamental através de dois processos, a fluorescência e a fosforescência.

Apesar do ligante que se complexou ao íon metálico cobre ser diferente ao ligante inicial da síntese, o estudo de luminescência foi feito com o ligante inicial 5-(4-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-carbotioamida, nele estão presentes os anéis aromáticos, responsáveis pelas transições intraligantes IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

A investigação das propriedades luminescentes foi realizada para o complexo e seu respectivo ligante em solução de diclorometano, de modo a obter-se uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo então diluído a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. O espectro de fluorescência do ligante e do complexo pode ser observado na Figura 28.

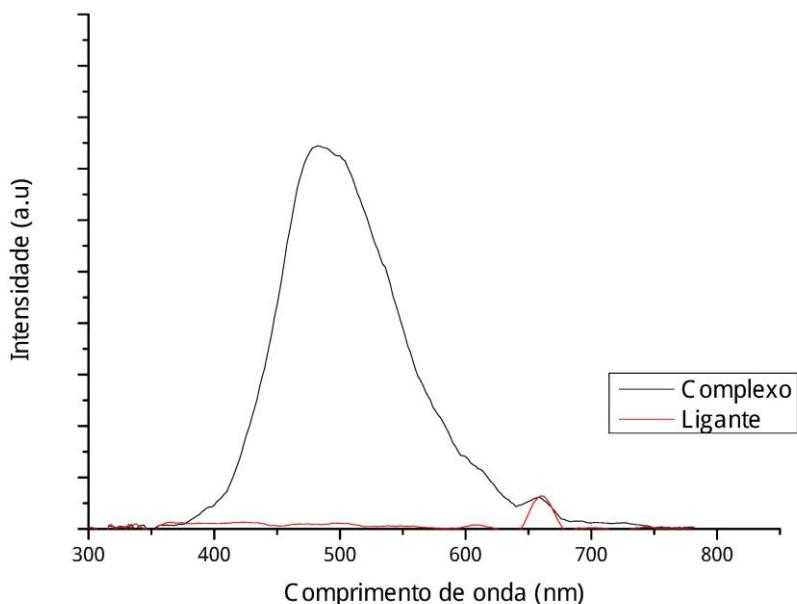


Figura 28. Espectro de emissão do complexo e seu respectivo ligante ($\lambda_{\text{ex}} 330 \text{ nm}$).

Ao analisarmos o espectro de excitação em 330 nm, do complexo e do ligante, podemos observar que as transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ provenientes dos anéis aromáticos possuem pouca contribuição, possuindo assim baixa intensidade de emissão no espectro do ligante. O complexo demonstra uma banda bem definida com um máximo de emissão em 490 nm.⁴⁸

O aumento na intensidade de emissão dos compostos pode ser atribuído à formação dos complexos, sendo que esta mudança é caracterizada pela coordenação do ligante ao íon metálico Cu^{II}. As transições eletrônicas do tipo MLTC que tem maior contribuição e intraligantes são responsáveis pelo aumento da luminescência que estão de acordo com as análises feitas através das medidas de absorção no UV-Vis, que também apresentam as bandas oriundas das transições eletrônicas mistas.

O cobre com configuração eletrônica d^9 , possui nove elétrons que se distribuem da seguinte maneira: $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Os três elétrons e_g ocupam orbitais dx^2-y^2 e dz^2 : dois num orbital e o terceiro no outro, podendo assim haver a transição de elétrons.

As transições eletrônicas responsáveis pelo aumento de emissão nos compostos são do tipo MLTC, provenientes de orbitais HOMO (orbital molecular ocupado de maior

energia), localizados no átomo de N para os orbitais LUMO(orbital molecular não ocupado de menor energia), localizados sob o eixo de ligação Cu—Cl(MLTC N→Cu — Cl).

A Tabela 9 apresenta os resultados comparativos (λ máximo de emissão) obtidos em solução de diclorometano para o complexo e o ligante.

Tabela 9. Bandas de emissão, em diclorometano, para o ligante e o complexo.

Composto	Banda de Emissão (nm)	Transição (atribuição)
Ligante	Baixa emissão	IL
Complexo	490	MLTC + IL

A Figura 29 mostram as diferenças de energia entre os máximos da banda de emissão e a banda de excitação (deslocamento de Stokes de 280,37nm), sendo que o espectro de emissão é imagem-espelho ao seu espectro de excitação.

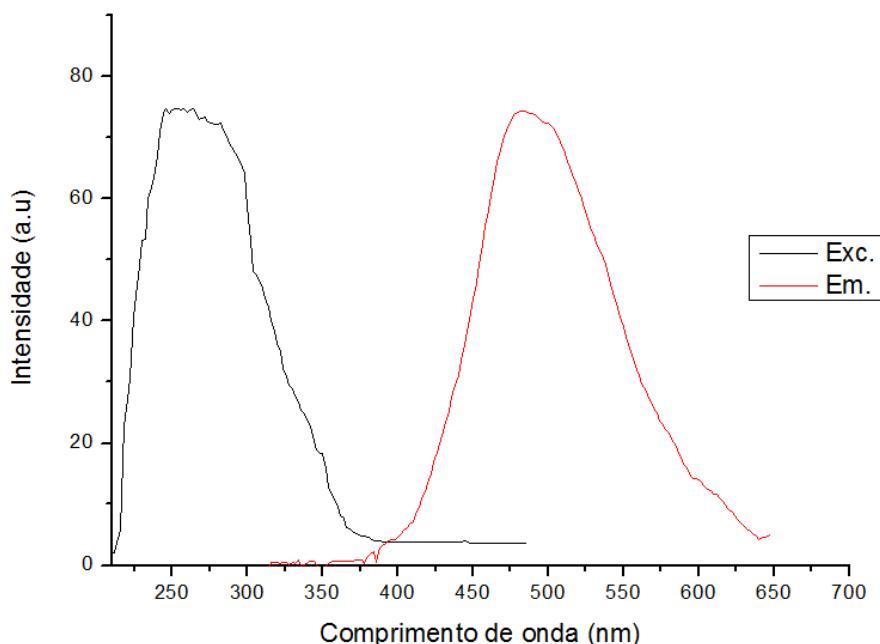


Figura 29. Espectro de excitação (λ 330nm), emissão (λ 490nm) para o complexo.

5.7. Estudos de Luminescência no Estado Sólido

Assim como na espectroscopia de UV-Vis, a fim de verificar os efeitos do solvente e como o ambiente pode interferir nos perfis de luminescência , realizou-se um estudo no estado sólido do complexo e seu respectivo ligante. A Figura 30, representa o espectro de emissão do ligante e do complexo no estado sólido.

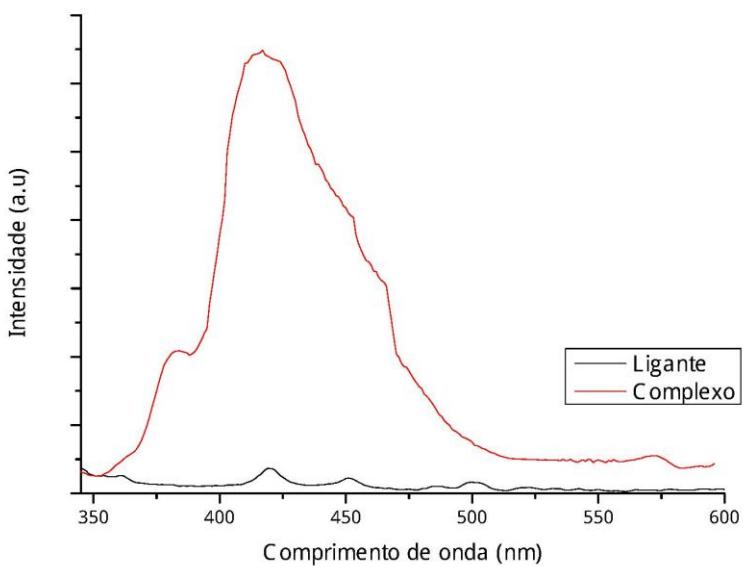


Figura 30. Espectro de emissão no estado sólido para o complexo ($\lambda_{\text{ex}} 330 \text{ nm}$).

O espectro de emissão do composto mostra uma banda com um comprimento de onda máximo de emissão de 416 nm para o complexo, sendo que a emissão observada corresponde a emissão da região do azul do espectro eletromagnético, já os ligantes possuem baixa emissão.

O íon cobre II livre, possui configuração d^9 , sendo que os mesmos estão distribuídos em 5d orbitais degenerados que, quando sob a influência do campo ligante, sofre o deslocamento em diferentes níveis de energia, o que possibilita as transições eletrônicas $d-d$. Assim, o aumento na intensidade de emissão observada com a formação do complexo, ocorre devido a coordenação do ligante ao centro metálico de Cu(II) e também ao surgimento de transições eletrônicas do tipo MLTC ($\text{N} \rightarrow \text{Cu—Cl}$), sendo que essas transições apresentam maior contribuição para a luminescência do que as transições intraligantes ($\pi \rightarrow \pi^*$) e ($\eta \rightarrow \pi^*$).

A Figura 31 mostra as diferenças de energia entre os máximos da banda de emissão e a banda de excitação, sendo que o deslocamento de Stokes é de 91 nm.

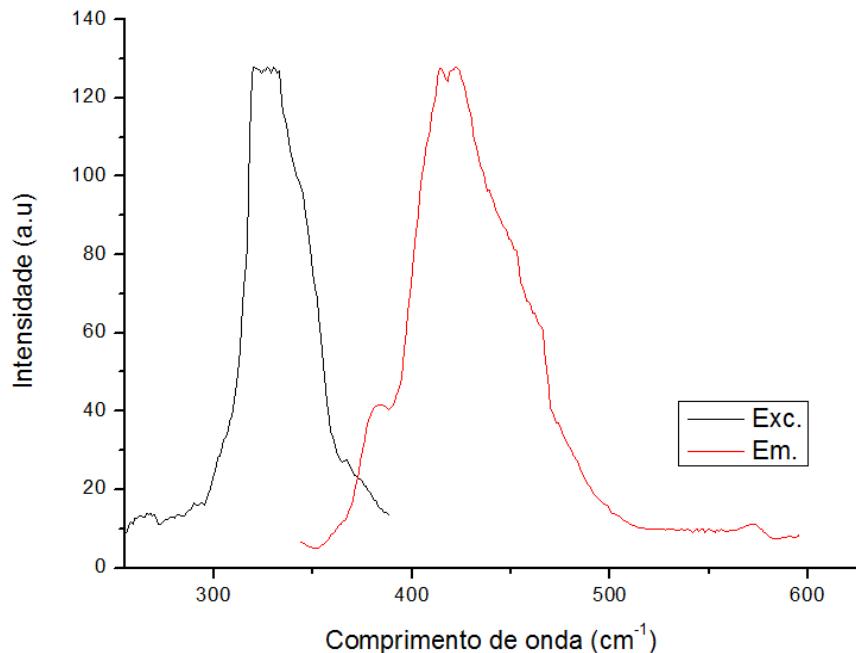


Figura 31. Espectro de excitação (λ 330nm), emissão (λ 416nm) para o complexo.

Podemos assim, atribuir que o mesmo orbital está envolvido nos processos de excitação e emissão.

A Figura 32 ilustra a comparação dos espectros do complexo no estado sólido e em solução.

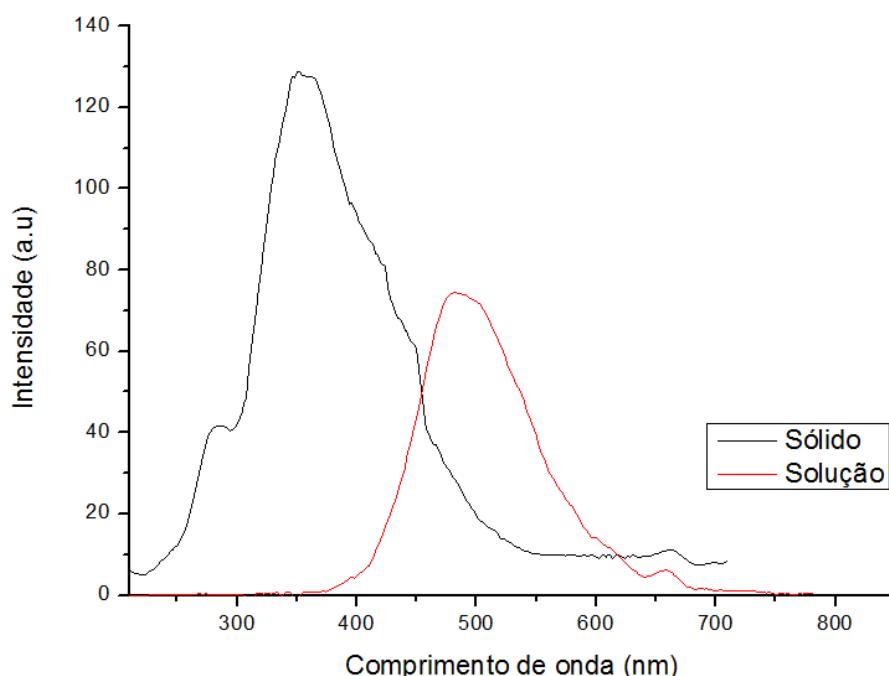


Figura 32. Espectro de emissão do complexo em solução e no estado sólido

Podemos observar um efeito hipsocrômico (deslocamento para menores comprimentos de onda) no estado sólido quando comparado ao espectro em solução, como também uma diminuição na intensidade de emissão do espectro em solução quando comparado ao espectro no estado sólido. Assim, podemos afirmar que para os experimentos de luminescência houve um efeito significativo do solvente. A Tabela 7, apresenta os resultados comparativos (λ máximo de emissão) obtidos em solução e no estado sólido para o complexo e seu ligante.

Tabela 10. Bandas de emissão, no estado sólido e em solução, para o complexo e o ligante.

Composto	Bandas em Solução	Bandas no estado sólido
Ligante	Baixa emissão	Baixa emissão
Complexo	490 nm	416 nm

Efeitos de concentração não podem ser descartados, sendo que os espectros de emissão foram feitos em soluções diluídas. Podemos observar que o complexo é um forte emissor na região do ultravioleta no estado sólido e em solução a emissão observada se encontra na região do azul do espectro eletromagnético.

5.8. Espectrometria de Massas

Com o intuito de verificar a capacidade de complexação do íon Cu(II) com o ligante nitrogenado e a presença de determinados grupos orgânicos, fez-se o presente estudo.

Na Figura 33, podemos observar o espectro de massas para o complexo, sendo que M é a nomenclatura utilizada para indicar o complexo. O pico em $m/z = 1432,07$ refere-se à perda de água e de dois átomos de cloro pelo complexo. Por ultimo, o pico $m/z = 685,02$ refere-se à massa molecular do ligante mais um átomo de hidrogênio.

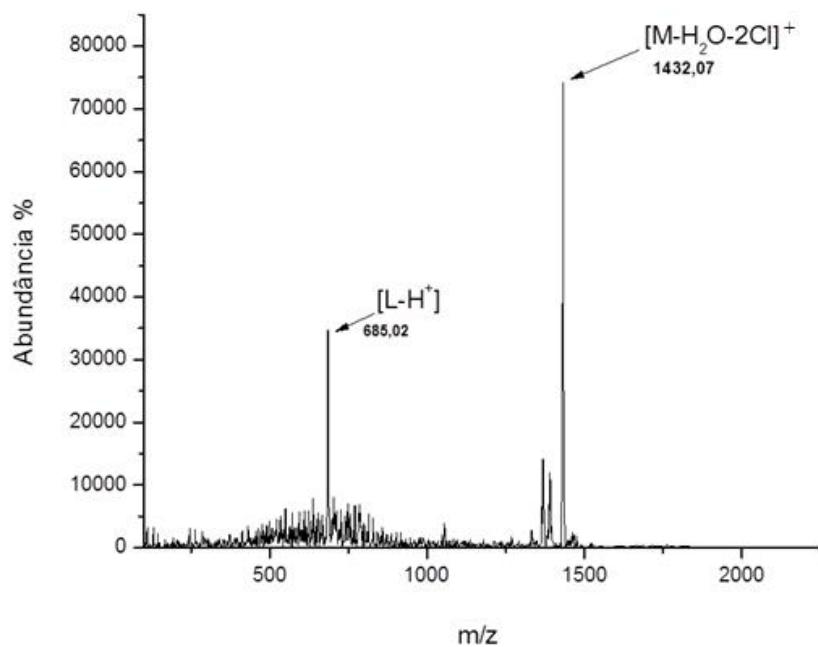


Figura 33. Espectro de massas do complexo, onde M representa o complexo e L representa o ligante.

Como a massa molecular do composto é de 1522,32 g/ mol, o espectro da Figura 34 foi ajustado para uma melhor compreensão.

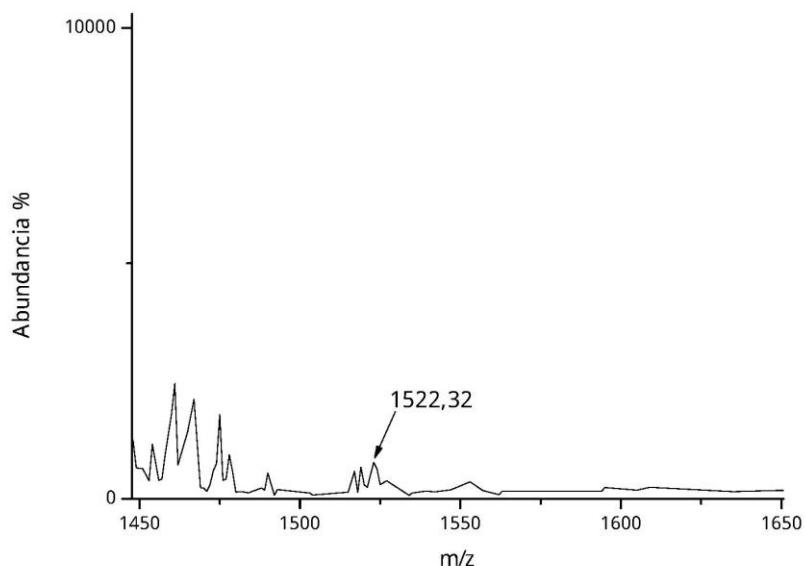


Figura 34. Espectro de massas que indica o pico do íon molecular do complexo.

Através da analise do espectro de massas obtido, podemos observar a presença dos isótopos presentes, sendo que estes picos ajudam na identificação estrutural do composto.

Um pico de maior intensidade sugere que o composto contém átomos de cobre. Se for um átomo de cobre o pico M^{+2} terá altura de 1/3 do pico molecular, como o composto possui átomo de cobre, observamos então ter picos, o pico do ^{63}Cu $m/z = 1432,07$ que tem abundância de 69,15% e o outro pico do isótopo ^{65}Cu $m/z = 1434,32$ que tem abundância de 30,85 %, que pode ser visualizado na Figura 36. O espectro foi ajustado para uma melhor compreensão dos valores dos isótopos encontrados. Os picos encontrados estão de acordo com os padrões apresentados na literatura, como pode ser visualizado na Figura 35.

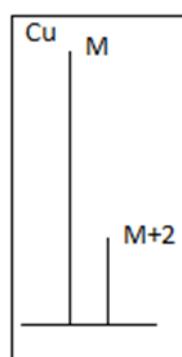


Figura 35. Subreposição linear dos picos padrões do Cobre.

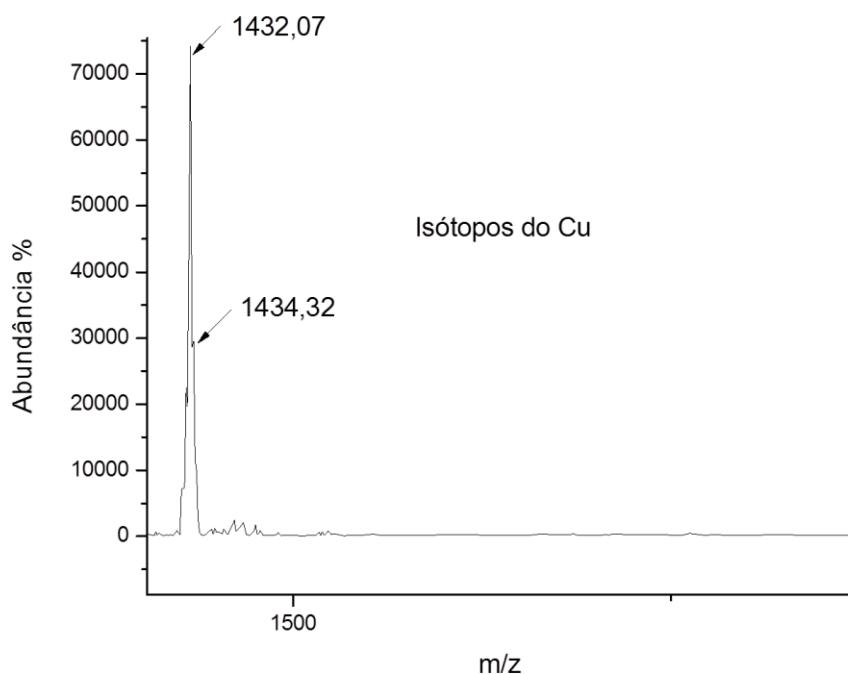


Figura 36 . Espectro de massas do complexo com isótopos do cobre.

Análogo ao cobre, também encontramos isótopos de bromo com, ^{79}Br $m/z = 685,02$ com abundância de 50,69 % e ^{81}Br $m/z = 687,09$ com abundância de 49,31 %, como encontramos dois átomos de bromo na molécula do ligante, encontramos três picos com valores de $m/z = 682,99$, $685,02$ e $687,09$ respectivamente, o que indica a presença de dois átomos de bromo, como pode ser visualizado na Figura 37. O espectro foi ajustado para uma melhor compreensão dos valores dos isótopos encontrados. Os picos encontrados estão de acordo com os padrões apresentados na literatura, como pode ser visualizado na figura 38.⁴⁹

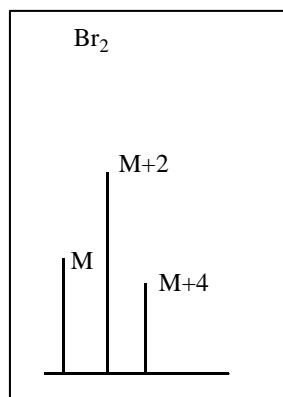


Figura 37. Subreposição linear dos picos padrões do Bromo.

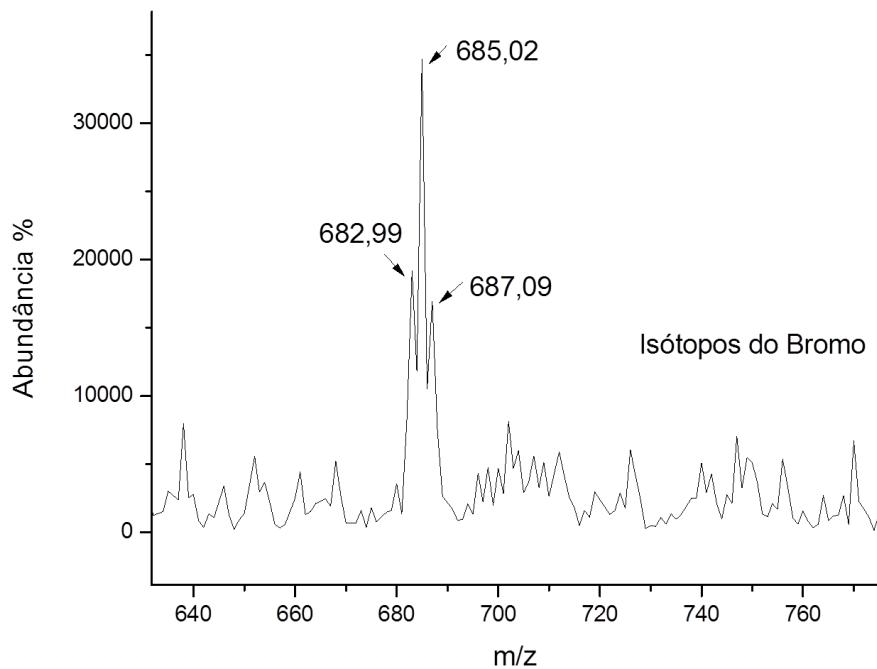
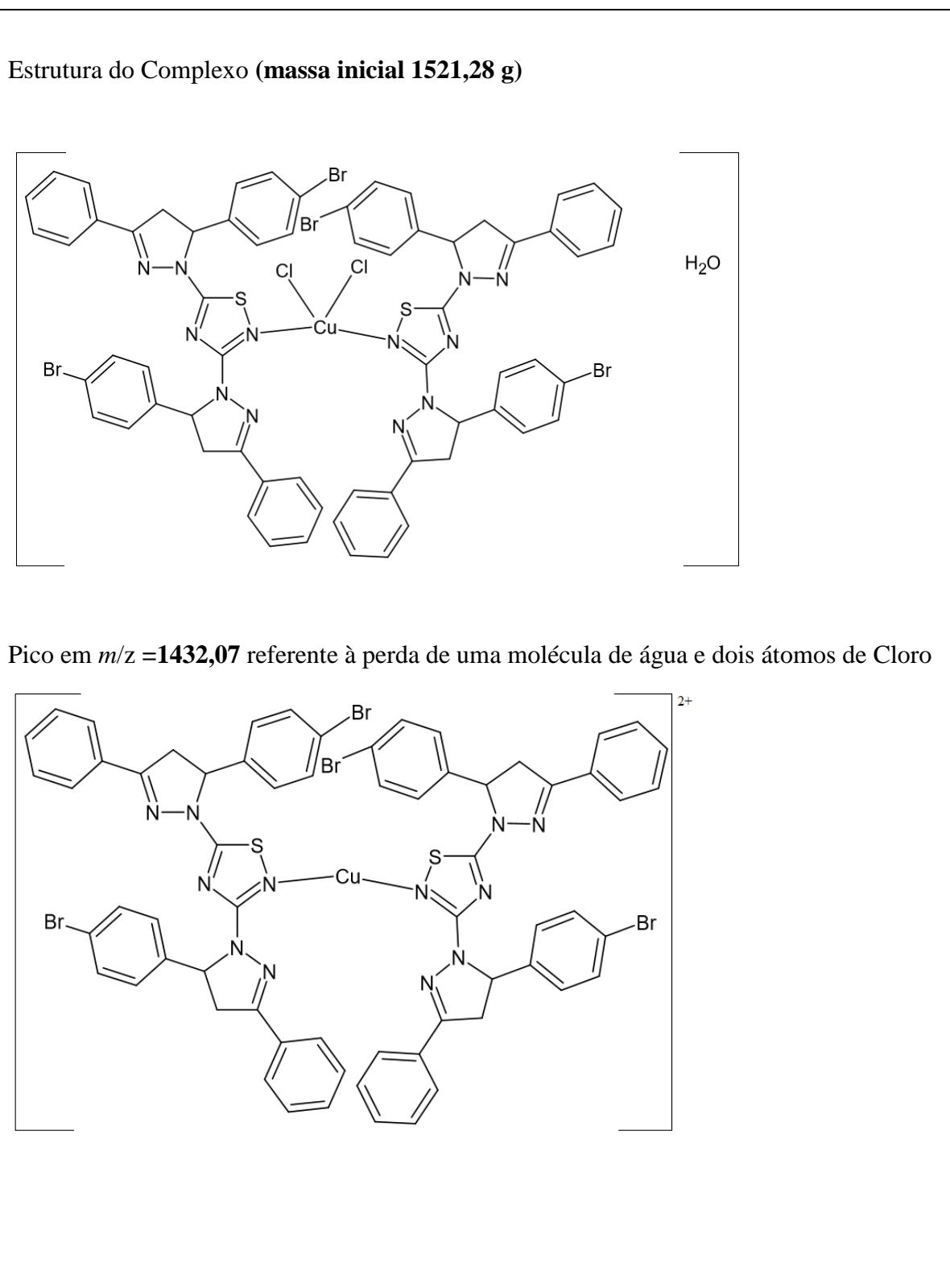


Figura 38 . Espectro de massas do complexo com isótopos do Bromo.

Para uma melhor compreensão, fez-se um esquema com as principais quebras encontradas no espectro de massas do complexo, que podem ser visualizadas no esquema.



Pico em $m/z= 685,02$ referente a massa de uma molécula de um ligante mais H^+ .

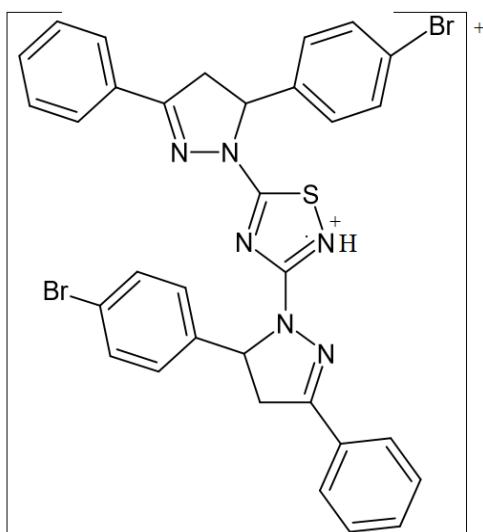


Figura 39. Esquema com as principais quebras encontradas no espectro de massas do complexo

5.9. Proposta do mecanismo de formação do novo ligante

A rota sintética inicial proposta tinha como base o ligante 5-(4-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1cabotiamida, com possível centro de complexação do cobre pelos átomos de enxofre e de nitrogênio. Porém de maneira inesperada, houve a formação de um novo ligante em solução, sendo que esta reação acredita-se ser catalisada pelo átomo de cobre.

Para a formação do novo ligante, o 5-[5-(4-bromofenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1]-5-(4-bromofenil)-3-(4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1)-1,2,4-tiadiazol, acredita-se que houve uma ciclização intramolecular. Este novo ligante não foi caracterizado através das espectroscopias de massas, de absorção no UV-Vis e no infravermelho pois o mesmo foi gerado *in-situ*.⁴⁴

Uma proposta para a formação deste ligante é descrita no esquema a seguir.

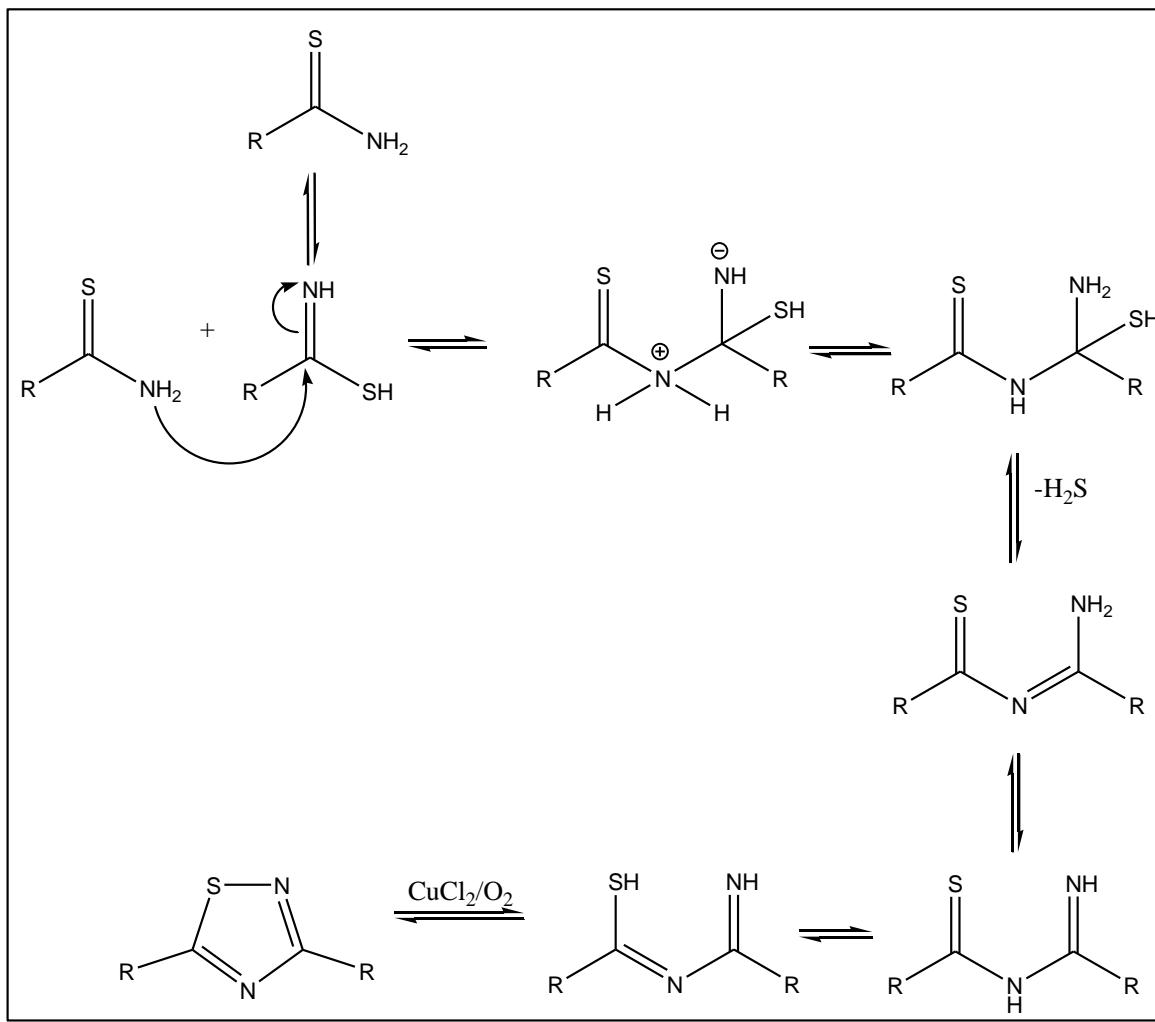


Figura 40. Esquema de uma proposta para a formação do novo ligante

CAPÍTULO 6.
CONCLUSÕES

6. CONCLUSÃO

O presente complexo foi sintetizado com sucesso, através da reação entre sal de cobre e um ligante carboxinamida, sendo que houve a formação de um novo ligante em solução.

A investigação da estrutura no estado sólido foi realizada e observou-se a formação de um complexo mononuclear de Cu (II). O estudo do comportamento espectroscópico dos compostos foi utilizado como ferramenta auxiliar na identificação do novo complexo sintetizado. Observa-se que os dados da análise elementar, espectroscopia no infravermelho e massas estão em concordância com a estrutura molecular obtida através da difração de raios-X.

As análises de luminescência indicam que o complexo é um forte emissor na região do ultravioleta no estado sólido e em solução, a emissão observada se encontra na região do azul do espectro eletromagnético.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

1. Coelho, A. L.; *Química Inorgânica. Sead/UECE.*, **2010**, 19-29.
2. Beraldo, H.; *Quim. Nova..* **2005**,.(06),3-5.
3. Trofimenko, S.; *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 115.
4. Bonarcoso, H. G.; Cechinel, C. A.; Pittaluga, E. P.; Ferla, C.; Porte, L. M.F.; *J. Braz. Chem. Soc.*,**2010**, 1656-1663.
5. Jorge, C. C.; Rodrigues, C.C.; Frade, V. P.; Aleixo, A. A.; Ferreira, T. M. S.; *Biochemistry and Biotechnology report*, **2013**, 70-72.
6. Haddad, P. S.; Mauro., A. E.; Frem, R. C. G.; *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 786-789, 2001
7. Filho, V. E. M.; Chierice, G. O.; Marques. A. L .B.; *Química Nova*,**1991**, 22(3)
8. Melo, J. O. F.; Augusti, R.; Donicci, C. L.; *Quim. Nova*, **2008** (29) 569-579.
9. Brogden, R. N.; *Drugs*. **1986** (32) 60-70
10. Brune, K .; Hinz, B.; *Drugs*. **2004** (50) 2391-2399
11. Deng, X., Mani, N.S. *Org. Lett.* **2006**(14) 3505-3508
12. Santos, M. S.; Gomes, A. O.; Bernardino, A. M. R.; Souza, M.C.; Khan, M. A.; Brito, M. A.; Castro, H. C.; *J. Braz. Chem. Soc.***2011**, 352-358.
13. Sudo, R.; Mendes, T.; Raimundo, N. Leal, D. Fraga, C. Barreiro, E.; Zapata-Sudo, G. *European 13 Journal of Pain* **2009** 55-285.
14. Avila, C. M.; Romeiro, N. C.; Rev. Virtual Quim., **2010**, 2 (1), 59-82.
15. Kumar, K. A.; Renuka, N. *Int.J.PharmTech* . **2013**,5.
16. Reddy, S.C.;Rao, L.S.; *Acta Chim. Slov.* 2010, 57, 726–732
17. Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; *Inor.Chem.Acta*. **2003** (42) 6741-6748
18. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5^a ed., Edgar Blucher, São Paulo, **1999**
19. Zanatta, N.; Fernandes, L.S.; Pretto, L. M.; Martins, M.A.P.; *SBQ*

20. Farag, A. M.; Abdelrahman, S. M.; Barakat, S. E.; Bayomi, A. H.; *Bioorg. Med. Chem.* 16. **2008**, 4569–4578
21. Farag, A. M.; Abdelrahman, S. M.; Barakat, S. E.; Bayomi, A. H.; *Bioorg. Med. Chem.* 16. **2008**, 881–889.
22. Kok, S. H. L.; Gambari, R.; Chui, C. H.; Yuen, M. C. W.; Lin,E.; Wong, R. S. M.; *Bioorg. Med. Chem.* (16), **2008**. 3626–3631.
23. Izquierdo, R. A.; Madureira, J.; Ramos, C. I. V.; Santana-Marques, M. O.G.; Santos, T. M.; *International Journal of Mass Spectrometry*,(301), **2011**, 143–150
24. Beloglazkina, E. K.; Majouga, A. G.; Mironov, A. V.; *Polyhedron* **2013** (63), 15–20
25. Gondim, A. L. N.; Barbosa, A. A. S.; Feitosa, A. K. S.; Araújo, V. E. N.; II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica, **2008**, 76-77.
26. Nogueira. C. M.;Parmanhan, B. R.; Farias P. P.; Corrêa, A. G.;*Rev. Virtual Quím.* **2009** 149-159
27. Abunada, N. M.; Hassaneen, H. M.; Miqdad, O.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**,975-987.
28. Oliveira, L.L.; Campadelli, R. R.; Bergamo, A.L.; Casagrande, O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**,1318-1328
29. Gressler, V.; Moura, S.; Flores A.F.C.; Colepicolo P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 1477-1483.
30. Dawood, K. M.; Ibrahim, H.I.; *Afinidad LXVIII.* **2011**, 412-416
31. Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Inorganic Chemistry*.**2003**, 239-241

32. Blower,J.P.; Lewis,J.S.;Zweit,J.*Nucl. Med. & Biol.***1996**. (23) 957-980
33. Kavlakoglu, E.; Elmali, A.; *Z. Naturforsch.* **2002**, 323–330
34. Devereux, M.; Maccann, M. *J Inorg Biochem.* **2004**. (6) 1023-31.
35. Mohammad A. O.; Manal, A. R. O.; Himashinie, V. K. D.; Dias, H. V. R. *Inorg.Chem.***2003**(42)8612-8614.
36. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a edição Pergamon Press, Grã Bretanha,**1988**.
37. Lin, J. C. Y.; Tang, S.S.; Vasam, C.S.; You, W. C.;Ho, T. W.; Huang, C.H.; Sun, B.J. Huang, C. Y.; Lee, C.S.; Hwang, W. S.; Chang, A.H.H.;Lin, I.J.B.;*Inorg. Chem.* **2008**(47) 2543-2551.
38. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”.
39. Farrujia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Crys.*
40. Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P.; *Ultrasonics Sonochemistry* **16** **2009**. 728–731
41. Hahn, T.;*International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group SSymmetry, 2nd ed.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
40. Delatorre, P.;Filgueira, W.; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 23, no. 2, **2001**, 211-214.
41. Addison, A. W.; Reedijk, J. *J.Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1984**.1356-1356

42. Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P.; *Dalton Trans*, **2007**, 955-964
43. Andjelkovic, K.; Tellgren, R.; Niketic, S. R. Sladic, D.; Poleti, D.; *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 29, No. 5, **1999**. 575-580
44. Bondi, A. *Phys. Chem.* **1964**, 68,441
45. Jameson, R. F.; IN: *Metal ions in biological systems*; **1981**, 12, 1-30.
46. Galo, A. L.; Colombo, M. F.; *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 2, **2009**, 488-492.
47. Pullman, B.; *Eletronic Aspects of Biochemistry*. **1964**. p 519-557.
48. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., pp. 1-10, 65-73, **1979**.
49. Dawood, K. M.; Alsenoussi M. A.; Ibrahim, I. H.; *AfinidAd LXViii*, **2011**. 412-416.

