



Serviço Público Federal

Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE
NOVOS COMPLEXOS FORMADOS A PARTIR DOS METAIS Co^{II}
E Cd^{II} COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS DERIVADOS DE
PIRAZOLINAS 1,3,5-TRI-SUBSTITUÍDAS**

Persiely Pires Rosa

Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

Campo Grande – 2017

Instituto de Química– UFMS

Cidade Universitária, s/n - Fone 067xx 3345-7010

Av. Senador Filinto Muller nº1555- CEP: 79070-900 - Campo Grande (MS)

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE
NOVOS COMPLEXOS FORMADOS A PARTIR DOS METAIS Co^{II}
E Cd^{II} COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS DERIVADOS DE
PIRAZOLINAS 1,3,5-TRI-SUBSTITUÍDAS**

Persiely Pires Rosa

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química – Nível de Doutorado da
Universidade Federal de Mato Grosso do
Sul para obtenção do título de Doutora
em Química (área de concentração:
Química)

Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

Campo Grande – 2017

Instituto de Química– UFMS
Cidade Universitária, s/n - Fone 067xx 3345-7010
Av. Senador Filinto Muller nº1555- CEP: 79070-900 - Campo Grande (MS)
<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Ata de Defesa de Tese
Programa de Pós-Graduação em Química
Doutorado

Aos dezessete dias do mês de novembro do ano de dois mil e dezessete, às treze horas, no Anfiteatro do Instituto de Química, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Gleison Antonio Casagrande (UFMS), Vânia Denise Schwade (UFGD), Leandro Moreira de Campos Pinto (UFMS), Anderson Rodrigues Lima Caires (UFMS) e Ernesto Schulz Lang (UFMS), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: **PERSIELY PIRES ROSA**, CPF 02763629180, Área de concentração em Química, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "**Síntese, Caracterização e Avaliação das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Novos Complexos Formados a partir dos Metais CoII e CdII com Ligantes Heterocíclicos Derivados de Pirazolinas 1,3,5-tri-substituídas**" e orientação de Gleison Antonio Casagrande. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu Parecer expresso conforme segue:

EXAMINADOR

Dr. Gleison Antonio Casagrande
Dra. Vânia Denise Schwade
Dr. Leandro Moreira de Campos Pinto
Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires
Dr. Ernesto Schulz Lang

ASSINATURA

[Assinatura de Gleison Antonio Casagrande]
[Assinatura de Vânia Denise Schwade]
[Assinatura de Leandro Moreira de Campos Pinto]
[Assinatura de Anderson Rodrigues Lima Caires]
[Assinatura de Ernesto Schulz Lang]

AVALIAÇÃO

Aprovada
Aprovada
Aprovado
APROVADA
Aprovada

RESULTADO FINAL:

Aprovação Aprovação com revisão Reprovação

OBSERVAÇÕES:

Deixei as revisões entregues no manuseio ao aluno.

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

[Assinatura do Presidente da Banca Examinadora]
Presidente da Banca Examinadora

[Assinatura da Aluna Persiely Pires Rosa]
Aluna

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelas bênçãos concedidas em minha jornada nesse mundo que nem sempre foram fáceis, mas com fé e força consegui vencê-las.

Aos meus pais Carlos Pécio Codorniz Rosa e Sirley Pires Rosa pelo eterno amor, apoio incondicional e por sempre acreditarem que eu seria uma Doutora.

A minha irmã Vinnya Pires Rosa pela parceria e carinho.

Ao meu esposo Fábio Gilberto Valente pela força nos momentos difíceis nos quais pensei em desistir, pelo amor e dedicação que manteve ao meu lado para não deixar que eu desanimasse.

A minha linda e pequenina filha Maria Eduarda Pires Valente, a qual com seu carinho e sorriso encantador me deu força para continuar essa caminhada.

Ao meu orientador professor Dr.º Gleison Antônio Casagrande que dedica seu tempo e esforços ao ensino, e por ter me ajudado nos momentos mais difíceis que passei, estendendo a mão sem me julgar e por ter acreditado que eu seria capaz.

Aos professores Dr. Lucas Pizzuti, Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires e Dr. Leandro Pinto pelo apoio e parceria.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação Ademar e Celestino pela atenção e amizade durante esse período.

Ao meu amigo e professor Hélio Loureiro que me ensinou a amar a Química.

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

Aos colegas de trabalho e amigos da escola JAP, pela ajuda e compreensão nos momentos de ausência.

Aos grandes amigos e parceiros que levarei para vida toda Lis Regiane Favarin, Guilherme Brum Laranjeira, Bruna Fernanda Rodrigues Martins, Keurison Magalhães, Cristiane Regina Winck, Ingridhy Ostaciana e Leandro Muller.

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

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização estrutural de novos complexos de Co^{II} e Cd^{II} baseados em ligantes pirazolinas 1,3,5-tri-substituídas. Os complexos foram obtidos através da reação de sais de cobalto (II) e cádmio (II) com o ligante na relação molar de 1:2, em uma mistura de solventes acetona/acetonitrila para os complexos de cobalto e metanol/diclorometano para os complexos de cádmio. Os complexos foram obtidos na forma de monocristais verdes (cobalto) e incolores (cádmio), apresentando luminescência com pico máximo de emissão em torno de 360 nm (cobalto) e 380 nm (cádmio), próximo ao azul quando excitados em 280 nm. A completa caracterização dos complexos preparados envolveu as técnicas de difratometria de raios X, análise elementar de CHN, RMN ^1H e ^{13}C , FT-IR, espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e espectroscopia de Fluorescência. Cálculos de orbital molecular foram efetuados a partir do método da Teoria de Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT) para auxiliar na interpretação das transições eletrônicas mistas do tipo (M+X)LCT apresentadas pelos materiais preparados.

Palavras-Chaves: Pirazolinas, complexos, cobalto (II) e cádmio (II), materiais luminescentes.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and structural characterization of new Co^{II} and Cd^{II} complexes based on 1,3,5-tri-substituted pyrazolines ligands. The complexes were obtained by reacting cobalt (II) and cadmium (II) salts and ligands in a molar ratio of 1:2 in a mixture of acetone/acetonitrile solvents for the cobalt complexes and methanol/dichloromethane for the cadmium complexes. The complexes were obtained as green monocrystals (cobalt) and colorless (cadmium), showing luminescence with a maximum emission peak around 360 nm (cobalt) and 380 nm (cadmium) near blue range when excited at 280 nm. The complete characterization of the prepared complexes also involved X-ray diffractometry, elemental analysis (CHN), ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis absorption spectroscopy and Fluorescence spectroscopy. Molecular orbital calculations were performed using the Time-Dependent Functional Density Theory (TD-DFT) method in order to the better understanding the interpretation of mixed electronic transitions of the (M + X) LCT type.

Keywords: Pyrazolines, Cobalt (II) and Cadmium (II) complexes; luminescent materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura fundamental das chalconas.....	20
Figura 2. a) Desprotonação de tiossemicarbazonas e estruturas de ressonância da forma aniônica. b) Complexação ao centro metálico e formação de anel de cinco membros.	22
Figura 3. Estrutura eletrônica do pirazol.....	23
Figura 4. Estrutura da Antipiridina.	23
Figura 5. Estrutura da Dipirona.....	23
Figura 6. Estrutura do celecoxib (a) e sildenafil (b).....	24
Figura 7. Modos de coordenação dos pirazóis.	25
Figura 8. Fórmula estrutural da cianocobalamina (vitamina B12).....	27
Figura 9. Estrutura do complexo $[\text{CoL}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Átomos de hidrogênio, íon nitrato e solvato foram omitidos para clareza.	28
Figura 10. Estrutura do complexo bis $\{(\mu_2\text{-cloro})(1\text{-benzotiazol-2-il-3,5-dimetil-1H-pirazol-N2,N3'})\text{-dicloro-cobalto(II)}\}$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.	29
Figura 11. Representação da estrutura molecular do complexo CdL_2I_2 . Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.	30
Figura 12. Estrutura do complexo $[\text{CdCl}_2(\beta\text{-pic})_2]_n$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.....	31
Figura 13. Estrutura do complexo $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.....	32
Figura 14. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 1 de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.	44
Figura 15. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 2 de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.	45
Figura 16. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 3 de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.	45
Figura 17. Esfera de coordenação do centro metálico de Co^{II} nos complexos.....	46

Figura 18. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 1 com centro de inversão. b) Projeção do plano cristalográfico <i>ab</i> e centro de inversão ($\bar{1}$).	48
Figura 19. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 2. b) Projeção do plano cristalográfico <i>ab</i>	48
Figura 20. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 3 com centro de inversão. b) Projeção do plano cristalográfico <i>ab</i> e centro de inversão ($\bar{1}$).	49
Figura 21. Projeção DIAMOND do Complexo 1 demonstrando as interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes (#1) $2-x, -y, 1-z$	50
Figura 22. Projeção DIAMOND do Complexo 2 demonstrando as interações intramoleculares via ligações de hidrogênio.	50
Figura 23. Projeção DIAMOND do Complexo 3 demonstrando as interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes (#1) $1-x, 1-y, -z$	51
Figura 24. Espectro de infravermelho do ligante L1.	53
Figura 25. Espectro de infravermelho do ligante L2.	53
Figura 26. Espectro de infravermelho do ligante L3.	54
Figura 27. Espectro de infravermelho do Complexo 1 ($[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$).	55
Figura 28. Espectro de infravermelho do Complexo 2 ($[\text{Co}(\text{L2})_2\text{Cl}_2]$).	55
Figura 29. Espectro de infravermelho do Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L3})_2\text{Cl}_2]$).	56
Figura 30. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 1 ($[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante L1.	58
Figura 31. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 2 ($[\text{Co}(\text{L2})_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante L2.	59
Figura 32. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L3})_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante L3.	59
Figura 33. Orbitais de fronteira do ligante L1. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do ligante L1 oriundos da difração de raios X.	61

Figura 34. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para ligante 1 (L1) em solução.....	62
Figura 35. Orbitais de fronteira do Complexo 3. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do Complexo 3 oriundos da difração de raios X.....	63
Figura 36. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para o Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$) em solução.....	64
Figura 37. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 1 $[\text{Co}(\text{L}1)_2\text{Cl}_2]$ e seu respectivo L1. (Região de 450 a 800 nm).	65
Figura 38. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 2 $[\text{Co}(\text{L}2)_2\text{Cl}_2]$ e seu respectivo L2. (Região de 450 a 800 nm).	65
Figura 39. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 3 $[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$ e seu respectivo L3. (Região de 450 a 800 nm).	66
Figura 40. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 1 $[\text{Co}(\text{L}1)_2\text{Cl}_2]$ em solução e no estado sólido.....	67
Figura 41. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 2 $[\text{Co}(\text{L}2)_2\text{Cl}_2]$ em solução e no estado sólido.....	67
Figura 42. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 3 $[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$ em solução e no estado sólido.....	68
Figura 43. Espectros de emissão do Complexo 1 $[\text{Co}(\text{L}1)_2\text{Cl}_2]$ com seu respectivo ligante L1 em diclorometano.....	70
Figura 44. Espectros de emissão do Complexo 2 $[\text{Co}(\text{L}2)_2\text{Cl}_2]$ com seu respectivo ligante L2 em diclorometano.....	70
Figura 45. Espectros de emissão do Complexo 3 $[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$ com seu respectivo ligante L3 em diclorometano.....	71
Figura 46. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 4 de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.	72
Figura 47. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 5 de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.	73
Figura 48. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 6 de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.	73

Figura 49. Esfera de coordenação do centro metálico de Cd ^{II} nos complexos.....	74
Figura 50. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 4 com centro de inversão (<i>i</i>). b) Projeção da cela unitária do Complexo 4 com operador de centro de inversão (<i>i</i>) ..	76
Figura 51. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 5 com centro de inversão (<i>i</i>). b) Projeção da cela unitária do Complexo 5 com operador de centro de inversão (<i>i</i>) ..	76
Figura 52. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo 6 com centro de inversão (<i>i</i>). b) Projeção da cela unitária do Complexo 6 com operador de centro de inversão (<i>i</i>) ..	77
Figura 53. Projeção DIAMOND Complexo 4, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria (#1) $-x+1, -y+1, -z+1$ para gerar átomos equivalentes. ..	78
Figura 54. Projeção DIAMOND Complexo 5, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria (#1) $-x, 1-y, 1-z$ para gerar átomos equivalentes.....	78
Figura 55. Projeção DIAMOND Complexo 6, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria (#1) $-x, -y+1, -z+1$ para gerar átomos equivalentes.....	79
Figura 56. Espectro de infravermelho do ligante L4.....	81
Figura 57. Espectro de infravermelho do Complexo 4 ([Cd(L1) ₂ I ₂]).....	82
Figura 58. Espectro de infravermelho Complexo 5 ([Cd(L2) ₂ I ₂]).....	82
Figura 59. Espectro de infravermelho do Complexo 6 ([Cd(L4) ₂ I ₂]).....	83
Figura 60. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 4 ([Cd(L1) ₂ I ₂]) e seu respectivo L1.	85
Figura 61. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 5 ([Cd(L2) ₂ I ₂]) e seu respectivo L2.	85
Figura 62. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 6 ([Cd(L4) ₂ I ₂]) e seu respectivo L4.	86
Figura 63. Orbitais de fronteira do Complexo 4. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do Complexo 4 oriundos da difração de raios X.....	87

Figura 64. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para o Complexo 4 ([Cd(L1) ₂ I ₂]).	89
Figura 65. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 4 ([Cd(L1) ₂ I ₂]) em solução e no estado sólido.	90
Figura 66. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 5 ([Cd(L2) ₂ I ₂]) em solução e no estado sólido.	90
Figura 67. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 6 ([Cd(L4) ₂ I ₂]) em solução e no estado sólido.	91
Figura 68. Espectros de emissão do Complexo 4 ([Cd(L1) ₂ I ₂]) com seu respectivo ligante L1.	92
Figura 69. Espectros de emissão do Complexo 5 ([Cd(L2) ₂ I ₂]) com seu respectivo ligante L2.	93
Figura 70. Espectros de emissão do Complexo 6 ([Cd(L4) ₂ I ₂]) com seu respectivo ligante L4.	93
Figura 71. Espectro de excitação ($\lambda_{em.}=370nm$) e emissão ($\lambda_{exc.}=280nm$) para o Complexo 5.	94
Figura 72. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo 4 [Cd(L1) ₂ I ₂] com seu respectivo ligante L1.	95
Figura 73. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo 5 [Cd(L2) ₂ I ₂] com seu respectivo ligante L2.	96
Figura 74. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo 6 [Cd(L4) ₂ I ₂] com seu respectivo ligante L4.	96
Figura 75. Espectro de excitação ($\lambda_{em.}=380nm$) e emissão ($\lambda_{exc.}=280nm$) para o Complexo 5.	97
Figura 76. Espectro de emissão do Complexo 5 em solução e no estado sólido.	98
Figura 77. Tempo (ns) x Intensidade de fluorescência, para os ligantes (L1, L2 e L4) e complexos (4, 5 e 6) em solução quando as amostras são excitadas em $\lambda_{exc.}=280\text{ nm}$.	99
Figura 78. Tempo (ns) x Intensidade de fluorescência para os ligantes (L1, L2 e L4) e complexos (4, 5 e 6) no estado sólido quando as amostras são excitadas em $\lambda_{exc.}=280\text{ nm}$.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos complexos 1, 2 e 3 de cobalto. ...	34
Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos complexos 4, 5 e 6 de cádmio. ...	35
Tabela 3. Propriedades físicas, rendimentos e pontos de fusão dos ligantes L1-L4 sintetizados.	39
Tabela 4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação dos Complexos 1, 2 e 3.	47
Tabela 5. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações dos complexos 1, 2 e 3.	51
Tabela 6. Principais bandas e respectivas atribuições para os ligantes L1, L2 e L3 e os complexos 1, 2 e 3.	57
Tabela 7. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.	61
Tabela 8. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.	63
Tabela 9. Valores comparativos de $\lambda_{\text{máximo}}$ obtidos através da espectroscopia de UV-Vis para os complexos em solução e no estado sólido.	69
Tabela 10. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para os Complexos 4, 5 e 6.	75
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio do Complexo 4.	79
Tabela 12. Principais bandas e respectivas atribuições para os ligantes e os complexos.	84
Tabela 13. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.	88
Tabela 14. Valores comparativos de $\lambda_{\text{máximo}}$ obtidos através da espectroscopia de UV-Vis para os complexos em solução e estado sólido.	91
Tabela 15. Tempos de vida médios (ns) dos Complexos 4, 5, 6 e L1, L2 e L4.	100
Tabela 16. Rendimento quântico relativo dos Complexos 4, 5 e 6 de cádmio.	102

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.Rota sintética dos ligantes L1-L4.	38
Esquema 2.Síntese dos complexos 1, 2 e 3 de cobalto (II).	39
Esquema 3.Síntese dos complexos 4, 5 e 6 de cádmio (II).	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- OLEDs- Diodos emissores de luz orgânicos
- RMN- Ressonância magnética nuclear
- TSC- Tiossemicarbazonas
- ONL- Óptica não-linear
- DMSO- D₆- Dimetilsulfoxido deuterado
- MLCT- Transferência de carga metal-ligante
- LMCT- Transferência de carga ligante- metal
- XLCT- Transferência de carga halogênio-ligante
- TD-DFT- Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
- (M+X)LCT- Transferência de carga metal+halo-ligante
- OM- Orbitais Moleculares
- L1- (5-(4-clorofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol)
- L2- (5-(4-metóxfenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil--4,5-diidro-1*H*-pirazol)
- L3- (5-(4-bromofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1*H*-pirazol)
- L4- (5-(4-fluorofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil--4,5-diidro-1*H*-pirazol)
- LED- Light Emitting Diode (diodo emissor de luz)
- IL- Intraligante
- UV-Vis- Ultravioleta-Visível
- t.a- Temperatura ambiente
- δ- Deformação
- v- Estiramento
- Ar- Aromático
- PMT- *Photo Multiplier Tube*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	17
1. INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2- OBJETIVOS.....	19
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO 3- REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3. REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1. Chalconas	20
3.2. Tiossemicarbazonas	21
3.3. Pirazóis.....	22
3.4. Química de Coordenação dos Pirazóis	24
3.5. Química de Coordenação do Co^{II}	25
3.6. Complexos de Cobalto e suas aplicações em sistemas biológicos e catalíticos.....	26
3.7. Química de Coordenação do Cd^{II}	29
3.8. Complexos de Cádmio e suas propriedades luminescentes	31
CAPÍTULO 4- PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1.1. MATERIAIS	33
4.1.2. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO.....	33
4.1.2.1. Ponto de Fusão	33
4.1.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier.....	33
4.1.2.3. Difratomia de raios X.....	33
4.1.2.4. Análise Elementar	36
4.1.2.5. Medidas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	36
4.1.2.6. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível	36

4.1.2.7. Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)	36
4.1.2.8. Espectroscopia de Fluorescência.....	37
4.1.2.9. Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo	38
4.2. Síntese dos Ligantes e Complexos.....	38
4.2.2. Síntese dos Complexos de Cobalto	39
4.2.3. Síntese dos Complexos de Cádmio	40
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5. Considerações Gerais sobre as Sínteses.....	43
CAPÍTULO 6- RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPLEXOS DE COBALTO	44
6.1. Estrutura Cristalina dos Complexos de Cobalto 1, 2 e 3	44
6.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho Médio	52
6.3. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis.....	58
6.3.1 Estudo em solução.....	58
6.3.2. Estudo no estado Sólido	66
6.4. Espectroscopia de Fluorescência	69
6.4.1. Estudos de Luminescência em Solução	69
CAPÍTULO 7- RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPLEXOS DE CÁDMIO	72
7. 1. Estrutura Cristalina dos Complexos de Cádmio 4, 5 e 6	72
7.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho Médio	80
7.3. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis.....	84
7.3.1. Estudo em solução.....	84
7.3.2. Estudo no estado Sólido	89
7.4. Espectroscopia de Fluorescência	92
7.4.1. Estudos de Luminescência em Solução	92
7.4.2. Estudos de Luminescência em Estado Sólido	95
7.5. Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo.....	98
7.6. Rendimento Quântico	101
8. CONCLUSÕES	103
9. REFERÊNCIAS	104
10. APÊNDICE	114

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os compostos de coordenação estão presentes na maioria dos processos químicos que envolvem espécies inorgânicas, em fenômenos vitais como a respiração e a fotossíntese, em incontáveis processos industriais importantes no cotidiano e num número incalculável de experimentos de laboratórios, sempre envolvendo processos ou produtos relacionados a Química de Coordenação ^[1].

A descoberta, ou melhor, a síntese dos primeiros compostos de coordenação deu-se no século XIX. A aparente não obediência dessa classe de compostos às regras de valência então estabelecidas tornava-os particularmente desafiadores para os químicos, quer do ponto de vista experimental, quer do ponto de vista teórico. Daí o emprego do termo complexo para essa classe, o qual passou a ser considerado um composto contendo um átomo ou íon central, ao qual estão ligados moléculas neutras ou íons, cujo número geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo central ou íon. Nesses compostos, o átomo central usualmente é um metal de transição ^[1]. Os primeiros complexos foram preparados pelas reações de sais metálicos com o amônio. Porém, logo se verificou que muitas outras espécies químicas podiam ser usadas em sínteses de compostos dessa natureza, sendo preparados muitos complexos de CN^- , NO_2^- , NCS^- e Cl^- , com sais de cobalto, cromo e platina, entre outros ^[1].

A obtenção de complexos de metais de transição com ligantes baseados em núcleos pirazolínicos tais como seus derivados, caracterizam-se como um importante campo de estudos dentro da química inorgânica devido a sua capacidade química de coordenação, pois apresentam dois átomos de nitrogênio com ligações químicas diferentes que os tornam ligantes promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas ^[2-5]. Outra característica importante desta classe de compostos reside em suas aplicações no desenvolvimento de novas drogas antitêrmicas e antireumáticas, podendo ainda ser utilizado como germicidas e fungicidas. Estudos comprovam que esta classe de compostos tem demonstrado atividade antimicrobiana seletiva frente a determinadas bactérias e leveduras, propriedades luminescentes e catalíticas ^[2-4].

Apesar dos efeitos relacionados com essa classe de ligantes já serem bastante conhecidos, a combinação destes com metais de transição, tais como o Co^{II} e Cd^{II} ,

podem resultar em compostos com potencial atividade biológica e/ou luminescente e catalítica.

A procura por compostos biologicamente ativos utilizando metais encontrados em enzimas no organismo, como Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, têm entusiasmado muitos pesquisadores, incentivando-os a entender os mecanismos de ação destes compostos. Dentre os agentes complexantes usados para este ramo de pesquisa pode-se destacar as tiossemicarbazonas. Estes ligantes são complexados com metais de transição em diversos estudos, por apresentarem atividades biológicas interessantes, como antibacteriana, antitumoral e antiviral [5,6].

Além de estudos sobre atividades biológicas dos complexos com metais de transição, há um enorme interesse em sintetizar novos complexos organometálicos e de coordenação como materiais de diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [7-9]. Estudos mostram que complexos de cádmio podem funcionar como bons emissores, em OLEDs, quando comparados com outros materiais, devido à sua larga resposta espectral. Uma extensa pesquisa está acontecendo para sintetizar novos complexos de cádmio contendo ligantes poliméricos para produzir vários complexos luminescentes [10-13].

Por esses motivos, o desenvolvimento de novos estudos de complexos de Co^{II} e Cd^{II} com essa classe de ligantes torna-se uma oportunidade de aproveitar as potencialidades e versatilidades que esses compostos apresentam.

A fim de avaliar a interação dos metais Co^{II} e Cd^{II} com os ligantes pirazolínicos, utilizou-se de técnicas como difratometria de raios X e análise elementar de CHN para elucidação estrutural dos novos complexos, e para analisar os comportamentos espectroscópicos, utilizou-se de técnicas como espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e fluorescência.

CÁPITULO 2- OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a preparação e a avaliação de sistemas cristalóquímicos baseados em complexos de cobalto (II) e cádmio (II), bem como a caracterização estrutural e o estudo de propriedades fotofísicas destes íons quando complexados com ligantes pirazolínicos 1,3,5-tri-substituídos.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a síntese dos ligantes 1,3, 5- trissubstituídos para a formação dos complexos.
- Efetuar a síntese e o estudo envolvendo a química de coordenação de complexos inéditos com os metais de transição Cobalto (II) e Cádmio (II) e ligantes baseados em núcleos pirazolínicos 1,3, 5- trissubstituídos.
- Investigar a organização estrutural no estado sólido dos compostos preparados através da técnica de difratometria de raios X em monocristais, buscando correlacionar efeitos eletrônicos e de volume de grupamentos orgânicos com as arquiteturas estruturais formadas.
- Fazer uma avaliação detalhada das ligações intra e intermoleculares existentes nestes sistemas cristalóquímicos através dos dados oriundos da difração de raios-X em monocristais.
- Utilizar resultados baseados na mecânica quântica (cálculos de orbital molecular) através da técnica de TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo) para auxiliar na interpretação das principais transições eletrônicas apresentadas pelos compostos preparados quando as análises envolvendo a espectroscopia de absorção molecular são efetuadas em solução e no estado sólido.
- Analisar o comportamento espectroscópico dos compostos preparados, utilizando-se de técnicas como a espectroscopia no infravermelho, espectroscopia por ressonância magnética nuclear, espectroscopia no UV-Vis e espectroscopia de fluorescência.

CÁPITULO3-REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão tem como objetivo relatar as propriedades químicas, físicas e biológicas das chalconas, tiossemicarbazonas, pirazóis, descrever alguns complexos de cobalto e cádmio e suas propriedades farmacêuticas e ópticas, tendo como ponto de partida a análise de moléculas estruturalmente similares já relatadas na literatura.

3.1. Chalconas

São cetonas α , β -insaturadas, que apresentam o núcleo 1,3- diarilprop-2-en-1-ona (Figura 1) e o esqueleto $C_6-C_3-C_6$, considerado privilegiado no desenho de fármacos [13,14]. Considerados compostos precursores da via de biossíntese dos flavonóides, encontrados largamente nos vegetais, principalmente nas pétalas das flores, onde tem um importante papel na polinização das plantas [15].

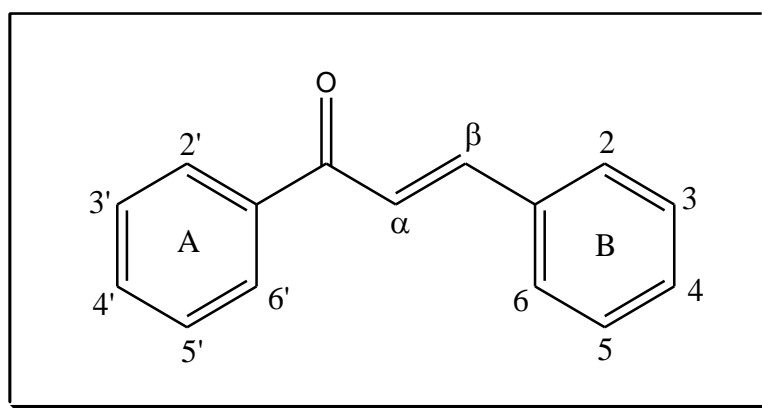


Figura 1. Estrutura fundamental das chalconas.

As chalconas e seus derivados têm recebido grande atenção devido a sua estrutura relativamente simples e à diversidade de atividades farmacológicas que apresentam [16-18]. Entre elas, podemos citar atividades antibacteriana, anti-inflamatória e antifúngica [19-21]. Essa vasta gama de atividades, é em grande parte, atribuída às inúmeras possibilidades de substituições nos anéis aromáticos das chalconas, pois a metodologia de síntese das mesmas, baseada na condensação de Claisen-Schmidt,

possibilita a obtenção de uma grande quantidade de compostos, uma vez que existem inúmeros benzaldeídos e acetofenonas comerciais que podem ser combinados, fornecendo uma vasta variedade estrutural ^[22].

3.2. Tiossemicarbazonas

Tiossemicarbazonas (TSC) provenientes de vários aldeídos e cetonas ocupam lugar especial entre os ligantes orgânicos, uma vez que apresentam vários átomos N, S-doadores possuindo excelentes habilidades quelantes e diferentes modos de coordenação dependendo dos reagentes de partida e das condições de reação para suas obtenções ^[23]. As TSC constituem uma importante classe de compostos sintéticos bastante atrativos do ponto de vista científico, uma vez que apresentam diversas atividades biológicas, tais como antiviral ^[24], antibacteriana ^[25], antiprotozoária ^[26] e antitumoral ^[27].

Estudos mostram que as TSC possuem alta habilidade de quelar a centros metálicos como ferro, cobre e zinco, sendo uma estratégia bastante atrativa para o desenvolvimento de drogas antitumorais ^[28]. Em sua forma mais simples, a coordenação a centros metálicos ocorre após rápida perda de um próton ácido na posição N², provocando uma deslocalização de carga ao longo da cadeia, originando um ligante aniônico com atração por cátions (Figura 2a). A presença de bases de Lewis com polarizabilidades diferentes (N = duro e S = mole) e a deslocalização da carga aniônica ao longo da cadeia principal confere a estes ligantes o caráter de base intermediária, o que favorece a interação com qualquer tipo de ácido de Lewis, isto é, permite coordenarem-se aos mais variados tipos de metais, independentemente de sua condição duro ou mole (Figura 2b).

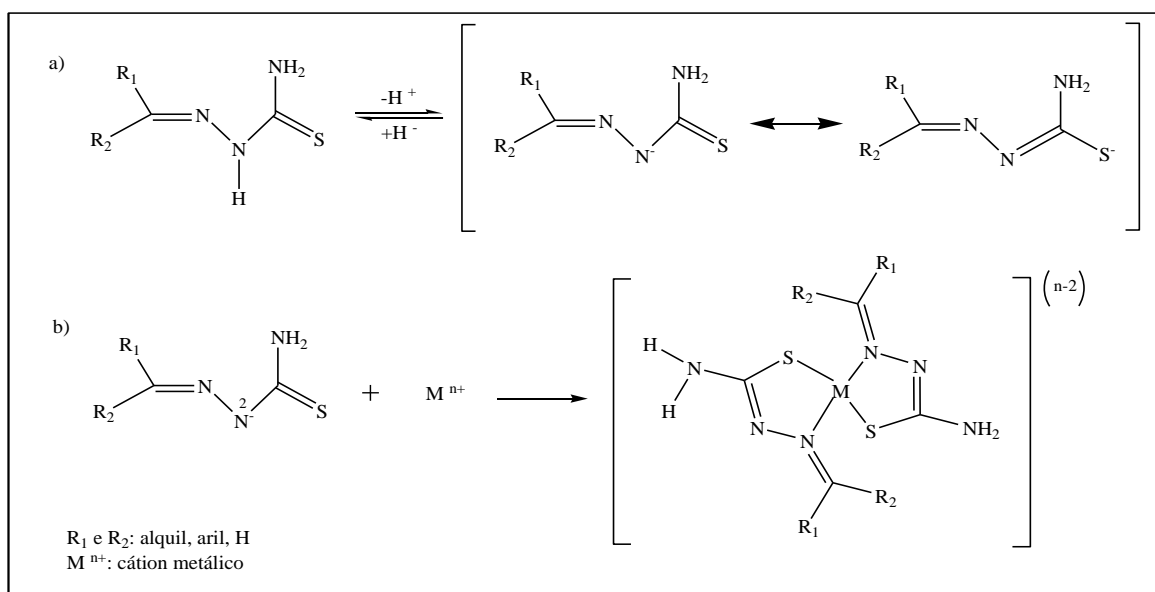


Figura 2. a) Desprotonação de tiossemicarbazonas e estruturas de ressonância da forma aniônica. b) Complexação ao centro metálico e formação de anel de cinco membros.

Visto que tiossemicarbazonas apresentam-se como uma classe de compostos com diversas aplicações, principalmente em química medicinal, a síntese de novas moléculas a partir dessa classe juntamente com as chalconas, torna-se interessantes. Vinculada a esta afirmação, se encontra adiante a discussão estrutural de uma nova classe de compostos conhecidos como pirazóis, oriunda de possíveis reações entre chalconas e TSC.

3.3. Pirazóis

Os pirazóis são heterociclos aromáticos de cinco membros, pertencem à família dos 1,2-azóis e possuem, em sua estrutura, três átomos de carbono e dois átomos de nitrogênios adjacentes ^[29], como mostra a Figura 3.

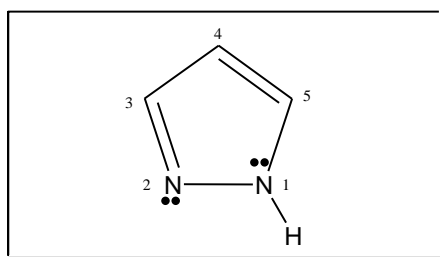


Figura 3. Estrutura eletrônica do pirazol.

Pirazóis de ocorrência natural são raros, no entanto, os pirazóis de origem sintética suscitam cada vez mais a atenção por suas propriedades biológicas, estruturais, catalíticas e luminescentes ^[30,31].

Em 1884, enquanto tentava sintetizar compostos quinolínicos com propriedades antipiréticas, o químico alemão Ludwig Knorr descobriu a antipiridina (Figura 4), um derivado da pirazolona, composto com propriedades analgésica, antipirética e antirreumática, porém muito tóxica ^[32].

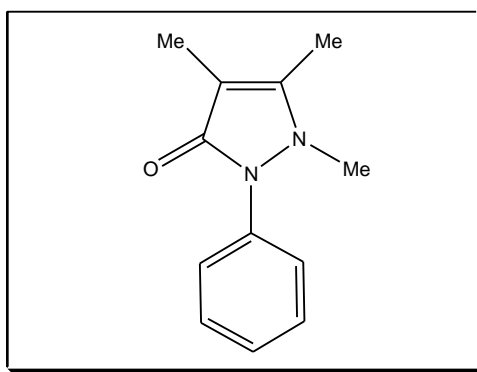


Figura 4. Estrutura da Antipiridina.

Devido à toxicidade da antipiridina durante alguns anos, o interesse pelos derivados pirazolínicos diminuiu. Porém, com o objetivo de eliminar a toxicidade deste composto e salientar suas propriedades antipiréticas, em 1921, o laboratório Hoechst sintetizou a dipirona (Figura 5), que foi obtida através da substituição de uma das metilas do anel por metileno sulfoxisalato de sódio. Este derivado pirazolínico possui atividade antipirética e analgésica ^[32,33].

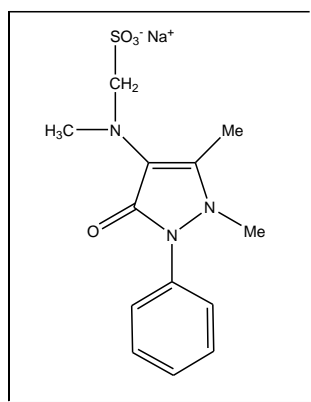


Figura 5. Estrutura da Dipirona.

Desde a dipirona a investigação sobre as propriedades farmacológicas dos derivados pirazolínicos está em expansão, registrando-se, na literatura, vários relatos destes compostos com atividades biológicas diversificadas. Foi durante a busca por novas drogas utilizando essa classe de moléculas que atualmente o laboratório Pfizer disponibiliza no mercado fármacos como o Celebrex e o Viagra, que possuem como princípio ativo o celecoxib (Figura 6a) e o sildenafil (Figura 6b), ambos derivados de pirazóis ^[34].

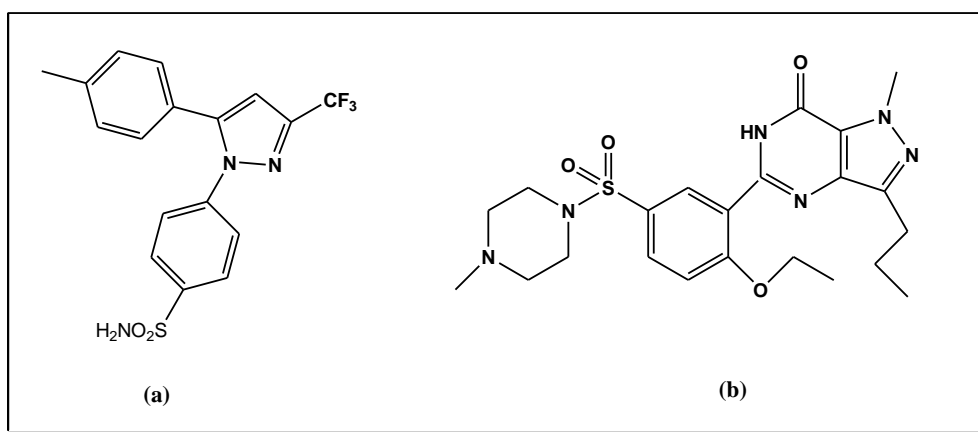


Figura 6. Estrutura do celecoxib (a) e sildenafil (b).

Desse modo, frente às várias pesquisas que demonstram a potencialidade das propriedades químicas, físicas e biológicas dos derivados pirazolínicos, torna-se evidente que estes representam uma classe promissora de compostos.

3.4. Química de Coordenação dos Pirazóis

Os pirazóis suscitam cada vez mais atenção, pois apresentam muitos derivados com propriedades diversificadas. Esses compostos são considerados ligantes promissores, uma vez que podem interagir de diferentes maneiras com metais de transição, e ocupam uma posição similar à da amônia e da piridina na série espectroquímica ^[35]. A presença de dois átomos de nitrogênio dispostos nas posições 1,2 do anel de cinco membros atribui aos pirazóis uma grande versatilidade quanto aos seus modos de coordenação ^[31]. Assim, os pirazóis, sem substituintes coordenantes, são capazes de atuar como:

a) Ligantes neutros monodentados: a coordenação ocorre via átomo de nitrogênio piridínico (N2) do pirazol neutro. (Figura 7 a).

b) Ligantes aniônicos monodentados: quando a coordenação se dá por apenas um átomo de nitrogênio (N1 ou N2) do pirazol aniônico. (Figura 7 b).

c) Ligantes aniônicos exobidentados: quando os dois átomos de nitrogênio (N1 e N2) do grupo pirazolato ligam-se a centros metálicos diferentes. (Figura 7 c).

d) Ligantes aniônicos endobidentados: ocorre quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se simultaneamente ao mesmo centro metálico. (Figura 7 d).

e) Ligantes pentahapto (η^5): ocorre quando todos os átomos do anel pirazolato interagem com o centro metálico. (Figura 7 e).

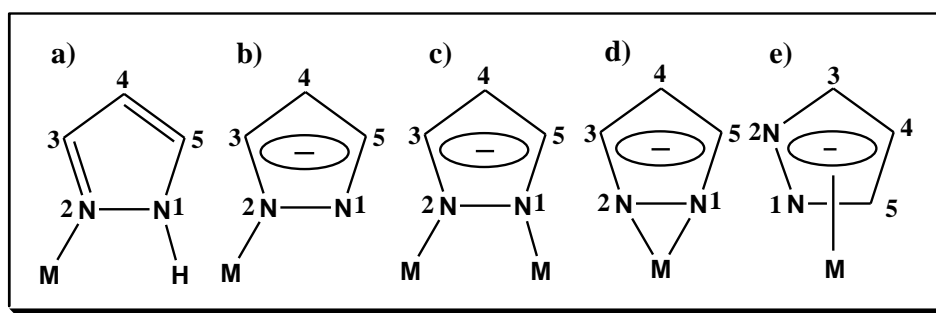


Figura 7. Modos de coordenação dos pirazóis.

A capacidade de coordenação é controlada pela natureza do íon metálico e os substituintes do anel do pirazol. Os substituintes nas posições 3 e 5 podem modificar as propriedades estereoquímicas. Considerando um substituinte na posição 4, pode alterar principalmente as propriedades eletrônicas [36-38].

Os vários modos de coordenação dos ligantes pirazolínicos os tornam promissores para síntese de complexos com a maioria dos metais da tabela periódica, acarretando promissoras investigações de comportamentos químicos, físicos e biológicos destes compostos.

3.5. Química de Coordenação do Co^{II}

Descoberto e isolado em 1735 sob forma impura, o novo metal foi chamado "cobalto", do alemão "kobald", que significa espírito maligno, subterrâneo, secreto, do interior da Terra [39].

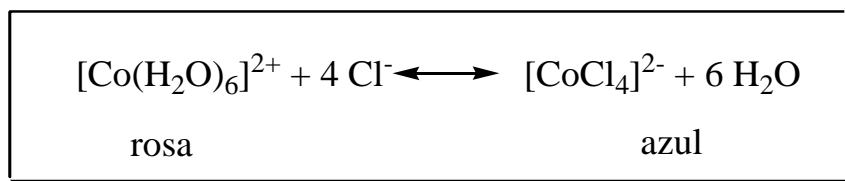
O cobalto, de símbolo Co, é um metal duro de coloração branco azulado brilhante, apresenta ponto de fusão alto, 1495°C, e ponto de ebulição a 3100°C, seu

número atômico é 27 e sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]4s^23d^7$, seu peso atômico é 58,93 u.m.a. e tem densidade relativa de $8,90 \text{ g.cm}^{-1}$ [39].

J.D.Lee explica as possíveis estruturas para o cobalto quando seu número de oxidação varia. O estado de oxidação (-1) apresenta complexos de forma tetraédrica, mas são poucos os complexos de cobalto com esse número de oxidação. Já os complexos de cobalto com oxidação (+1) possuem estrutura bipirâmide trigonal ou tetraédrica. Quando o Co apresenta oxidação (+2) sua configuração é $3d^7$ e seus complexos podem ser octaédricos de spin alto, porém a forma tetraédrica é bastante comum e a sua coloração é mais intensa para essa estrutura [39].

3.6. Complexos de Cobalto e suas aplicações em sistemas biológicos e catalíticos

Observa-se, através da diversidade de aplicações deste elemento, que os compostos de cobalto estão presentes em nosso dia a dia, seja na forma de complexos ou de compostos simples (vitamina B12, cloreto de cobalto, acetato de cobalto). Industrialmente, o cobalto pode ser empregado como agente secante para tintas a óleo e na fabricação de pigmentos coloridos para as indústrias de tintas. Uma aplicação prática consiste em empregar o cloreto de cobalto (II) como agente dessecante “sílica-gel”, para atuar como indicador de presença de água [39]. Este sal hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tem coloração rosa e é constituído por íons octaédricos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, os quais, sendo parcialmente desidratados por aquecimento, formarão o íon tetraédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, cuja cor é azul. Assim, quando o indicador na sílica-gel tiver coloração azul, o agente dessecante está ativo, mas deve ser substituído quando a coloração for rosa. De modo análogo, o íon octaédrico hidratado, ao reagir com excesso de cloreto, formará o íon tetraédrico de cor azul $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, segundo a reação reversível:



Na química medicinal destaca-se o isótopo artificial ^{60}Co , produzido pelo bombardeamento de átomos comuns de cobalto com nêutrons num reator nuclear. É radioativo, sofrendo decaimento β (meia vida de 5,2 anos), ao mesmo tempo em que libera grande quantidade de radiação γ de alta energia. Por esta razão, o cobalto também pode ser empregado, na medicina, no tratamento de alguns tipos de tumores cancerígenos e em casos de intoxicação por cianeto, sob a forma do complexo Co-EDTA^[39]. Biologicamente, tem efeito benéfico na saúde do homem, pois está presente em algumas enzimas e faz parte da molécula da vitamina B12, também conhecida por ciano ou hidroxico-balamina, a mais complexa das vitaminas. A vitamina B12 foi isolada na forma cristalina em 1948 por E. Lester Smith (na Inglaterra) e por Edward Ricketts e Karl Folkers (nos Estados Unidos). Entretanto, foram necessários mais de dez anos para o esclarecimento de sua estrutura (Figura 8)^[40].

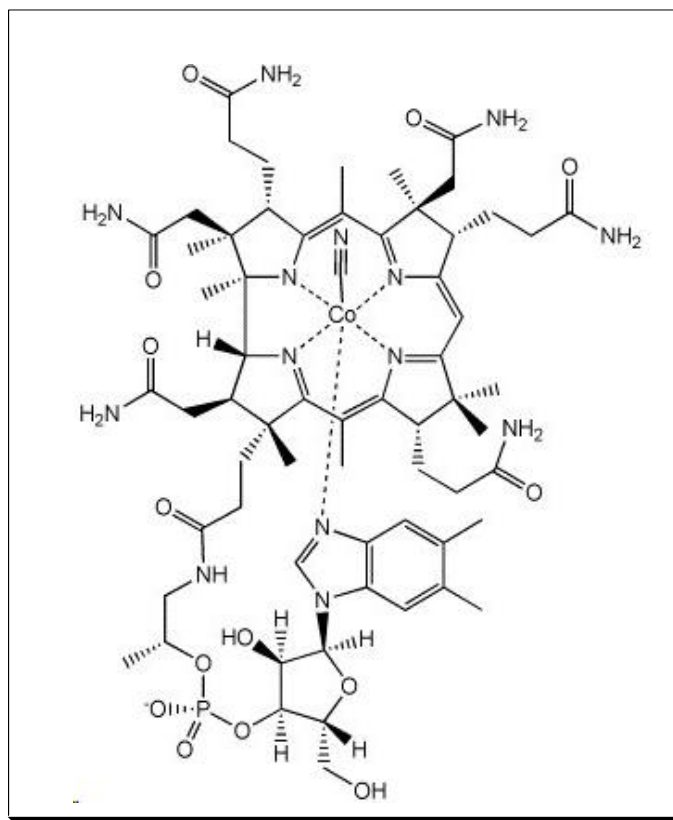


Figura 8. Fórmula estrutural da cianocobalamina (vitamina B12).

Na literatura existem trabalhos com derivados de tiossemicarbazidas coordenadas a centros metálicos de cobalto, entre eles podemos citar Raphael e

colaboradores ^[41], que sintetizaram e caracterizaram alguns complexos a partir de cloretos e nitratos de cobalto com ligantes preparados a partir de tiossemicarbazidas e piridina-2-carbaldeído. Um dos complexos formados foi o composto $[\text{CoL}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conforme é mostrado na Figura 9.

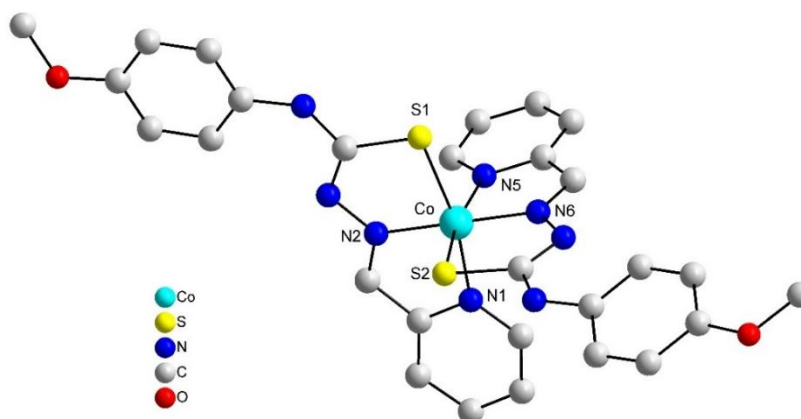


Figura 9. Estrutura do complexo $[\text{CoL}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Átomos de hidrogênio, íon nitrato e solvato form emitidos para clareza.

O complexo formado apresentou uma geometria octaédrica, com distâncias de ligação Co-S de (2,23 e 2,20 Å) e Co-N de (1,87-1,97Å). Os resultados de infravermelho mostraram bandas características em 378 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{Co-S})$ e bandas em 1334 e 837 cm^{-1} devido a $\nu(\text{C}=\text{S})$ e $\delta(\text{C}=\text{S})$ ^[41-43], respectivamente, mostrando assim, que após a formação do complexo as bandas sofreram deslocamentos para valores mais baixos, indicando coordenação do enxofre tiolato com o íon Co^{III} .

Outro trabalho interessante a ser citado é o complexo bis $\{(\mu_2\text{-cloro})(1\text{-benzotiazol-2-il-3,5-dimetil-1H-pirazol-N2, N3'})\text{-dicloro-cobalto(II)}\}$, formado a partir do cloreto de cobalto hexahidratado com ligante derivado de núcleo pirazolínico, o qual apresentou resultados iguais e até mesmo superiores a testes de efeitos citotóxicos frente a células de melalona, quando comparado com a cisplatina como padrão de referência ^[44].

A estrutura de raios X, apresentada na Figura 10, mostra que o complexo foi formado a partir da ligação de dois centros metálicos de cobalto (II) por duas pontes de cloro formando unidades diméricas centrossimétricas, conferindo uma geometria trigonal bipiramidal distorcida para o íon metálico no complexo, que apresentou distâncias de ligação para Co-N1 e Co-N3 de $2,1570(18)\text{Å}$ e $2,0834(17)\text{Å}$.

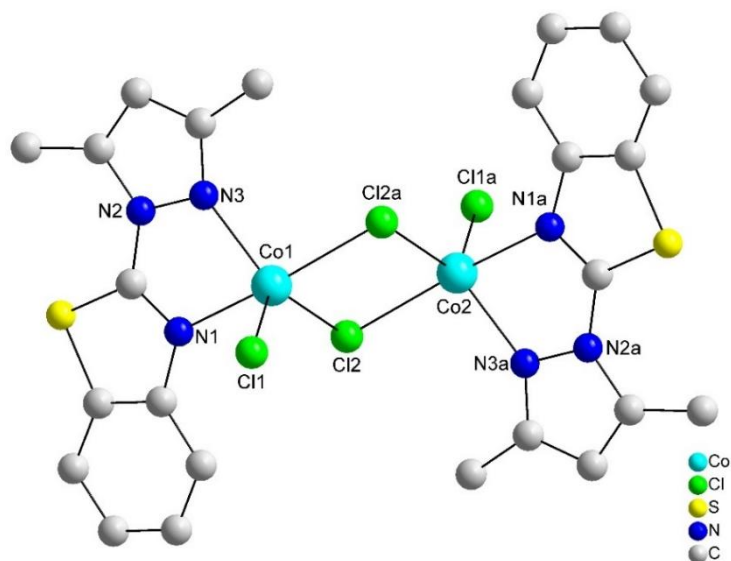


Figura 10. Estrutura do complexo bis $\{(\mu_2\text{-cloro})(1\text{-benzotiazol-2-il-3,5-dimetil-1H-pirazol-N2,N3'})\text{-dicloro-cobalto(II)}\}$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.

Esses exemplos de complexos são alguns dos vários já registrados na literatura, mostrando o quanto os estudos de complexos formados a partir de pirazóis com o metal cobalto são promissores, principalmente na área da química medicinal.

3.7. Química de Coordenação do Cd^{II}

O cádmio foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidas, o que não ocorria com a calamina pura ^[45]. O novo elemento, cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco. O cádmio possui símbolo Cd, sua massa e número atômico são 112,411 u.m.a e 48, sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$. O cádmio forma complexos preferencialmente com ligantes contendo O, N, S e X (X=haletos ou pseudo-haletos) como átomos doadores, sendo que a maioria dos complexos envolvendo o íon Cd^{II} apresentam número de coordenação variando entre 2 e 8 ^[46].

O estudo de complexos metálicos com ligantes biológicos é muito importante, pois permite conhecer melhor os processos que ocorrem nos organismos vivos. A atividade antitumoral de complexos de Cd^{II} tem sido pouco pesquisada devido ao

conhecimento e classificação, pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, dos sais desse metal atuarem como compostos carcinogênicos em humanos. Porém, complexos de Cd^{II} com a 2-formilpiridina e 3-acetilpiridina bis(tiocarbodiazona) mostraram uma significativa atividade inibidora de linfomas e leucemias, tal qual, contra a atividade citotóxica de células tumorais do ovário resistentes a cisplatina^[47].

Na literatura, trabalhos interessantes com o metal cádmio coordenados a átomos de enxofre vêm ganhando importância. Entre eles pode-se citar o trabalho de Chun-Ying Duan e colaboradores, que descrevem o complexo de cádmio $[\text{CdL}_2\text{I}_2]$, onde o ligante (L) é o 2-bromobenzaldeído tiossemicarbazida, sendo que o complexo se apresentou neutro. O número de coordenação é 5 e a geometria bipiramidal trigonal distorcida sobre os átomos de cádmio que, por sua vez, é coordenado por dois átomos de iodo, um átomo de enxofre de cada uma das duas moléculas do ligante na posição equatorial, e apresenta ainda uma interação com o átomo de iodo da molécula vizinha^[48], como mostra a Figura 11.

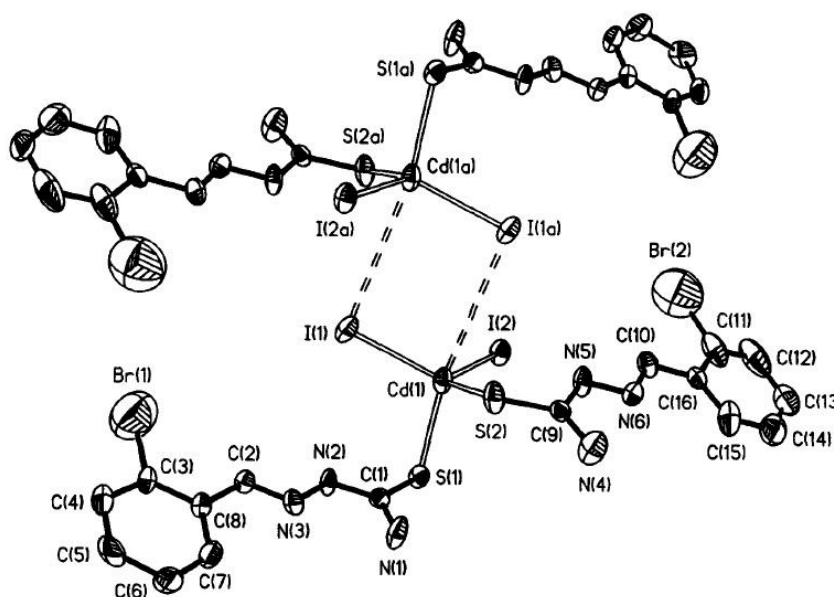


Figura 11. Representação da estrutura molecular do complexo CdL_2I_2 . Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.

A elucidação da estrutura dos compostos de coordenação de Cd^{II} tem demonstrado muita utilidade. Os mesmos vêm apresentando aplicações interessantes nas áreas industriais e medicinais, como por exemplo, na vulcanização de borrachas e tratamento do hipertireoidismo^[49].

3.8. Complexos de Cádmi e suas propriedades luminescentes

Atualmente há um crescente interesse em complexos de cádmio (II), devido a sua fotoluminescência, bem como suas propriedades ópticas não-lineares (ONL)^[50-57]. Ligantes livres derivados da picolina e complexados com os metais zinco cobre e cádmio foram estudados recentemente ^[58] quanto ao comportamento luminescente, mostrando que os ligantes livres exibem emissões fracas em comparação com os complexos correspondentes. A Figura 12 apresenta a estrutura do complexo $[\text{CdCl}_2(\beta\text{-pic})_2]_n$.

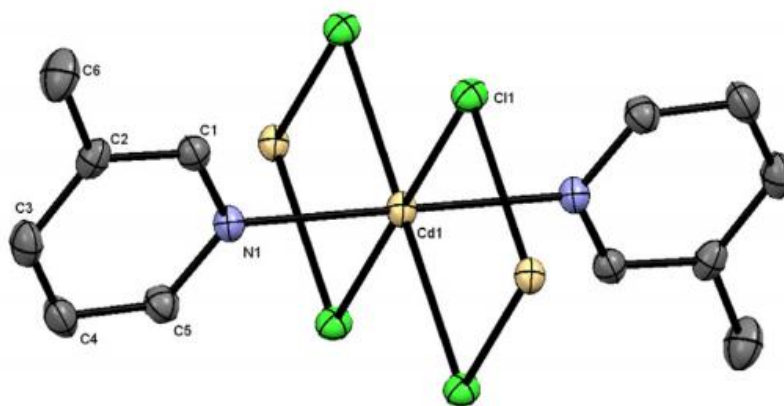


Figura 12. Estrutura do complexo $[\text{CdCl}_2(\beta\text{-pic})_2]_n$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.

As propriedades de fotoluminescência deste complexo foram estudadas em solução de acetonitrila e no estado sólido à temperatura ambiente, sendo excitados em um comprimento de onda na faixa de 361 a 369 nm. Os resultados mostraram que nos espectros de absorção do composto de coordenação formado apresentam uma mudança de absorção para energia mais alta (solução). Assim, o deslocamento para a região do azul após a complexação indica que nessa molécula ocorre o processo de transferência de carga intramolecular. Portanto, a molécula de picolina aumenta as propriedades aceitantes, o que é especialmente evidente em solventes altamente polares, como o acetonitrila. No estado sólido, observou-se uma mudança para o vermelho no máximo de absorção correspondente à transição picolina $\pi \rightarrow \pi^*$. Desta maneira, pode-se concluir que a coordenação de compostos orgânicos a centros metálicos causa efeitos significativos no comportamento das propriedades luminescentes^[59], no caso desse

complexo de cádmio (II), a coordenação originou estados de transferência de carga de cloreto a picolina (XLCT).

Outra área que vem ganhando espaço e interesse são os complexos poliméricos de coordenação a íons metálicos, principalmente pela sua utilização no campo da engenharia de cristais ^[60]. Alterando as propriedades eletrônicas de ligantes orgânicos, tais como as moléculas heterocíclico N-doadores, (imidazóis, pirazóis, triazóis e seus derivados), é possível modular a construção e a dimensão da rede polimérica de coordenação. Como exemplo, pode-se citar o complexo de Cd^{II} com benzimidazol e tiocianato de sódio $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$ ^[61], ilustrado na Figura 13.

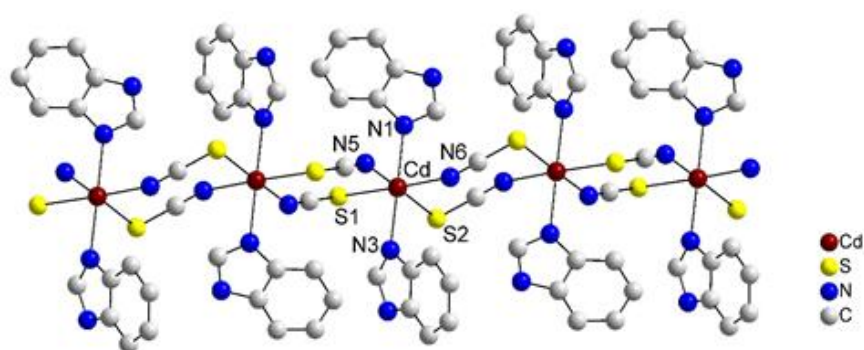


Figura 13. Estrutura do complexo $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fins de clareza.

A esfera de coordenação do Cd^{II} é composta por dois átomos de enxofre e quatro átomos de nitrogênio que se coordenam simultaneamente ao centro metálico, apresentando uma geometria octaédrica distorcida, com comprimentos médios de ligação Cd-N (Bim), Cd-N (SCN) de 2,347 e 2,346 (3) Å, respectivamente, e valor médio das distâncias Cd-S de 2,735 Å. Embora o benzimidazol, CdI_2 e SCN sejam todos não luminescentes, observou-se que o ligante exibe bandas de absorção em 272 nm em meio de metanol (correspondendo à transição do tipo $n-\pi^*$ do anel aromático imidazol) e uma banda adicional em 278 nm, devido à transição $\pi-\pi^*$ intraligante. Mas quando este ligante se coordena ao íon cádmio na presença de tiocianato, o complexo formado apresentou um aumento na intensidade, atribuída a interações $\pi-\pi$ entre o cádmio e o ligante e um deslocamento das bandas para comprimentos de onda maiores tanto no estado sólido (388nm) como em solução (296nm), consequência de transições $\pi-\pi^*$ intraligante.

CÁPITULO 4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. MATERIAIS

Os reagentes (tiossemicarbazida, hidróxido de potássio, cloreto de cobalto (II) hexahidratado, niodeto de cádmio(II)) e solventes (acetona, acetonitrila, metanol, diclorometano e dimetilsulfóxido) empregados nas sínteses e análises são da marca Vetec (Sigma-Aldrich).

4.1.2. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.1.2.1. Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em um aparelho Determinador de Ponto de Fusão a seco, modelo 431 (Fisatom), com faixa de utilização de 50 a 300°C, capacidade para até 3 tubos capilares, potência de 50 W; e frequência de 50-60 Hz.

4.1.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR (Frontier PerkinElmer), na janela espectral de 400 - 4000 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , acumulações de 6 ciclos, velocidade de varredura de 0,2 cm/s , sendo utilizadas dispersão das amostras em KBr, formando pastilhas com o auxílio de prensa mecânica.

4.1.2.3. Difratometria de raios X

As coletas de dados de difração de raios X dos complexos sintetizados foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria, à temperatura ambiente em um difratômetro automático de três círculos com detector de área, SMART 1000 CCD Bruker, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α . As estruturas foram resolvidas através de métodos diretos, com o programa SHELXS-

2014^[62]. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através do programa DIAMOND^[63] e ORTEP^[64]. As Tabelas 1 e 2 trazem os dados de refinamento e parâmetros cristalinos para todos os complexos.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos complexos **1**, **2** e **3** de cobalto.

Descrições	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
Fórmula Molecular	C ₃₂ H ₂₈ CoCl ₄ N ₆ S ₂	C ₃₄ H ₃₄ CoCl ₂ N ₆ O ₂ S ₂	C ₃₂ H ₂₈ CoCl ₂ Br ₂ N ₆ S ₂
Massa Molecular (g/mol)	761,17	752,27	850,07
Radiação utilizada Mo-K α	$\lambda=0,71073$	$\lambda=0,71073$	$\lambda=0,71073$
T ^o (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Trigonal	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> 3 _C	<i>P</i> $\bar{1}$
Parâmetros de Cella			
<i>a</i> (Å)	10,5115(9)	30,9254(9)	10,6337(3)
<i>b</i> (Å)	13,4145(10)	30,254(9)	13,4271(3)
<i>c</i> (Å)	14,3540(12)	19,3130(14)	14,3150(4)
α (°)	62,712(5)	90,00	62,8300(10)
β (°)	71,756(6)	90,00	70,619(2)
γ (°)	78,191(6)	120,00	77,777(2)
Volume (Å ³)	1703,9(3)	15996,0(13)	1710,90(8)
Número de fórmulas elementares	Z = 2	Z = 6	Z=2
Densidade Calculada g/cm ³	1,484	1,406	1,651
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	0,973	0,790	3,148
F (000)	778	7002	850
Dimensão do cristal (mm)	0,137 x 0,105 x 0,081	0,27 x 0,03 x 0,01	0,477 x 0,290 x 0,214
Região de varredura angular	1,650 a 26,573°	1,32 a 26,40°	1,661 a 28,479°
Índices de varredura	-13<= <i>h</i> <=13 -16<= <i>k</i> <=16 -18<= <i>l</i> <=17	-35<= <i>h</i> <=38 -38<= <i>k</i> <=34 -14<= <i>l</i> <=24	-14<= <i>h</i> <=14 -17<= <i>k</i> <=17 -19<= <i>l</i> <=19
Número de reflexões coletadas	28770	38635	36291
Número de reflexões independentes	7074 [R(int) = 0,1010]	6059 [R(int) = 0,0913]	8631 [R(int) = 0,0538]
Dados/Restrições/Parâmetro	7074 / 0 / 431	6059 / 1 / 426	8631 / 0 / 518
Índice R Final [I > 2sigma(I)]	R1 = 0,0545 wR2 = 0,1094	R1 = 0,0458 wR2 = 0,0869	R1 = 0,0431 wR2 = 0,0902
Índice R (dados totais)	R1 = 0,1452 wR2 = 0,1423	R1 = 0,1178 wR2 = 0,1094	R1 = 0,0854 wR2 = 0,1048
Densidade eletrônica residual. (e/Å ³)	0,328 e -0,344	0,262 e -0,233	0,894 e -1,085

$$*R_1 = |F_0 - F_c|/F_0; wR_2 = [w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (wF_0^2)]^{-1/2}.$$

Tabela 2.Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos complexos **4**, **5** e **6** de cádmio.

Descrições	Complexo 4	Complexo 5	Complexo 6
Fórmula Molecular	C ₃₂ H ₂₈ CdI ₂ Cl ₂ N ₆ S ₂	C ₃₄ H ₃₄ CdI ₂ N ₆ O ₂ S ₂	C ₃₂ H ₂₈ CdI ₂ F ₂ N ₆ S ₂
Massa Molecular (g/mol)	997,55	988,65	964,63
Radiação utilizada Mo-K α	$\lambda=0,71073$	$\lambda=0,71073$	$\lambda=0,71073$
T ^o (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Parâmetros de Cella			
<i>a</i> (Å)	10,7006(2)	11,0532(9)	10,9634(5)
<i>b</i> (Å)	13,6547(3)	17,2190(17)	17,2987(7)
<i>c</i> (Å)	14,9916(3)	21,5300(17)	20,4650(8)
α (°)	63,2020(10)	68,392(3)	69,448(2)
β (°)	69,5910(10)	83,373(5)	82,838(2)
γ (°)	76,8660(10)	81,249(5)	81,129(3)
Volume (Å ³)	1826,06(7)	3757,5(6)	3580,3(3)
Número de fórmulas elementares	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Densidade Calculada g/cm ³	1,815	1,748	1,790
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	2,581	2,374	2,493
F (000)	964	1928	1864
Dimensão do cristal (mm)	0,342 x 0,253 x 0,197	0,18 x 0,10 x 0,02	0,504 x 0,203 x 0,114
Região de varredura angular	1,587 a 26,294°	1,02 a 26,61°	1,066 a 25,781°
Índices de varredura	-13<=h<=13 -16<=k<=17 -18<=l<=18	-13<=h<=13 -21<=k<=21 -26<=l<=27	-13<=h<=13 -20<=k<=21 -25<=l<=24
Número de reflexões coletadas	30887	50791	54683
Número de reflexões independentes	7375 [R(int) = 0,0321]	15093 [R(int) = 0,0463]	13537 [R(int) = 0,0689]
Dados/Restrições/Parâmetros	7375 / 0 / 422	15093 / 150 / 852	13537 / 0 / 811
Índice R Final [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0310 wR2 = 0,0556	R1 = 0,0831 wR2 = 0,2377	R1 = 0,0580 wR2 = 0,1442
Índice R (dados totais)	R1 = 0,0491 wR2 = 0,0610	R1 = 0,1261 wR2 = 0,2716	R1 = 0,0939 wR2 = 0,1702
Densidade eletrônica residual. (e/Å ³)	0,834 e -0,705	3,409 e -1,251	2,945 e -1,391

$$*R_1 = |F_0 - F_c|/|F_0|; wR_2 = [w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (wF_0^2)]^{-1/2}.$$

4.1.2.4. 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 VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*), a partir das amostras cristalinas de cada composto. Foram realizadas as análises elementares dos complexos de cobalto e cádmio.

4.1.2.5. Medidas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados no espectrômetro VARIAN INOVA 1-300 de 300 MHz. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram determinados em solução de concentração em torno de 2 M em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- D_6), usando-se radiofrequência de 300 MHz, num campo magnético de 7,05 Teslas e 4,69 Teslas, respectivamente. Os valores de deslocamentos químicos foram atribuídos em parte por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas dos picos dos espectros de RMN de ^1H foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades descritas do seguinte modo: s: singlete; d: dubleto; dd: duplo dubleto e m: multiplete.

4.1.2.6. 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 PerkinElmer acoplado com esfera integradora de 60 mm. As análises foram realizadas utilizando-se soluções dos compostos em diclorometano, em concentrações de ordem de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e nas amostras em estado sólido.

4.1.2.7. Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

Os cálculos teóricos, utilizados para interpretação dos resultados, foram realizados a partir do método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Em tais cálculos foram

empregados o funcional híbrido PBE0^[65,66], e os conjuntos de bases SDD^[67, 68] para Co, Cd, Br e I, e 6-311G(d) para C, N, S, Cl e H, implementados no programa Gaussian09^[69]. As coordenadas atômicas, determinadas para as estruturas moleculares individuais por análise cristalográfica de raios X, foram usadas para os cálculos DFT, sendo realizada inicialmente a otimização dessas coordenadas, em busca da estrutura de menor energia. Essa estrutura de energia mínima global foi confirmada por cálculos de frequência. As energias de excitação vertical foram calculadas utilizando o método TD-DFT. Os diagramas de orbitais moleculares (OM) foram reproduzidos usando o programa Avogadro (versão 1.2.0)^[70].

4.1.2.8. Espectroscopia de Fluorescência

4.1.2.8.1. Estudo em solução

Os dados espectrais de excitação e emissão foram obtidos em fluorímetro (FluoroMate FS-2), do Grupo de Óptica e Fotônica (GOF) da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS). O fluorímetro possui como fonte de excitação uma lâmpada contínua de Xenônio (150W). A detecção da fluorescência é feita por um Fotodiodo para a referência PMT para Excitação e Emissão. Realizou-se as medidas em solução, utilizando como solvente diclorometano, sendo que as concentrações de todos os compostos analisados estavam na ordem de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, excitando as amostras em 280nm e coletando a emissão entre 300 nm e 540 nm. Utilizou-se cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e quatro faces polidas. Os espectros foram obtidos com a configuração da geometria do ângulo de 90° entre o feixe de excitação e emissão à temperatura ambiente.

4.1.2.8.2. Estudo no estado sólido

Os dados espectrais de excitação e emissão foram realizados na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroLog FL3-11 com lâmpada de Xenônio (450W) contínua como fonte de excitação, e monocromador iHR-320. Utilizou-se a configuração da geometria do ângulo de 90° entre o feixe de excitação e emissão à temperatura ambiente para todas as amostras sólidas.

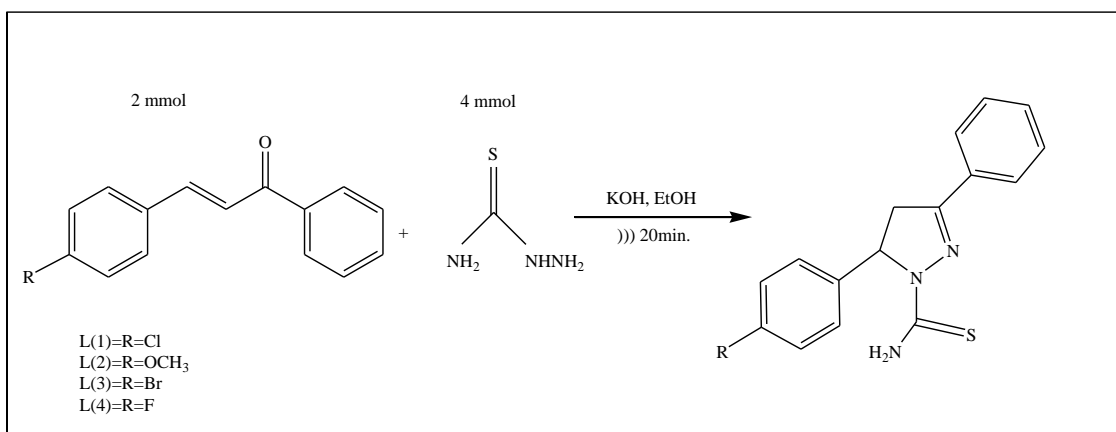
4.1.2.9. Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo

Os dados de tempo de vida foram coletados por um fluorímetro FluoTime100 (PicoQuant, Berlim, Alemanha), do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS). Realizou-se medidas no estado sólido e em solução de diclorometano, utilizando aproximadamente 4 mL (1×10^{-5} M) de cada amostra (Ligantes-L1, L2 e L4 e Complexos 4, 5 e 6), as quais foram submetidas a pulsos de excitação utilizando luz pulsada de comprimento de onda de 280 nm a partir de um led possuindo largura temporal de pico de < 820 ps e com frequência de excitação de 10 MHz. Utilizou-se um filtro de 350nm (amostras em solução) e filtro de 400 nm (amostras sólidas) para maior seletividade do comprimento de onda. Os tempos de vida foram calculados utilizando o programa ORIGIN 9.0, através de equação bi-exponencial.

4.2. Síntese dos Ligantes e Complexos

4.2.1. Síntese dos Ligantes (5-(4-clorofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol), (L1); (5-(4-metóxfenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol), L(2); (5-(4-bromofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol), L(3) e (5-(4-fluorofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol), L(4).

Para a síntese dos ligantes, seguiu-se o procedimento experimental descrito na literatura ^[71,72]. O Esquema reacional 1 que ilustra, de forma genérica a rota sintética dos quatro ligantes utilizados neste trabalho.



Esquema 1. Rota sintética dos ligantes L1-L4.

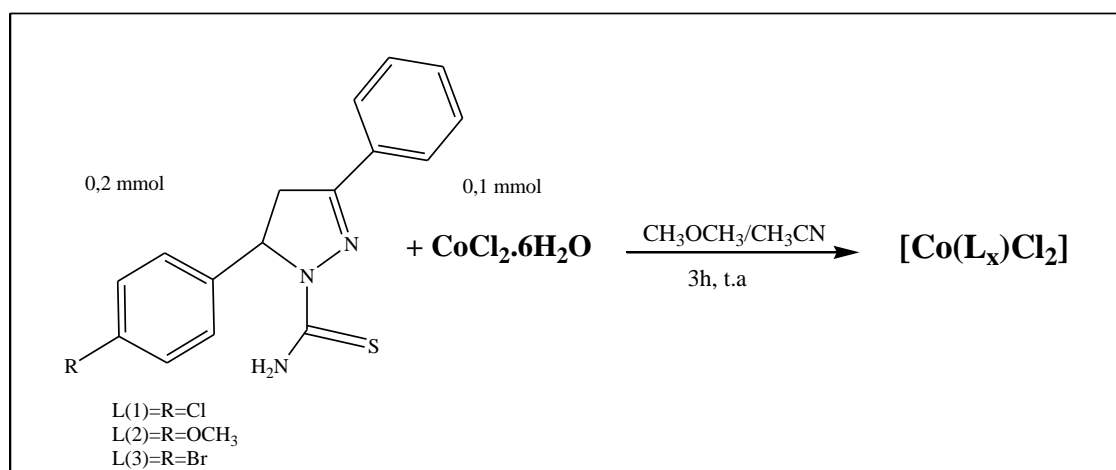
Os ligantes **L1**, **L2**, **L3** e **L4** foram sintetizados via reação de ciclização da chalcona com tiossemicarbazida na presença de hidróxido de potássio. Em um béquer de 25 mL adicionou-se 2,0 mmol de chalcona e 4,0 mmol de tiossemicarbazida em 10 mL de etanol; em seguida, acrescentou-se 4,0mmol de hidróxido de potássio. Posteriormente, a mistura reacional foi irradiada por uma sonda de ultrassom, com uma frequência de 20 KHz, à temperatura ambiente (25 °C). O consumo completo da chalcona, ocorreu após 20 minutos. Depois de cessado o tempo reacional, resfriou-se o sistema e filtrou-se, lavando com pequenas porções de álcool etílico frio, deixou-se secar. As propriedades físicas dos ligantes sintetizados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físicas, rendimentos e pontos de fusão dos ligantes **L1-L4** sintetizados.

Ligantes	Propriedades	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)
L1	Sólido branco, estável ao ar	74	180
L2	Sólido branco, estável ao ar	73	166
L3	Sólido branco, estável ao ar	69	190
L4	Sólido branco, estável ao ar	78	210

4.2.2. Síntese dos Complexos de Cobalto

Para a síntese dos complexos **1**, **2** e **3**, seguiu-se a rota sintética demonstrada no Esquema 2:



Esquema 2. Síntese dos complexos **1**, **2** e **3** de cobalto (II).

Os três novos complexos pirazolínicos foram obtidos através da reação direta entre o cloreto de cobalto hexahidratado (II) e os respectivos ligantes. A uma solução de

0,1 mmol (0,0234g) do cloreto de cobalto hexahidratado (II), sendo 5:2 mL de acetona/acetonitrila, sob agitação, acrescentou-se 0,2 mmol do ligante (0,0632g) formando um precipitado. A mistura reacional foi filtrada, guardando os precipitados (verdes) para posterior recristalização para as demais análises. Os monocristais verdes apropriados para difração de raios X foram obtidos por lenta evaporação do solvente a partir do filtrado. As propriedades físicas dos complexos sintetizados encontram-se a seguir:

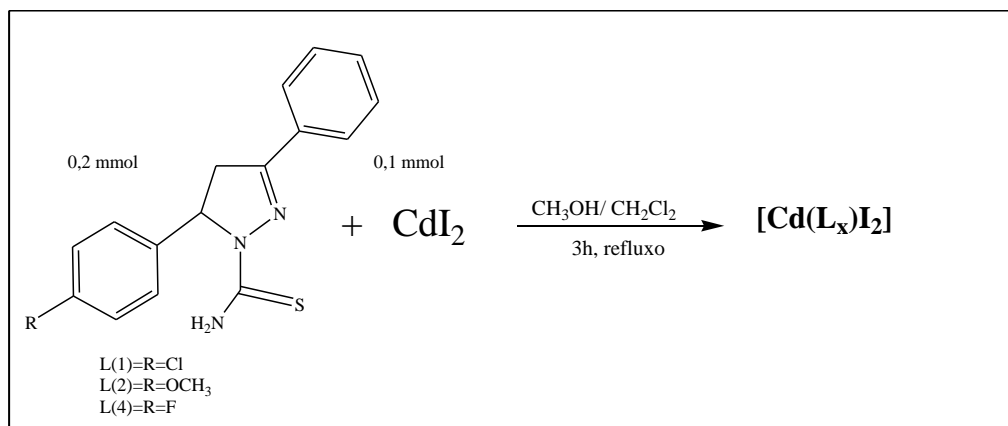
Complexo 1, análise elementar de CHN teórica (calculada) para $C_{32}H_{28}CoCl_4N_6S_2$ (761,17 g. mol⁻¹): C = 50,49%, H = 3,67% e N = 11,03%. Experimental: C = 50,74%, H = 3,71% e N = 11,20%. Ponto de fusão: 215 °C. Rendimento: 55%. Dados de FTIR: 3364 [ν (N-H)]; 1514-1462 [ν(C=N)]; 1593-1462 [ν(C=C)]; 1344 [ν(C=S)]; 579 [ν(C-Cl)].

Complexo 2, análise elementar de CHN teórica (calculada) para $C_{34}H_{34}CoCl_2N_6O_2S_2$ (752,27 g. mol⁻¹): C = 54,28%, H = 4,51% e N = 11,16%. Experimental: C = 53,97%, H = 4,29% e N = 10,91%. Ponto de fusão: 203 °C. Rendimento: 78%. Dados de FTIR: 3396 [ν (N-H)]; 1514-1448 [ν(C=N)]; 1612-1448 [ν(C=C)]; 1350 [ν(C=S)].

Complexo 3, análise elementar de CHN teórica (calculada) para $C_{32}H_{28}CoCl_2Br_2N_6S_2$ (850,07 g. mol⁻¹): C = 45,21%, H = 3,29% e N = 9,88%. Experimental: C = 44,93%, H = 3,24% e N = 9,87%. Ponto de fusão: 230 °C. Rendimento: 79%. Dados de FTIR: 3357 [ν (N-H)]; 1514-1447 [ν(C=N)]; 1600-1447 [ν(C=C)]; 1343 [ν(C=S)]; 560 [ν(C-Br)].

4.2.3. Síntese dos Complexos de Cádmio

Para a síntese dos complexos **4,5** e **6**, seguiu-se a rota sintética demonstrada no Esquema 3:



Esquema 3. Síntese dos complexos **4**, **5** e **6** de cádmio (II).

Os três novos complexos pirazolínicos foram obtidos através da reação direta entre o iodeto de cádmio (II) e os respectivos ligantes. A uma solução de 0,1 mmol (0,0366g) do iodeto de cádmio (II), sendo 3:3 mL de metanol/diclorometano sob agitação e aquecimento (75 °C), acrescentou-se 0,2 mmol do ligante. A mistura reacional de coloração branca foi mantida em refluxo por 3 horas. Os complexos **4**, **5** e **6** precipitaram, (algumas gotas de dimelsulfóxido foram adicionadas no complexo **4**), a mistura reacional foi filtrada, guardando os precipitados (brancos) para posterior recristalização para as demais análises. Os monocristais incolores apropriados para difração de raios-X foram obtidos por lenta evaporação do solvente a partir do filtrado. As propriedades físicas dos complexos sintetizados encontram-se a seguir:

Complexo 4, análise elementar de CHN teórica para $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{CdI}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_2$ (997,55 g mol⁻¹): C = 38,52%, H = 2,80% e N = 8,42%. Experimental: C = 37,95%, H = 2,91% e N = 8,58%. Ponto de fusão: 245 °C. Rendimento: 61%. Dados de FTIR: 3389 [ν (N–H)]; 1521-1442 [ν(C=N)]; 1587-1455 [ν(C=C)]; 1359 [ν(C=S)]; 579 [ν(C–Cl)].

RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,15 (dd, 2H, $J=18,0$; 3,3 Hz, 2H_A); 3,91 (dd, 2H, $J=18,1$; 11,5 Hz, 2H_B); 5,91 (dd, 2H, $J=11,4$; 3,3 Hz, 2H_C); 7,17-7,14 (m, 4H, Ar); 7,39–7,36 (m, 4H, Ar); 7,46–7,45 (m, 6H, Ar); 7,88–7,86 (m, 4H, Ar); 8,06 e 7,92 (2 s, 4H, 2 NH₂).

RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,23 (CH₂); 62,36 (CH); 127,17 (CH); 127,38 (CH); 128,51(CH); 128,73 (CH); 130,67 (CH); 130,80 (C); 131,44 (C); 141,99 (C); 155,00 (C); 176,10 (C=S).

Complexo 5, análise elementar de CHN teórica calculada para $C_{34}H_{34}CdI_2N_6O_2S_2$ (988,65g.mol⁻¹): C = 41,30%, H = 3,43% e N= 8,49%. Experimental: C = 41,03%, H = 3,36% e N = 8,52%. Ponto de fusão: 230 °C. Rendimento: 23%. Dados de FTIR: 3389 [v (N–H)]; 1521-1448 [v(C=N)]; 1587-1495 [v(C=C)]; 1350 [v(C=S)].

RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,12 (dd, 2H_b, $J=18,1$; 3,1Hz); 3,70 (s, 6H, 2CH₃); 3,86 (dd, 2H_a, $J=18,0$; 11,3 Hz, 2H_b); 5,86 (dd, 2H_c, $J= 11,1$; 2.8 Hz, 2H_c); 6,87-6,84 (m,6H, 2CH₃); 7,07-7,04 (m, 4H, Ar); 7,46-7,45 (m, 6H, Ar); 8,01 e 7,91 (2s, 4H, 2NH₂).

RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,47 (CH₂); 55,09 (CH₃); 62,40 (CH); 113,87 (CH); 117,36 (C); 119,11 (C); 126,68 (CH); 127,16(CH); 128,75 (CH); 130,65 (CH); 134,98 (C); 155,25 (C); 158,24 (C); 175,80 (C=S).

Complexo 6, análise elementar de CHN teórica calculada para $C_{32}H_{28}CdI_2F_2N_6S_2$ (964,63g. mol⁻¹): C = 39,84%, H = 2,90% e N= 8,70%. Experimental: C = 40,10%, H = 2,99% e N = 8,85%.Ponto de fusão: 202 °C. Rendimento: 31%. %Dados de FTIR: 3292 [v (N–H)]; 1514-1443 [v(C=N)]; 1580-1469 [v(C=C)]; 1344 [v(C=S)]; 560 [v(C–F)].

RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,14 (dd, 1H_x, $J=18,1$; 3, 1Hz); 3,90 (dd, 2H, $J=18,1$; 11,4Hz); 5,92 (dd, 2H, $J= 11,4$; 2,4 Hz); 7,19-7,09(m, 8H, Ar); 7,46-7,44 (m, 6H, Ar); 7,88-7,86 (m, 4H, Ar); 8,05 e 7,93 (s,4H,2NH₂).

RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,80 (CH₂); 62,70 (CH); 115,53 – 115,81 (CH, $J= 21,45$ Hz); 127,59 (C); 127,82 – 127,93 (CH, $J= 8,17$ Hz); 129,16 (CH); 131,11 (C); 131,20 (CH); 139,51 – 139,55 (CH, $J= 3,0$ Hz); 155,59 (C); 159,95 – 163,17 (C-F, $J= 241,27$ Hz); 176,38 (C=S).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Considerações Gerais sobre as Sínteses

Todos os compostos preparados foram analisados por espectroscopia de infravermelho, Uv-Vis, Fluorescência, análises elementares e difração de raios-X em monocristais. Os complexos de cobalto formados deram origem a monocristais de coloração verde-azulados e os complexos de cádmio apresentaram-se como sólidos cristalinos incolores, ambos de qualidade adequada para análise estrutural por difratometria de raios-X. Os complexos diamagnéticos de Cd^{II} foram estruturalmente caracterizados também por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

Para uma melhor apresentação e interpretação dos resultados obtidos os complexos de cobalto e cádmio serão discutidos separadamente ao longo deste trabalho.

CAPÍTULO 6- RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPLEXOS DE COBALTO

6.1. Estrutura Cristalina dos Complexos de Cobalto 1, 2 e 3

Os complexos **1** e **3** cristalizaram no sistema Triclínico, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$ ($N^{\circ}2$ – *International Tables of Crystallography*)^[73]. Na cela unitária destes compostos é possível observar o operador de simetria centro de inversão ($\bar{1}$) contido no centro, vértices e arestas da cela. Para o complexo **2** a cristalização ocorreu pelo sistema Trigonal, pertencente ao grupo espacial $R3_c$ ($N^{\circ}161$) – *International Tables of Crystallography*)^[73]. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND^[63] e ORTEP^[64].

Devido ao fato dos complexos serem isoestruturais, diferenciando-se apenas com relação ao haleto ligado nos átomos de carbono de um dos anéis aromáticos, suas unidades assimétricas serão discutidas juntas, dando ênfase as suas características cristal químicas. As unidades assimétricas dos complexos **1**, **2** e **3** encontram-se representadas nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

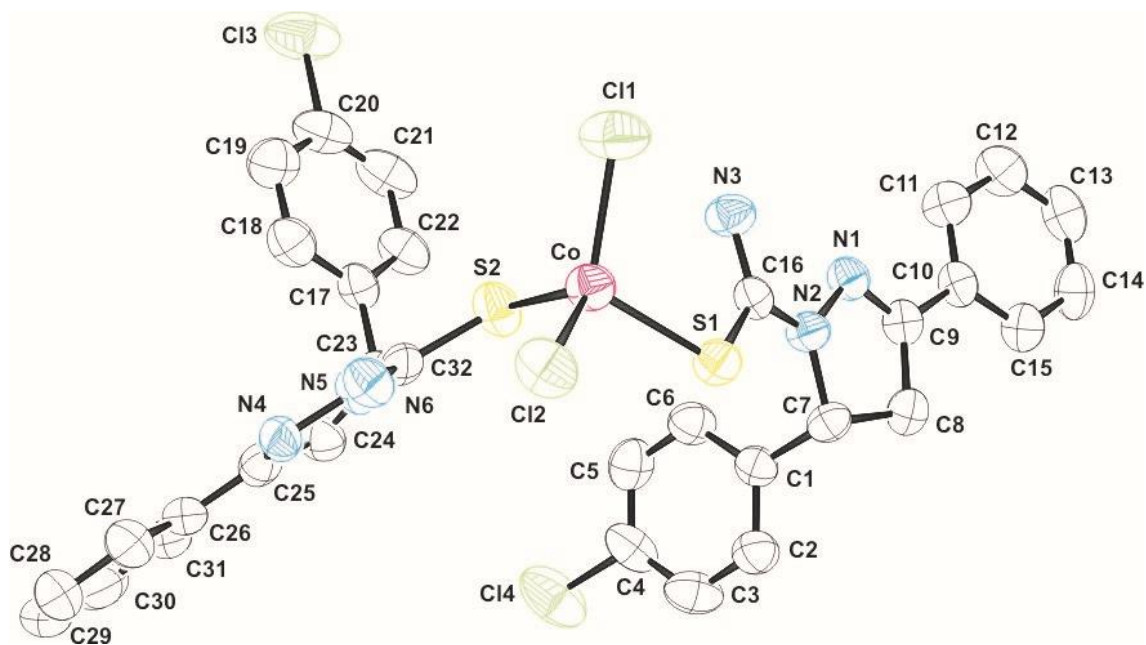


Figura 14. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo **1** de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.

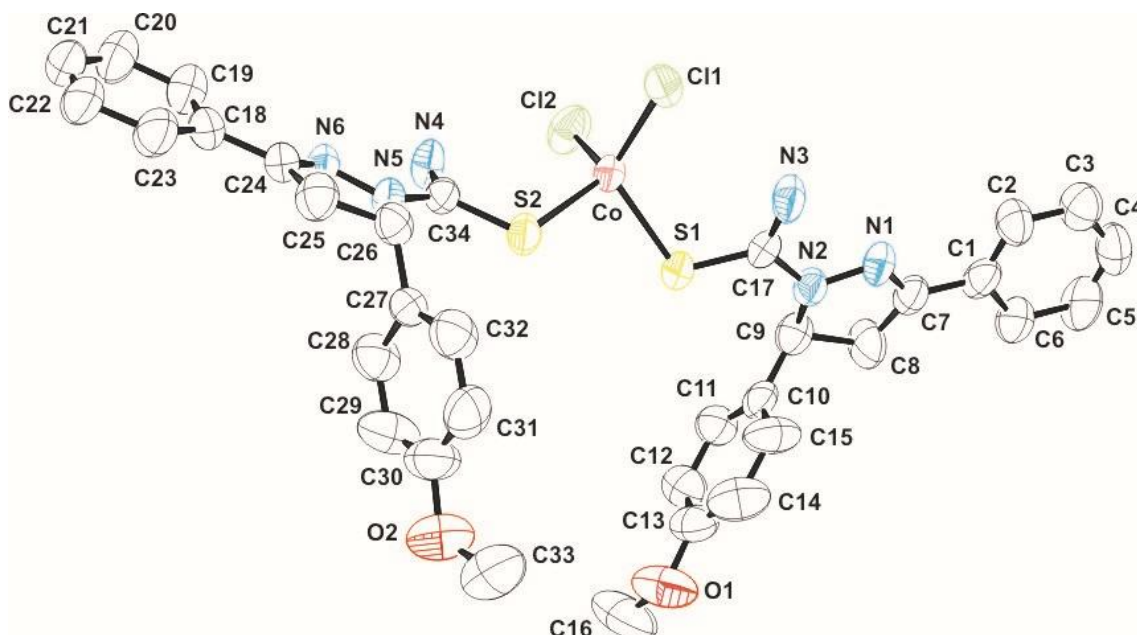


Figura 15. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 2 de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.

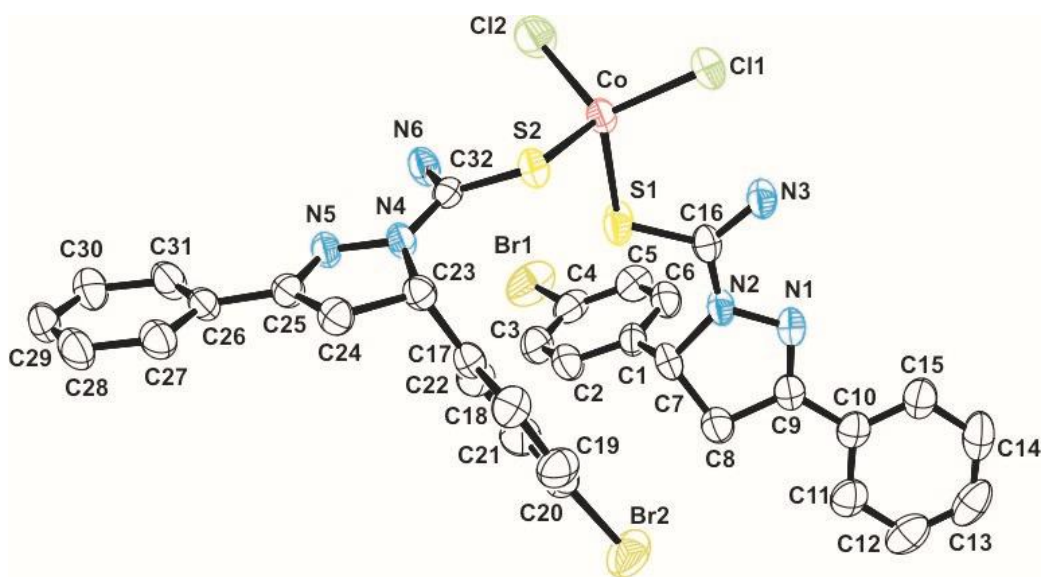


Figura 16. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo 3 de cobalto. Átomos de hidrogênios foram omitidos para clareza.

Avaliando-se a esfera de coordenação do átomo de Co^{II} para os três complexos, observa-se que o átomo de Co^{II} encontra-se coordenado simultaneamente aos átomos de S (1) e S (2) provenientes de duas unidades dos ligantes **L1**, **L2** e **L3**, os quais coordenam-se de forma monodentada, conferindo ao centro metálico uma geometria tetraédrica que pode ser observada através da projeção da Figura 17.

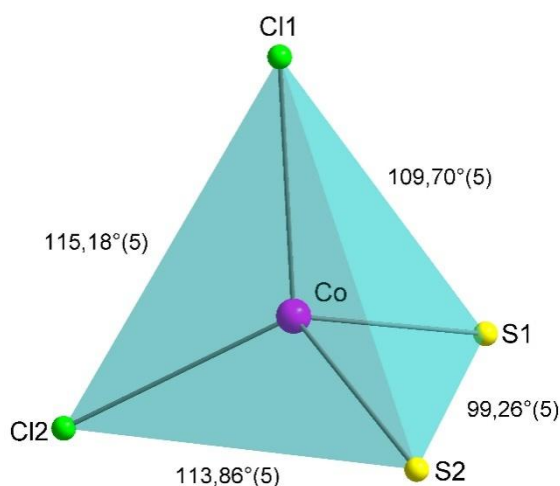


Figura 17. Esfera de coordenação do centro metálico de Co^{II} nos complexos.

Na maioria dos casos, a interpretação do poliedro de coordenação pode ser mal executada pela simples análise de comprimentos e ângulos de ligações oriundos dos dados cristalográficos. Neste sentido, para uma correta descrição da esfera de coordenação de átomos metálicos em complexos utilizamos o parâmetro trigonalidade (τ) proposto por Addison e Reedijk's [74]. Para um complexo com índice de geometria igual a 4, usa-se a seguinte fórmula:

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

Onde, α e β são os dois maiores ângulos. Considerando que os valores τ_4 variam de 1,00 para uma geometria perfeitamente tetraédrica (T_d) a 0,00 para uma geometria piramidal quadrática ideal (D_{4h}), e uma vez que as estruturas intermediárias (incluindo trigonal piramidal (C_{3v}) e geometrias angulares (C_{2v}) 0,85-0,07 em alguns casos. Dessa maneira, a partir dos valores de comprimentos e ângulos de ligações demonstrados na Tabela 4, pode-se calcular os valores de τ_4 para os complexos. Assim, os complexos **1**,

2 e **3** apresentaram valores de τ_4 iguais a 0,928, 0,923 e 0,919, respectivamente, o que permite interpretar que uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida ocorre em torno do átomo de Co^{II} em todos os complexos.

Tabela 4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação dos Complexos **1**, **2** e **3**.

Comprimento de Ligação	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
Co(1)–Cl(1)	2,242 (1)	2,333(2)	2,247 (9)
Co(1)–Cl(2)	2,250(1)	2,327(2)	2,242 (1)
Co–S(1)	2,331(1)	1,400(5)	2,342 (1)
Co–S(2)	2,346(1)	1,400(9)	2,336 (8)
N(1)–N(2)	1,409 (4)	1,400(9)	1,395 (3)
N(4)–N(5)	1,400(5)	2,261 (6)	1,401(3)
Ângulos de Ligação	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
S(1)–Co–S(2)	99,26 (5)	96,01 (7)	98,69 (3)
Cl(1)–Co–Cl(2)	115,18(5)	105,27 (1)	115,26(4)
Cl(1)–Co–S(1)	112,68 (5)	115,94 (1)	114,48 (4)
Cl(2)–Co–S(1)	104,99 (5)	109,13 (7)	109,35(4)
Cl(1)–Co–S(2)	109,70 (5)	111,68 (1)	104,69 (3)
Cl(2)–Co–S(2)	113,86 (5)	114,44 (1)	113,14 (4)

Observando os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação formados, pode-se dizer que os mesmos se encontram em concordância com os dados já descritos na literatura ^[75,76] que sugerem que esses tipos de ligações Co–S devem ocorrer em comprimentos de ligação na ordem de 2,47 Å. As respectivas projeções das células unitárias dos complexos **1**, **2** e **3** estão representadas nas Figuras 18a, 19a e 20a, e as Figuras 18b, 19b e 20b representam as projeções no plano cristalográfico *ab* de uma cela triclinica e centro de inversão ($\bar{1}$) operando a unidade assimétrica.

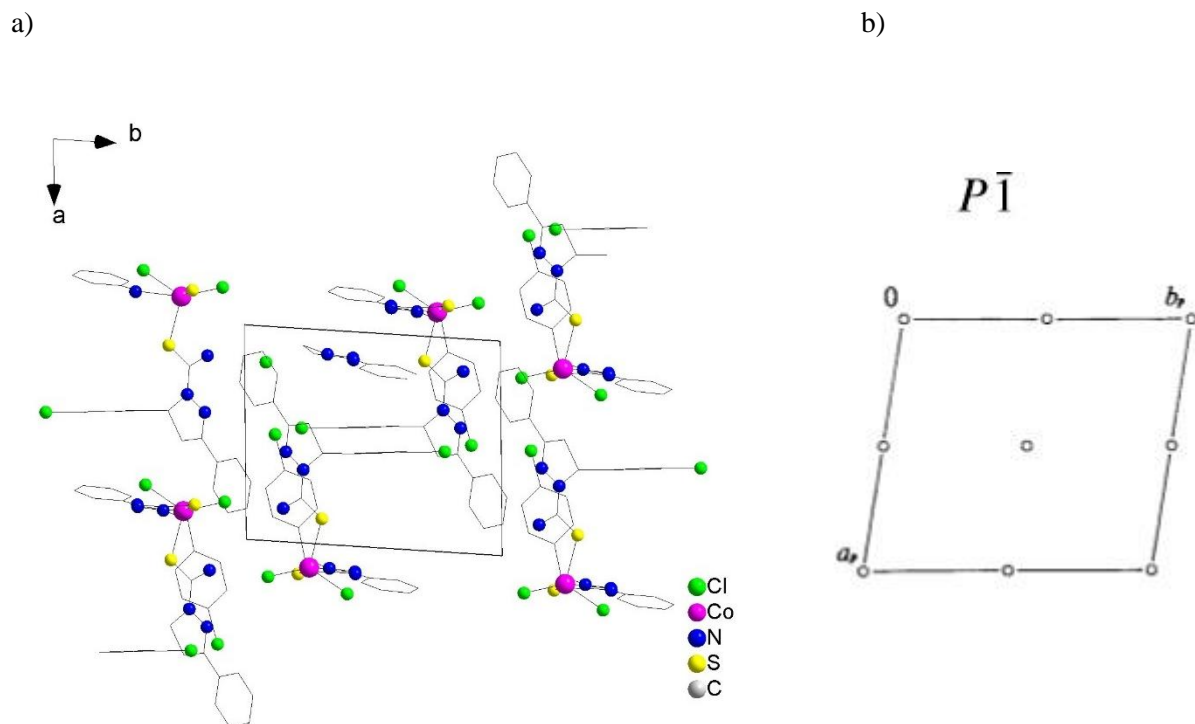


Figura 18. a) Projeção no DIAMOND da célula unitária do Complexo1 com centro de inversão. b) Projeção do plano cristalográfico ab e centro de inversão ($\bar{1}$).

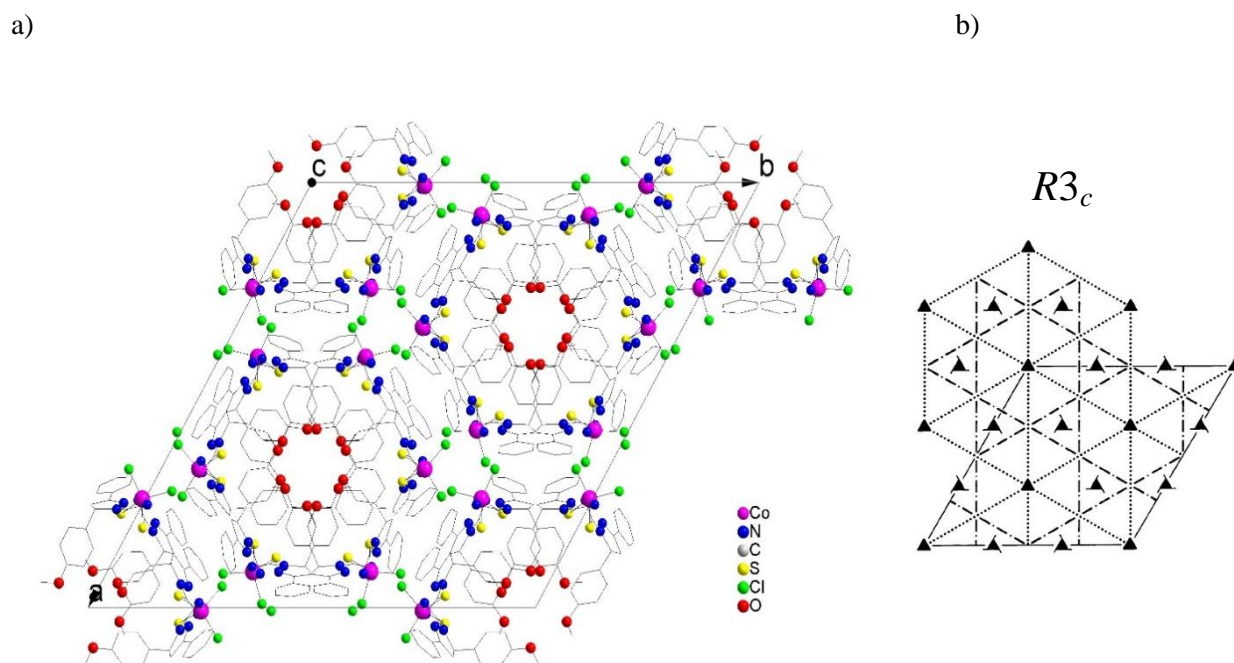
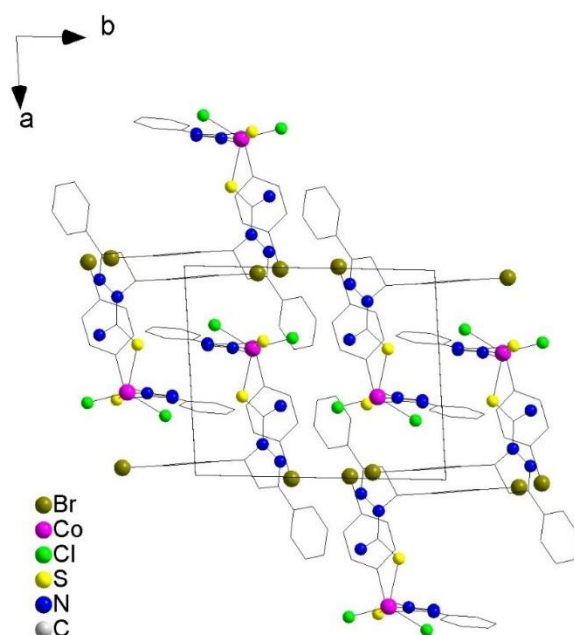


Figura 19. a) Projeção no DIAMOND da célula unitária do Complexo 2. b) Projeção do plano cristalográfico ab .

a)



b)

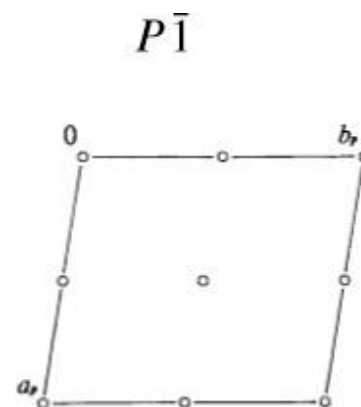


Figura 20. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo **3** com centro de inversão.
 b) Projeção do plano cristalográfico ab e centro de inversão ($\bar{1}$).

Os complexos **1** e **3** (Figuras 21 e 23) apresentaram interações intra e intermoleculares via de ligações de hidrogênio entre átomos de Cloro e átomos de hidrogênio localizados nos grupamentos amino dos ligantes. O complexo **2** (Figura 22) apresentou interações intramoleculares via de ligações de hidrogênio entre átomos de cloro e átomos de hidrogênio também de grupamentos amino dos ligantes. As principais distâncias e ângulos de ligações estão apresentadas na Tabela 5.

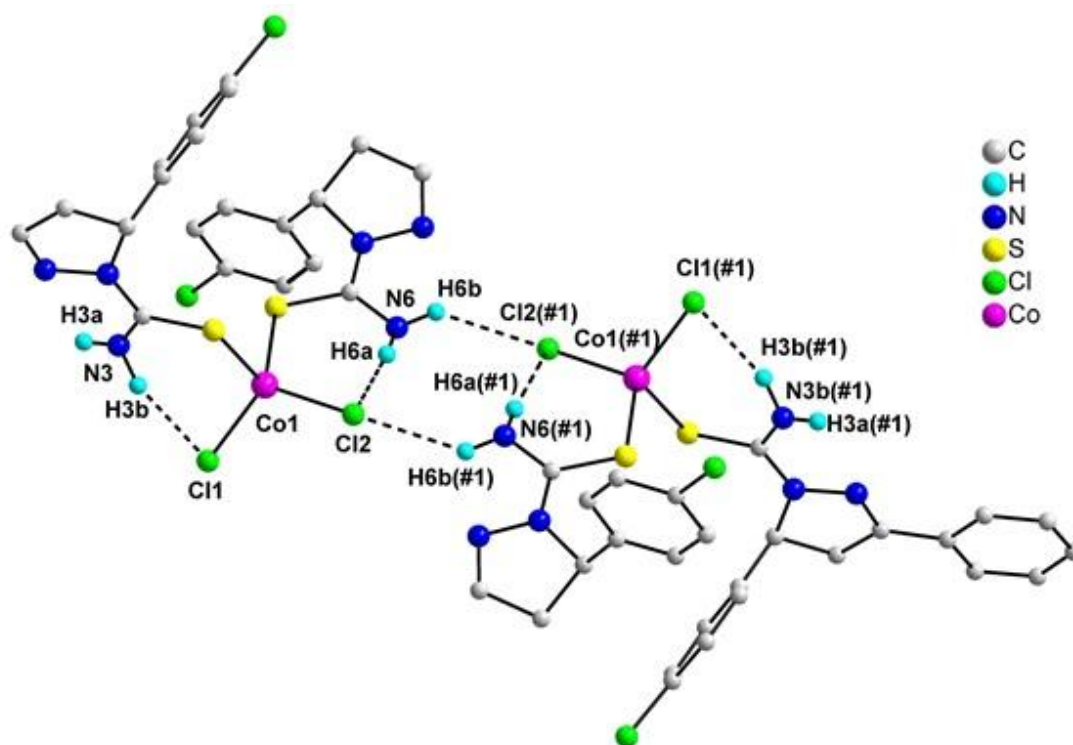


Figura 21. Projeção DIAMOND do Complexo 1 demonstrando as interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes (#1) $2-x, -y, 1-z$.

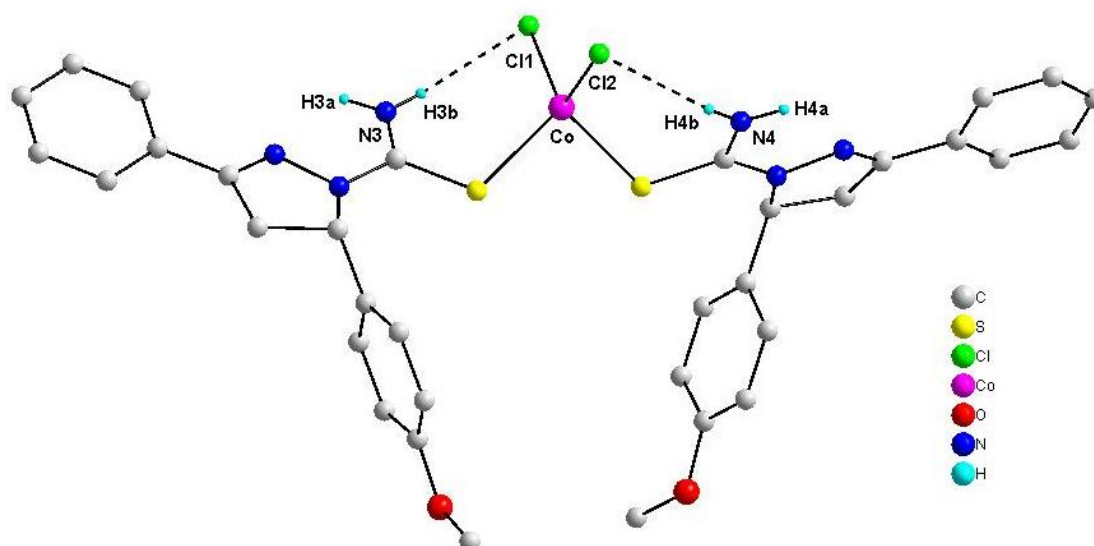


Figura 22. Projeção DIAMOND do Complexo 2 demonstrando as interações intramoleculares via ligações de hidrogênio.

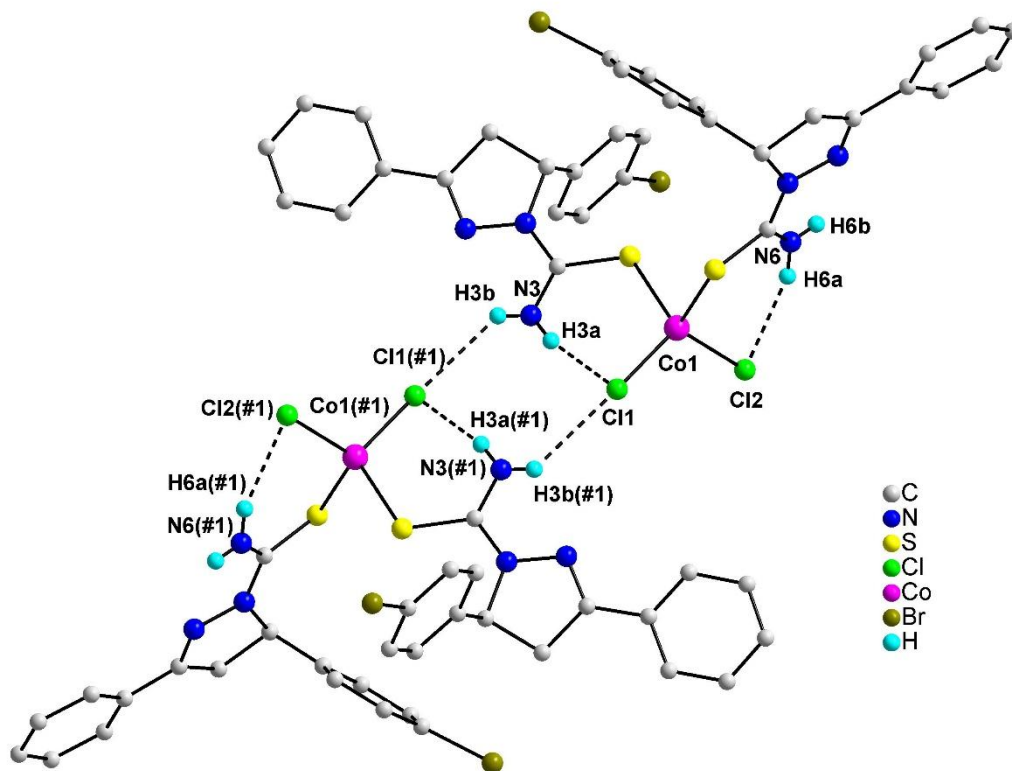


Figura 23. Projeção DIAMOND do Complexo **3** demonstrando as interações intra e intermoleculares via ligações de hidrogênio. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes (*#1*) $1-x$, $1-y$, $-z$.

Tabela 5. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações dos complexos **1**, **2** e **3**.

Complexos	D-H-A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (D-H \cdots A)
1	N3-H3b \cdots Cl1	1,015(7)	2,321(6)	3,306(7)	163,29(4)
	N6-H6a \cdots Cl2	0,829(4)	2,541(4)	3,353(1)	166,14(4)
	N6-H6b(#1) \cdots Cl2	0,927(4)	2,690(4)	3,396(4)	133,61(4)
2	N4-H4b \cdots Cl2	0,859(5)	2,487(2)	3,304(5)	158,84(3)
	N3-H3b \cdots Cl1	0,858(6)	2,441(2)	3,325(4)	158,34(4)
3	N3-H3b(#1) \cdots Cl1	0,765(3)	2,841(3)	3,405(2)	132,44(3)
	N6-H6a \cdots Cl2	0,867(5)	2,487(4)	3,319(4)	160,88(3)

Operadores de simetria: (*#1*) $2-x$, $-y$, $1-z$ (Complexo **1**) e (*#1*) $1-x$, $1-y$, $-z$ (Complexo **3**)

Pode-se observar através das Figuras 21 e 23, juntamente com os dados da Tabela 5, que os complexos **1** e **3** organizam-se no estado sólido em estruturas diméricas considerando as ligações de hidrogênio intermoleculares H6b...Cl2(#1) de 2,690(4) Å e H3b(#1)...Cl1 2,841(3) Å, respectivamente. As ligações hidrogênio intramoleculares Cl(2)...H6a de 2,541(4) Å (**1**) e Cl(1)...H3a (**3**) de 2,523(3) Å estão também envolvidas na organização dimérica apresentada pelos complexos no estado sólido. O complexo **2** apresentou uma estrutura discreta no estado sólido possuindo ligações de hidrogênio intramoleculares H3b...Cl1 de 2,441(2) Å e H4b...Cl2 de 2,487(2) Å. Os dados obtidos na difratometria de raios X demonstram que os complexos possuem interações intramoleculares e intermoleculares via ligações de hidrogênio que encontram-se em concordância com valores já relatados na literatura de 2,7 Å^[77].

6.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho Médio

Feita as análises estruturais dos complexos através da difração de raios X, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização dos respectivos compostos sintetizados, sendo de fundamental importância na determinação do modo de coordenação dos pirazóis, pois alguns modos vibracionais, como, por exemplo, $\delta(\text{N-H})$, $\delta_{\text{ax}}(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=S})$, $\delta_{\text{ax}}(\text{C=C})\text{Ar}$, $\delta_{\text{fp}}(\text{CH})\text{Ar}$, dentre outros, são relevantes para se determinar de qual maneira a pirazolina coordenou-se ao centro metálico^[78, 79]. Primeiramente, serão discutidas as bandas mais significativas para os ligantes **L1**, **L2** e **L3** e, posteriormente, serão discutidas as bandas mais significativas dos complexos de cobalto **1**, **2** e **3**. Os espectros de infravermelho dos ligantes **L1**, **L2** e **L3** encontram-se representados na Figuras 24, 25 e 26, respectivamente.

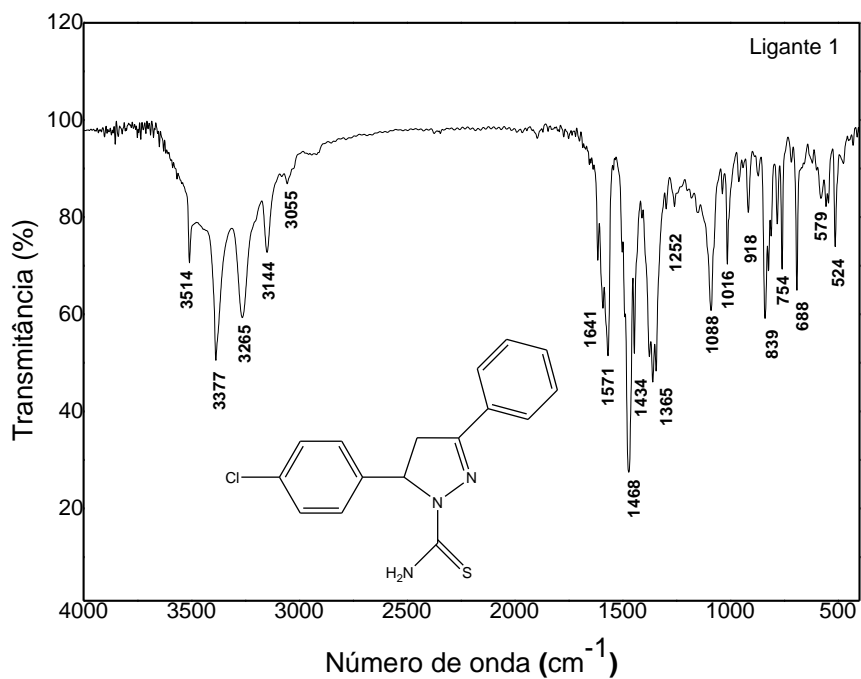


Figura 24. Espectro de infravermelho do ligante L1.

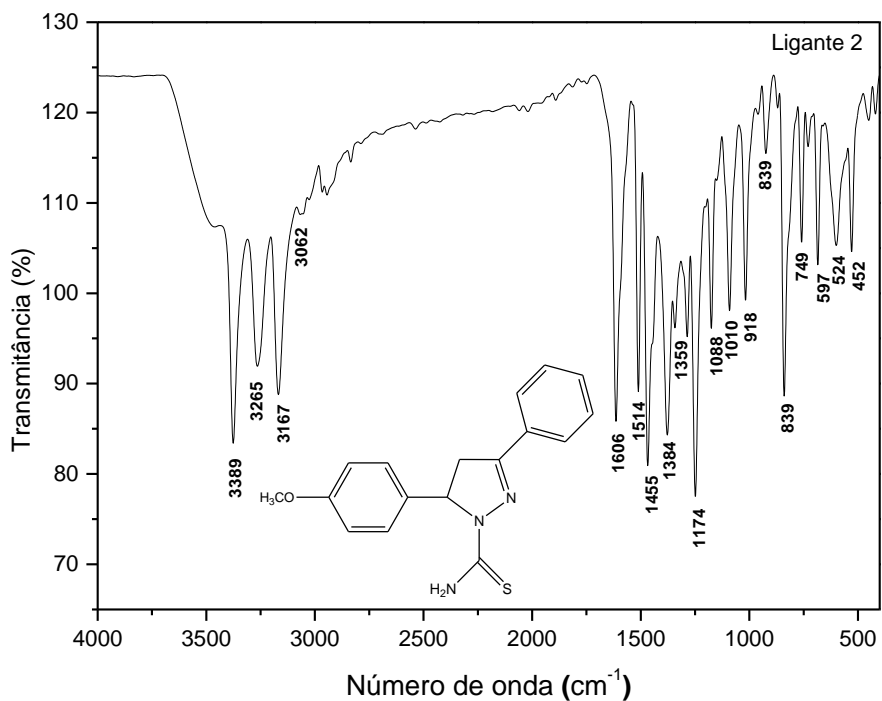


Figura 25. Espectro de infravermelho do ligante L2.

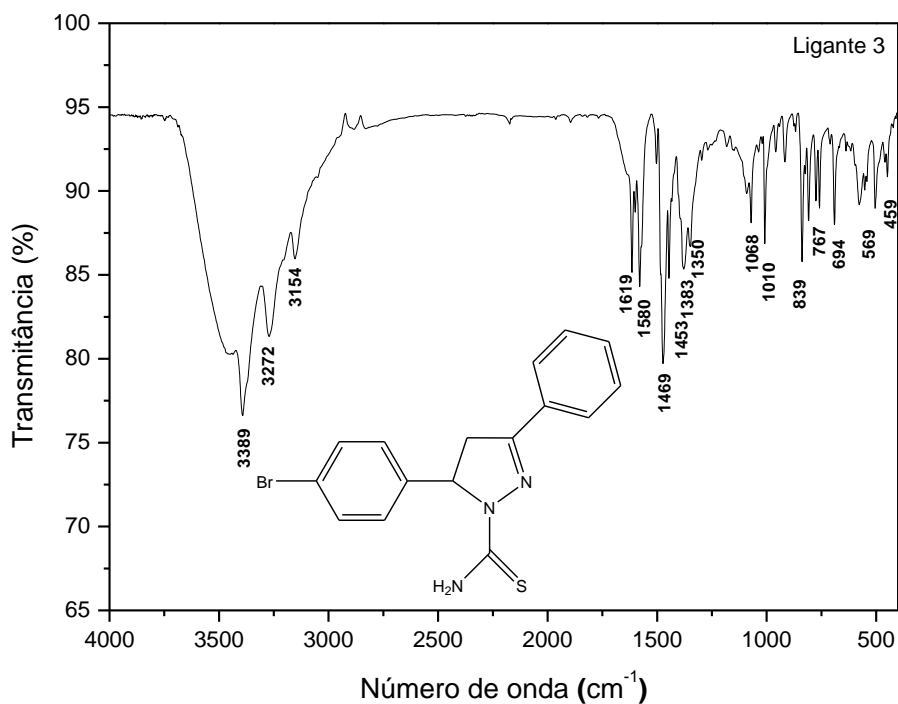


Figura 26.Espectro de infravermelho do ligante **L3**.

Nos espectros dos ligantes observam-se três bandas finas e intensas que correspondem à deformação axial $\delta_{ax}(\text{N-H})$ dos grupamentos amino terminais, que aparecem na região de $3389\text{-}3144\text{ cm}^{-1}$. Outras bandas de forte intensidade aparecem na região de $1514\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$ na região de 1365 cm^{-1} que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C=S})$ e na região de $1650\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C=C})_{Ar}$ do anel aromático^[80]. Os espectros de infravermelho representados nas Figuras 27, 28 e 29 correspondem aos complexos de cobalto **1**, **2** e **3**, respectivamente. Analisando os espectros obtidos, observou-se a presença de bandas provenientes dos ligantes utilizados para a formação dos complexos sintetizados, fato que sugere a coordenação dos ligantes ao centro metálico de Co^{II} formando os novos complexos.

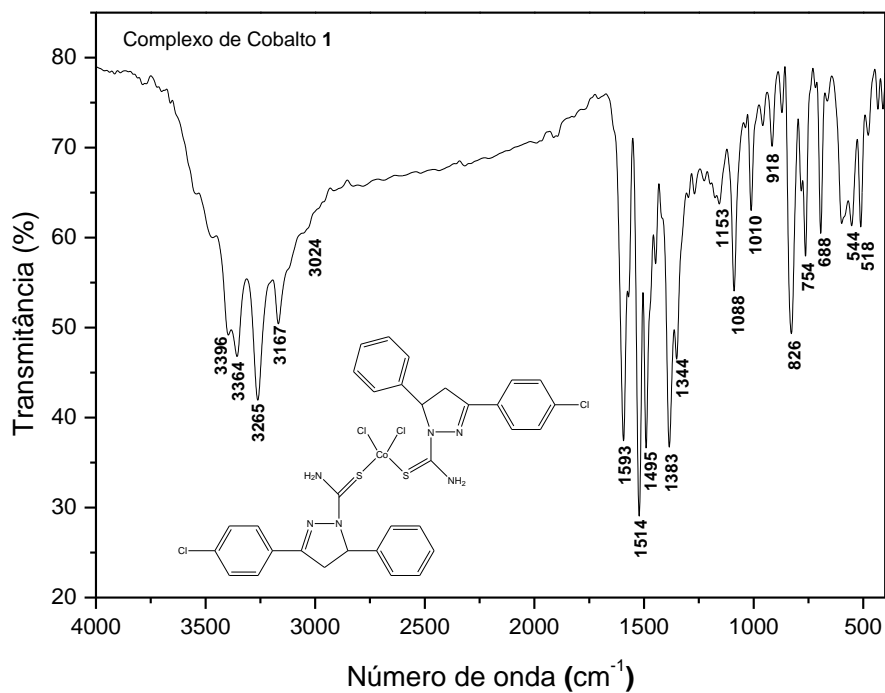


Figura 27. Espectro de infravermelho do Complexo 1 ($[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$).

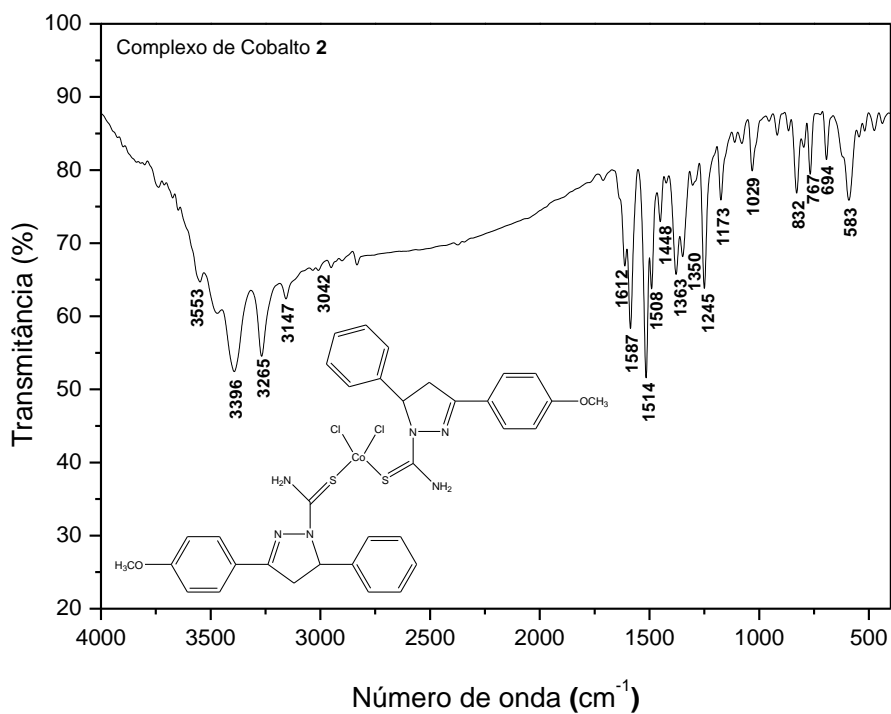


Figura 28. Espectro de infravermelho do Complexo 2 ($[\text{Co}(\text{L2})_2\text{Cl}_2]$).

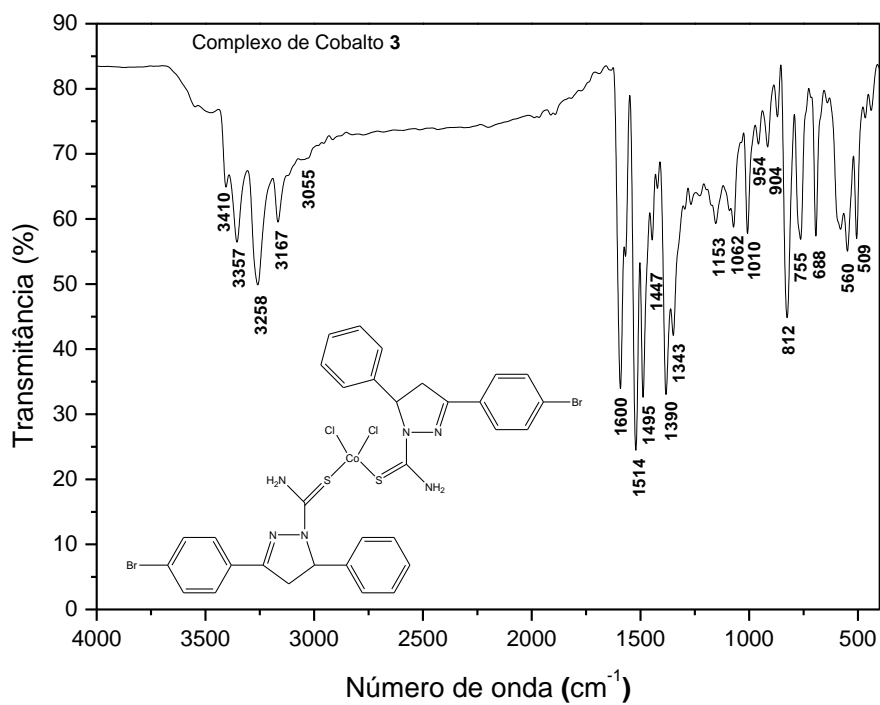


Figura 29. Espectro de infravermelho do Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$).

A Tabela 6 resume as principais bandas correspondentes as deformações e estiramentos dos complexos e seus respectivos ligantes.

Tabela 6. Principais bandas e respectivas atribuições para os ligantes **L1**, **L2** e **L3** e os complexos **1**, **2** e **3**.

Vibrações	Frequências (cm ⁻¹)					
	L1	L2	L3	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
$\delta_{ax}(C-H)_{Ar}$	3144-3055	3167-3062	3154	3167-3024	3147-3042	3167-3055
$\nu(NH_2)$	3514-3265	3389-3265	3389-3272	3396-3265	3553-3265	3410-3258
$\nu(C=C)_{Ar}$	1468	1455	1469	1465	1448	1448
$\nu(C=N)$	1571	1514	1580	1514	1508	1514
$\delta(C-H)$	---	---	---	1462	1448	1447
$\nu(C=S)$	1365	1384	1383	1344	1363	1343
$\delta_{fp}(C-H)$	990-754	990-754	1010-767	1010-754	1010-767	1010-755
$\delta(C-H)_{Ar}$	688	683	694	688	694	688
$\nu(C-Cl)$	579	---	---	579	---	---
$\nu(C-Br)$	---	---	597	---	---	560

Simbologia adotada para a interpretação dos espectros: $\delta_{ax}(C-H)_{Ar}$ = deformação axial C-H de aromático; $\delta_{ax}(C=C)_{Ar}$ = deformação axial C=C do anel aromático; $\delta_{fp}(C-H)_{Ar}$ = deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático; $\delta_{ax}(NH_2)$ = deformação axial de NH₂; $\nu(C=S)$ = estiramento C=S; $\nu(C=N)$ = estiramento C=N. Através dos dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho para os compostos, pode-se sugerir que a complexação da tiocarbonila (C=S) ao centro metálico de Co^{II} ocorreu através do átomo de enxofre dos ligantes de forma monodentada. A coordenação é comprovada através da diminuição das frequências vibracionais da unidade C=S^[81, 82], quando comparada com os ligantes livres (**L1**=1365 cm⁻¹, **L2**=1384 cm⁻¹ e **L3**=1383cm⁻¹) e com os complexos formados (Complexo **1**=1344 cm⁻¹, Complexo **2**=1363 cm⁻¹ e Complexo **3**=1343 cm⁻¹).

6.3. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

6.3.1 Estudo em solução

As medidas de absorção são baseadas na radiação ultravioleta e visível, sendo uma ferramenta importante para a elucidação de aspectos estruturais, espectroscópicos de compostos de coordenação e encontram uma vasta aplicabilidade para identificação e determinação de uma ampla gama de espécies inorgânicas e orgânicas, possibilitando assim a visualização dos perfis espectrais que indicam a presença dos grupamentos envolvidos na formação de um composto ^[83,84]. O

comportamento espectroscópico de complexos de metais de transição coordenados a ligantes insaturados está relacionado às prováveis transições eletrônicas entre os orbitais localizados no metal e nos ligantes ^[85]. Para melhor discussão dos espectros de UV-Vis envolvendo os compostos estudados, os gráficos a seguir serão tratados sob o aspecto de duas principais regiões chamadas banda (I) e banda (II) uma vez que estas apresentam comuns aos materiais estudados. As Figuras 30, 31 e 32 representam os espectros de absorção em solução de diclorometano dos complexos **1**, **2** e **3** com seus respectivos ligantes.

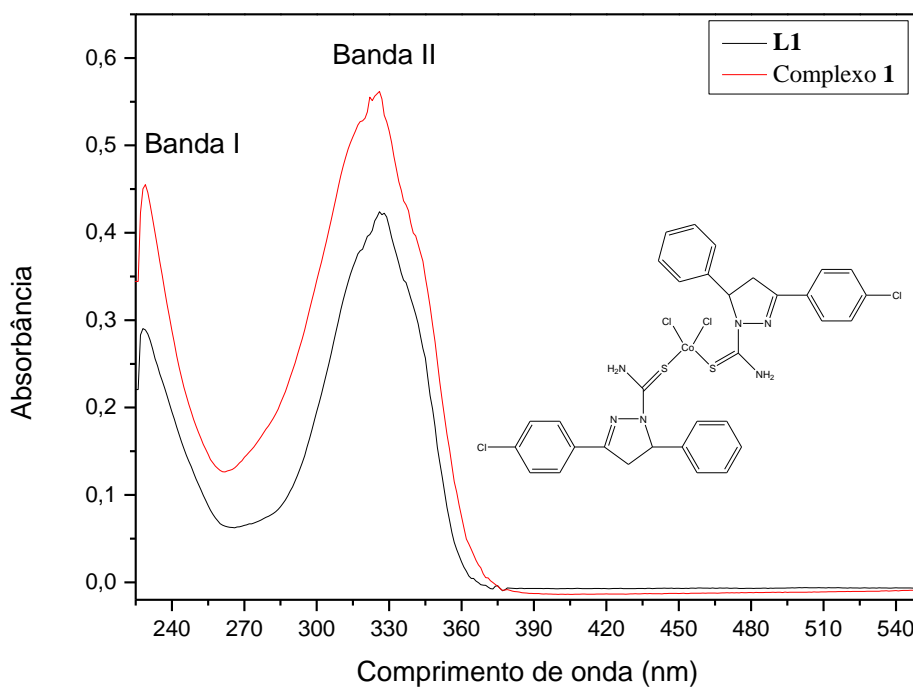


Figura 30. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **1** ($[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante **L1**.

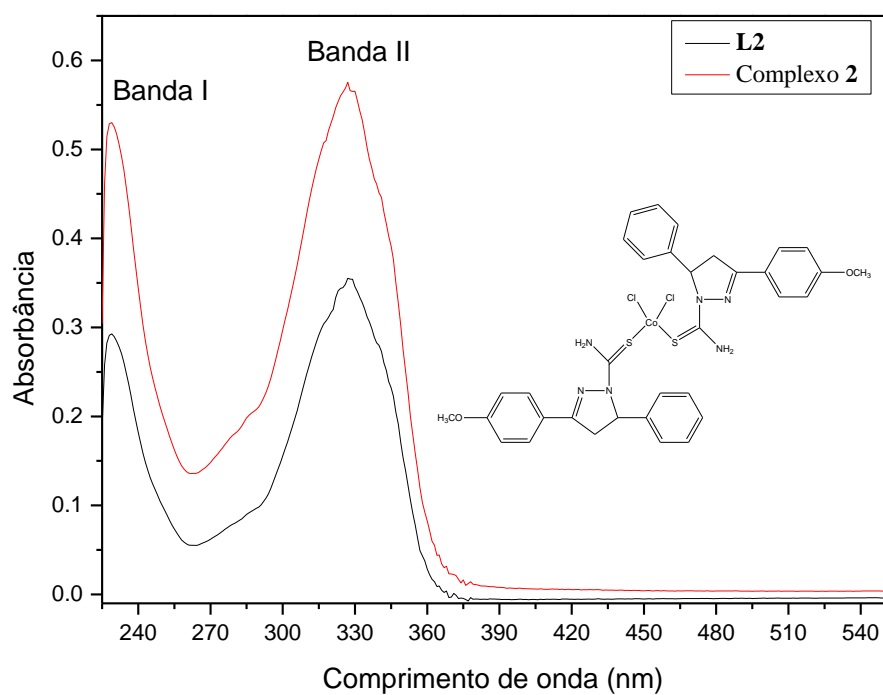


Figura 31. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 2 ($[\text{Co}(\text{L}2)_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante L2.

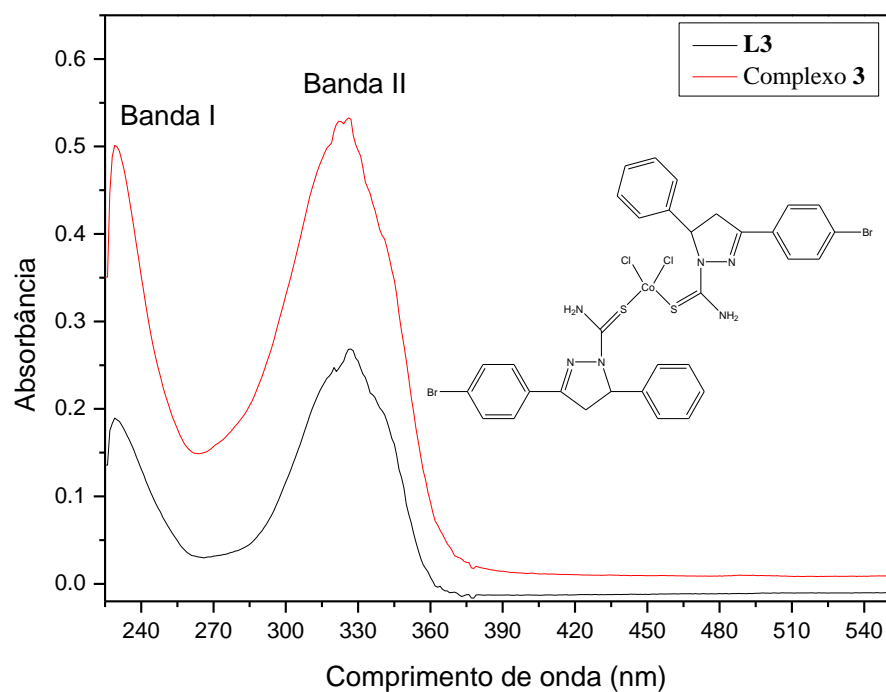


Figura 32. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$) e seu respectivo ligante L3.

Os espectros de absorção dos ligantes **L1**, **L2** e **L3** apresentam como tendência geral duas bandas, sendo que a banda (II), localizada na região de menor energia próxima de 330 nm pode ser atribuída a transições IL (intraligantes) do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (análogo a cetonas conjugadas) [86,87], oriundas do grupamento tiocarbonila (N–C=S) conjugado com o anel pirazolínico. A banda (I) corresponde às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ oriundas dos anéis aromáticos presentes na estrutura dos ligantes, sendo localizada em uma região de maior energia aproximadamente em 230 nm do espectro [88].

Verificou-se, nos espectros eletrônicos dos complexos, como tendência geral um pequeno deslocamento batocrômico (maiores comprimentos de onda) para as absorções presentes na região da banda (II), e também a presença do efeito hipercrômico (aumento da intensidade da absorção) para os complexos, em comparação com os ligantes livres o que sugere a coordenação do ligante ao centro metálico de Co^{II} . Cálculos de orbitais moleculares baseados na mecânica quântica envolvendo o método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) foram realizados como forma de auxiliar na interpretação e elucidação da natureza das transições eletrônicas envolvidas nas absorções moleculares dos ligantes e complexos. Uma vez que estes ligantes e complexos são isoestruturais, foram utilizados como modelo interpretativo somente os cálculos de orbitais moleculares oriundos do ligante **L1** e do complexo **3**, apresentados nas Figuras 33 e 35.

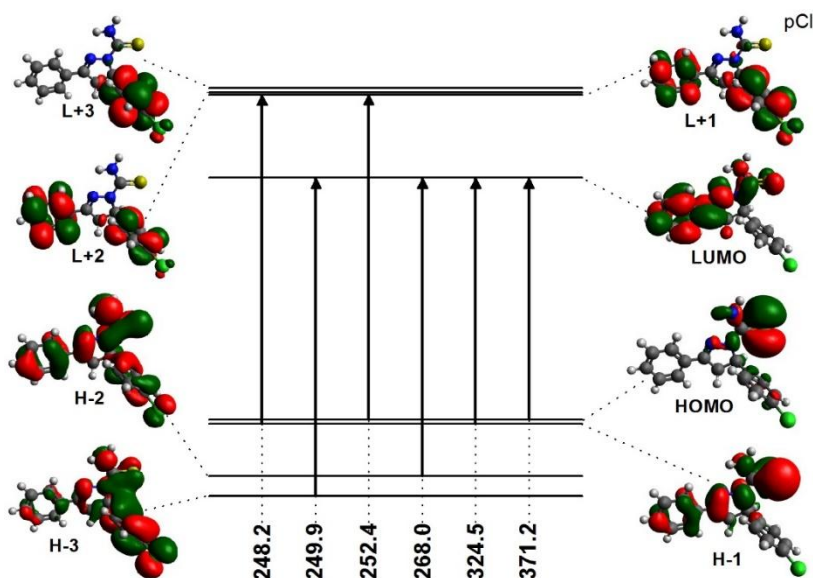


Figura 33. Orbitais de fronteira do ligante **L1**. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do ligante **L1** oriundos da difração de raios X.

A Tabela 7 reúne as informações a respeito dos níveis de energias calculados juntamente com as informações a respeito da natureza das transições eletrônicas previstas para o ligante **L1** (5-(4-clorofenil)-3-fenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol), modelo de estudo para nosso trabalho.

Tabela 7. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.

Estado	λ (nm)	F	Maior contribuição	Menor contribuição	Descrição
S1	371,2	0,0003	H \rightarrow L (96%)	H \rightarrow L+4 (2%)	IL
S2	324,5	0,3407	H-1 \rightarrow L (96%)		IL
S3	268,0	0,2702	H-2 \rightarrow L (94%)		IL
S4	252,4	0,0135	H \rightarrow L+1 (61%)	H \rightarrow L+2 (14%); H-3 \rightarrow L (13%); H-1 \rightarrow L+1 (4%); H \rightarrow L+4 (3%)	IL
S5	249,9	0,0610	H-3 \rightarrow L (81%)	H \rightarrow L+1 (10%)	IL
S6	248,2	0,0107	H-1 \rightarrow L+1 (76%)	H-1 \rightarrow L+2 (16%); H \rightarrow L+1 (2%)	IL

H: HOMO; L: LUMO

Pode-se observar a partir da Figura 33 e da Tabela 7, que o ligante livre apresenta duas principais transições eletrônicas; uma na região de 324 até 371 nm, correspondente a banda II, e outra na região de 248 até 268 nm, correspondente a banda I. Estes resultados estão de acordo com o espectro de absorção molecular para o respectivo ligante, o qual apresentou estas mesmas bandas em região similar (Figura 30). Estas transições eletrônicas são atribuídas a transições do tipo intraligantes (IL) sendo a banda II atribuída majoritariamente às transições H \rightarrow L (96%) e H-1 \rightarrow L (96%) pertencentes às excitações do tipo $n \rightarrow \pi^*$ do grupo tiocarbonila (N-C=S) para o sistema conjugado C=N-N-C=S (π^*) do anel pirazolínico. A banda I é consistente com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sobretudo localizadas nos orbitais de fronteira (H-2 \rightarrow L (94%), H \rightarrow L+1 (61%), H-3 \rightarrow L (81%) e H-1 \rightarrow L+1 (76%)) envolvendo principalmente, os anéis aromáticos presentes no ligante. A partir da Figura 34 revela

que o espectro calculado apresentou às absorções correspondentes as bandas I e II em região próxima a apresentada pelo ligante **L1** sendo este um resultado aceitável frente aos resultados experimentais.

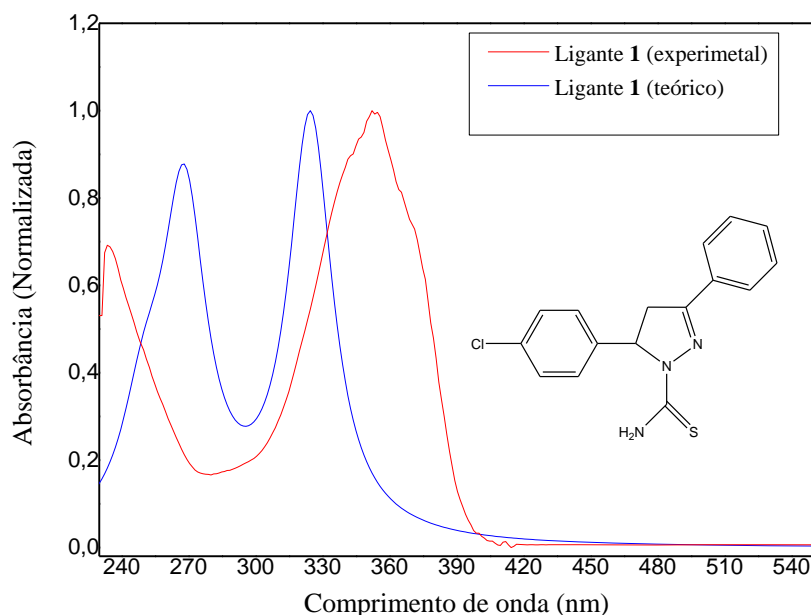


Figura 34. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para ligante **1 (L1)** em solução.

Com isso percebe-se que a simulação do espectro UV-Vis para o ligante **L1** foi possível baseando-se nos dados dos cálculos TD-DFT. Os resultados envolvendo as principais transições eletrônicas mostraram-se convergentes com as medidas experimentais.

Para o complexo **3**, os níveis HOMO e H-1 apresentam energias similares e encontram-se, sobretudo, localizados nos orbitais não ligantes do átomo de enxofre, nos orbitais d_{z^2} do átomo de cobalto e nos orbitais 3p não ligantes dos átomos de cloro, envolvendo, deste modo, o eixo de ligação S-Co-Cl. O nível de LUMO está localizado principalmente sobre o ligante, sobretudo no sistema conjugado $\pi-\pi^*$ (C=N-N-C=S) envolvendo o anel pirazólico e o grupamento tiocarbamoil. Como mostrado na Figura 35.

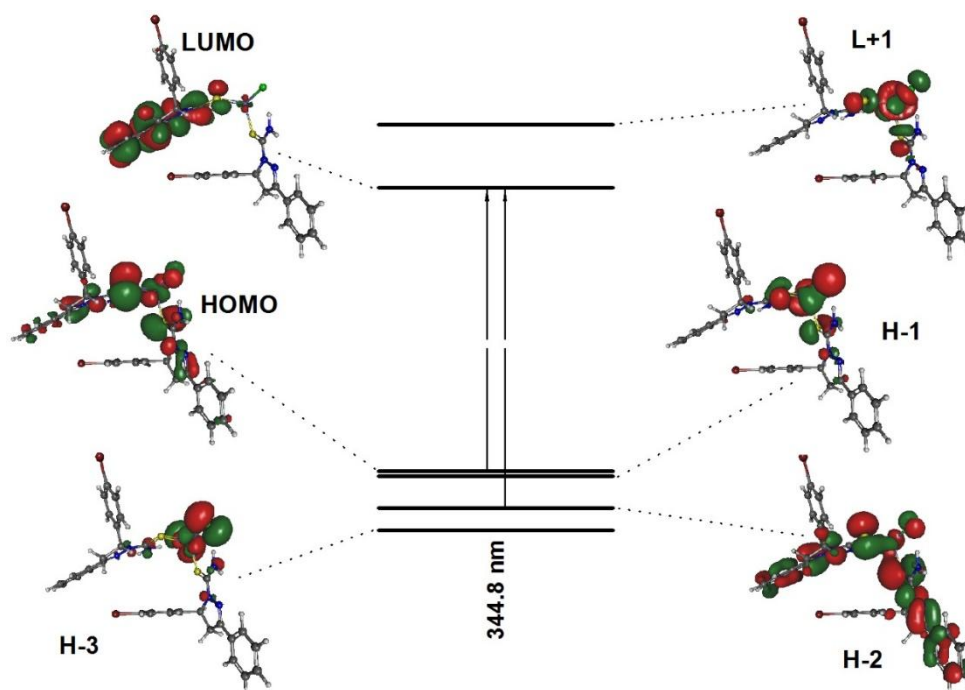


Figura 35. Orbitais de fronteira do Complexo **3**. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do Complexo **3** oriundos da difração de raios X.

As principais transições eletrônicas, contribuições e atribuições calculadas para complexo **3** estão resumidas na Tabela 8. Com base nos cálculos TD-DFT, a intensa absorção centrada em cerca de 344,8 nm, observadas em solução pode ser atribuídas a excitações MLCT e XLCT para gerar transições eletrônicas mistas do tipo (M + X)LCT envolvendo os orbitais de fronteira HOMO e HOMO-1 para LUMO e HOMO-2 para LUMO com contribuições de 52% e 3%, respectivamente (Tabela 8).

Tabela 8. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.

Estado	λ (nm)	F	Maior contribuição	Menor contribuição	Descrição
S1	344,8	0,0011	H \rightarrow L (52%)	H-2 \rightarrow L (3%)	(M+X)LCT

H: HOMO; L: LUMO.

Sendo assim, a simulação do espectro UV-Vis para o complexo **3** foi possível baseando-se nos cálculos de TD-DFT e os resultados teóricos estão aceitáveis à luz das

medidas experimentais. Pode-se observar a partir da Figura 36 que o espectro calculado mostra uma absorção principal na região similar apresentada pelo complexo **3**.

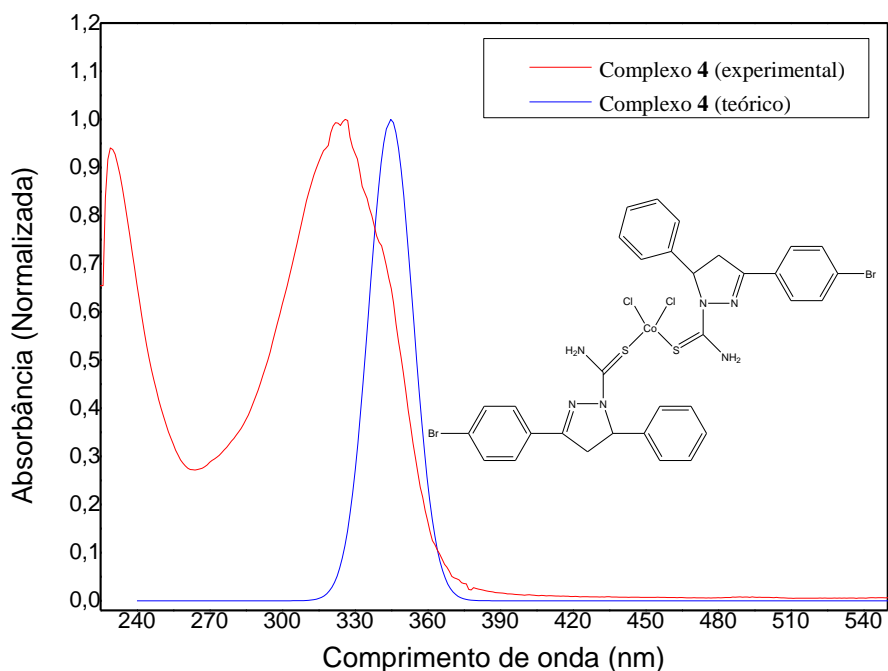


Figura 36. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para o Complexo **3** ($[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$) em solução.

De maneira geral, os espectros eletrônicos de compostos contendo metais de transição, em solução ou no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas de intensidades moderadas a baixas, geralmente largas, com valores de ϵ_{max} (para transições eletrônicas do tipo d-d), geralmente menores que $50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e situadas na região visível do espectro eletromagnético (λ 380-800 nm) ^[89]. Tendo em vista os baixos valores de absorvidade molar (ϵ), e também levando em consideração que podemos ter bandas que se sobrepõem, o que frequentemente acontece para as transições eletrônicas tipo d-d, optou-se por realizar um estudo em solução utilizando-se de altas concentrações ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) dos complexos em questão para uma melhor visualização de tais transições, mostradas nas figuras 37, 38 e 39.

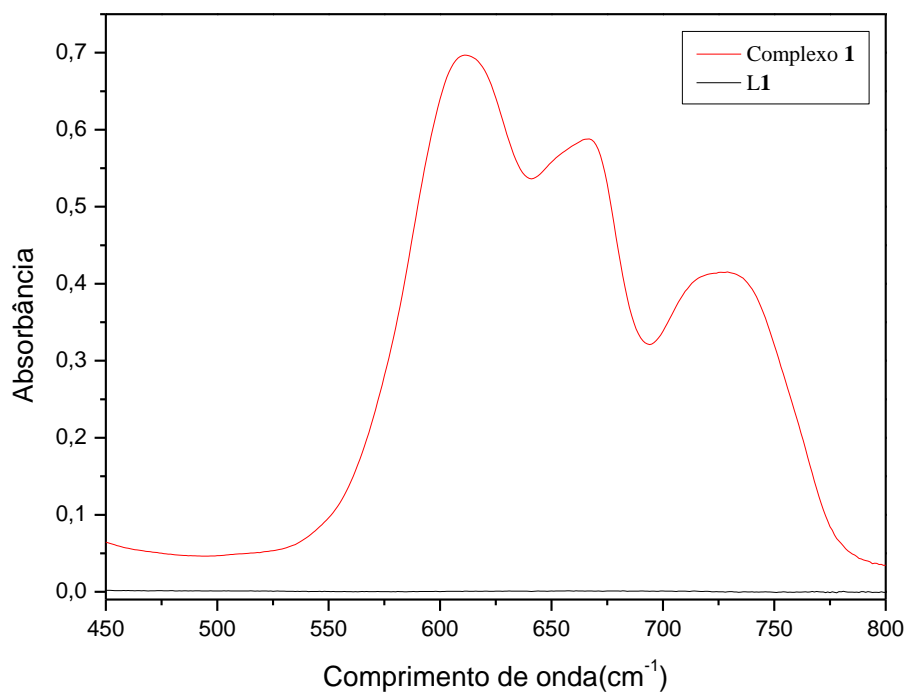


Figura 37. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 1 [Co(L1)₂Cl₂] e seu respectivo L1. (Região de 450 a 800 nm).

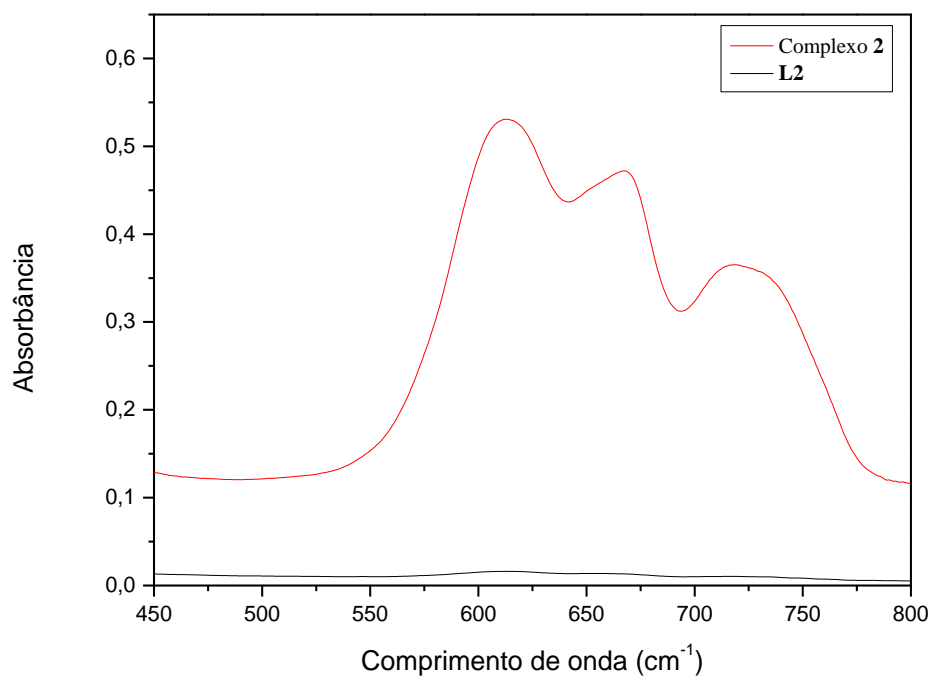


Figura 38. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 2 [Co(L2)₂Cl₂] e seu respectivo L2. (Região de 450 a 800 nm).

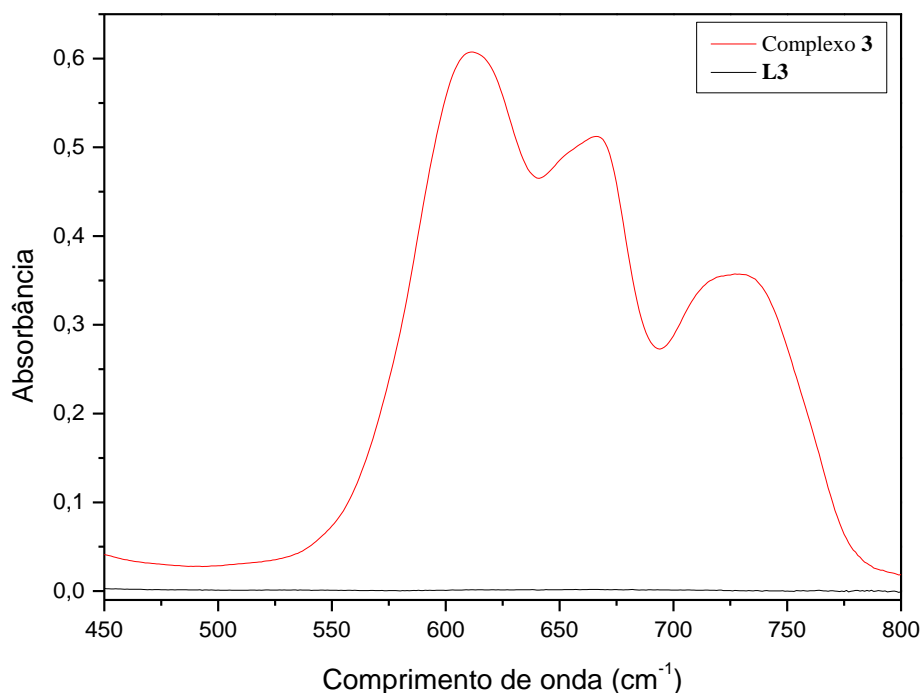


Figura 39. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **3** $[\text{Co}(\text{L3})_2\text{Cl}_2]$ e seu respectivo **L3**. (Região de 450 a 800 nm).

Complexos tetraédricos envolvendo o íon Co^{II} (d^7) tem como características a presença de duas bandas largas referentes as transições ν_3 ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ e ν_2 ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ ^[90], porém nos complexos estudados foi possível observar somente uma banda larga na região entre 620-730nm correspondente a transição ν_3 ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$, uma vez que a transição ν_2 corresponde a absorções em uma região entre 1538-1820nm sendo desta forma não detectadas pelo equipamento utilizado.

6.3.2. Estudo no estado Sólido

A fim de verificar os efeitos do solvente sobre os perfis de absorção do UV-Vis, realizou-se também as medidas no estado sólido, sendo esses resultados confrontados com os resultados do estudo em solução. As Figuras 40, 41 e 42 representam os espectros comparativos de UV-Vis envolvendo os estudos em solução e estado sólido dos complexos **1**, **2** e **3**.

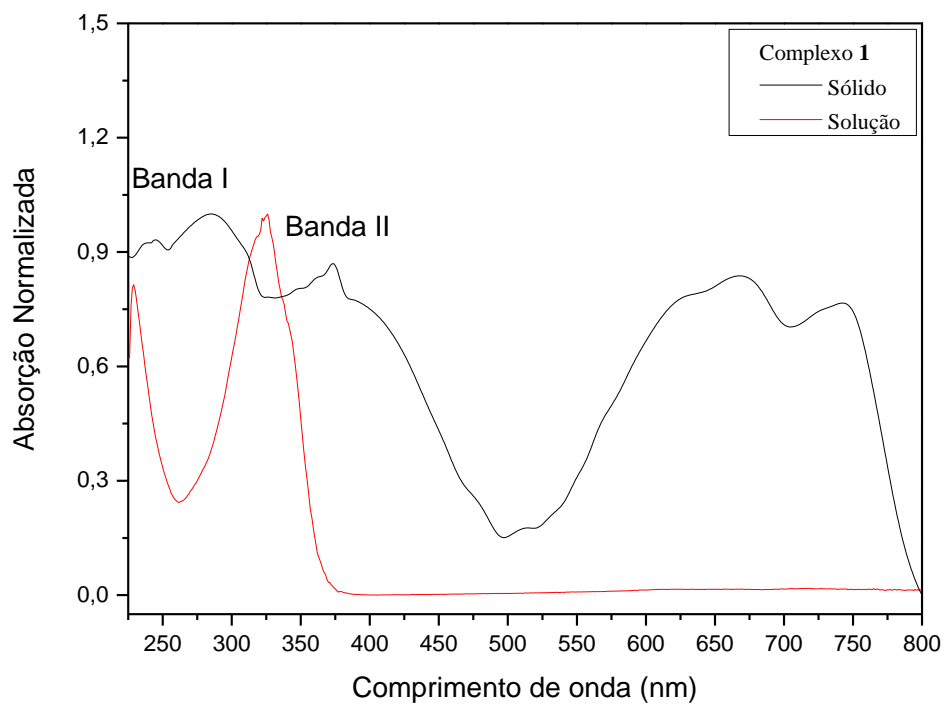


Figura 40. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **1** [Co (L1)₂Cl₂] em solução e no estado sólido.

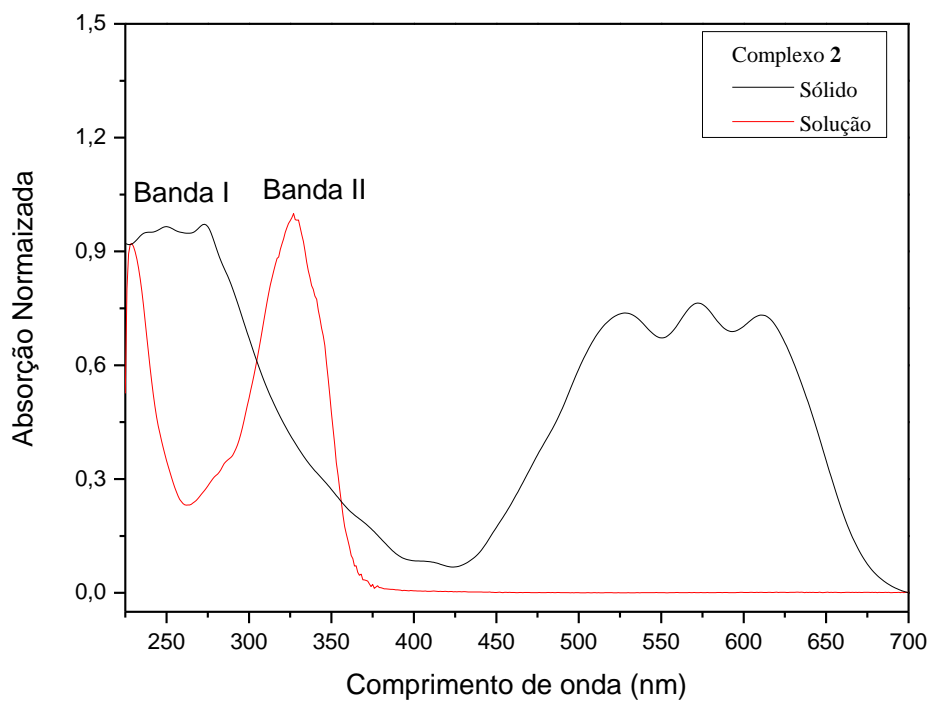


Figura 41. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **2** [Co (L2)₂Cl₂] em solução e no estado sólido.

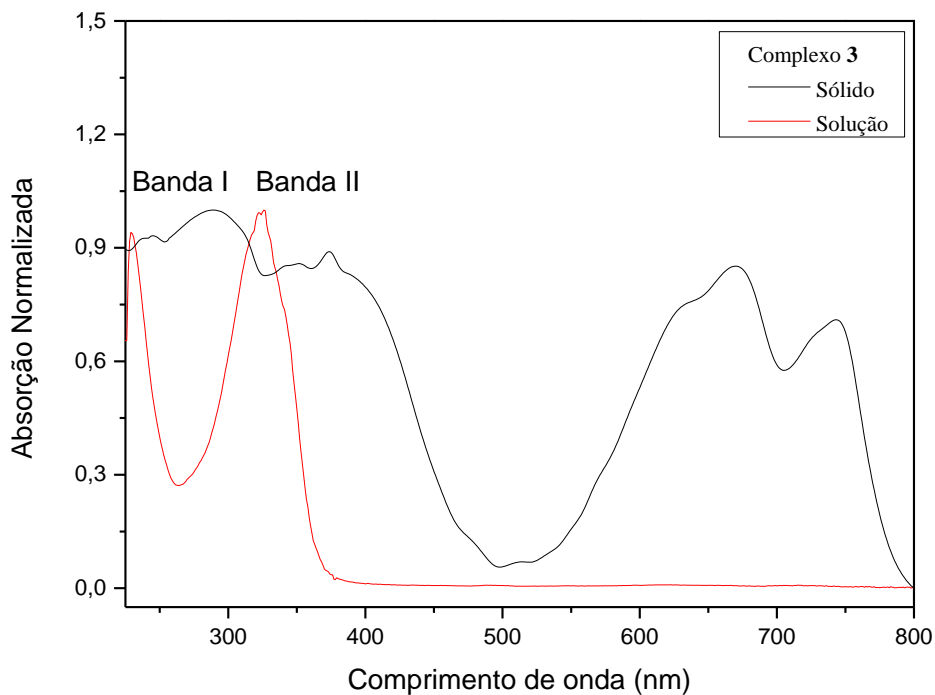


Figura 42. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **3** [Co (L3)₂Cl₂] em solução e no estado sólido.

Comparando-se os estudos realizados em solução com os estudos em estado sólido, juntamente com os cálculos de TD-DFT, observou-se significativos deslocamentos nos máximos de absorção dos espectros dos compostos preparados. Esse efeito é considerado relativamente grande, o que demonstra a influência do solvente sobre os perfis de absorção obtidos. Os espectros em estado sólido revelaram transições d-d (atribuições $v_3 \text{ } ^4A_{2g}(F) \rightarrow \text{ } ^4T_{1g}(P)$) não observadas em solução diluída ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$). A Tabela 9 apresenta os resultados comparativos ($\lambda_{\text{máximo}}$) obtidos através da espectroscopia de absorção UV-Vis em solução confrontados com os resultados obtidos no estado sólido para os complexos sintetizados.

Tabela 9. Valores comparativos de $\lambda_{\text{máximo}}$ obtidos através da espectroscopia de UV-Vis para os complexos em solução e no estado sólido.

Complexo	Banda (I) Solução	Banda (I) Sólido	Δ Banda (I)	Banda (II) Solução	Banda (II) Sólido	Δ Banda (II)
1	228 nm	285 nm	57 nm	325 nm	372 nm	47 nm
2	228 nm	Banda larga (226- 274 nm)	Não determinado	327 nm	Banda larga (226- 274 nm)	Não determinado
3	229 nm	288 nm	59 nm	325 nm	373 nm	48 nm

Observa-se que o perfil das absorções envolvendo as transições eletrônicas d-d no estado sólido, comparadas com os perfis em solução, mostraram um desdobramento diferente, justificado pelo efeito do solvente nos níveis vibracionais das moléculas em solução.

6.4. Espectroscopia de Fluorescência

6.4.1. Estudos de Luminescência em Solução

Os espectros de luminescência dos complexos e seus respectivos ligantes foram registados em solução de diclorometano à temperatura ambiente e excitados em 280nm, como são mostrados nas Figuras 43, 44 e 45, sendo que todas as emissões observadas correspondem à emissão do ultravioleta do espectro eletromagnético.

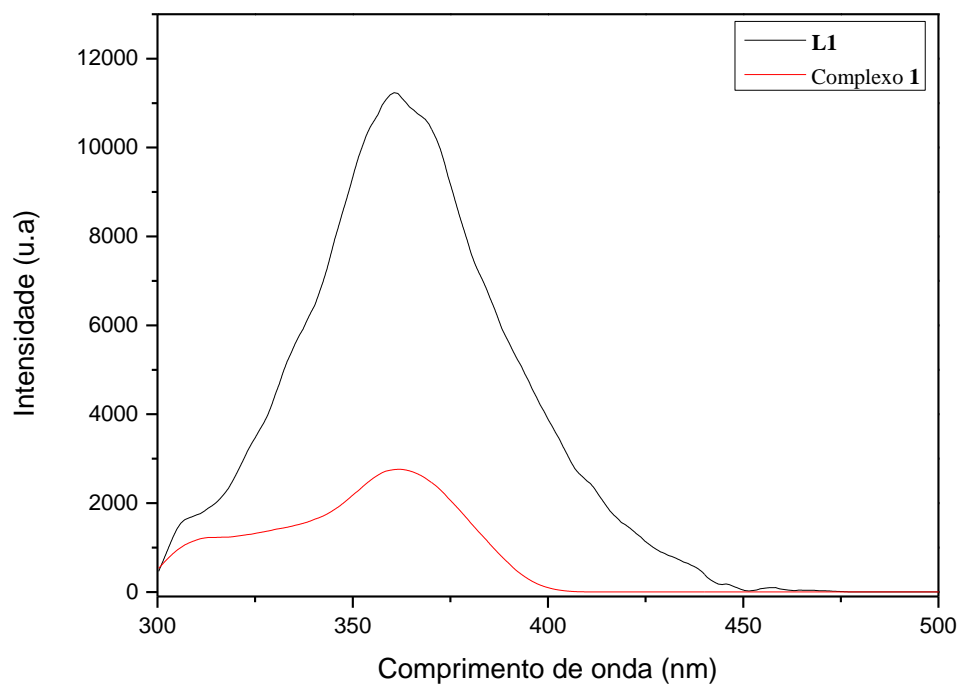


Figura 43. Espectros de emissão do Complexo 1 $[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$ com seu respectivo ligante **L1** em diclorometano.

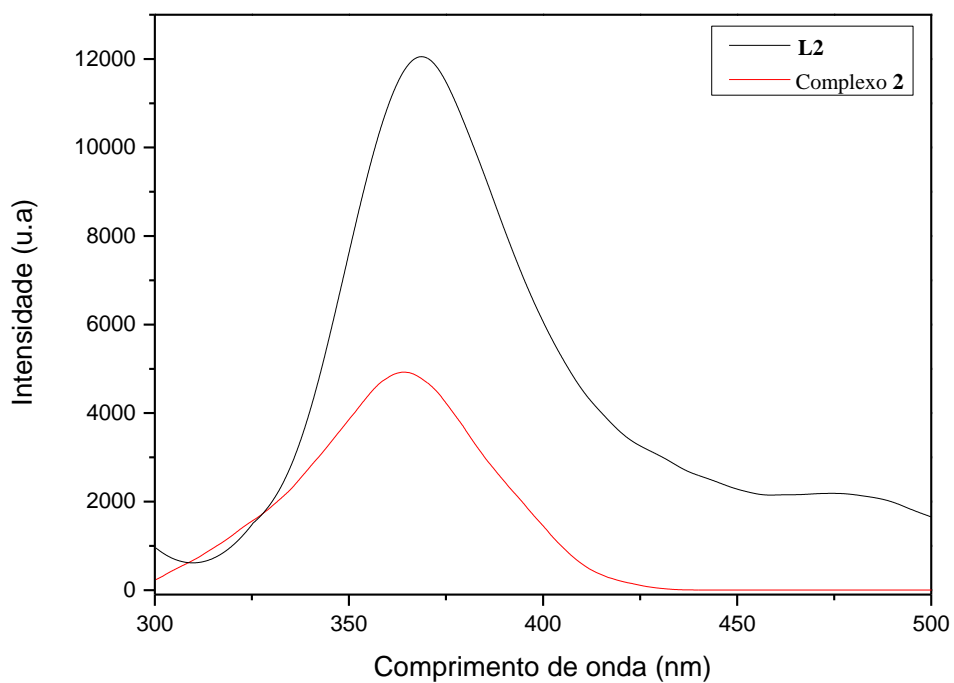


Figura 44. Espectros de emissão do Complexo 2 $[\text{Co}(\text{L2})_2\text{Cl}_2]$ com seu respectivo ligante **L2** em diclorometano.

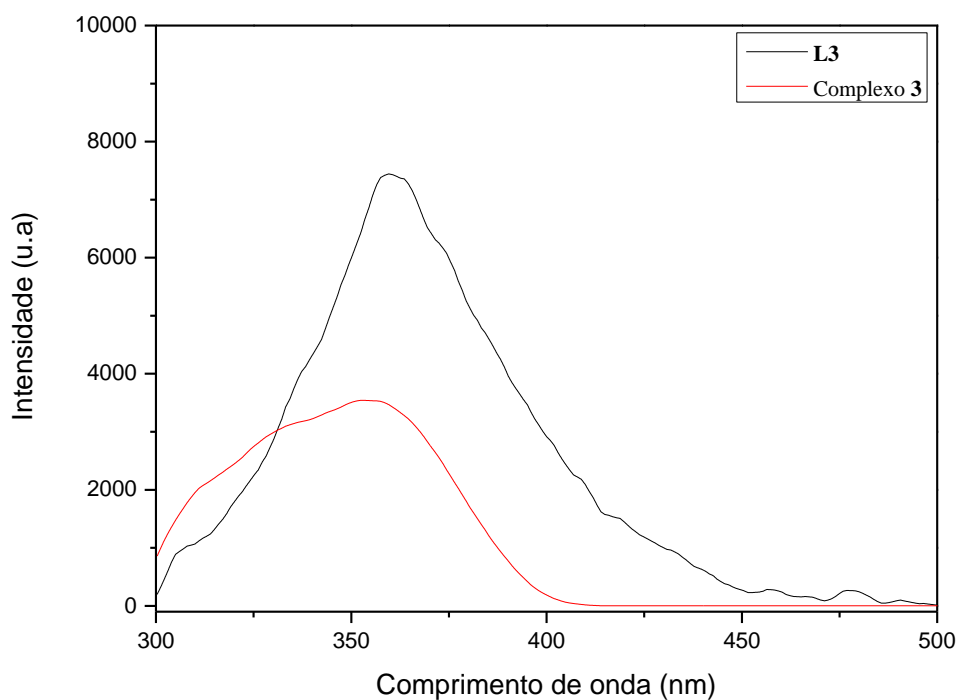


Figura 45. Espectros de emissão do Complexo **3** [Co(L3)₂Cl₂] com seu respectivo ligante **L3** em diclorometano.

Comparando-se os ligantes livres, **L1**, **L2** e **L3** com os complexos formados, verificou-se a semelhança nos perfis das bandas de emissão, ambas centradas próximas a 360nm, porém os ligantes livres apresentam maior intensidade de emissão, atribuídas as transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ oriundas dos anéis aromáticos, bem como $n \rightarrow \pi^*$ oriundas do grupamento N-C=S. Para os complexos de Co^{II} além das transições eletrônicas do tipo IL e de transferência de carga (M + X)LCT, que estão contribuindo para a fluorescência apresentada por estes materiais, observou-se uma queda na intensidade de emissão (*quenching*), a qual pode estar relacionada com a presença do íons paramagnético d⁷(Co^{II}), o qual poderia estar transferindo um elétron ou energia ao fluoróforo ligado diretamente ao metal^[92]. Os espectros de luminescência dos complexos e seus respectivos ligantes foram também estudados no estado sólido à temperatura ambiente e excitados em 280 nm. Porém, apresentaram-se pobremente luminescentes quando excitados neste comprimento de onda, não sendo necessária a discussão e apresentação destes resultados neste trabalho.

CÁPITULO 7- RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS COMPLEXOS DE CÁDMIO

7. 1. Estrutura Cristalina dos Complexos de Cádmio 4, 5 e 6

Os complexos **4**, **5** e **6** cristalizaram no sistema Triclínico, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$ ($N^{\circ}2$ – *International Tables of Crystallography*)^[73]. Na cela unitária destes compostos é possível observar o operador de simetria centro de inversão ($\bar{1}$) contido no centro e nos vértices da cela. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND^[63] e ORTEP^[64]. As unidades assimétricas dos complexos **4**, **5** e **6** encontram-se representados nas Figuras 46, 47 e 48, respectivamente.

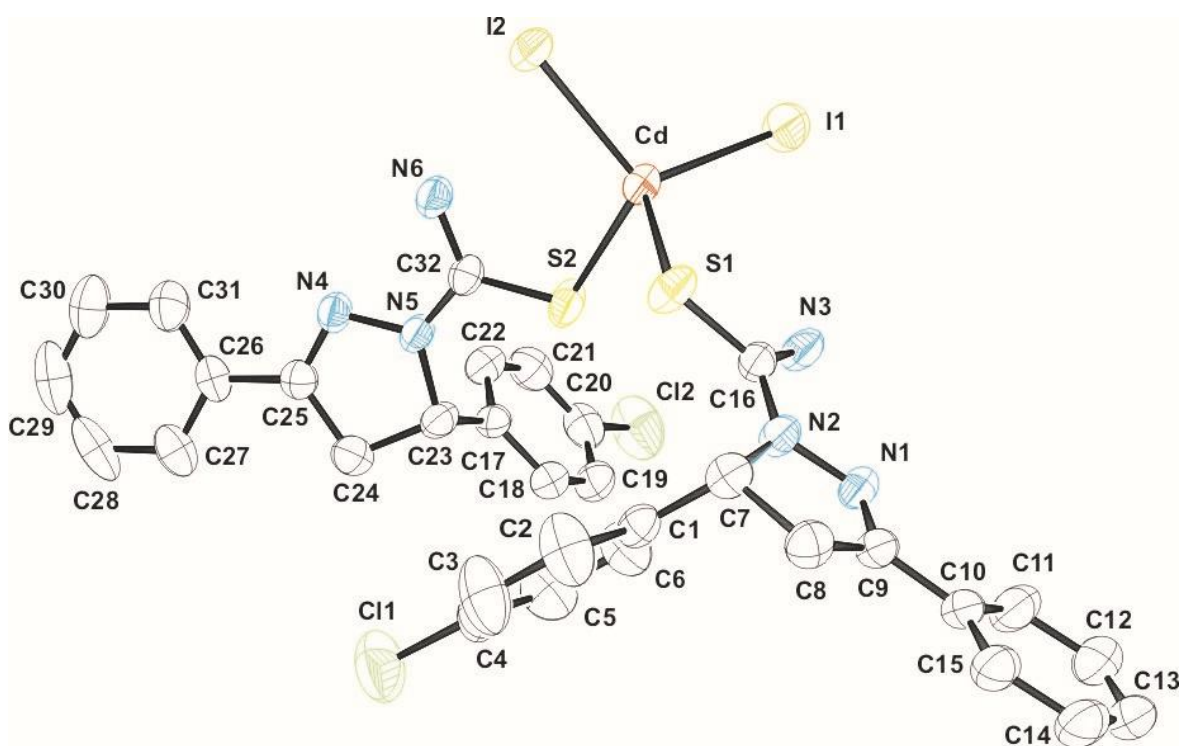


Figura 46. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo **4** de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.

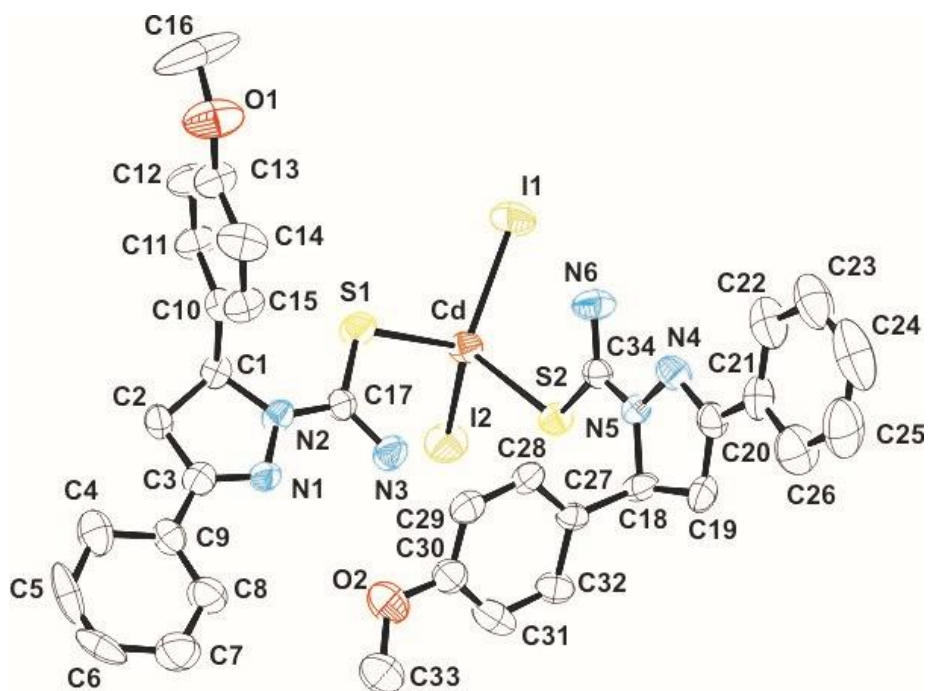


Figura 47. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo **5** de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.

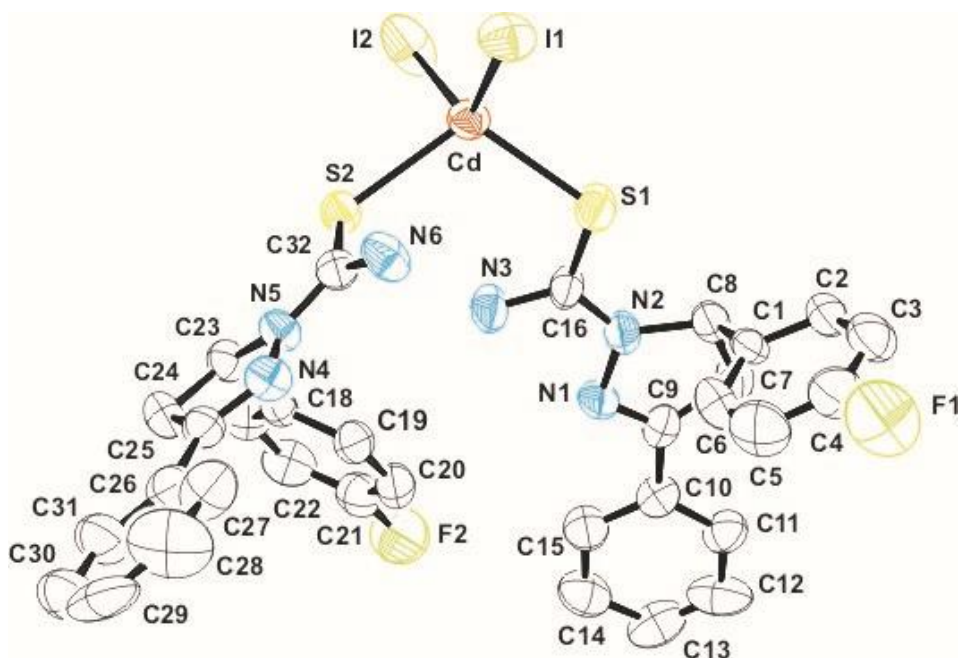


Figura 48. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do Complexo **6** de cádmio. Átomos de hidrogênios foram omitidos para fim de clareza.

Avaliando-se a esfera de coordenação do átomo de Cd^{II} para estes três complexos, observou-se que o átomo de Cd^{II} encontra-se coordenado simultaneamente aos átomos de S(1) e S(2) provenientes de duas moléculas dos ligantes **L1**, **L2** e **L4**, o qual se coordena de forma monodentada conferindo ao centro metálico uma geometria tetraédrica distorcida, que pode ser observada através da projeção da Figura 49.

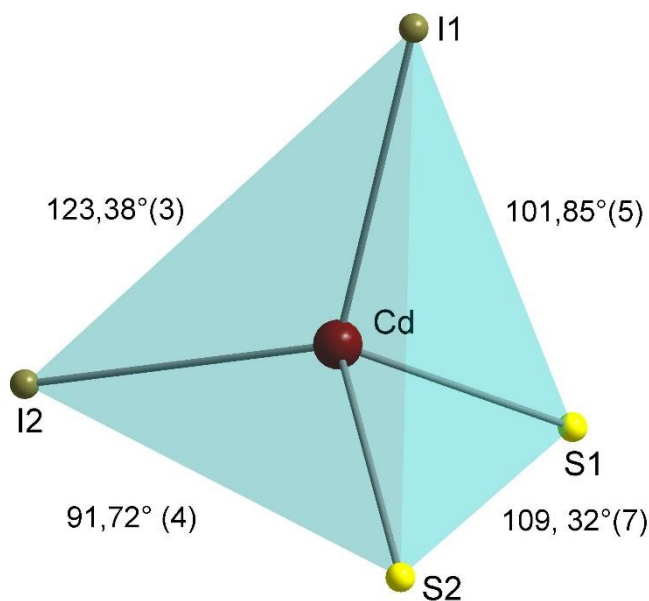


Figura 49. Esfera de coordenação do centro metálico de Cd^{II} nos complexos.

Com os valores de ângulos de ligação mostrados na Tabela 10 realizou-se o cálculo do parâmetro de trigonalidade (τ)^[74], citado anteriormente, lembrando que o valores τ_4 variam de 1,00 para uma geometria perfeitamente tetraédrica (T_d) a 0,00 para uma geometria piramidal quadrática ideal, (D_{4h}), e uma vez que as estruturas intermediárias (incluindo trigonal piramidal (C_{3v}) e geometrias angulares (C_{2v})) 0,85-0,07 em alguns casos, sendo que os complexos **4**, **5** e **6** obtiveram os valores iguais a 0,849; 0,915 e 0,871 respectivamente. Desta forma, é razoável interpretar que uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida ocorre em torno do átomo de Cd^{II} nos complexos.

Tabela 10. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para os Complexos **4**, **5** e **6**.

Comprimento de Ligação	Complexo 4	Complexo 5	Complexo 6
Cd(1)–I(1)	2,724 (7)	2,731 (1)	2,731 (1)
Cd(1)–I(2)	2,701(8)	2,714(1)	2,714 (1)
Cd–S(1)	2,550(2)	2,547(3)	2,547(3)
Cd–S(2)	2,577 (1)	2,578(3)	2,578(3)
N(1)–N(2)	1,402 (8)	1,394(1)	1,394 (1)
N(4)–N(5)	1,410 (7)	1,396(1)	1,396(1)
Ângulos de Ligação	Complexo 4	Complexo 5	Complexo 6
S(1)–Cd–S(2)	109,32(7)	111,32 (1)	111,32 (1)
I(1)–Cd–I(2)	123,38(3)	125,69 (4)	125,70 (4)
I(1)–Cd–S(1)	101,85 (5)	104,13 (8)	104,12 (8)
I(2)–Cd–S(1)	116,88 (6)	111,42 (9)	111,42 (9)
I(1)–Cd–S(2)	113,41 (5)	110,52 (8)	110,52 (8)
I(2)–Cd–S(2)	91,72 (4)	93,36 (7)	93,36 (7)

Observando os comprimentos e os ângulos de ligação formados, pode-se dizer que os mesmos encontram-se em concordância com os dados já descritos na literatura [93,94] que sugerem que as ligações Cd–S devem ocorrer em comprimentos de ligação na ordem de 2,50 Å. As respectivas projeções das celas unitárias dos complexos **4**, **5** e **6** estão representadas nas Figuras 50a, 51a e 52a, sendo que as Figuras 50b, 51b e 52b correspondem as projeções no plano cristalográfico *ab* de uma cela triclinica e centro e inversão ($\bar{1}$) operando a unidade assimétrica.

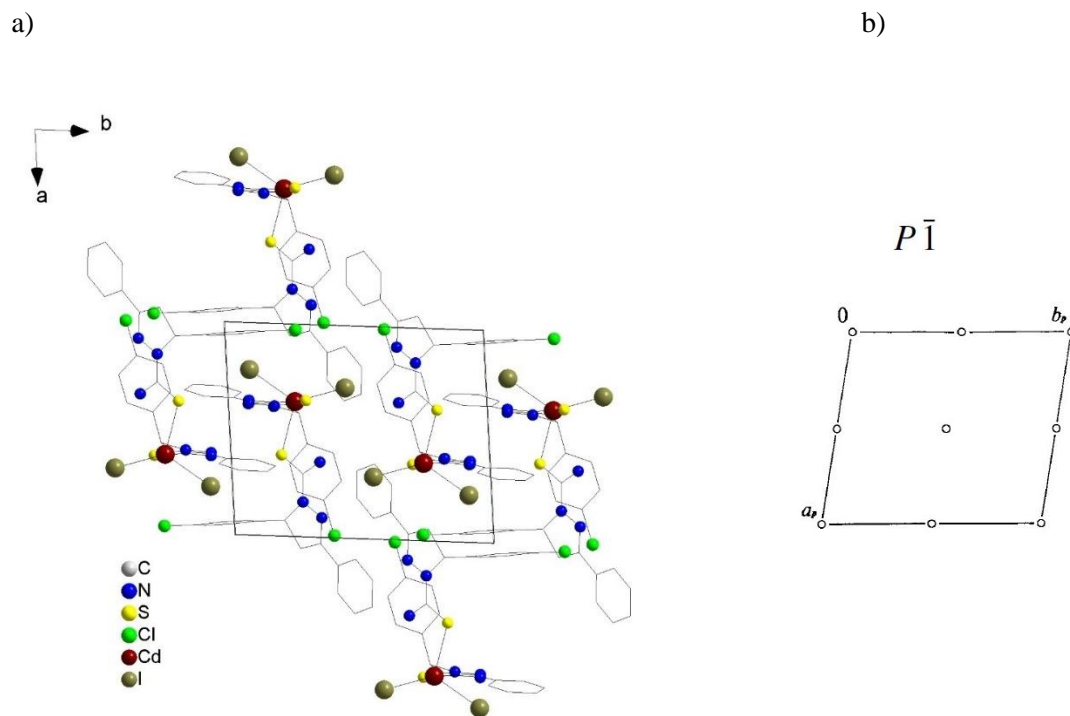


Figura 50. a) Projção no DIAMOND da cela unitária do Complexo **4** com centro de inversão (\bar{i}). b) Projção da cela unitária do Complexo **4** com operador de centro de inversão (\bar{i}).

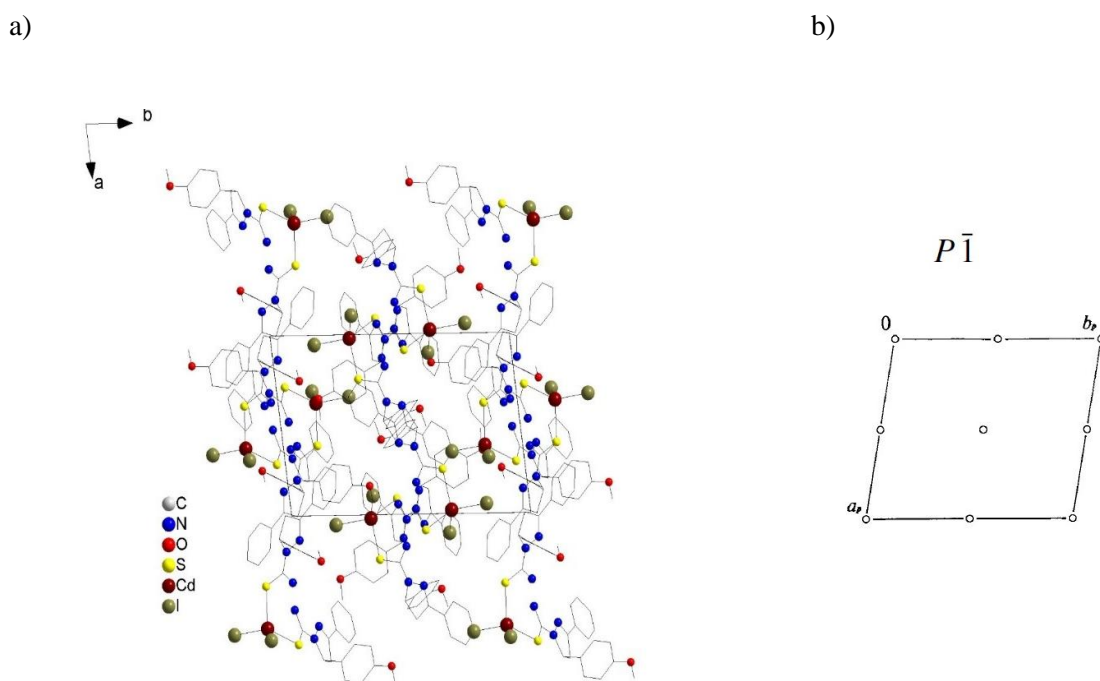


Figura 51. a) Projção no DIAMOND da cela unitária do Complexo **5** com centro de inversão (\bar{i}). b) Projção da cela unitária do Complexo **5** com operador de centro de inversão (\bar{i}).

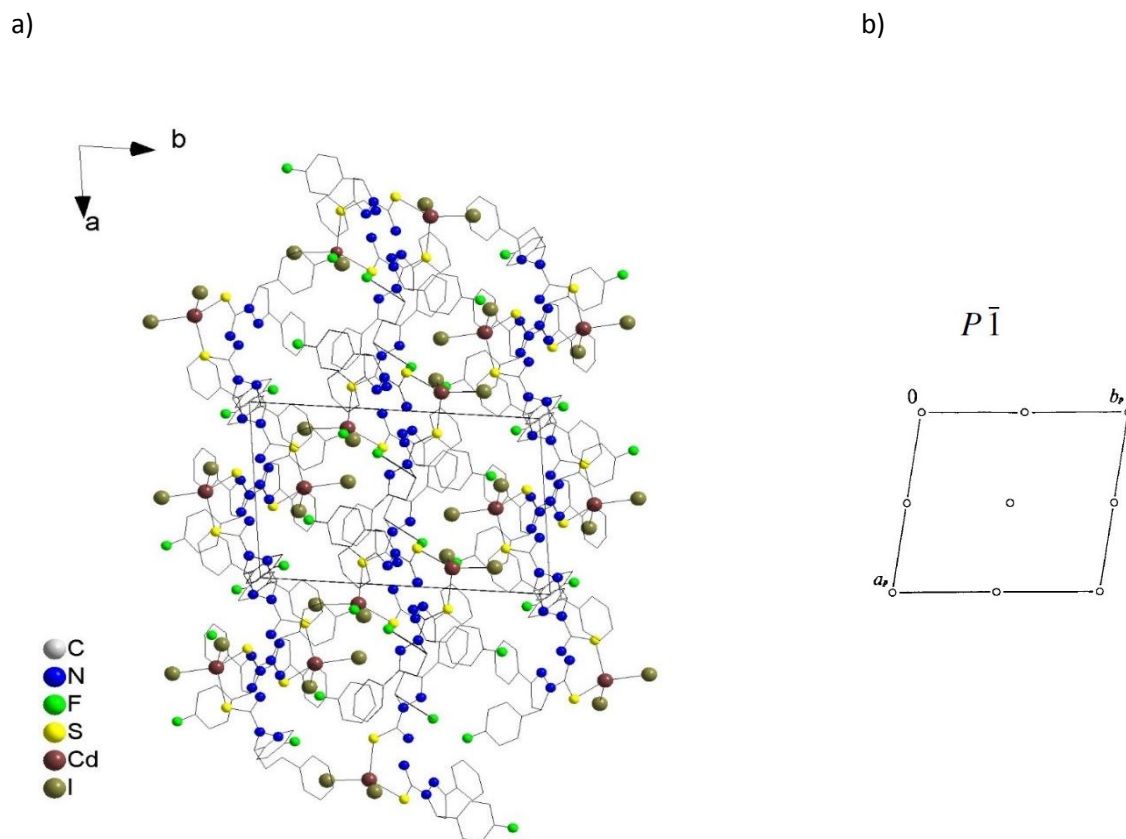


Figura 52. a) Projeção no DIAMOND da cela unitária do Complexo **6** com centro de inversão (\bar{i}). b) Projeção da cela unitária do Complexo **6** com operador de centro de inversão (\bar{i}).

Interações intermoleculares foram observadas nas estruturas cristalinas via ligações de hidrogênio $H \cdots I$ na ordem de 2,93–3,54 Å, as quais são responsáveis pela organização dimérica nas estruturas dos complexos **4**, **5** e **6**, como mostram as Figuras 53, 54 e 55. As distâncias e ângulos de ligações encontram-se resumidas na Tabela 11.

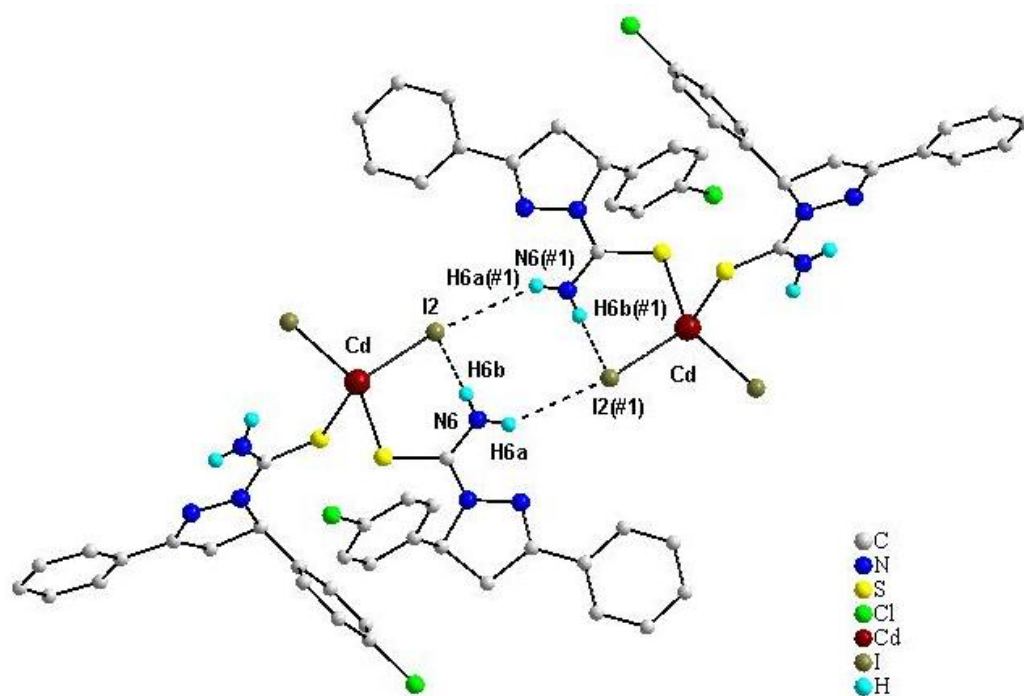


Figura 53. Projeção DIAMOND Complexo 4, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria(#1) $-x+1, -y+1, -z+1$ para gerar átomos equivalentes.

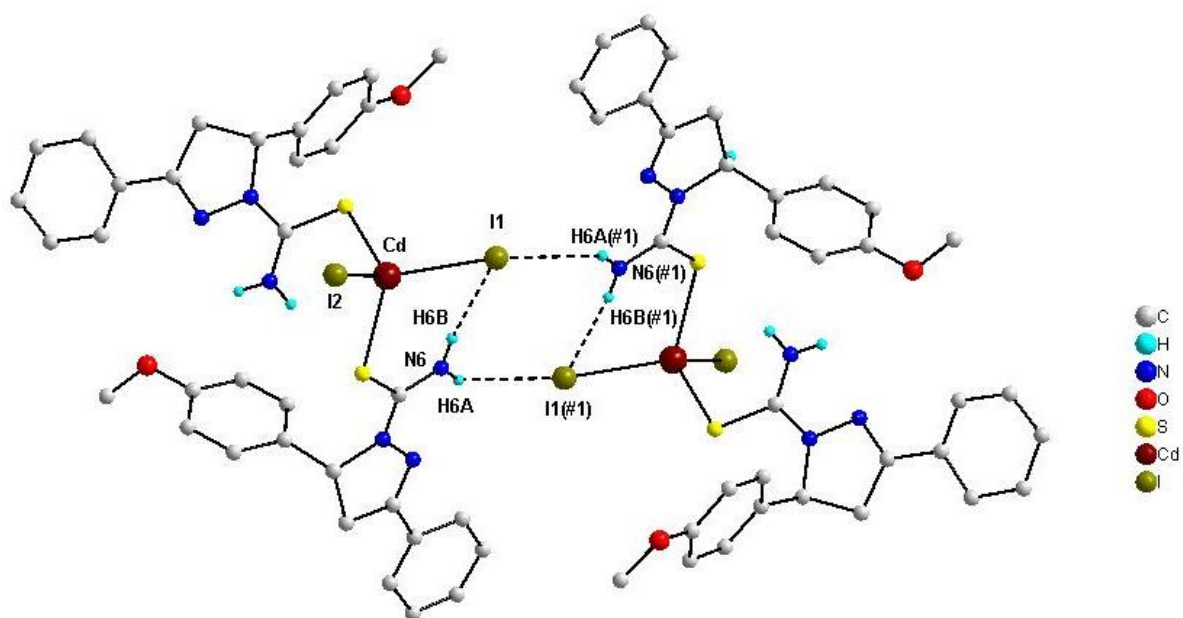


Figura 54. Projeção DIAMOND Complexo 5, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria(#1) $-x, 1-y, 1-z$ para gerar átomos equivalentes.

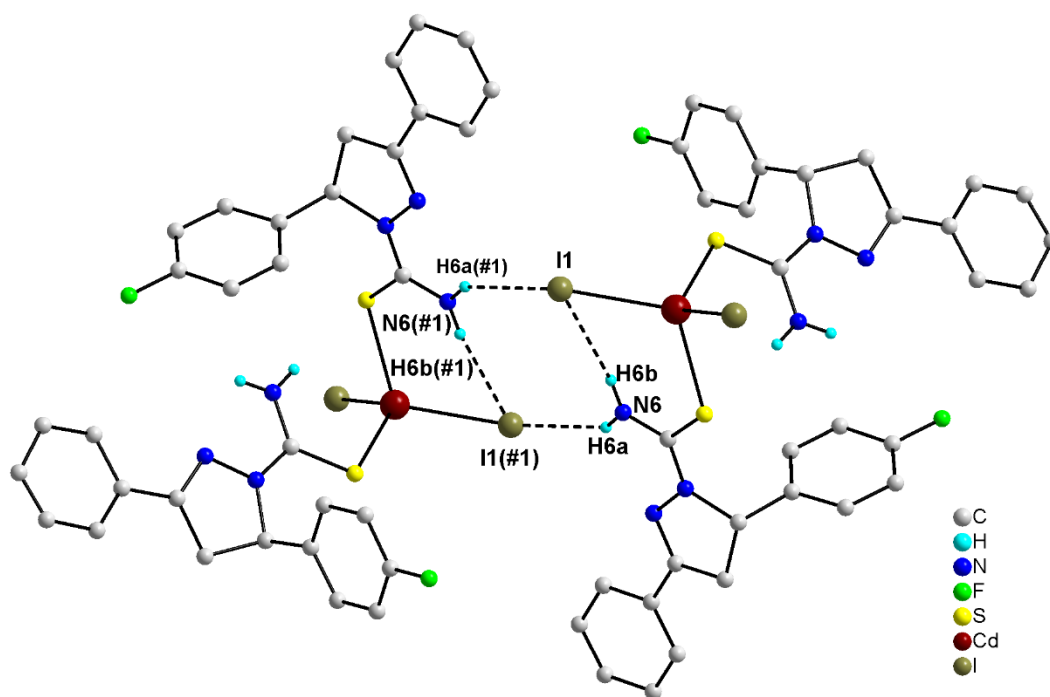


Figura 55. Projeção DIAMOND Complexo **6**, mostrando as interações intermoleculares, via ligações de hidrogênio. Operação de simetria(#1) $-x, -y+1, -z+1$ para gerar átomos equivalentes.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio do Complexo **4**.

Complexos	D-H-A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (D-H \cdots A)
4	N(6)–H(6a) \cdots I2(#1)	0,83(3)	2,93(3)	3,646(3)	147(3)
	N(6)–H(6b) \cdots I(2)	0,83(3)	2,99(3)	3,762(3)	156(3)
5	N(6)–H(6b) \cdots I(1)	0,86(1)	3,04(2)	3,877(10)	163,4(7)
	N(6)–H(6a) \cdots I(1)#1	0,86(1)	3,54(5)	4,335(40)	153,5(8)
6	N(6)–H(6b) \cdots I(1)	0,86 (1)	3,14 (1)	3,964(6)	161,3 (2)
	N(6)–H(6a) \cdots I(1)#1	0,86 (1)	3,03 (1)	3,803(6)	150,6(3)

Operadores de simetria: (#1) $-x+1, -y+1, -z+1$ (Complexo **4**), (#1) $-x, 1-y, 1-z$ (Complexo **5**), (#1) $-x, -y+1, -z+1$ (Complexo **6**)

Pode-se observar através das Figuras 53, 54 e 55, juntamente com os dados da Tabela 11, que os complexos **4**, **5** e **6** organizam-se no estado sólido em estruturas diméricas, considerando as ligações de hidrogênio intermoleculares $H6a \cdots I2(\#1)$ de $2,930(3) \text{ \AA}$, $H6(a) \cdots I(\#1) = 3,540(5) \text{ \AA}$ e $H6(a) \cdots I(\#1) = 3,540(5) \text{ \AA}$, respectivamente. As ligações de hidrogênio intramoleculares $I(2) \cdots H6b$ de $2,990(3) \text{ \AA}$ (**4**), $I(1) \cdots H6b$ de $3,040(2) \text{ \AA}$ (**5**) e de $I(1) \cdots H6b$ de $3,140(1) \text{ \AA}$ (**6**) estão também envolvidas na organização dimérica apresentada pelos complexos no estado sólido. Os dados obtidos na difratometria de raios X demonstram que os complexos possuem interações intermoleculares via ligações de hidrogênio dentro dos valores encontrados na literatura de $3,35 \text{ \AA}$ [95].

7.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho Médio

Realizadas as análises estruturais dos complexos através da difração de raios X, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização dos respectivos compostos sintetizados, sendo de fundamental importância na determinação do modo de coordenação dos pirazóis, pois alguns modos vibracionais, como por exemplo, $\delta(N-H)$, $\delta_{ax}(N-H)$, $\nu(C=N)$, $\nu(C=S)$, $\delta_{ax}(C=C)_{Ar}$, $\delta(CH)_{Ar}$, dentre outros, são relevantes para se determinar de qual maneira a pirazolina coordenou-se ao centro metálico [78, 79]. As bandas mais significativas para os ligantes **L1**, **L2** e **L4** serão discutidas a seguir e, posteriormente, as bandas mais significativas dos complexos de cádmio. Os espectros de infravermelho dos ligantes **L1** e **L2** já foram apresentados na discussão dos complexos de cobalto, sendo assim será mostrado apenas o espectro do **L4** (Figura 56).

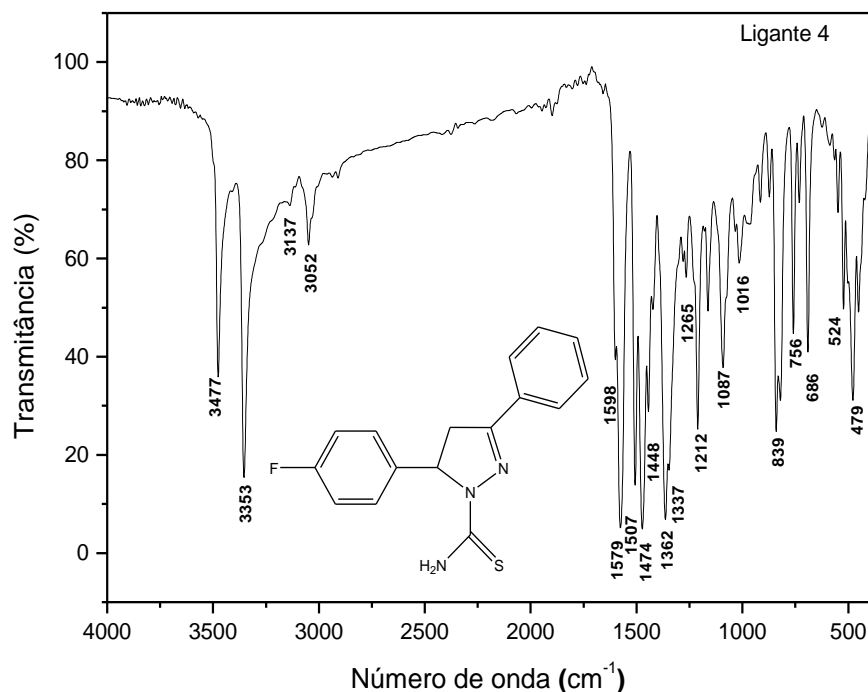


Figura 56. Espectro de infravermelho do ligante **L4**.

No espectro do ligante, observam-se duas bandas finas e intensas correspondentes à deformação axial $\delta_{ax}(N-H)$ dos grupamentos amino terminais, que aparecem na região de $3389-3144\text{ cm}^{-1}$. Outras bandas de forte intensidade aparecem na região de 3477 e 3353 cm^{-1} , correspondem ao estiramento $\nu(C=N)$, na região de 1365 cm^{-1} que corresponde ao estiramento $\nu(C=S)$ e na região de $1650-1430\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento $\nu(C=C)_{Ar}$ de anéis aromáticos [80].

Os espectros de infravermelho representados nas Figuras 57, 58 e 59, correspondem aos complexos **4**, **5** e **6**, respectivamente.

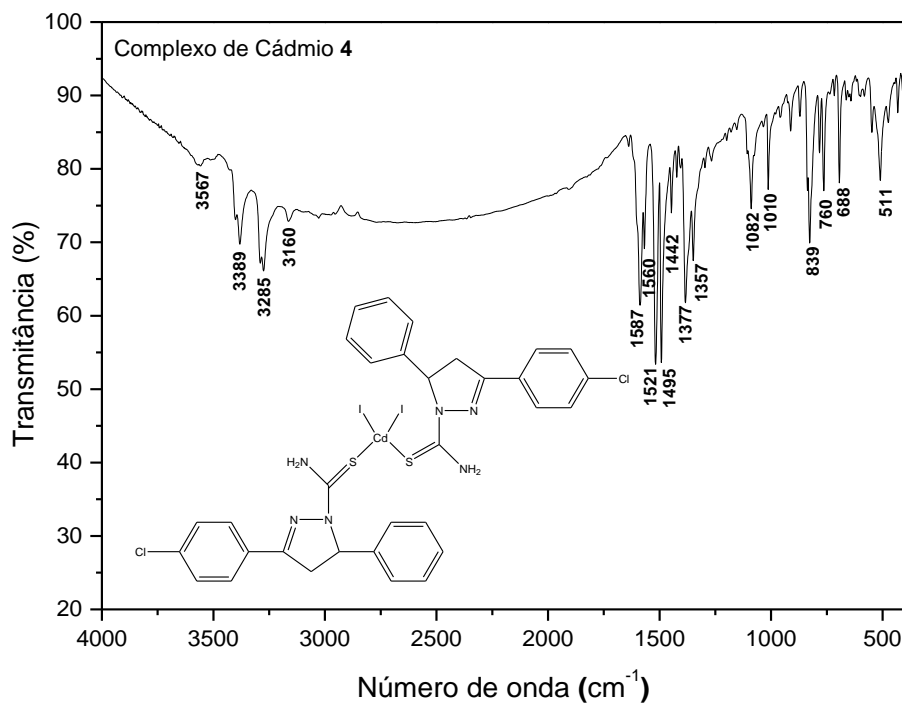


Figura 57. Espectro de infravermelho do Complexo 4 ($[\text{Cd}(\text{L1})_2\text{I}_2]$).

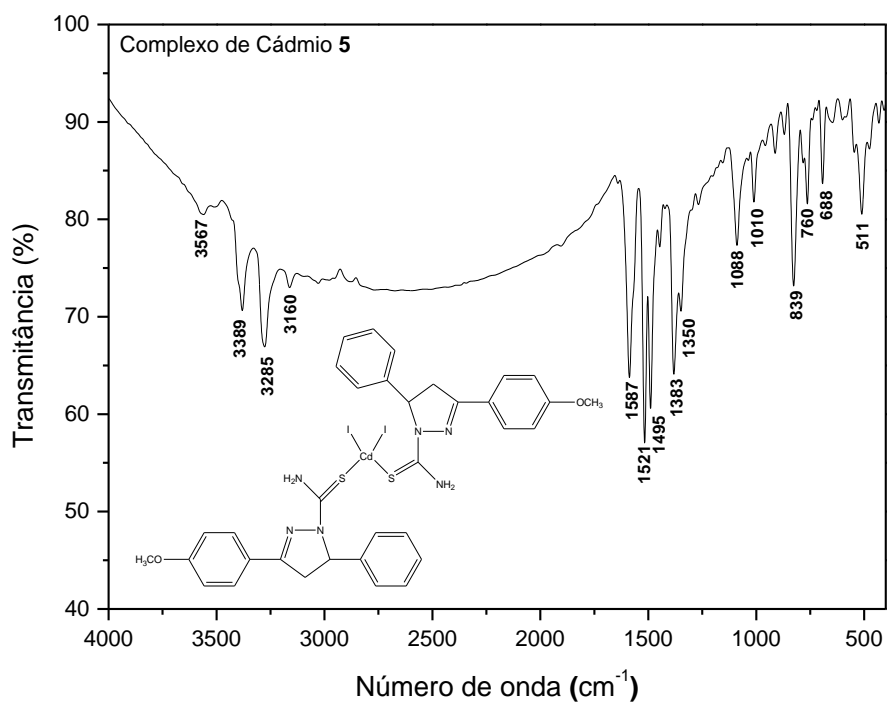


Figura 58. Espectro de infravermelho Complexo 5 ($[\text{Cd}(\text{L2})_2\text{I}_2]$).

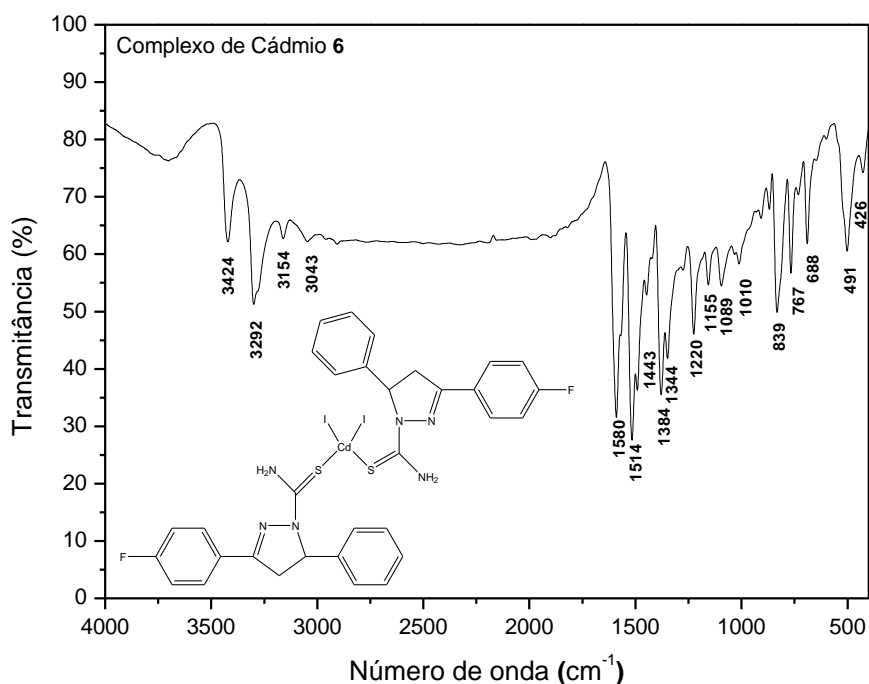


Figura 59. Espectro de infravermelho do Complexo **6** ($[\text{Cd}(\text{L4})_2\text{I}_2]$).

Os resultados de infravermelho para os compostos sugerem que a complexação da tiocarbonila ($\text{C}=\text{S}$) ao centro metálico de Cd^{II} ocorreu através do átomo de enxofre dos ligantes de forma monodentada. A coordenação é comprovada através da diminuição das frequências vibracionais da unidade $\text{C}=\text{S}$, quando comparada com os ligantes livres (**L1**= 1365 cm^{-1} , **L2**= 1384 cm^{-1} e **L4**= 1362 cm^{-1}) e com os complexos formados (Complexo **4**= 1357 cm^{-1} , Complexo **5**= 1350 cm^{-1} e Complexo **6**= 1344 cm^{-1}) [81, 82]. A Tabela 12 reúne as principais bandas e atribuições para os grupos funcionais presentes na estrutura dos ligantes **L1**, **L2** e **L4** e dos complexos formados.

Tabela 12. Principais bandas e respectivas atribuições para os ligantes e os complexos.

Vibrações	Frequências (cm ⁻¹)					
	L1	L2	L4	Complexo 4	Complexo 5	Complexo 6
$\delta_{ax}(C-H)_{Ar}$	3055	3062	3052	3160	3160	3043
$\nu(NH_2)$	3514-3144	3389-3167	3477-3137	3567-3285	3567-3285	3424-3154
$\nu(C=C)_{Ar}$	1468	1455	1474	1495	1495	1443
$\nu(C=N)$	1571	1514	1507	1560	1521	1514
$\delta(C-H)$	---	---	---	1443	1442	1448
$\nu(C=S)$	1365	1384	1362	1357	1350	1344
$\delta_{fp}(C-H)$	990-754	990-760	990-754	1010-767	1010-760	1010-760
$\delta(N-H)$	839	839	839	839	839	839
$\delta(C-H)_{Ar}$	688	686	683	688	688	694
$\nu(C-Cl)$	579	---	---	579	---	---
$\nu(C-F)$	---	---	524	---	---	560

7.3. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

7.3.1. Estudo em solução

As medidas de absorção são baseadas na radiação ultravioleta e visível e encontram uma vasta aplicabilidade para a identificação e determinação de uma ampla gama de espécies inorgânicas e orgânicas, possibilitando à visualização dos perfis espectrais que indicam a presença dos grupamentos envolvidos na formação de um composto^[83,84]. A absorção da luz é acompanhada pelo rearranjo dos elétrons nos orbitais do metal e dos ligantes envolvidos. Normalmente, a transferência de carga metal-ligante, a transferência de carga ligante-metal e as absorções π - π^* do ligante são transições de alta energia que são encontradas na região do UV e na região do azul do

espectro visível. Entretanto, absorções d-d, que correspondem a rearranjos eletrônicos nos orbitais d-d e normalmente são observadas no comprimento de onda da luz visível [96]. As Figuras 60, 61 e 62 apresentam os espectros de absorção em solução de diclorometano (1×10^{-5} M) dos complexos **4**, **5** e **6** com seus respectivos ligantes.

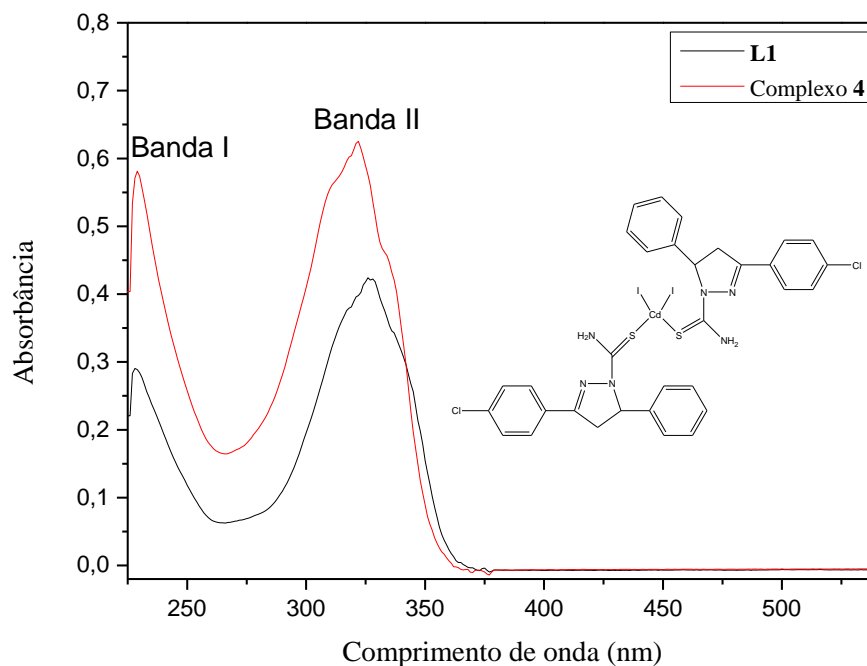


Figura 60. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **4** ($[\text{Cd}(\text{L1})_2\text{I}_2]$) e seu respectivo **L1**.

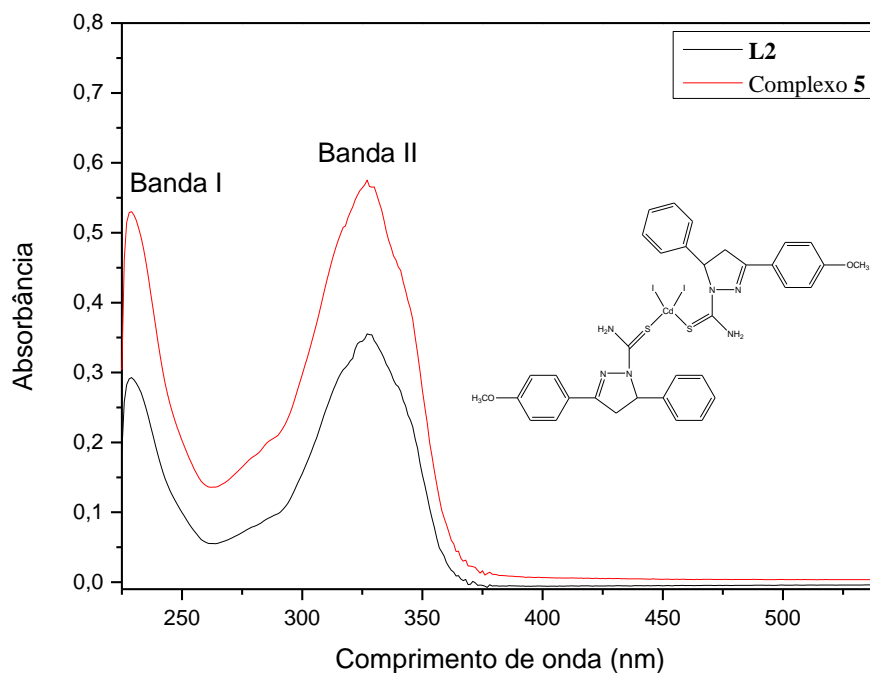


Figura 61. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **5** ($[\text{Cd}(\text{L2})_2\text{I}_2]$) e seu respectivo **L2**.

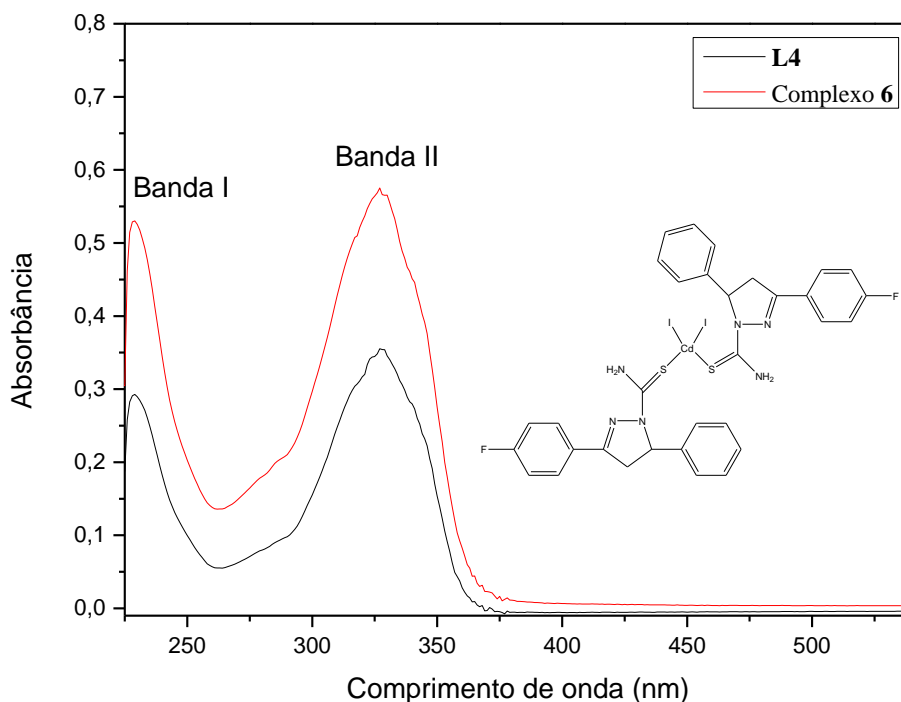


Figura 62. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **6** ($[\text{Cd}(\text{L4})_2\text{I}_2]$) e seu respectivo **L4**.

Os espectros de absorção dos ligantes **L1**, **L2** e **L4** apresentam como tendência geral duas bandas, sendo que a banda (II), localizada na região de menor energia (330nm), pode ser atribuída a transições IL (intra-ligantes) do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (análogo a cetonas conjugadas) ^[85,86], oriundas do grupamento tiocarbonila (N-C=S) presente como substituinte no núcleo pirazolínico, e a banda (I), corresponde as transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, oriundas dos anéis aromáticos presentes na estrutura dos ligantes, sendo localizada em uma região de maior energia ($\sim 230\text{nm}$) do espectro ^[88]. Verificou-se nos espectros eletrônicos dos complexos, como tendência geral, pequeno deslocamento batocrômico (maiores comprimentos de onda) para as absorções presentes na região da banda (II), e também a presença do efeito hiper-crômico (aumento da intensidade da absorção) para os complexos em comparação com os ligantes livres o que sugere a coordenação do ligante ao centro metálico de Cd^{II} . Uma vez que as moléculas preparadas são isoestruturais, realizou-se cálculos de Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) para elucidar a natureza das transições eletrônicas envolvidas na absorção, utilizando os dados experimentais do complexo **4**. A Figura 63 apresenta os orbitais moleculares do complexo **4** oriundos dos cálculos de TD-DFT.

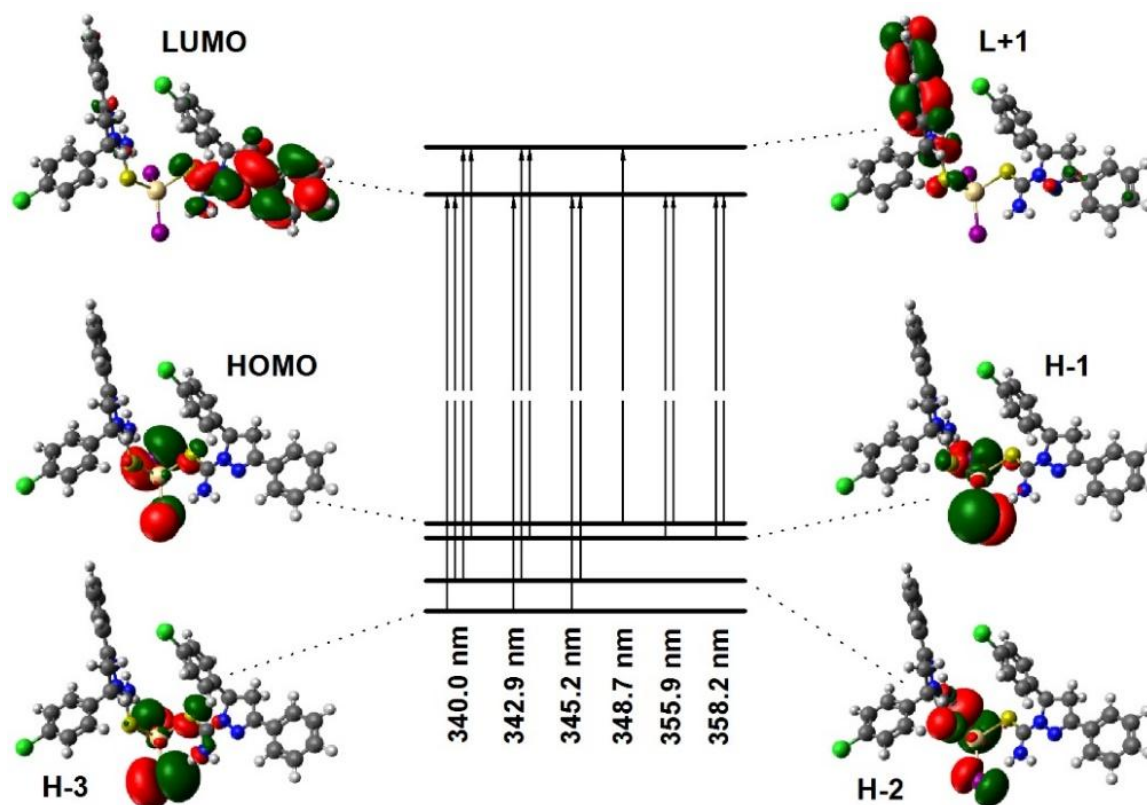


Figura 63. Orbitais de fronteira do Complexo **4**. Os cálculos de orbitais de fronteira envolvendo a técnica de TD-DFT foram elaborados com base nos dados estruturais do Complexo **4** oriundos da difração de raios X.

Os níveis HOMO, HOMO-1, HOMO-2 e HOMO-3 apresentam energias similares encontram-se, sobretudo, localizados nos orbitais p não ligantes do átomo de enxofre, nos orbitais dx^2-y^2 , dz^2 do átomo de cádmio e nos orbitais p não ligantes dos átomos de iodo e concentram-se no eixo de ligação S–Cd–I. Os níveis LUMO e LUMO+1 estão localizados principalmente sobre o ligante envolvendo sobretudo, o sistema conjugado $\pi-\pi^*$ (C=N–N–C=S) envolvendo o anel pirazolínico e o grupamento tiocarbamoil. As principais transições eletrônicas, contribuições e atribuições calculadas para complexo **4** estão resumidas na Tabela 13.

Tabela 13. Níveis de energia calculados, força do oscilador (F) e análise das transições eletrônicas.

Estado	λ (nm)	F	Maior contribuição	Menor contribuição	Descrição
S1	358,2	0,0024	H-1 \rightarrow L (30%); H \rightarrow L (67%)		(M+X)LCT
S2	355,9	0,0038	H-1 \rightarrow L (68%); H \rightarrow L (25%)	H-3 \rightarrow L (3%); H \rightarrow L+1 (2%)	(M+X)LCT
S3	348,7	0,0057	H \rightarrow L+1 (89%)	H-3 \rightarrow L (3%); H-2 \rightarrow L+1 (2%)	(M+X)LCT
S4	345,2	0,0037	H-3 \rightarrow L (43%); H-2 \rightarrow L (42%)	H-2 \rightarrow L+1 (5%); H \rightarrow L (4%)	(M+X)LCT
S5	342,9	0,0236	H-3 \rightarrow L (18%); H-2 \rightarrow L+1 (29%); H-1 \rightarrow L+1 (44%); H-3 \rightarrow L (15%); H-2 \rightarrow L (22%);		(M+X)LCT
S6	340,0	0,0038	H-2 \rightarrow L+1 (14%); H-1 \rightarrow L+1 (43%)	H \rightarrow L+1 (5%)	(M+X)LCT

Com base nos cálculos TD-DFT, a intensa absorção centrada em cerca de 348 nm, observados tanto em solução, pode ser atribuída a excitações eletrônicas MLCT e XLCT gerando transições eletrônicas mistas do tipo (M + X)LCT, envolvendo os orbitais de fronteira HOMO e HOMO-n para LUMO+n (n=1-3), com contribuições específicas demonstradas na Tabela 13. Pode-se observar a partir da Figura 64 que o espectro calculado mostra uma absorção principal correspondente a Banda II em região próxima a apresentada pelo complexo **4**, sendo este um resultado aceitável frente aos resultados experimentais.

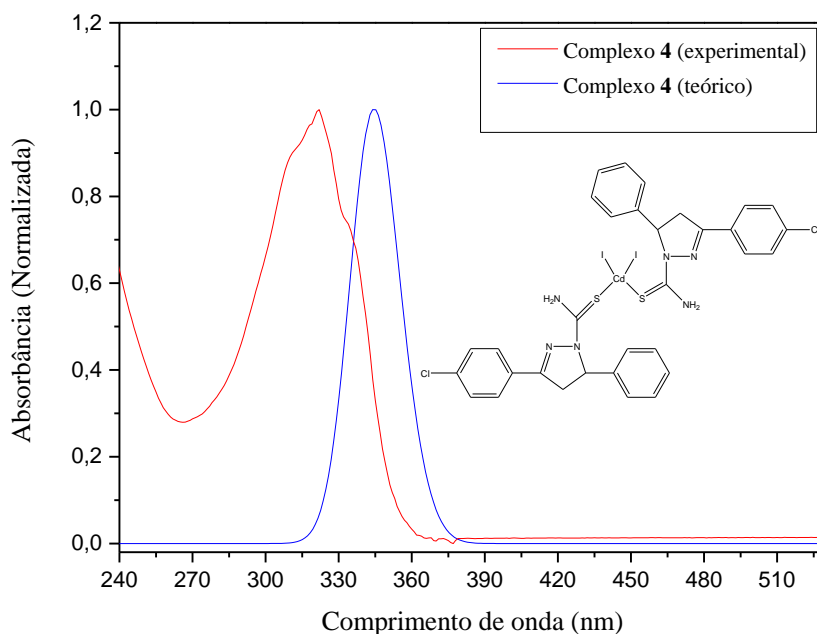


Figura 64. Espectro de UV-Vis calculado comparado com o espectro experimental para o Complexo **4** ($[\text{Cd}(\text{L1})_2\text{I}_2]$).

Sendo assim, a simulação do espectro UV-Vis para o complexo **4** foi possível baseando-se nos dados dos cálculos TD-DFT e os resultados envolvendo as principais transições eletrônicas mostraram-se convergentes com as medidas experimentais.

7.3.2. Estudo no estado Sólido

A fim de verificar os efeitos do solvente sobre os perfis de absorção do UV-Vis, realizou-se também as medidas no estado sólido, sendo esses resultados confrontados com os resultados do estudo em solução. As Figuras 65, 66 e 67 representam os espectros comparativos de absorção UV-Vis do estudo em solução e estado sólido dos complexos **4**, **5** e **6**.

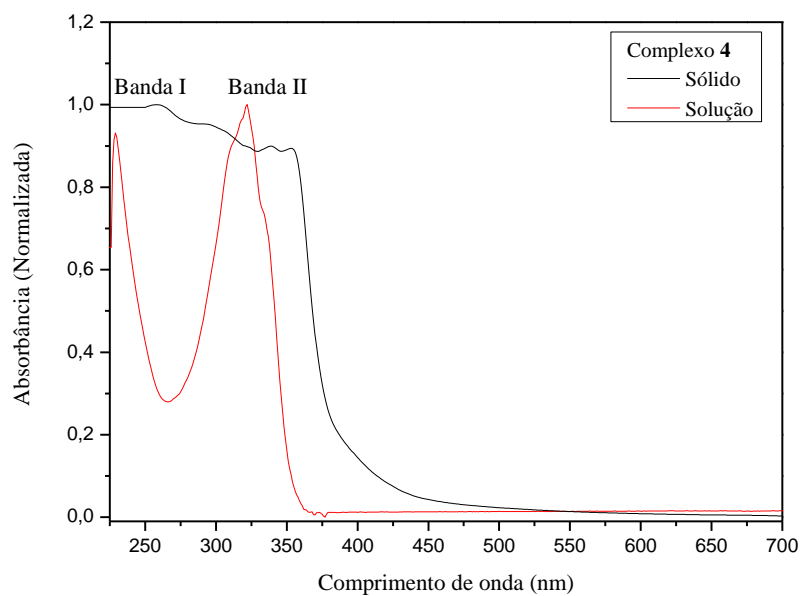


Figura 65. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 4 ($[\text{Cd}(\text{L1})_2\text{I}_2]$) em solução e no estado sólido.

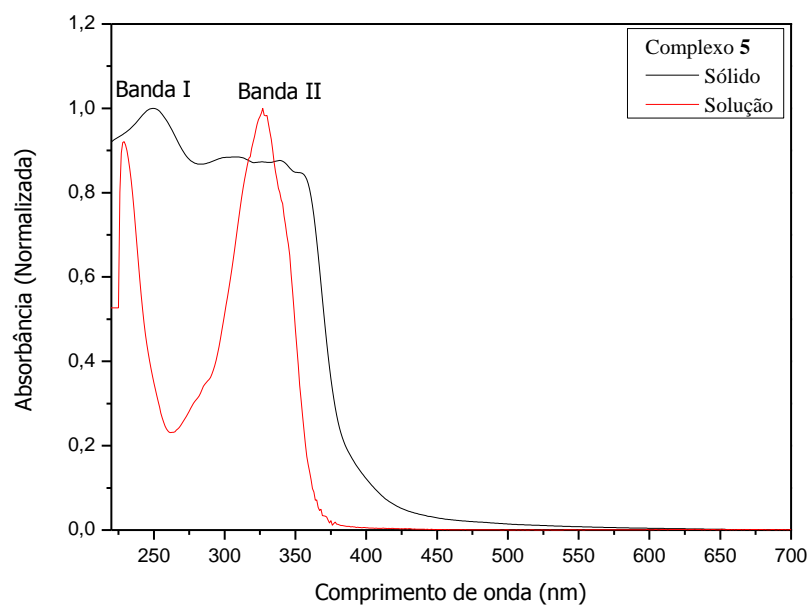


Figura 66. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo 5 ($[\text{Cd}(\text{L2})_2\text{I}_2]$) em solução e no estado sólido.

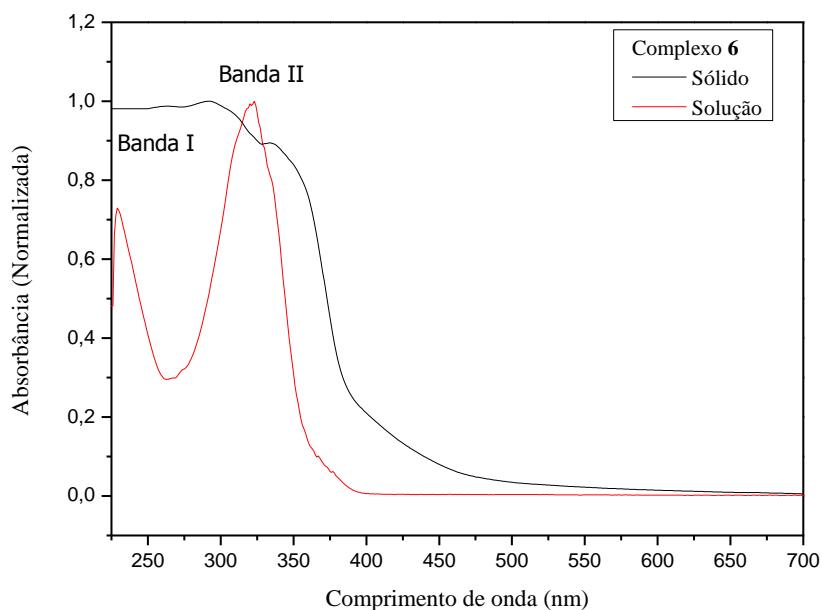


Figura 67. Espectro de Absorção do UV-Vis do Complexo **6** ($[\text{Cd}(\text{L4})_2\text{I}_2]$) em solução e no estado sólido.

Comparando-se os estudos realizados em solução com os estudos em estado sólido, observou-se significativos deslocamentos nos máximos de absorção dos espectros dos compostos preparados. Esse efeito é considerado relativamente grande, o que demonstra a influência do solvente sobre os perfis de absorção obtidos. Na Tabela 14 apresentam-se os resultados comparativos ($\lambda_{\text{máximo}}$) obtidos através da espectroscopia de absorção UV-Vis em solução confrontados com os resultados obtidos no estado sólido para os complexos sintetizados.

Tabela 14. Valores comparativos de $\lambda_{\text{máximo}}$ obtidos através da espectroscopia de UV-Vis para os complexos em solução e estado sólido.

Complexo	Banda (I) Solução	Banda (I) Sólido	Banda (II) Solução	Banda (II) Sólido
4	229 nm	~ 225- 269 nm	322 nm	~282-353 nm
5	229 nm	250 nm	327 nm	Indeterminado
6	229 nm	~ 227- 278 nm	321 nm	~ 310-347 nm

Observa-se que o perfil das absorções envolvendo as transições eletrônicas (Bandas I e II) no estado sólido, comparadas com os perfis em solução mostraram um desdobramento diferente, justificado pelo efeito do solvente nos níveis vibracionais das moléculas em solução.

7.4. Espectroscopia de Fluorescência

7.4.1. Estudos de Luminescência em Solução

A investigação da luminescência foi realizada com todos os complexos sintetizados e com seus respectivos ligantes em solução de diclorometano, sendo observadas diferenças significativas entre os ligantes livres e complexos **4**, **5** e **6**. Realizou-se medidas de emissão com os complexos, sendo possível visualizar nas Figuras 68, 69 e 70 os espectros de emissão dos complexos, os quais revelaram uma banda bem definida com máximo de emissão centrada em 370nm quando os complexos são excitados em $\lambda_{(exc.)}$ de 280 nm.

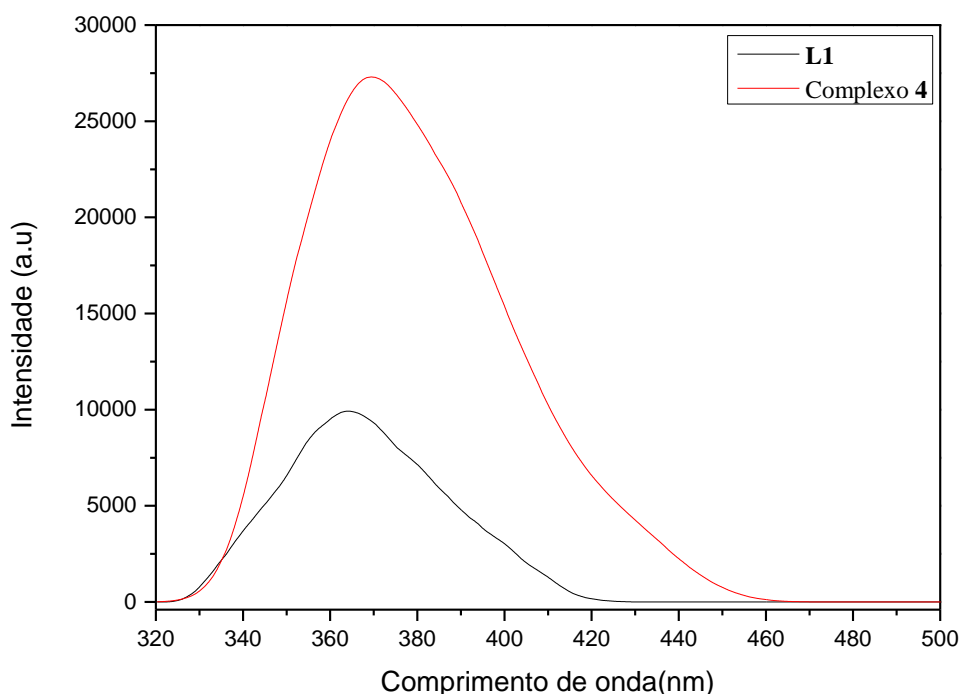


Figura 68. Espectros de emissão do Complexo **4** ($[Cd(L1)_2I_2]$) com seu respectivo ligante **L1**.

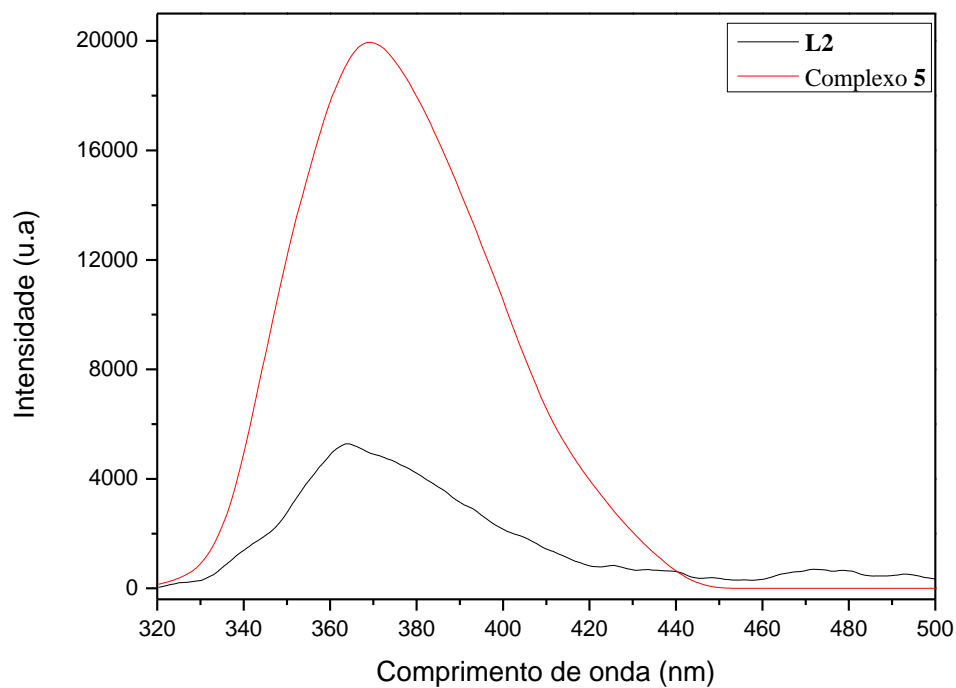


Figura 69. Espectros de emissão do Complexo 5 ($[\text{Cd}(\text{L}2)_2\text{I}_2]$) com seu respectivo ligante L2.

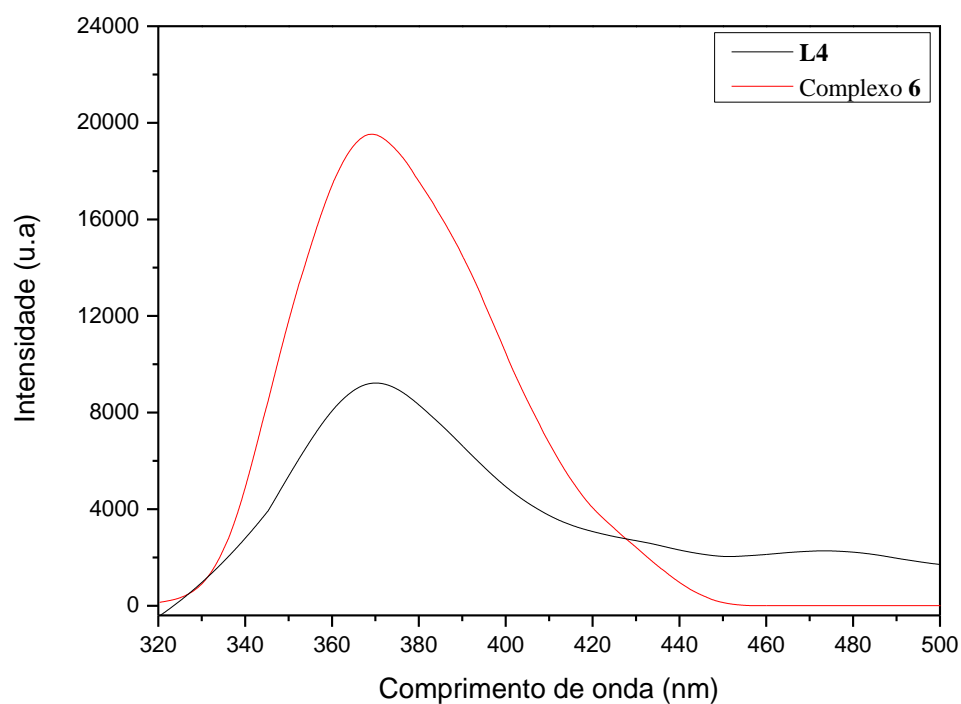


Figura 70. Espectros de emissão do Complexo 6 ($[\text{Cd}(\text{L}4)_2\text{I}_2]$) com seu respectivo ligante L4.

Comparando-se os ligantes livres **L1**, **L2** e **L4** com os complexos formados, verifica-se que os ligantes apresentaram moderada intensidade de emissão, demonstrando que as transições intraligantes IL (do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ oriundas dos anéis aromáticos, bem como $n \rightarrow \pi^*$ oriundas do grupamento tiocarbonila (N-C=S)) possuíram pouca contribuição na emissão dos complexos de Cd^{II}. Neste sentido, com a formação dos complexos houve um aumento na intensidade de emissão dos compostos. Essa mudança ocorre devido à coordenação do ligante ao centro metálico de Cd^{II}, demonstrando claramente a influência do centro metálico sobre a emissão dos compostos. A partir dos espectros de emissão dos complexos pode-se atribuir a forte emissão em 370 nm oriunda de transições eletrônicas do tipo (M+X)LCT, as quais certamente têm maior contribuição na emissão dos complexos quando comparada as possíveis transições IL que não podem ser excluídas no espectro de emissão do complexo. Este resultado está de acordo com os cálculos DFT- TD apresentados na Tabela 15. Como os complexos apresentam perfis semelhantes nos espectros de emissão e excitação, é apresentado na Figura 71 (complexo **5**) as diferenças de energia entre os máximos da banda de emissão e a banda de excitação (deslocamento de Stokes, (64 nm)), sendo que o espectro de emissão é imagem especular ao seu espectro de excitação, sugerindo que os processos de emissão/excitação envolvem os mesmos níveis de energia.

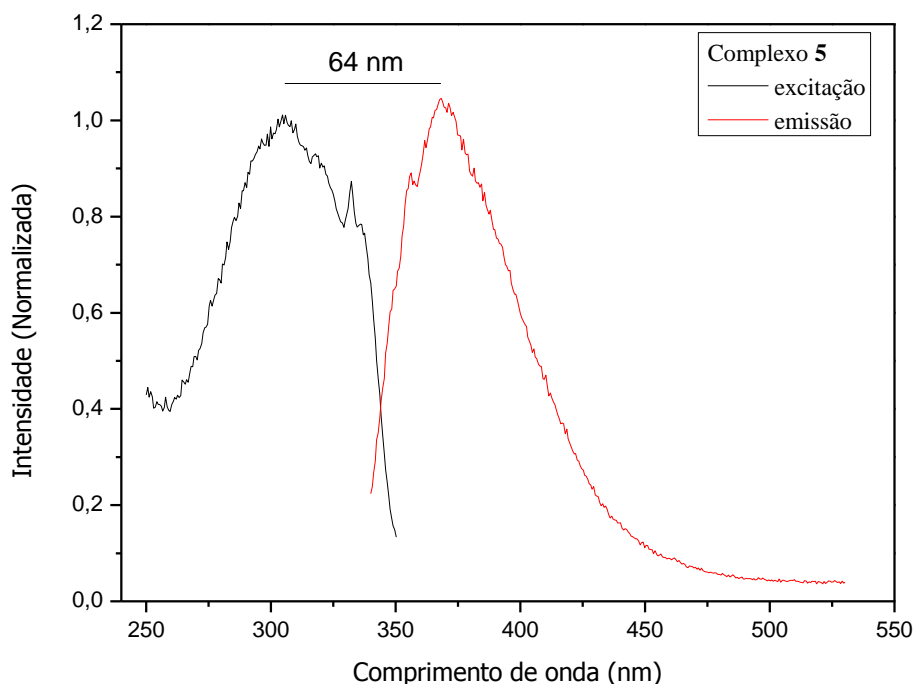


Figura 71. Espectro de excitação ($\lambda_{em.}=370\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{exc.}=280\text{nm}$) para o Complexo **5**.

7.4.2. Estudos de Luminescência em Estado Sólido

Os espectros de luminescência dos complexos e seus respectivos ligantes foram registrados em estado sólido à temperatura ambiente e excitados em 280 nm. Observou-se que os ligantes **L1**, **L2** e **L4** apresentaram-se pobremente luminescentes quando excitados neste comprimento de onda. Por outro lado, os complexos **4**, **5** e **6** mostraram-se luminescentes, apresentando uma banda larga e intensa (360- 450 nm) centrada em 380 nm, como são mostrados nas Figuras 72, 73 e 74, sendo que todas as emissões observadas correspondem à emissão do ultravioleta até o azul do espectro eletromagnético.

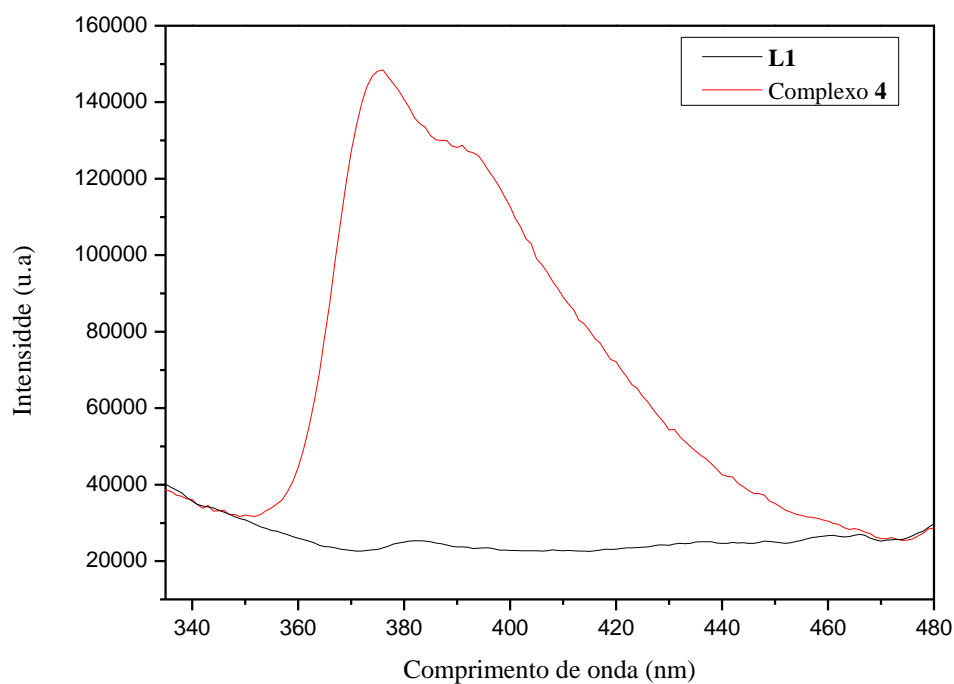


Figura 72. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo 4 $[\text{Cd}(\text{L1})_2\text{I}_2]$ com seu respectivo ligante **L1**.

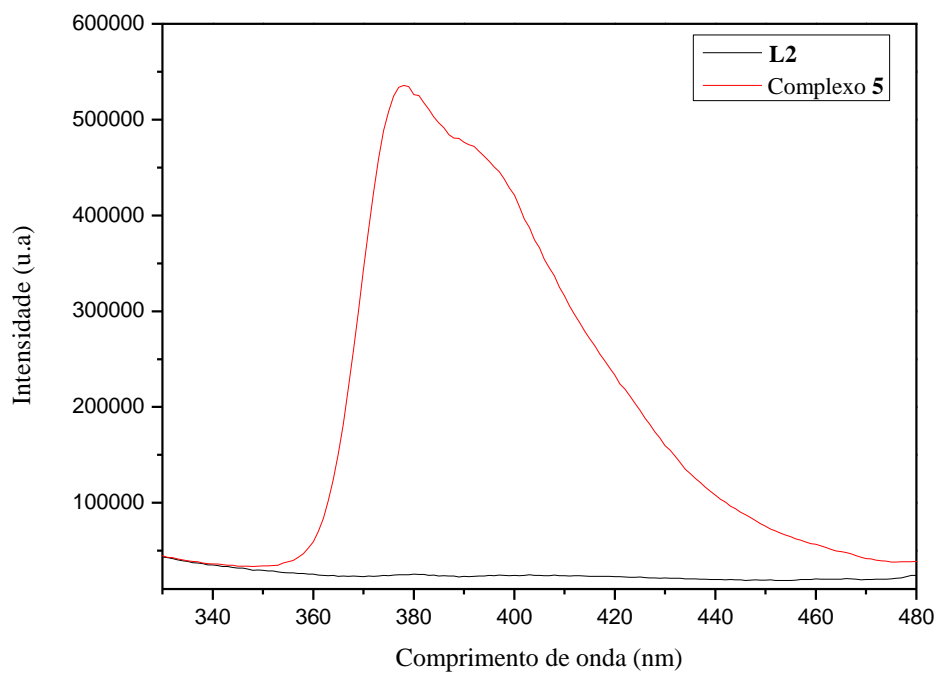


Figura 73. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo **5** $[\text{Cd}(\text{L}2)_2\text{I}_2]$ com seu respectivo ligante **L2**.

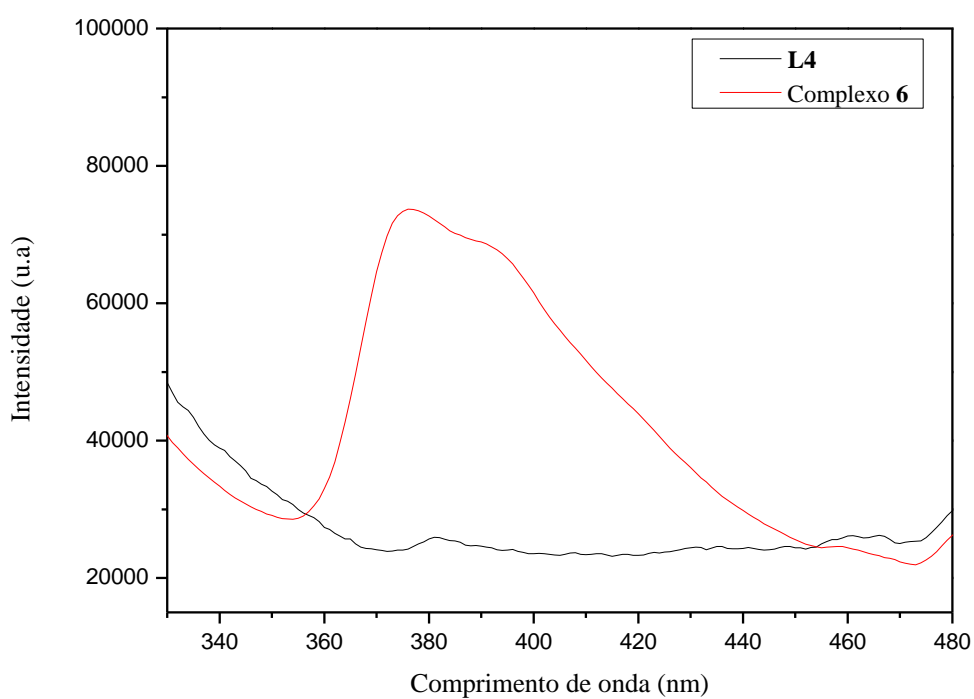


Figura 74. Espectros de emissão em estado sólido do Complexo **6** $[\text{Cd}(\text{L}4)_2\text{I}_2]$ com seu respectivo ligante **L4**.

Como visto no estudo em solução, os resultados em estado sólido foram similares para os ligantes que apresentam baixa intensidade de emissão, demonstrando que as transições intraligantes IL (do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, oriundas dos anéis aromáticos bem como $n \rightarrow \pi^*$ oriundas do grupamento tiocarbonila (N-C=S)) possuíram pouca contribuição na emissão dos complexos de Cd^{II} . Neste sentido, com a formação dos complexos houve um aumento na intensidade de emissão dos compostos, essa mudança ocorre devido à coordenação do ligante ao centro metálico de Cd^{II} , onde ocorrem transições do tipo (M+X)LCT, demonstrando claramente a influência do centro metálico sobre a emissão dos compostos. Este resultado está de acordo com os cálculos de DFT-TD e os experimentos de absorção molecular, onde fica evidente que também para os experimentos no estado sólido a emissão dos complexos é atribuída a transições eletrônicas mistas com maior contribuição das excitações (M+X)LCT em concordância com os experimentos em solução.

Como os complexos apresentam perfis semelhantes nos espectros de emissão e excitação, é apresentado na Figura 75 (complexo **5**) as diferenças de energia entre os máximos da banda de emissão e a banda de excitação (deslocamento de Stokes (94 nm)).

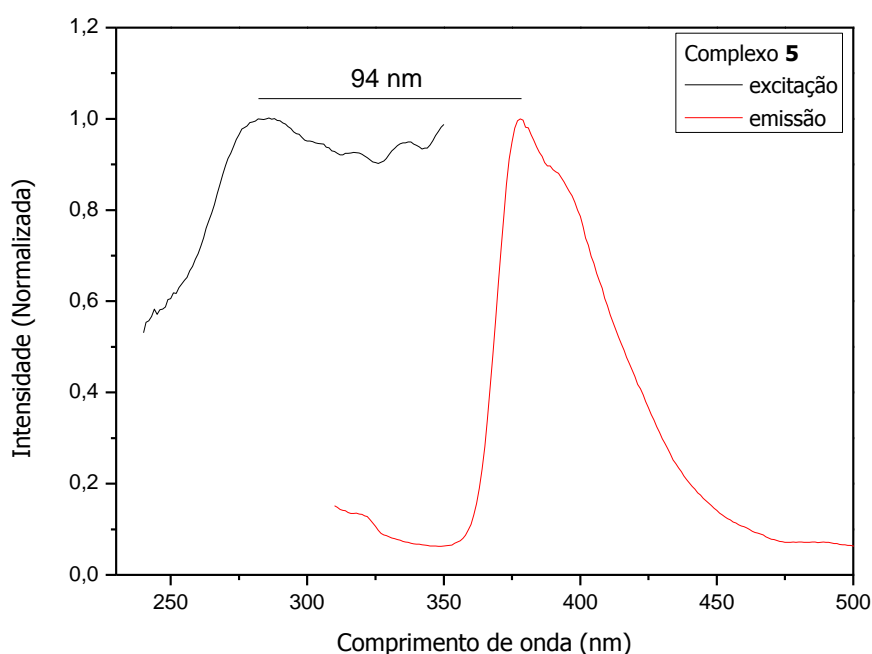


Figura 75. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em.}} = 380\text{nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc.}} = 280\text{nm}$) para o Complexo **5**.

Comparando-se os deslocamentos de Stokes apresentados pelo complexo **5** no estado sólido e em solução observa-se que, no caso do estado sólido, houve um aumento de 30 nm quando comparado com o apresentado em solução sugerindo-se, dessa forma, que os processos de relaxação não radioativos ocorrem mais rapidamente em solução.

A Figura 76 apresenta o espectro comparativo de emissão para o Complexo **5** em solução e estado sólido. Pode-se observar um efeito hipsocrômico (deslocamento para menores comprimentos de onda) em solução ($\lambda_{\text{max.}} = 370$ nm) quando comparado ao espectro em estado sólido ($\lambda_{\text{max.}} = 380$ nm). Este efeito hipsocrômico é atribuído a presença do solvente.

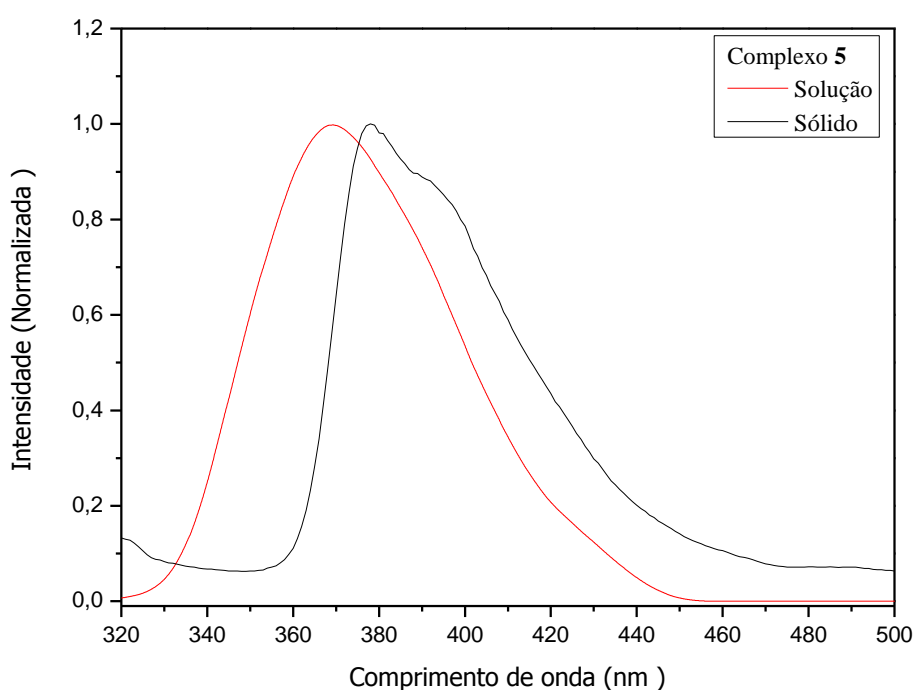


Figura 76. Espectro de emissão do Complexo **5** em solução e no estado sólido.

7.5. Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo

Medidas de fluorescência resolvida no tempo utilizando o método de contagens de um fóton TCSPC (do inglês, Time-correlated single photon counting) foram realizadas para os ligantes livres e os complexos de cádmio (II) a temperatura ambiente tanto em solução (1×10^{-5} M) como nas amostras sólidas. Uma função bi-exponencial (Equação 1) ajustou adequadamente todos os decaimentos registrados para os ligantes e para os complexos, fornecendo os tempos de vida ^[97,98].

Equação 1:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \cdot e^{-t/\tau_i}$$

Onde τ_i é o tempo de decaimento e α_i é o fator pré-exponencial (amplitude) para um dado número i de componentes exponenciais independentes. Como os decaimentos bi-exponenciais, os tempos de vida foram analisados em termos do valor médio de tempo de vida, dado pela equação 2. [97-99]

Equação 2:

$$\tau_m = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot \tau_i}{\sum_i \alpha_i}$$

As Figuras 77 e 78 apresentam os decaimentos obtidos para os ligantes livres e para os complexos de Cádmio (II) em solução e no estado sólido.

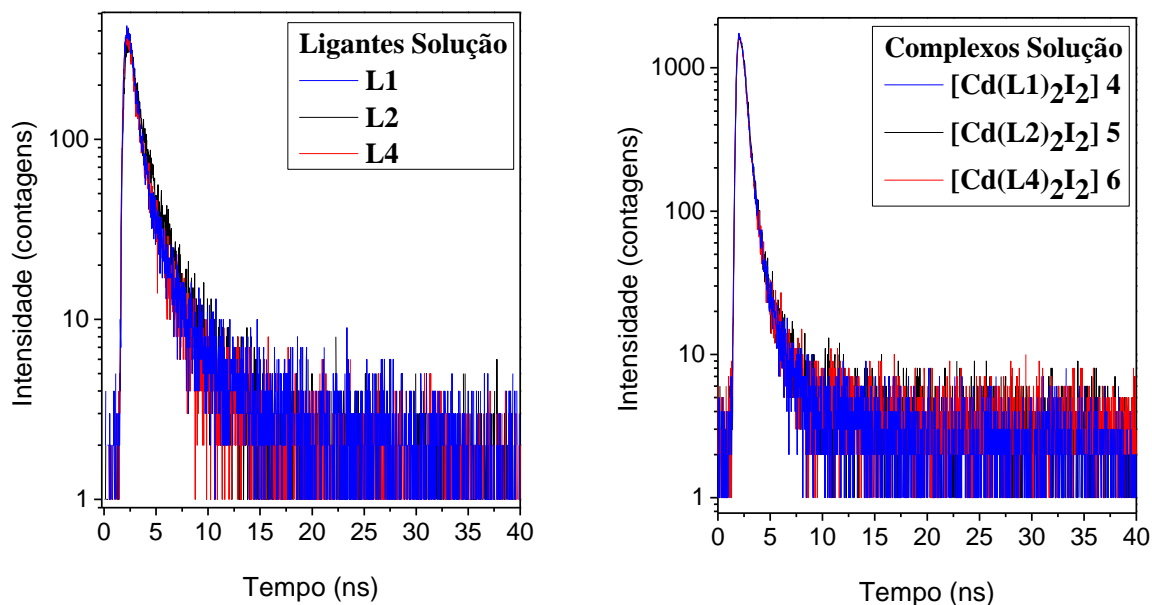


Figura 77. Tempo (ns) x Intensidade de fluorescência, para os ligantes (L1, L2 e L4) e complexos (4, 5 e 6) em solução quando as amostras são excitadas em $\lambda_{exc.} = 280$ nm.

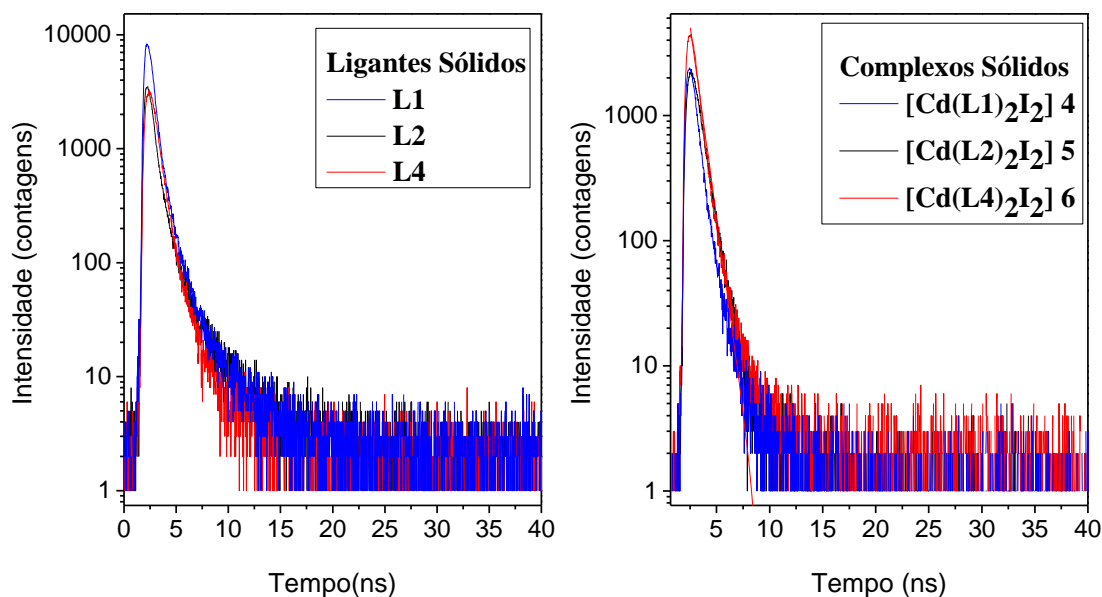


Figura 78. Tempo (ns) x Intensidade de fluorescência para os ligantes (**L1**, **L2** e **L4**) e complexos (**4**, **5** e **6**) no estado sólido quando as amostras são excitadas em $\lambda_{exc.} = 280$ nm.

Os resultados de tempo de vida médio para os ligantes **L1**, **L2** e **L4** e os complexos **4**, **5** e **6** estão reunidos na Tabela 15.

Tabela 15. Tempos de vida médios (ns) dos Complexos **4**, **5**, **6** e **L1**, **L2** e **L4**.

Amostras	$\tau_{m(ns)}$ Sólido	$\tau_{m(ns)}$ Solução
Ligante 1	0,63	0,82
Ligante 2	0,59	1,16
Ligante 4	0,71	0,72
[Cd(L1) ₂ I ₂] 4	0,77	0,56
[Cd(L2) ₂ I ₂] 5	1,00	0,58
[Cd(L4) ₂ I ₂] 6	0,73	0,55

As medidas de fluorescência resolvida no tempo envolvendo os ligantes **L1**, **L2** e **L4** em solução apresentaram valores de tempo de vida um pouco menores (0,72 a 1,16 ns) quando comparados a moléculas similares relatadas na literatura (1,4 a 2,83 ns)^{[100,}

Pode-se concluir a partir dos valores da Tabela 15, que os complexos no estado sólido apresentaram tempos de vida que variaram de 0,73 a 1,00ns, enquanto que os valores de tempos de vida em solução encontram-se na faixa de 0,55 a 0,58 ns. Acredita-se que no estado sólido os complexos apresentam menos perdas com fenômenos não radiativos, ocasionando um melhor desempenho nos tempos de vida médio de fluorescência. Para o caso dos complexos em solução, o efeito do solvente e o efeito de transferência de energia para o solvente no estado excitado são algumas das possíveis explicações para os complexos terem apresentado tempos de vida menores quando comparados ao estado sólido. Outro fato que poderia estar colaborando para um maior tempo de vida no estado sólido para os complexos é a maior rigidez apresentada pela estrutura molecular na rede cristalina, a qual é quebrada com o efeito de solvatação em solução.

Quando as medidas foram efetuadas no estado sólido os complexos apresentam tempos de vida sutilmente maiores que os ligantes. Este fato deve estar relacionado as transições do tipo (M+X)LCT que passam a existir após a coordenação dos ligantes ao centro de Cd^{II} . Tais transições poderiam estar favorecendo uma maior permanência dos elétrons no estado excitado, acarretando em maiores tempos de vida de fluorescência.

Tempos de vida na escala de nanosegundos (0,32 a 0,68 ns) já são relatados na literatura para compostos de coordenação envolvendo ftalocianinas e piridil-triazinas de Cd^{II} [102, 103]. Os compostos de Cd^{II} apresentados no presente trabalho mostraram tempos de vida de fluorescência em consonância com compostos metal-orgânicos já relatados na literatura, e esta performance classifica estes materiais como promissores candidatos para aplicação em materiais optoeletrônicos.

7.6. Rendimento Quântico

O rendimento quântico de fluorescência é definido como a razão do número de fótons emitidos sobre o número de fótons absorvidos [94]. Para investigar a diferença observada nas intensidades, os rendimentos quânticos de fluorescência relativa (Φ) foram determinados analisando os espectros de fluorescência e absorção dos complexos **1**, **2** e **3**. As análises foram realizadas seguindo as etapas apresentadas na literatura [104], onde a relação de rendimento quântico de fluorescência relativa pode ser determinada pela equação 3.

Equação 3:

$$\frac{\Phi_{rx}}{\Phi_{ry}} = \frac{A_{Fcx}}{A_{Fcy}} \cdot \frac{I_{Acy}}{I_{Acx}}$$

Onde, tem-se:

Φ_r : Rendimento quântico relativo

I_A : Intensidade de absorvância

A_F : Área abaixo da curva de emissão

A Tabela 16 reúne os rendimentos quânticos relativos determinados para os complexos **4**, **5** e **6** em solução.

Tabela 16. Rendimento quântico relativo dos Complexos **4**, **5** e **6** de cádmio.

Complexos	Φ_{relativo} [%]
C4/C5	1,31
C4/C6	1,29
C5/C6	0,98

A partir da interpretação dos dados de Φ_{relativo} mostrados na Tabela 16, pode-se concluir que o rendimento quântico relativo apresentado para os complexos segue a seguinte ordem $C4 > C6 \cong C5$.

8. CONCLUSÕES

A síntese e caracterização estrutural de compostos inéditos de Co^{II} (**1**, **2** e **3**) e Cd^{II} (**4**, **5** e **6**) e dos ligantes (**L1-L4**) foram realizadas com êxito, apresentando bons rendimentos. Observando-se os dados analíticos de RMN, análise elementar e infravermelho, pode-se concluir que os resultados estão em concordância com as estruturas moleculares obtidas através da difração de raios-X. Como tendência geral os complexos de cobalto organizaram-se em estruturas diméricas no estado sólido via ligações de $\text{H}\cdots\text{Cl}$ intermoleculares (2,32-2,84Å) e intramoleculares (2,59Å). Os complexos de cádmio também apresentaram o mesmo comportamento no estado sólido, porém via ligações de $\text{H}\cdots\text{I}$ intermoleculares (2,93-3,54Å).

Observou-se, pela técnica espectroscópica na região do Ultravioleta-Visível, que os complexos de Co^{II} e Cd^{II} , apresentaram, como tendência geral, um pequeno deslocamento batocrômico (maiores comprimentos de onda) para as absorções presentes na região da banda (II), e também a presença do efeito hipercrômico (aumento da intensidade da absorção) para os complexos em comparação com os ligantes livres, o que sugere o aparecimento de novas transições eletrônicas com a coordenação dos ligantes aos centros metálicos de Co^{II} e Cd^{II} .

Os cálculos de orbitais moleculares baseados na mecânica quântica envolvendo o método da Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT) foram realizados como ferramenta auxiliar na interpretação e elucidação da natureza das transições eletrônicas envolvidas nas absorções moleculares dos complexos de Co^{II} e Cd^{II} . Como tendência geral, as principais transições eletrônicas envolvendo os complexos de Co^{II} e Cd^{II} são do tipo (M+X)LCT. Os complexos de Co^{II} apresentaram emissão centradas em 360 nm quando excitados em 280 nm tal emissão está relacionada com transições eletrônicas HOMO e HOMO-1 para LUMO e HOMO-2 para LUMO, gerando transições mistas do tipo (M+X)LCT, já os complexos de Cd^{II} quando excitados no mesmo comprimento de onda ($\lambda_{\text{exc.}}$ 280nm), apresentaram emissões centradas em 380 nm, relacionadas as transições eletrônicas HOMO e HOMO-n para LUMO+n (n=1-3) gerando transições mistas do tipo (M+X)LCT.

9. REFERÊNCIAS

- 1- FARIAS, R. F. Química de Coordenação fundamentos e atualidades. 2ª ed., Editora Átomo, Campinas. 2009.
- 2- NETTO, A.V. G.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. A. *Quimica Nova*, v. 31, p. 1208-1217, 2008.
- 3- OMARY, M. A.; RAWASHDWHOMARY, M. A.; DIYABALANAGE, H. V. K.; DIAS, H. V. R. *Inorganic Chemistry*, v. 42, p.8612-8614, 2003.
- 4- KOVÁCS, A.; NEMCSOK, D.; POKOL, G.; SZÉSCÉNYI, K. M.; VUKADIN, M. L.; JÁCIMOVIC, Z. K.;EVANS, I. R.; HOWARD, J.A.K.; TOMIÉ, Z. D.; GIESTER, G. *New Journal Chemistry*, v. 29, p. 833-840, 2005.
- 5-EVANIS, I. R.; HOWARD, J. A. K.; JUDITH, K. M. S.; LEOVAC, V.; JACAIMOVICA, E. K. *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, p. 4528-4536, 2004.
- 6- SOARES, M. A.; LESSA, J. A.; MENDES, I. C.; DA SILVA, J. G.; DOS SANTOS, R. G.; SALUM, L. B.; DAGHESTANI, H.; ANDRICOPULO, A. D.; DAY, B. W.; VOGT, A.; PESQUERO, J. L.; ROCHA, W. R.; BERALDO, H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 20, n. 11, p. 3396-3409, 2012.
- 7- POWELL, B. J. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 46–79, 2015.
- 8- FARIA, E. H.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; CALEFI, P. S. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, p. 1311–1318, 2011.
- 9- SUMIT, S.; RIMPY, G.; UJVAL, G.; YUGAL, K.; HAQ, N. S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 129, p. 392–399, 2014.

- 10- SHU-MEI, Y.; HONG-BIN, X.; JIAN-FANG, M.; ZHONG-MIN, S.; YU-HE K.; HENG-JUN Z. *Polyhedron*, v. 25, p. 635–644, 2006.
- 11- GUANG-NING, L.; WEN-JUAN, Z.; YA-NAN C.; CUNCHENG L. *Inorganica Chimica Acta*, v. 425, p. 28–35, 2015.
- 12- HONG-LING, G.; SHU-XIN, J.; YAO-MIN, H.; FANG-FANG, L.; QIN-QIN, Z.; XUE-YING, S.; JIAN-ZHONG, C. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 44, p. 58–62, 2014.
- 13- ÁVILA, H. P.; SMÂNIA, E. F.; MONACHE, F. D.; JÚNIOR, A. S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 16, p. 9790-9794, 2008.
- 14- POLINSKY, A. *The Practice of Medicinal Chemistry*, v. 12, p. 244-254, 2008.
- 15- ZUANAZZI, J. A. S. FLAVONÓIDES. IN: SIMÕES, C. M. O. et al. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*, cap. 23. p. 499-526, 2001.
- 16- DIMMOCK J R; ELIAS D W; BEAZELY M A; KANDEPU N M.; *Current Medicinal Chemistry*, v. 6 (12), p. 1125-49, 1999.
- 17- NI, L.; MENG, C. Q.; SIKORSKI, J. A.; *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, v. 14 (12), p. 1669-1691, 2004.
- 18- NOWAKOWSKA, Z.; *European Journal of Chemistry*, v. 42, p. 125-137, 2007.
- 19- ALCARAZ, M. J.; VICENTE, A. M.; ARAICO, A.; DOMINGUEZ, J. N.; TERCENIO, M. C.; FERRANDIZ, M. L.; *Journal of Pharmacology* v. 142, p. 1191–1199, 2004.
- 20- CHIARADIA, L. D.; SANTOS, R. dos; VITOR, C. E.; VIEIRA, A. A.; LEAL, P. C.; NUNES, R. J.; CALIXTO, J. B.; YUNES, R. A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 16, p. 658-667, 2008.

- 21- BOECK, P.; LEAL, P. C.; YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V.; LÓPEZ, S.; SORTINO, M.; ESCALANTE, A.; FURLÁN, R. L. E.; ZACCHINO, S. *Chemistry Life Scientific*, v. 338, p. 87-95, 2005.
- 22- DUCKI, S.; FORREST, R.; HADFIELD, J. A.; KENDALL, A.; LAWRENCE, N. J.; McGROWN, A. T.; RENNISON, D. *Bioorganic & Medicinal Chemical Letters*, v. 8, p. 1051-1056, 1998.
- 23- LOBANA, T. S. et al. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253(7-8), p. 977-1055, 2009.
- 24- TEITZ, Y.; RONEN, D.; VANSOVER, A.; STEMATSKY, T.; RIGGS, J. L. *Antiviral Research* v. 24 (4), p. 305-314, 1994.
- 25- KASUGA, N. C.; SEKINO, K.; ISHIKAWA, M.; HONDA, A; YOKOYAMA, M.; NAKANO, S.; SHIMADA, N.; KOUMO, C.; NOMIYA, K. *Journal Inorganic Biochemistry*, v. 96(2-3), p. 298-310, 2003.
- 26- BHARTI, N.;SHAIENDRA, M. T.; GARZA, G.; CRUZ-VEGA D. E.; CASTRO-GARZA, J.; SALEEM, K.; NAQVI, F.; MAURYA, M. R.; AZAM, A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 12(6), p. 869-871, 2002.
- 27- FEUN, L.; MODIANO, M.; LEE, K.; MAO, J.; MARINI, A.; SAVARAJ, N.; PLEZIA, P.; ALMASSIAN, B.; COLACINO, E.; FISCHER, J.; MACDONALD, S. *Cancer Chemother Pharmacol*, v. 50(3), p. 223-229,2002.
- 28- YU, Y.; KALINOWSKI, D. S.; KOVACEVIC, Z.; SIAFAKAS, A. R.; JANSSON, P. J.; STEFANI, C.; LOVEJOY, D. B.; SHARPE, P.C.; BERNHARDT, P. V.; RICHARDSON, D. R. *Journal of Medical Chemistry*, v. 52(17), p. 5271-5294, 2009.
- 29- BACHECHI, F.; BURINI A.; GALASSI, R.; PIETRONI, B. R.; RICCIUTELLI, M. *Inorganica Chimical Acta*, v. 357, p. 4349–4357, 2004.

- 30- BALLARIN, B.; Busetto, L.; CASSANI, C. M.; FEMONI, C. *Inorganica Chimical Acta*, v. 363, p. 2055-2064, 2010.
- 31- TROFIMENKO, S.; *Chemical Reviews*, v. 72, p. 497-509, 1972.
- 32- BROGDEN, R. N.; *Drugs*, v. 32, p. 60-70, 1986.
- 33- BRUNE, K.; HINZ, B.; *Drugs*, v. 50, p. 2391-2399, 2004.
- 34- DENG, X., MANI, N. S.; *Organic Letters*, v.14, p. 3505-3508, 2006.
- 35- EL-SABBAGH, O. I.; BARAKA, M.M., IBRAHIM, S. M.; PANNECOUQUE, C.; ANDREI, G.; SNOECK, R.; BALZARINE, J.; RASHAD, A. A. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 44, p. 3746-3753, 2009.
- 36- HALCROW, M. A. *Dalton Transaction*, v. 12, p. 2045-2256, 2009.
- 37- KITAJIMA, N.; TOLMAN, W. B. *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 419-531, 1995.
- 38- UMAKOCHI, K.; YAMAUCHI, Y.; MAKAMIYA, K.; KAJIMA, T.; YAMASAKI, M.; KAWANO, H.; ONISHI, M. *Inorganic Chemistry*, v. 42, p. 3907-3916, 2003.
- 39- LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5^oed., p. 527, 1999.
- 40-KENNEDY, D. G.; KENNEDY, S.; BLANCHFLOWER, W. J.; SCOTT, J. M.; WEIR, D. G.; MOLLOY, A. M.; YOUNG, P. B. *British Journal of Nutrition*, v. 71, p. 67-76, 1994.
- 41- RAPHEAL, P.F.; MANOJ, E.; PRATHAPACHANDRA KURUP M. R.; SURESH, E. *Polyhedron*, v. 26 p. 607–616, 2007.

- 42- BERA P.; BUTCHER, R.J.; CHAUDHURI, S.; SAHA, N. *Polyhedron* v. 21, p. 1-6, 2002.
- 43-FERRARI, M. B.; FAVA, G. G.; LANFRANCHI, M.; PELIZZI, C.; TARASCONI, P. *Journal of the Chemistry Society, Dalton Transactions*, p. 1951-1957, 1991.
- 44- SOBIESIAK, M.; SOBIESIAK, K.; MROZEK, A.; MAYER, P.; LORENZ I.; ROZALSKI, M.; KRAJEWSKA, U.; BUDZISZ, E.; *Inorganica Chimica Acta*, v. 363, p. 2171–2179, 2010.
- 45- BAIRD, C.; *Química Ambiental*, 2^o Edição, p. 432-433, 2011.
- 46- SHIRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*. 3^o edição, 1999.
- 47- BJELOGRLIĆ, S.; TODORVIĆ, T.; BACCHI, A.; ZEC, M.; SLADIĆ, D.; SRDIĆ-RAJIĆ, T.; RADANOVIĆ, D.; RADULOVIĆ, S.; PELIZZI, G.; ANDELKOVIĆ, K. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 104, p. 673–682, 2010.
- 48-DUAN, C. Y. et al. *Polyhedron*. v. 16, p. 2857-2861, 1997.
- 49- WAZEER, M. I. M.; ISAB, A. A.; FETTOUHI, M. *Polyhedron*, v. 26 p. 1725-1730, 2007.
- 50- KALAISELVI, P.; ALFRED CECIL RAJ, S.; VIJAYAN, N. *Optik*, v. 124, p. 6978-6982, 2013.
- 51- BUSHUEV, M. B.; GATILOV, Y. V.; KRIVOPALOV, V. P.; SHKURKO, O. P. *Inorganica Chimica Acta*, v. 425, p. 182–188, 2015.
- 52- ZHU, Q.; CHU, W.; HUANG, R.; CAO, L. D. X.; HU, C. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, p. 1459–1462, 2010.
- 53- MONDAL, S.S.; BEHRENS, K.; KELLING, A.; NABEIN, H.; SCHILDE, U.; HOLDT, H. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, p. 1991–1997, 2015.

- 54- ABDEL AZIZ, A.; ELANTABLI, F. M.; MOUSTAFA, H.; EL-MEDANI, S. M. *Journal of Molecular Structure*, v. 1141, p. 563–576, 2017.
- 55- JIANG, Y. L.; WANG, Y. L.; LIN, J. X.; LIU, Q. Y.; LU, Z. H.; ZHANG, N.; WEI, J. J.; LI, L. Q. *CrystEngComm*, v. 13, p. 1697-1709, 2011.
- 56- LIAN, Z.; JIANG, K.; LOU, T. *Royal Society of Chemistry*, v. 5, p. 82781-82788, 2015.
- 57- MACHURA, B.; NAWROT, I.; KRUSZYNSKI, R. *Journal of Luminescence*, v. 146, p. 64–75, 2014.
- 58- MALECKI, J. G.; MARON, A.; *Journal of Luminescence*, v. 186, p. 127–134, 2017.
- 59- SUVANVAPEE, P.; BOONMAK, J.; YOUNGME, S.; *Polyhedron*, v. 102, p.693–698, 2015.
- 60- GOHER, M. A. S.; MAUTNER, F. A.; HAFEZ, A. K.; ABU-YOUSSEF, M. A. M.; GSPAN, C.; BADAR, A. M. A. *Polyhedron*, v. 22, p. 975-979, 2003.
- 61- BANU, K. S.; MONDAL, S.; GUHA, A.; DAS, S.; CHOTTOPADHYAM, T.; SURESH, E.; ZANGRANDO, E.; DAS, D. *Polyhedron*, v. 30, p. 163-168, 2011.
- 62-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. *Inorganic. Chemistry*, v. 47, p. 2543-2551, 2008.
- 63-WEBER, S. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 1028, 1999. “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”.
- 64- FARRUGIA, L. J.; ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, p. 565, 1997.

65- PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. *Journal of Chemical Physics*, v. 105, p. 9982, 1996.

66- ADAMO, C.; BARONE, V. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, p. 6158, 1999.

67- ANDRAE, D.; HAEUSSERMANN, U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. *Theoretica Chimica*, v. 77, p. 123-141, 1990.

68- BERGNER, A.; DOLG, M.; KUECHLE, W.; STOLL, H.; PREUSS, H. *Journal Molecular Physics*, v. 80, p. 1431-1441, 1993.

69- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B. et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

70- HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R.; *Journal of Cheminformatics*, v. 4, p. 17, 2012.

71- PIZZUTI, L.; PIOVESAN, L. A.; FLORES, A. F. C.; QUINA, F. H.; PEREIRA, C. M. P. *Ultrason. Sonochem*, v. 16, p. 728-731, 2009.

72- PEARSON R. G. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

73- HAHN, T. *International Tables for Crystallography*, vol. A *Space-Group Symmetry*, 2nd ed. 1987.

74- ADDISON, A. W.; RAO, T. N.; REEDIJK, J.; RIJN, J.; VERSCHOOR, G. C. *Journal of the Chemical Society*, v. 7, p. 1349-1356, 1984.

75- AKRIVOS, D. P. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 213, p. 181–210, 2001.

76- KANG, B. S.; CHEN, Z. N.; TONG, Y. X.; LIU, H. Q.; GAO, H. R.; WU B. M.; MAK T. C. W. *Polyhedron*, v. 16, p. 1731-1737, 1997.

- 77- KOVACS, A.; VARGA, Z. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 250, p. 710–727, 2006.
- 78- NETTO, A. V.G.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. *Polyhedron*, v. 24, p. 1086-1092, 2005.
- 79- SWEARINGEN, J. K. *Transition Metal Chemistry*, v. 27, p. 724–731, 2002.
- 80- JIAO, F.; QIN, W.; LIU, R.; WANG, X. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, p 2388- 2397, 2015.
- 81- FAVARIN, L. R. V.; ROSA, P. P.; PIZZUTI, L.; MACHULEK, A.; CAIRES, A. R. L.; BEZERRA, L. S.; PINTO, L. M. C. ; MAIA, G. ; GATTO, C. C. ; BACK, DAVI F. ; DOS ANJOS, A. ; CASAGRANDE, G. A . *Polyhedron*, v. 121, p. 185-190, 2017.
- 82- BERA, P.; BUTCHER, R. J.; CHAUDHURI, S.; SAHA, N. *Polyhedron*, v. 21, p. 1-6, 2002.
- 83- CHAN, K. W. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, p. 2104–2118, 2007.
- 84- YOUSIF E.; MAJEED A.; AL-SAMMARRAE, K.; SALIH, N.; SALIMON, J.; ABDULLAH, B. *Arabian Journal of Chemistry*, p. 1-6, 2013.
- 85- CROSBY, G. A. *Journal of Chemical Education*, v. 60, p. 791-796, 1983.
- 86- SILVERSTEIN, Robert et al. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ªed. LTC, 2006.
- 87- BERALDO, H.; NACIF, F. W.; TEIXEIRA R. L.; REBOUÇAS, S. J. *Transition Metal Chemistry*, v. 27, p. 85-88, 2002.

- 88- WEST, D. X.; SWEARINGENA, J. K.; MARTINEZ, J. V.; ORTEGA, S. H.; EL-SAWAF, A. K.; MEURSD, F.; CASTIÑEIRAS, A.; GARCIA, I.; BERMEJO, E. *Polyhedron*, v. 18, p. 2919–2929, 1999.
- 89- HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row, London, 1975.
- 90- DELGADO, R. V.; LEÓN, M. R. E.; AYALA, L.; COUTIÑO, V.; RODRÍGUEZ, F. J.; MONREAL, O. G.; RAMOS, G. J. C.; AZUARA, R. M. F.; FRADE, O. L. *Polyhedron*, v. 74, p. 72–78, 2014.
- 91- SINGH P. P.; PANDE, I. M. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 50, p. 2603-2609, 1972.
- 92- RURACK, K. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 57, p. 2161–2195, 2001.
- 93- DANI R. K.; BHARTY, M. K.; PASWAN, S.; SINGH S.; SINGH, N. K. *Inorganica Chimica Acta*, v. 421, p. 519–530, 20014.
- 94- ZHU, Q.; CHU, W.; HUANG, R.; DONG, L.; CAO, X.; HU, C. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, p. 1459–1462, 2010.
- 95- GIBB, C. L. D; STEVENS, E. D.; GIBB, B. C. *Journal of American Chemical Society*, v. 123, p. 5849-5850, 2001.
- 96- COWAN, J. A. *Inorganic Biochemistry - An Introduction*, 1993.
- 97- VALEUR, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, p. 3-19, 2001.
- 98- LAKOWICZ, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3^oed., p. 11, 1999.
- 99- CARRAWAY, E. R. et al. *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 4, p. 337-342, 1991.
- 100- RAMKUMAR, V.; KANNAN, P.; *Optical Materials*, v. 46, p. 605–613, 2015.

101- RAMKUMAR, V.; KANNAN, P. Journal of Luminescence, v.169, Part A, p. 204-215, 2016.

102- CALAHORRO, A. J.; CASTILLO, A. S.; JIMENEZ, D. F.; . SECO, J. M.; FIERRO, C. M.; RUIZ, S. G.; VISERAS, M. E. L.; DIÉGUEZ, A. R. Inorganica Chimica Acta, v. 427, p. 131–137, 2015.

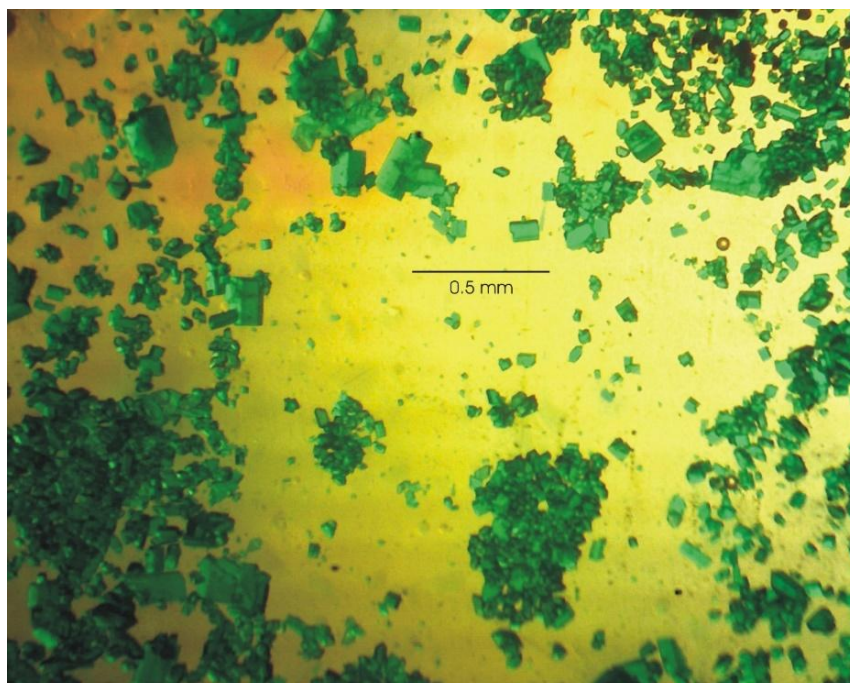
103- CHIDAWANYIKA, W.; OGUNSIPE, A.; NYOKONG, T.; New Journal of Chemistry, v. **31**, p. 377-384, 2007

104- NAWROT, I.; MAARCHURA, B.; KRUSZYNSKI, R.; Journal of Luminescence, v. 156, p. 240-254, 2014.

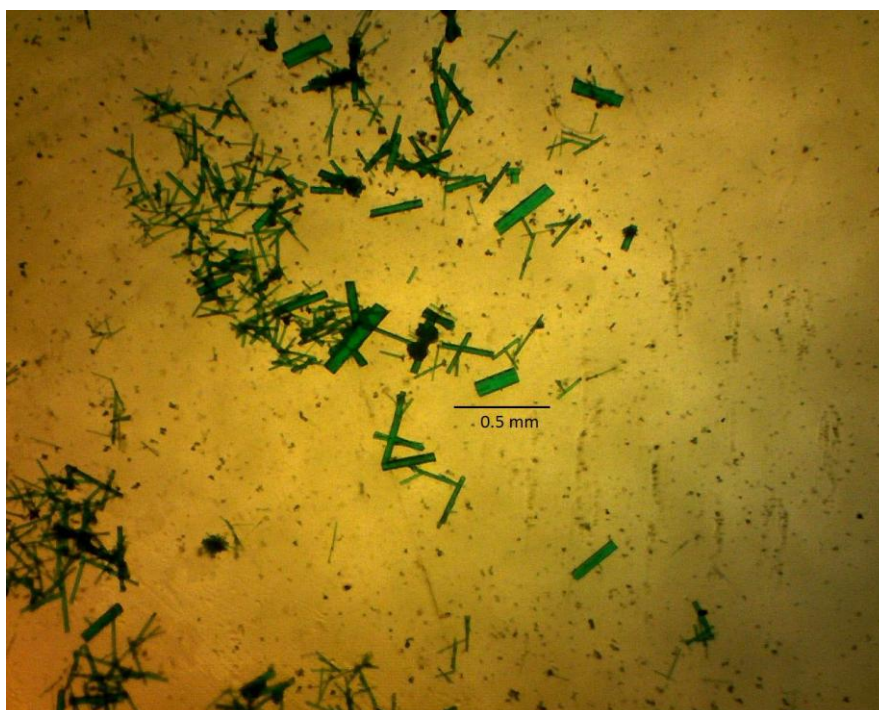
10. APÊNDICE

Fotos dos Complexos de Cobalto e Cádmiio

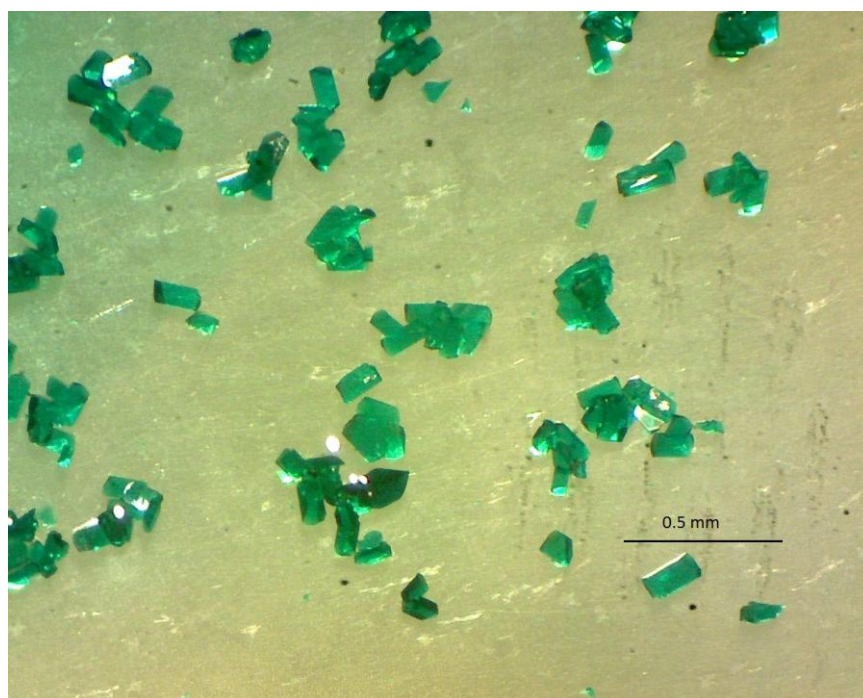
Complexo 1 ($[\text{Co}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$)



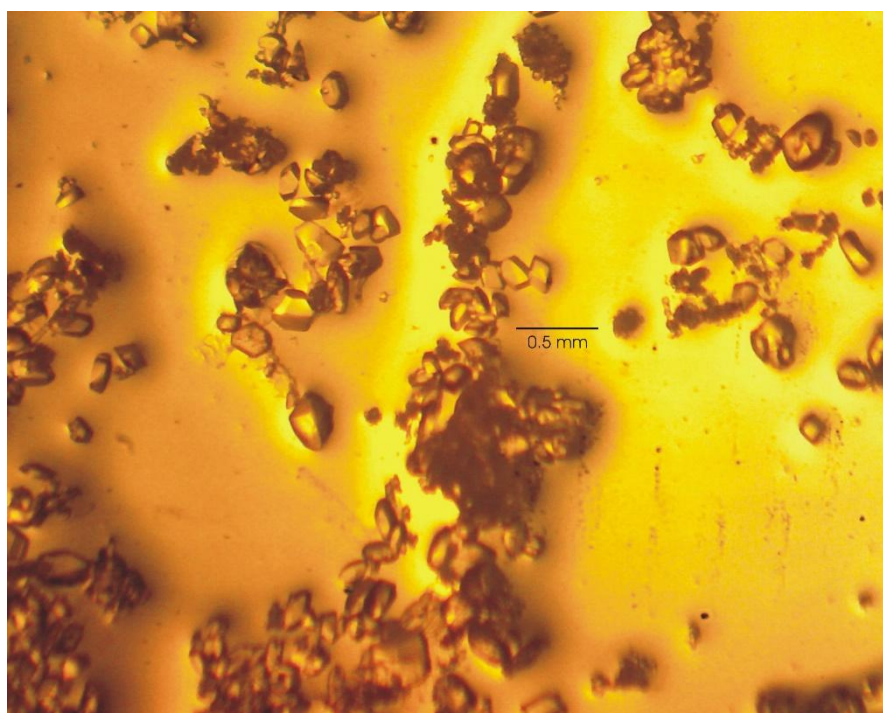
Complexo 2 ($[\text{Co}(\text{L2})_2\text{Cl}_2]$)



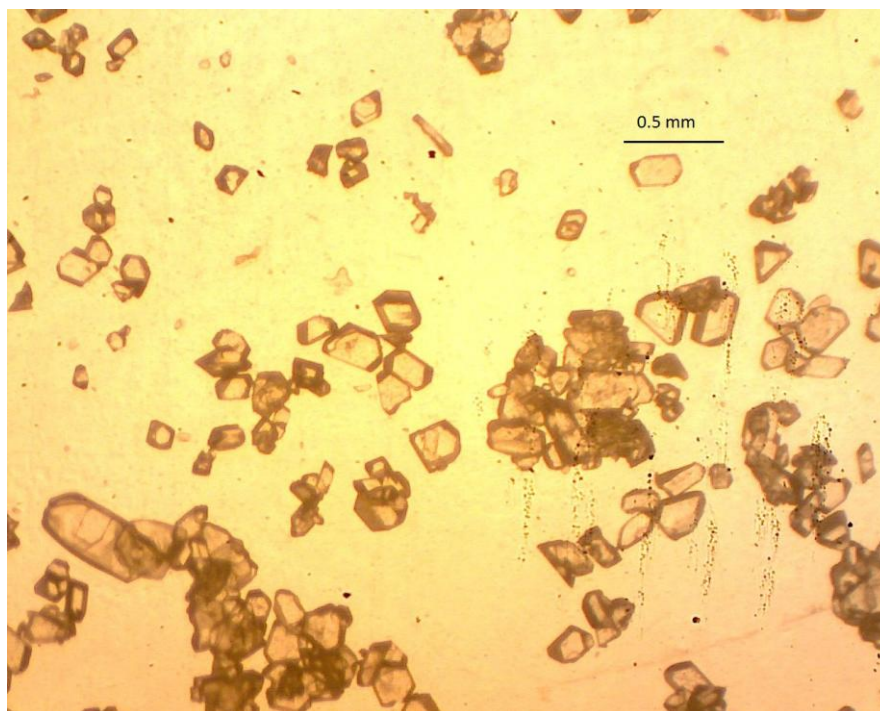
Complexo 3 ($[\text{Co}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2]$)



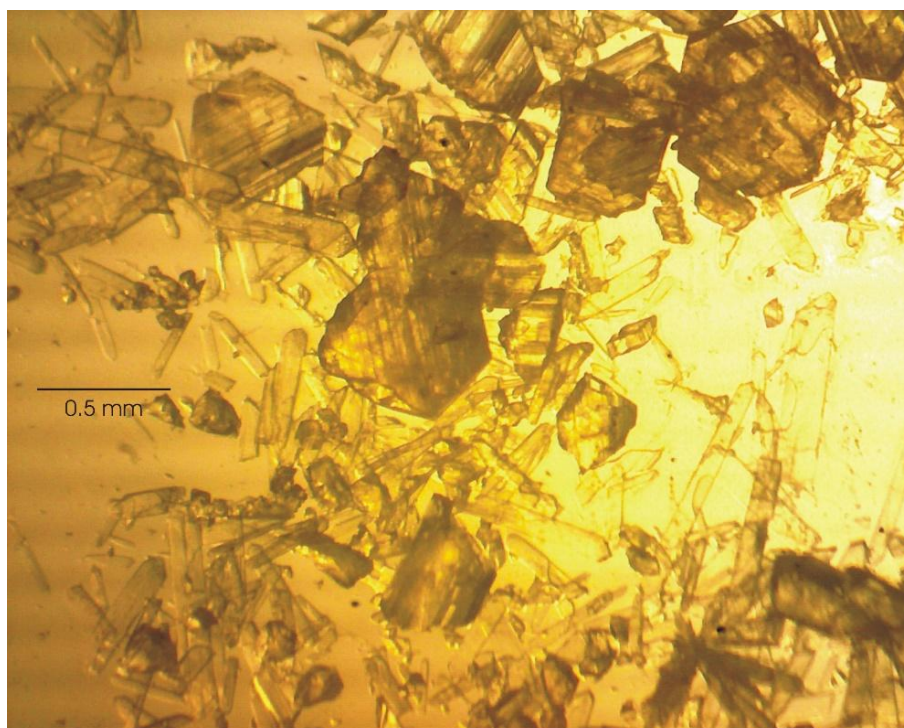
Complexo 4 ($[\text{Cd}(\text{L}1)_2\text{I}_2]$)



Complexo 5 ($[\text{Cd}(\text{L}2)_2\text{I}_2]$)

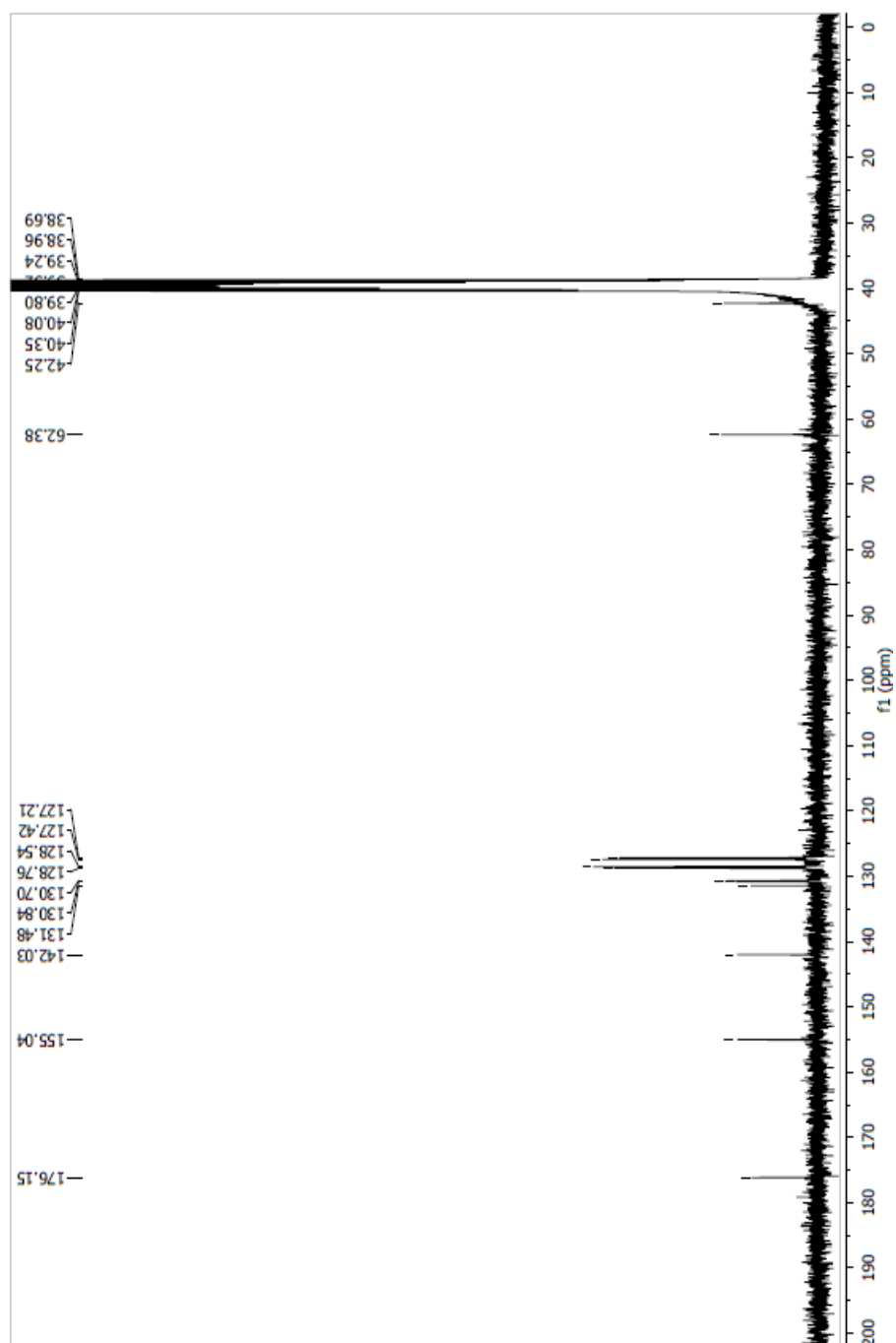


Complexo 6 ($[\text{Cd}(\text{L}4)_2\text{I}_2]$)

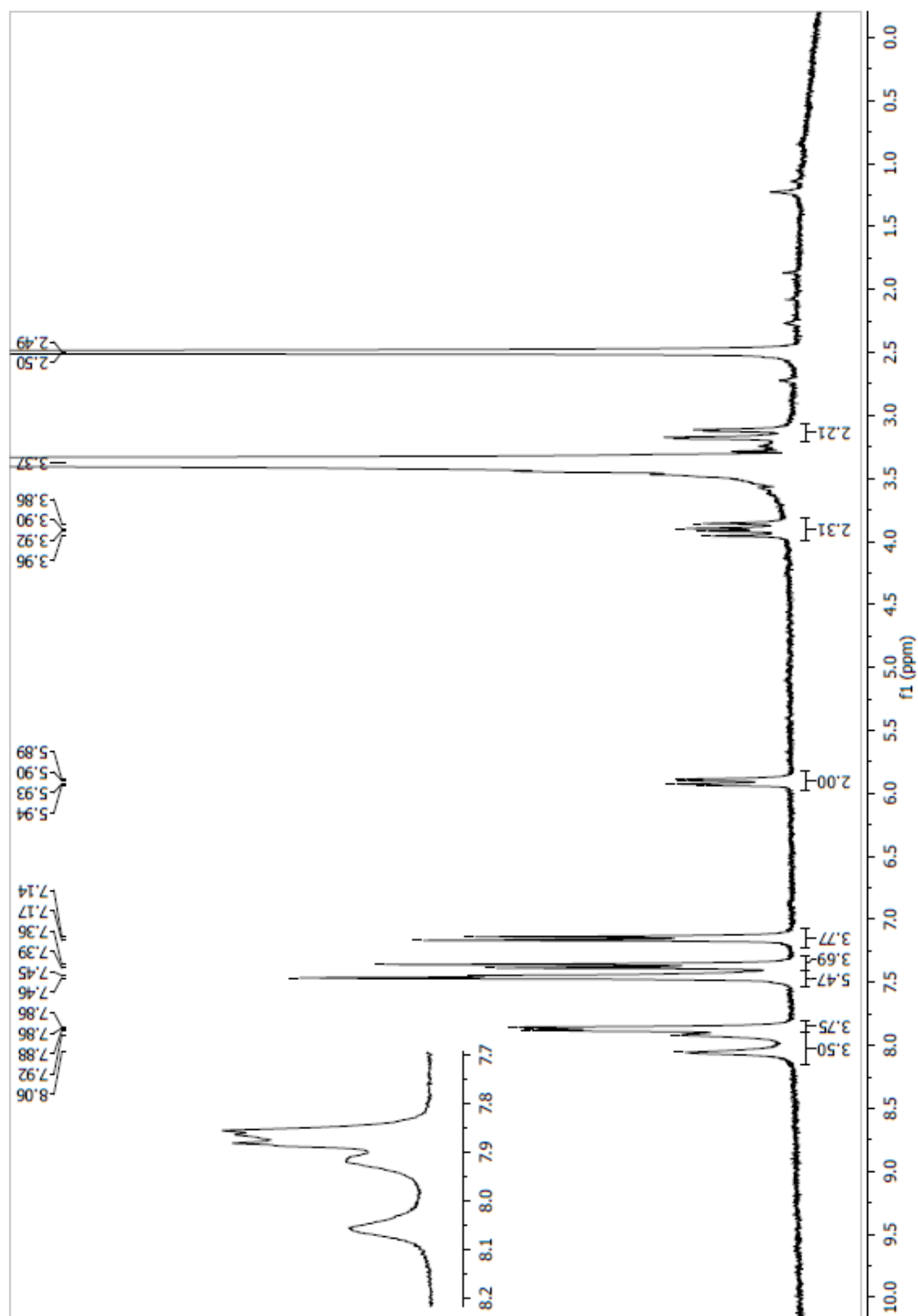


RMNS- Complexos de Cádmi

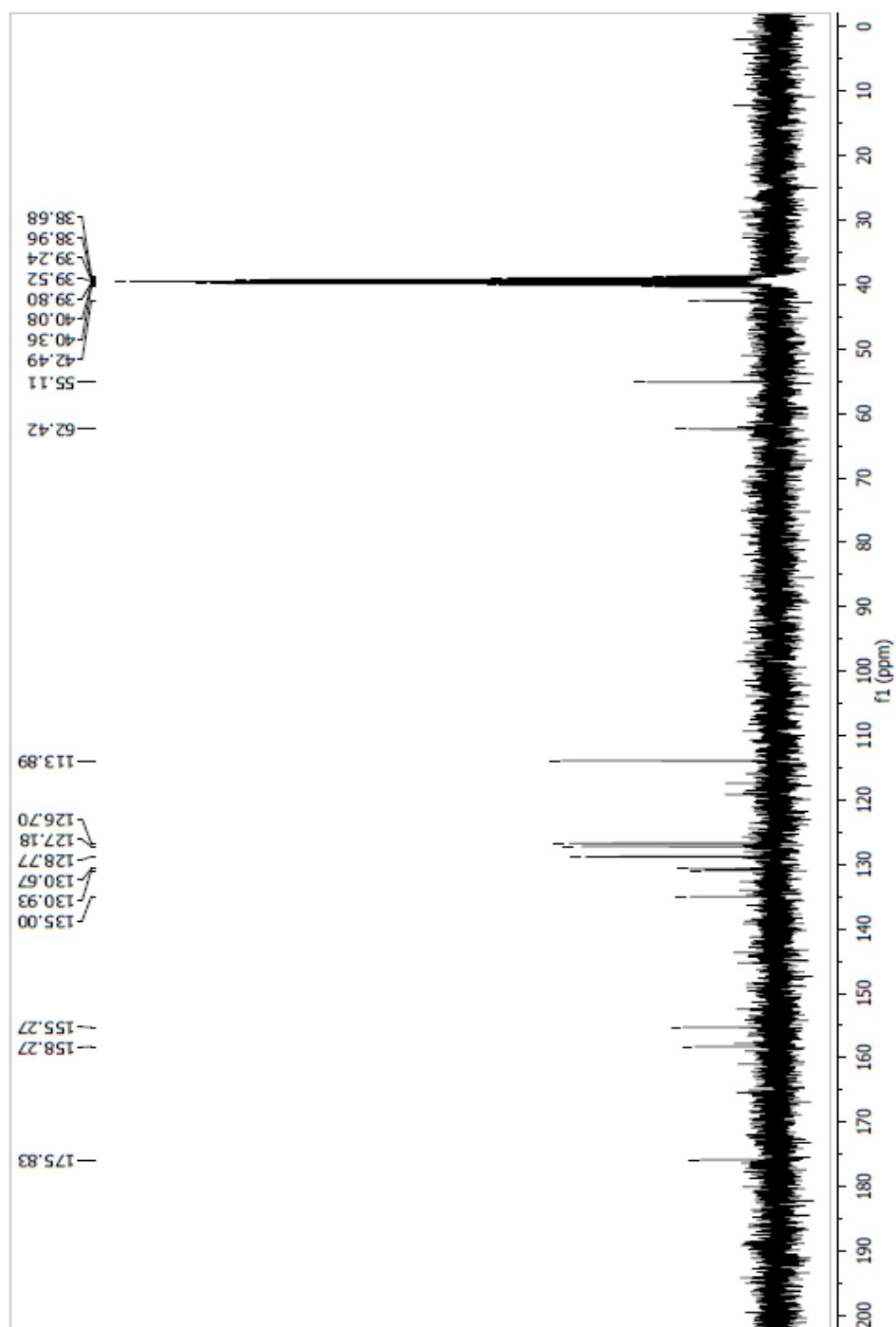
Complexo **4** ([Cd(L1)₂I₂])

¹³C


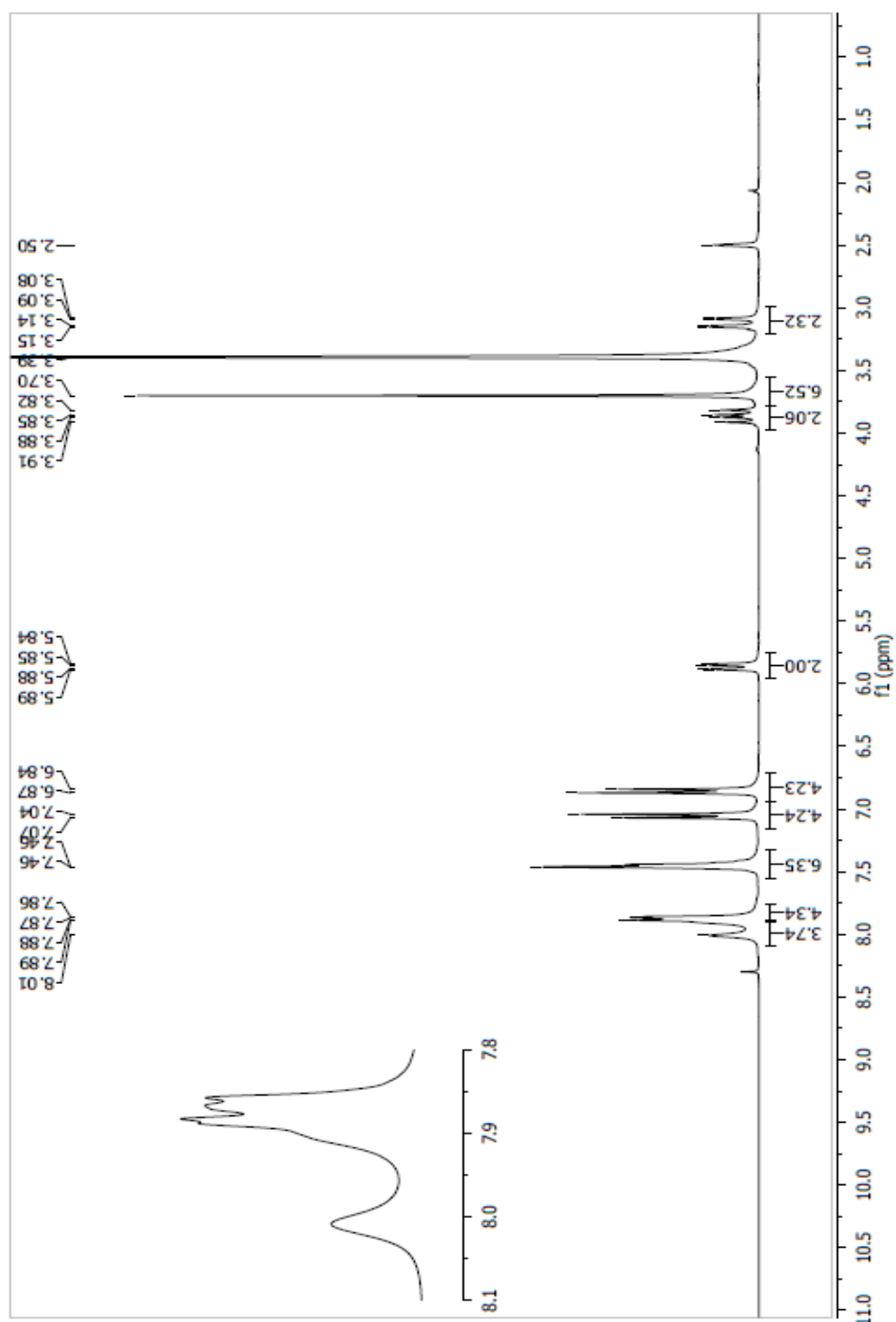
RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,2 (CH₂); 62,4 (CH); 127,17 (CH); 127,38 (CH); 128,51(CH); 128,73 (CH); 130,67 (CH); 130,80 (C); 131,44 (C); 141,99 (C); 155,00 (C); 176,10 (C=S).



RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,15 (dd, 2H, $J=18,0$; 3,3 Hz, 2H_A); 3,91 (dd, 2H_a, $J=18,1$; 11,5 Hz, 2H_b); 5,91 (dd, 2H, $J=11,5$; 3,3 Hz, 2 H_c); 7,17-7,14 (m, 4H, Ar); 7,39-7,36 (m, 4H, Ar); 7,46-7,45 (m, 6H, Ar); 7,88-7,86 (m, 4H, Ar); 8,06 e 7,92 (2 s, 4H, 2 NH₂).

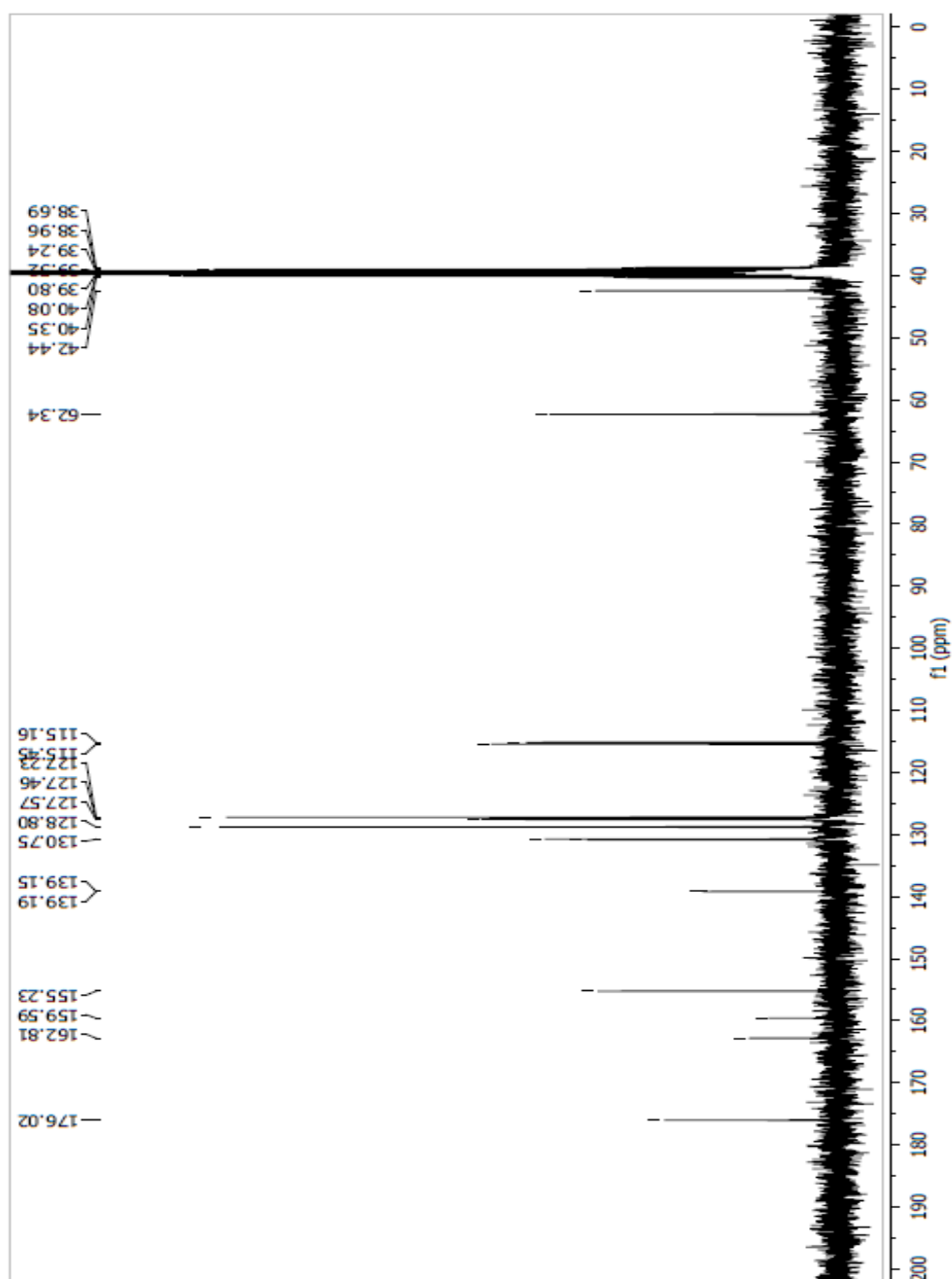
Complexo **5** ([Cd(L1)₂I₂])¹³C

RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,47 (CH₂); 55,09 (CH₃); 62,40 (CH); 113,87 (CH); 117,36 (C); 119,11 (C); 126,68 (CH); 127,16(CH); 128,75 (CH); 130,65 (CH); 134,98 (C); 155,25 (C); 158,24 (C); 175,80 (C=S).

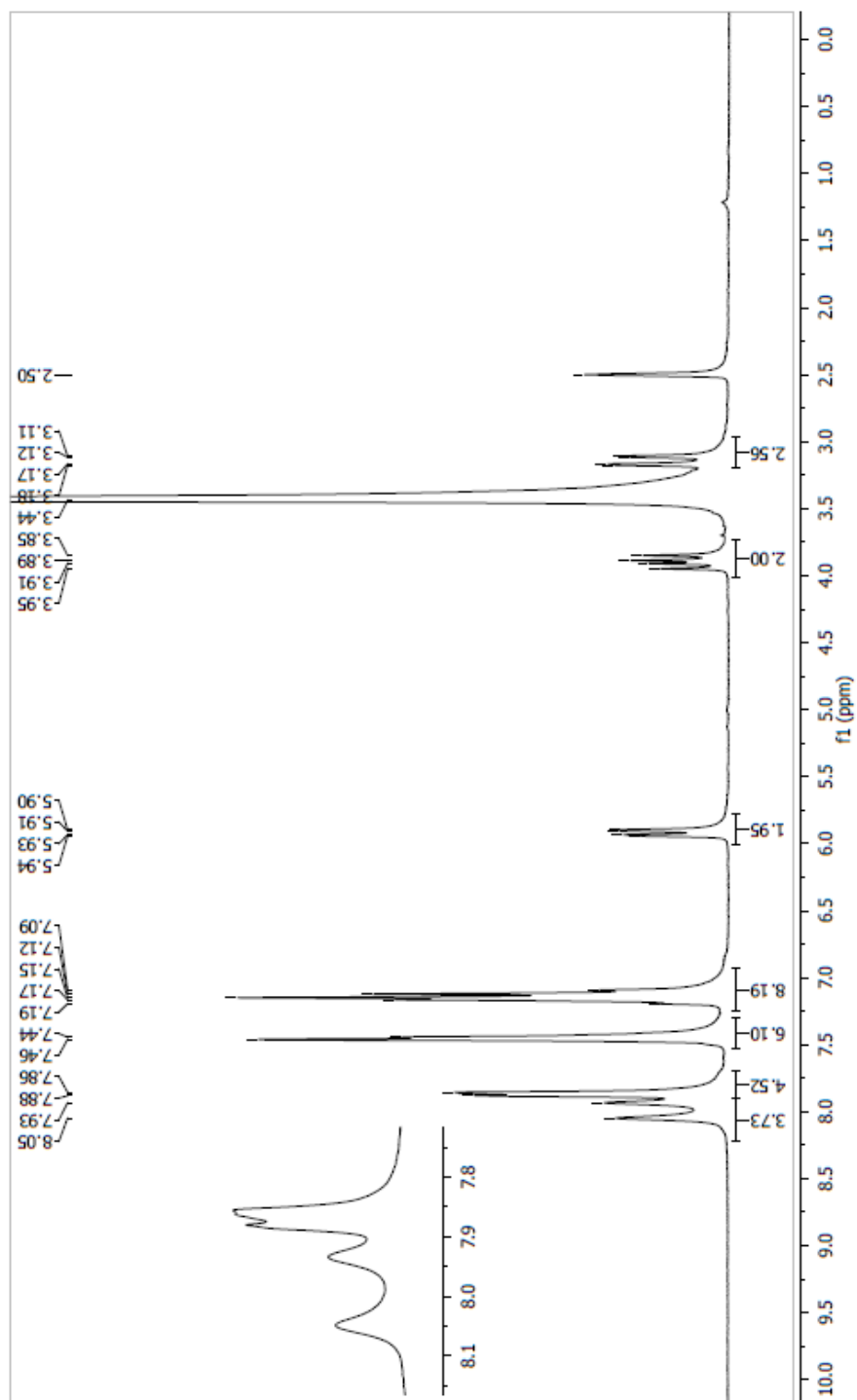


RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,12 (dd, 2H_b, *J*=18,1; 3,1Hz); 3,70 (s, 6H, 2CH₃); 3,86 (dd, 2H_a, *J*=18,0; 11,3 Hz, 2H_b); 5,86 (dd, 2H_a *J*= 11,1; 2,8 Hz, 2H_c); 6,87-6,84 (m, 6H, 2CH₃); 7,07-7,04 (m, 4H, Ar); 7,46-7,45 (m, 6H, Ar); 8,01 e 7,91 (2s, 4H, 2NH₂).

Complexo **6** ([Cd(L4)₂I₂])
¹³C



RMN-¹³C (DMSO-D₆, 75 MHz) δ (ppm): 42,80 (CH₂); 62,70 (CH); 115,53 – 115,81 (CH, J_{orto} = 21,45 Hz); 127,59 (C); 127,82 – 127,93 (CH, J_{meta} = 8,17 Hz); 129,16 (CH); 131,11 (C); 131,20 (CH); 139,51 – 139,55 (C, J_{para} = 3,0 Hz); 155,59 (C); 159,95 – 163,17 (C-F, J_{ipso} = 241,27 Hz); 176,38 (C=S).



RMN-¹H (DMSO-D₆, 300 MHz) δ (ppm): 3,14 (dd, 1H,*J*=18,1; 3, 1Hz); 3,90 (dd, 2H, *J*=18,1; 11,4Hz); 5,92 (dd, 2H, *J*= 11,4; 2,4 Hz); 7,19-7,09 (m, 8H, Ar); 7,46-7,44 (m, 6H, Ar); 7,88-7,86 (m, 4H, Ar); 8,05 e 7,93 (s,4H, 2NH₂).