

CAMILA FERRAZ BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II) COM
LIGANTES ÁCIDO PIRIDINA-2,6-DICARBOXÍLICO E TIOUREIA OU
TRIFENILFOSFINA**

Dourados, MS, Brasil
2018

CAMILA FERRAZ BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II) COM
LIGANTES ÁCIDO PIRIDINA-2,6-DICARBOXÍLICO E TIOUREIA OU
TRIFENILFOSFINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET da Universidade Federal da Grande Dourados, a ser utilizado como requisito parcial para obtenção do título de bacharel e licenciado em química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Denise Schwade

Dourados
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

B238s Barbosa, Camila Ferraz

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II) COM LIGANTES ÁCIDO PIRIDINA-2,6-DICARBOXÍLICO E TIOUREIA OU TRIFENILFOSFINA / Camila Ferraz Barbosa -- Dourados: UFGD, 2018.

53f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Vânia Denise Schwade

TCC (Graduação em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.

Inclui bibliografia

1. síntese. 2. caracterização. 3. complexos de íons do grupo 12. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

CAMILA FERRAZ BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II) COM
LIGANTES ÁCIDO PIRIDINA-2,6-DICARBOXÍLICO E TIOUREIA OU
TRIFENILFOSFINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BANCA EXAMINADORA:



Profa. Dra. Vânia Denise Schwade – Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Eliandro Faoro



Prof. Dr. Lucas Pizzuti

Dourados, 09 de julho de 2018.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pois até aqui a sua mão me sustentou, mostrando-me que todas as coisas são ao seu tempo e não me permitindo desistir apesar de todas as dificuldades enfrentadas.

Aos meus pais: Alderico Barbosa e Ivete de Oliveira Ferraz, por permitirem e me ajudarem a seguir o meu sonho, por acreditarem e confiarem em mim, e todo o apoio financeiro e familiar que sempre me proporcionaram.

A minha amiga e fiel companheira Katia Emiko por todos esses anos de amizade e carinho, desde o começo da graduação, pelos trabalhos realizados em parceria, por todos os dados que me ajudou a tratar, que muito acrescentaram a este trabalho, e por todos os momentos de felicidade ou de dificuldade que enfrentamos juntas.

Ao meu amigo Vinícius Oliveira, pelo apoio, carinho e confiança, por me fazer sentir parte de sua família, e principalmente pelos conhecimentos compartilhados que puderam contribuir para este trabalho.

Em especial, a Ariadine Galassi, por ceder o computador para que a escrita deste trabalho pudesse ser desenvolvida, e por estar sempre ao meu lado me dando forças para que eu não desistisse e acreditasse que um dia tudo daria certo.

A Prof^a. Dr^a. Vânia Denise Schwade, pela orientação e dedicação concedida, por todos os conhecimentos que tive a oportunidade de adquirir ao seu lado durante este tempo, por todos os ensinamentos que me proporcionou e por me inspirar a realizar pós-graduação em química, em especial inorgânica.

Aos colegas de laboratório e de pós-graduação, pela troca de experiências e conhecimentos.

Aos prezados membros da banca, professores Eliandro Faoro e Lucas Pizzuti, por se disponibilizarem para avaliar e contribuir com seus conhecimentos para este trabalho.

À instituição por ter disponibilizado o espaço para a realização dessa pesquisa.

RESUMO

No presente trabalho é descrita a síntese e caracterização de complexos com ligantes: ácido piridina-2,6-dicarboxílico (H_2L) e tioureia (TU) ou trifenilfosfina (PPh_3). Os complexos formados apresentam fórmula: $[Zn(L)(TU)_3]$ (**1**), $[Cd(L)(TU)_2]$ (**2**), $[Hg(L)(TU)_2]$ (**3**), $[Zn(L)(PPh_3)_3]$ (**4**) e $[Cd(L)(PPh_3)_3]$ (**5**). Os complexos foram analisados por meio de espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) no estado sólido (para **1** e **3**), termogravimetria-calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC) (para **1** e **2**). Foi realizado um estudo comparativo de complexos análogos da literatura em relação às estruturas e nas caracterizações. Assim, propriedades de coordenação dos ligantes H_2L , TU e PPh_3 e de seus respectivos complexos metálicos são discutidas frente aos íons metálicos do grupo 12: Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: síntese, caracterização, complexos de íons do grupo 12.

Abstract

In the present work the synthesis and characterization of complexes with ligands: pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H_2L) and thiourea (TU) or triphenylphosphine (PPh_3) are described. The complexes formed have the formula: $[Zn(L)(TU)_3]$ (**1**), $[Cd(L)(TU)_2]$ (**2**), $[Hg(L)(TU)_2]$ (**3**), $[Zn(L)(PPh_3)_3]$ (**4**) and $[Cd(L)(PPh_3)_3]$ (**5**). The complexes were analyzed by means of infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) (for **1** and **3**), simultaneous thermogravimetric differential scanning calorimetry (TG-DSC) (for **1** and **2**). A comparative study of analogous complexes of the literature in relation to structures and characterizations was carried out. Thus, the coordination properties of H_2L , TU and PPh_3 ligands and their respective metal complexes are discussed toward the group 12 metal ions: Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} .

KEYWORDS: synthesis, characterization, complexes of group 12 ions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura dos ligantes (a) ácido piridina-2,6-dicarboxílico, (b) tioureia e (c) trifenilfosfina.	14
Figura 2: Estrutura da parte catiônica do complexo de Zn(II) com ligante tioureia: [Zn(TU) ₄](NO ₃) ₂ ·CH ₃ CN. Para fins de clareza, os ânions e solvato foram omitidos.	16
Figura 3: Estrutura do complexo com ligante tioureia: a) [Zn(2-BrC ₆ H ₄ COO) ₂ (TU) ₂]·2H ₂ O e b) [Zn(2-BrC ₆ H ₄ COO) ₂ (phen) ₂] (phen = fenazona) [15]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio (exceto para heteroátomos) e moléculas solvato foram omitidos.	17
Figura 4: Estrutura para o composto com H ₂ L e TU: [Cd(L)(TU) ₂], com o ligante desprotonado, L ²⁻ , ligado ao centro metálico de forma tridentada e a duas moléculas de TU [4].	18
Figura 5: Estrutura para o dímero [Pb(L)(TU)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O, com o ligante desprotonado, L ²⁻ , uma molécula de TU e uma molécula de H ₂ O coordenadas por íon metálico [19].	19
Figura 6: Estrutura do complexo com ligantes H ₂ L e PPh ₃ : [(Ag(HL)(PPh ₃) ₂)] [8]. Para fins de clareza, alguns átomos de hidrogênio foram omitidos.	20
Figura 7: Estrutura da parte aniônica do complexo com ligantes H ₂ L e PPh ₃ : (Et ₃ NH)[Ru ^{III} (L)(PPh ₃)(NO)Cl ₂] [20]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.	21
Figura 8: Estrutura do complexo com ligantes H ₂ L e PPh ₃ : [Ru ^{II} (L)(PPh ₃) ₂ (CO)]·(CH ₃ CN) [21]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio e solvato foram omitidos.	21
Figura 9: Espectro na região do IV de H ₂ L.	28
Figura 10: Estrutura de tioureia [25].	28
Figura 11: Espectro na região do IV de TU.	29
Figura 12: Espectro na região do IV de PPh ₃ .	30
Figura 13: Espectro na região do IV de 1.	32
Figura 14: Espectro na região do IV de 2.	32
Figura 15: Espectro na região do IV de 3.	33
Figura 16: Curvas TG-DSC do complexo 1 em atmosfera de ar.	36
Figura 17: Curvas TG-DSC do complexo 2 em atmosfera de ar.	37
Figura 18: Espectro na região do UV-vis no estado sólido do complexo 1.	38
Figura 19: Espectro na região do UV-vis no estado sólido do complexo 3.	39
Figura 20: Espectro na região do IV de 4.	40
Figura 21: Espectro na região do IV de 5.	41
Figura 22: Curvas TG-DSC do complexo 4 em atmosfera de nitrogênio.	43
Figura 23: Curvas TG-DSC do complexo 5 em atmosfera de nitrogênio.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos duros e macios.	15
Tabela 2: Bases duras e macias.	15
Tabela 3: Frequências (em cm^{-1}) para as principais vibrações na região do IV de H_2L	27
Tabela 4: Frequências (em cm^{-1}) para as principais vibrações na região do IV de TU.....	29
Tabela 5: Frequências (em cm^{-1}) para as principais vibrações na região do IV de PPh_3	30
Tabela 6: Comparação entre as frequências das vibrações (em cm^{-1}) no IV dos ligantes livres e dos complexos 1, 2 e 3.....	31
Tabela 7: Frequências (em cm^{-1}) dos complexos 1, 2 e 3 em comparativo com complexos contendo L^{2-} e TU.....	34
Tabela 8: Comparação entre as vibrações de estiramentos dos ligantes livres e cristais analisados após a obtenção dos complexos 1, 2 e 3.	35
Tabela 9: Valores de números de onda para as principais bandas na região do infravermelho dos complexos 4 e 5.....	39
Tabela 10: Frequências (em cm^{-1}) dos complexos 4 e 5 em comparativo com complexos contendo L^{2-} e PPh_3	42

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de complexação dos ligantes H_2L e tioureia com $Zn(II)$	24
Esquema 2: Reação de complexação dos ligantes H_2L e tioureia com $Cd(II)$	25
Esquema 3: Reação de complexação dos ligantes H_2L e tioureia com $Hg(II)$	25
Esquema 4: Reação de complexação dos ligantes H_2L e PPh_3 com $Zn(II)$	26
Esquema 5: Reação de complexação dos ligantes H_2L e PPh_3 com $Cd(II)$	26
Esquema 6: Proposta de decomposição do complexo 1.	36
Esquema 7: Proposta de decomposição do complexo 2.	37
Esquema 8: Proposta de decomposição do complexo 4.	43
Esquema 9: Proposta de decomposição do complexo 5.	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas semicondutoras inorgânicas
H ₂ L	Ácido piridina-2,6-dicarboxílico
TU	Tiourea
PPh ₃	Trifenilfosfina
°C	Grau Celsius
ν	Estiramento
δ	Dobramento
FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
TG-DSC	Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea
UV-Vis	Espectroscopia vibracional na região do ultravioleta visível

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3 OBJETIVOS.....	22
3.1 Objetivo geral.....	22
3.2 Objetivos específicos.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais e reagentes	23
4.2 Métodos de instrumentação.....	23
4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV).....	23
4.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)	23
4.2.3 Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC)...	23
4.3 Procedimento Experimental	24
4.3.1 Síntese dos complexos.....	24
4.3.1.1 Reação para obtenção do composto $[Zn(L)(TU)_3]$, 1:.....	24
4.3.1.2 Reação para obtenção do composto $[Cd(L)(TU)_2]$, 2:.....	24
4.3.1.3 Reação para obtenção do composto $[Hg(L)(TU)_2]$, 3:.....	25
4.3.1.4 Reação para obtenção do composto $[Zn(L)(PPh_3)_3]$, 4:.....	25
4.3.1.5 Reação para obtenção do composto $[Cd(L)(PPh_3)_3]$, 5:	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Caracterização estrutural dos ligantes	27
5.2 Caracterização estrutural dos complexos de H_2L e tioureia	31
5.3 Caracterização estrutural dos complexos de H_2L e PPh_3	39
6 CONCLUSÃO	44
7 REFERÊNCIAS	46
8 ANEXOS.....	50

1 INTRODUÇÃO

Complexos metálicos têm um papel central na química inorgânica, especialmente para os elementos do bloco *d*. Assim, os compostos de coordenação e suas propriedades vêm sendo amplamente estudados. Em um complexo de coordenação, um átomo ou íon central é coordenado por uma ou mais moléculas ou íons (ligantes) que atuam como bases de Lewis, formando ligações coordenadas; esse átomo ou íon se comporta como um ácido de Lewis. Os átomos dos ligantes que estão diretamente ligados ao átomo ou íon central são átomos doadores [1].

Os íons metálicos do bloco *d* formam complexos facilmente, com a formação do complexo sendo acompanhada de mudança na coloração ou mudança na intensidade da cor. As cores dos compostos de metais do bloco *d* são um aspecto característico de espécies com configurações eletrônicas do estado fundamental diferentes de d^0 e d^{10} . Por isso, complexos de Sc(III) (d^0) ou Zn(II) (d^{10}) são incolores, a menos que os ligantes contenham um cromóforo que absorva na região do visível [2]. As principais características das estruturas geométricas dos complexos metálicos foram identificadas no final do século XIX e início do século XX por Alfred Werner. As cores marcantes de muitos compostos de coordenação de metais *d* e *f*, as quais são consequência das suas estruturas eletrônicas, representavam um mistério para Werner. Essa característica só foi compreendida quando, no período de 1930 a 1960, as estruturas eletrônicas dos complexos passaram a ser descritas em termos dos orbitais [3].

Zinco, cádmio e mercúrio pertencem ao grupo 12 e o estado de oxidação mais comum é +2. No grupo 12, o estado de oxidação +1 é encontrado em espécies contendo (ou contendo formalmente) a unidade $[M_2]^{2+}$. Isso é muito comum para o Hg, mas é raro para Zn e Cd. O zinco, o mais leve do grupo tem o estado de oxidação +2 como mais estável e, em sua forma bivalente, possui configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}$. Em relação à química dos processos biológicos, zinco está presente como metais traços, sendo essencial para os organismos vivos; age como um ácido de Lewis (por exemplo, nos processos de hidrólise envolvendo carboxipeptidase, anidrase carbônica, desidrogenase do álcool) e papéis estruturais. Para o cádmio, o estado de oxidação +2 é o mais estável, enquanto o mercúrio tem estado de oxidação +1 e +2 estáveis. Cd^{2+} apresenta distribuição eletrônica $[Kr]4d^{10}$ e números de coordenação (NC) 4, 5 e 6 comuns, podendo adquirir NC superiores através de ligantes macrocíclicos. O Hg^{2+} exibe números de coordenação que podem variar de 2 a 6 e

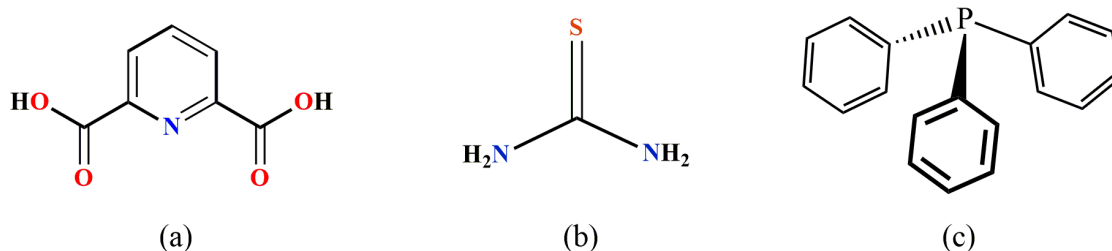
distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$. O cádmio e o mercúrio são metais pesados e, portanto, tóxicos aos organismos [2,3]. A química do Hg(I) é a da unidade $[\text{Hg}_2]^{2+}$, que contém uma ligação simples Hg–Hg.[2] O Hg(I) apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^14f^{14}5d^{10}$ [3].

Como fontes de doadores de enxofre, a tioureia e a tiossemicarbazida vêm sendo largamente utilizadas devido ao seu baixo custo e serem materiais simples de trabalhar e de fácil acesso [4]. As tioureias simples, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$, são moléculas planares, onde tanto o enxofre como nitrogênio são átomos doadores capazes de participar da coordenação, no entanto, com os íons d^{10} (Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I) e Cu(I)), as tioureias e seus derivados se coordenam apenas através do átomo de enxofre [5,6]. Compostos de coordenação com ligantes tioureia e Zn(II), Cd(II) e Hg(II) também têm recebido atenção devido as suas propriedades ópticas não-lineares e na síntese de materiais semicondutores baseados em CdS através da decomposição térmica de seus complexos [4]. Os semicondutores possuem várias aplicações já que suas propriedades podem ser facilmente modificadas adicionando-se impurezas para produzir, por exemplo, semicondutores do tipo *p* e do tipo *n*. Uma das características de um semicondutor é que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. À temperatura ambiente, as condutividades típicas dos semicondutores são intermediárias entre a dos metais e a dos isolantes. O que diferencia os isolantes e semicondutores é o tamanho da separação energética entre as bandas [3].

Como fontes de doadores de nitrogênio e oxigênio, o ácido piridina-2,6-dicarboxílico pode ser classificado como ligante H_2L , pois pode ser desprotonado para formar diferentes estruturas com vários metais, além de exibir uma baixa toxicidade e diversas atividades biológicas [7]. Complexos contendo os ligantes H_2L e PPh_3 também têm atraído interesse devido a formação de polímeros de coordenação e suas potenciais aplicações em fotoluminescência [8]. As fosfinas e seus derivados, como a trifenilfosfina (PPh_3) possuem grande interesse devido às suas principais propriedades que são consideradas importantes nas discussões sobre a reatividade dos seus complexos: o seu volume e sua capacidade de doar (e receber) elétrons, podendo comportar-se como uma base de Lewis e usar o seu par de eletros isolado para doar densidade eletrônica a um ácido de Lewis e, desta forma, atuar como um ligante. As fosfinas ligam-se aos metais por uma combinação de doação σ do átomo de P e retrodoação π do metal [3]. Além disso, complexos metálicos de Ni(II) e Pd(II), relatados na literatura, podem ser estabilizados por bases volumosas como a trifenilfosfina [9].

A Figura 1 mostra as estruturas dos ligantes: ácido piridina-2,6-dicarboxílico, tioureia e trifenilfosfina.

Figura 1: Estrutura dos ligantes (a) ácido piridina-2,6-dicarboxílico, (b) tioureia e (c) trifenilfosfina.



Os complexos de coordenação envolvendo os ligantes tioureia e ácido piridina-2,6-dicarboxílico vêm chamando atenção devido às suas diversas aplicações na síntese de nanopartículas semicondutoras inorgânicas (NPs), que são de grande interesse devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas, bem como sua aplicação nos campos da óptica não-linear como dispositivos emissores de luz e diagnósticos biológicos [4,10]. Além disso, vários complexos de Cd com ligantes contendo enxofre vêm sendo sintetizados como precursores para produção de NPs de sulfeto de cádmio (CdS) (Anexo 1). Para a síntese desses complexos precursores, os ligantes ácido salicílico, ácido picolínico e ácido piridina-2,6-dicarboxílico são amplamente utilizados devido aos diferentes modos de coordenação, onde podem se coordenar ao centro metálico como ligantes multidentados, além de formarem complexos estáveis [4].

Segundo a teoria de ácidos e bases “duros” e “macios”, proposta por R.G. Pearson em ‘Hard and Soft Acids and Bases’- ‘Ácidos e Bases Duros e Macios’ [11], essas duas classes de substâncias apresentam características que podem ser identificadas empiricamente a partir das tendências de estabilidade termodinâmica em seus complexos formados. Ácidos duros (cátions metálicos duros) tendem a se ligar com bases duras (contendo centros doadores duros), e ácidos macios (cátions metálicos macios) tendem a se ligar com bases macias (contendo centros doadores macios). Tratando-se das interações entre duas espécies macia/macica ou dura/dura, estas são mais fortes do que as interações entre uma espécie dura e outra macia [2,3]. Os cátions Cd^{2+} e Hg^{2+} são classificados como ácidos macios (destacados em vermelho na Tabela 1), por isso irão preferir se ligar a ligantes contendo átomos doadores macios; já Zn^{2+} é considerado um ácido de fronteira, pois é mais duro comparado aos outros elementos do grupo, podendo se ligar a ligantes doadores macios ou duros [2,12].

Tabela 1: Ácidos duros e macios.

Ácidos duros	Ácidos de fronteira	Ácidos macios
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺		BH ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃
BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlH ₃ Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺	B(CH ₃) ₃ Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , CH ₃ Hg, [Co(CN) ₅] ²⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺

Adaptada de [2,12].

Os ligantes contendo piridina e carboxilato (destacados em azul na Tabela 2), como é o caso dos átomos doadores presentes no ácido piridina-2,6-dicarboxílico, são consideradas como bases de fronteira, podendo se ligar a cátions metálicos macios ou duros. Já os ligantes contendo enxofre, como a tioureia, e contendo fósforo, como a trifenilfosfina, são bases macias e, por isso, irão preferir se ligar a cátions metálicos macios. As bases macias que representam estes ligantes encontram-se destacados em verde na Tabela 2.

Tabela 2: Bases duras e macias.

Bases duras	Bases de fronteira	Bases macias
F ⁻ , Cl ⁻ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻	Br ⁻ NO ₃ ⁻ , N ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻ C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N	I ⁻ H ₂ S, SH ⁻ , S ²⁻ RSH, RS ⁻ , R ₂ S SCN ⁻ , CN ⁻ , RNC, CO S ₂ O ₃ ²⁻ PR ₃ , P(OR) ₃ , AsR ₃ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆

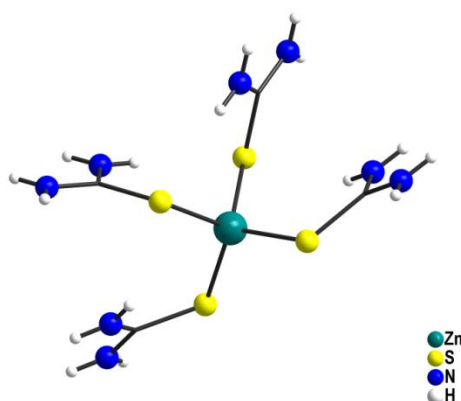
Adaptada de [2,12].

Os conceitos de dureza e maciez são de suma importância para a química inorgânica e para este trabalho, pois, além de auxiliar nas condições de síntese, ajudam a prever a formação de complexos. A síntese e caracterização dos complexos dos metais Zn(II), Cd(II) e Hg(II), ao qual está relacionado o presente trabalho, tem como eixo estrutural o conhecimento sobre complexos metálicos, que são de fundamental importância para química inorgânica, principalmente para a química dos elementos do bloco *d*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As tioureias são ligantes potencialmente versáteis, capazes de coordenar a vários centros metálicos como Zn, como ligantes neutros, monoaniônicos ou dianiônicos[13]. Complexos de Zn(II) com ligante tioureia e seus derivados foram sintetizados por Vaidya e colaboradores: $[\text{Zn}(\text{TU})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Figura 2), onde o íon metálico está coordenado à quatro moléculas de tioureia (TU) através dos átomos de enxofre. Dois ânions nitrato oferecem o balanço de carga para o composto e há ainda uma molécula de acetonitrila como solvato [14].

Figura 2: Estrutura da parte catiônica do complexo de Zn(II) com ligante tioureia: $[\text{Zn}(\text{TU})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Para fins de clareza, os ânions e solvato foram omitidos [14].

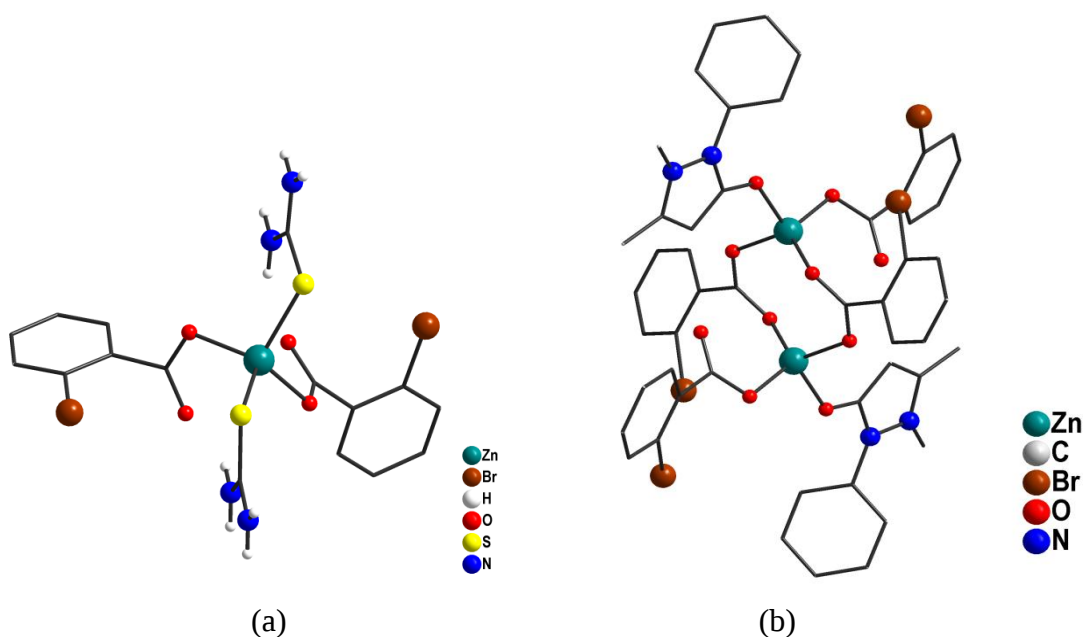


Os compostos de Zn(II) com carboxilatos e tioureia, ou seja, com ligantes contendo átomos doadores de oxigênio, nitrogênio e enxofre, são de grande interesse devido às suas propriedades antimicrobianas, podendo ser utilizados para prevenção e terapia de muitas enfermidades na forma de componentes de fármacos para o tratamento de várias doenças. Além disso, complexos de Zn(II) possuem uma variedade de propriedades estruturais, já que o zinco é um metal flexível em adotar várias geometrias de coordenação em seus complexos [15].

Complexos de Zn(II) com ligante carboxilato e um co-ligante foram sintetizados por Krajníková e colaboradores: a) $[\text{Zn}(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{TU})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e b) $[\text{Zn}(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{phen})]_2$ (phen = fenazona), onde no complexo benzoatozínco(II) com tioureia (a) o metal se coordenada a dois átomos de oxigênio de dois ânions benzoatos e a dois átomos de enxofre de dois ligantes tioureias, formando um arranjo tetraédrico (Figura 3-a). Em (b) o Zn(II) é coordenado a dois átomos de oxigênio de dois ligantes fenazona e dois oxigênios de

dois ânions carboxilatos, que atuam como ligantes em ponte, formando uma estrutura dimérica com arranjo tetraédrico distorcido para cada centro metálico (Figura 3-b). É importante mencionar que o complexo contendo co-ligante tioureia foi obtido reagindo-se inicialmente ZnCl_2 (10 mmol) com Na_2CO_3 (10 mmol) na formação de ZnCO_3 que é filtrado e novamente colocado em suspensão aquosa, à qual é adicionado o ácido 2-bromobenzoico (13 mmol). Após 1 h de agitação a 50 °C, o excesso de ZnCO_3 foi filtrado, sendo adicionada uma solução aquosa de tioureia (12 mmol) à solução resultante. Após 1 h de agitação e redução do volume, cristais incolores do complexo $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{TU})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos [15].

Figura 3: Estrutura do complexo com ligante tioureia: a) $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{TU})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e b) $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{phen})]_2$ (phen = fenazona) [15]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio (exceto para heteroátomos) e moléculas solvato foram omitidos.



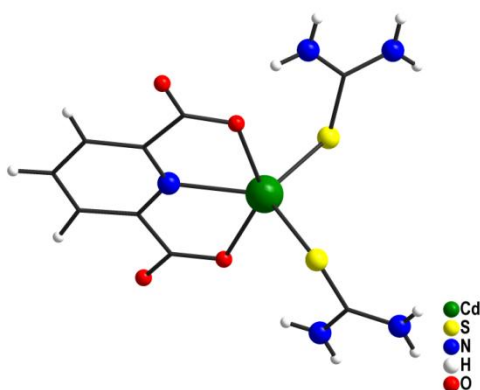
O ácido piridina-2,6-dicarboxílico, também conhecido como ácido dipicolínico, é um ligante quelante que forma complexos estáveis com diferentes íons metálicos e também com cátions oxo-metálicos, podendo se ligar ao centro metálico de forma bidentada ou tridentada, formando quelato, ou em ponte [7,16]. Verificou-se que complexos de vanádio com este bio-ligante são mais eficazes no tratamento de diabetes do que o ligante livre [17].

Como será visto na sequência, é possível observar que os íons metálicos podem se coordenar a ligante H_2L , em sua forma desprotonada (piridina-2,6-dicarboxilato), e tioureia, através da coordenação de um ânion L^{2-} através de dois átomos de oxigênio e pelo átomo de nitrogênio de forma tridentada e a duas tioureias através dos átomos de enxofre, formando o

complexo neutro $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$, representado na Figura 4. Este complexo foi obtido na forma de um produto branco microcristalino pela reação de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), tioureia (8 mmol) e ácido piridina-2,6-dicarboxílico (2 mmol) em etanol/água, com rendimento de 92% [4].

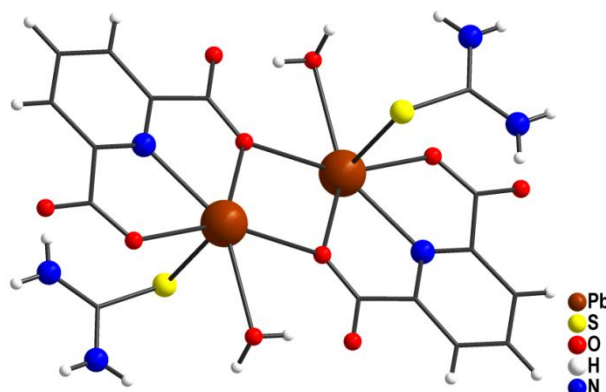
O centro metálico apresenta, nesta estrutura, geometria de coordenação quadrática piramidal distorcida. Para geometrias pentacoordenadas, o parâmetro estrutural usado para determinar é τ_5 , que é definido pela diferença entre os dois maiores ângulos de ligação / 60. Para uma geometria bipiramidal trigonal perfeita, $\tau_5 = 1$, e para geometria quadrática piramidal $\tau_5 = 0$ [18]. No composto $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$, $\tau_5 = 0,27$.

Figura 4: Estrutura para o composto com H_2L e TU: $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$, com o ligante desprotonado, L^{2-} , ligado ao centro metálico de forma tridentada e a duas moléculas de TU [4].



Compostos contendo ligantes tioureia e ácido piridina-2,6-dicarboxílico com chumbo foram sintetizados por Mandal e colaboradores para formação de NPs de PbS (Anexo 1): $[\text{Pb}(\text{L})(\text{TU})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde o cada íon $\text{Pb}(\text{II})$ é coordenado por dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio do ânion L^{2-} , além de um oxigênio carboxilato de outro L^{2-} que está atuando como ponte entre os íons metálicos. Uma molécula de água e uma tioureia completam a esfera de coordenação através da coordenação de dois átomos de enxofre de dois ligantes tioureias (Figura 5), formando um arranjo piramidal pentagonal hemidirecionado. O complexo dimérico foi obtido a partir da reação entre $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), ácido piridina-2,6-dicarboxílico (2 mmol) (sendo um pouco de precipitado formado filtrado), seguido da adição de TU (2,02 mmol) em água [19].

Figura 5: Estrutura para o dímero $[\text{Pb}(\text{L})(\text{TU})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com o ligante desprotonado, L^{2-} , uma molécula de TU e uma molécula de H_2O coordenadas por íon metálico [19].



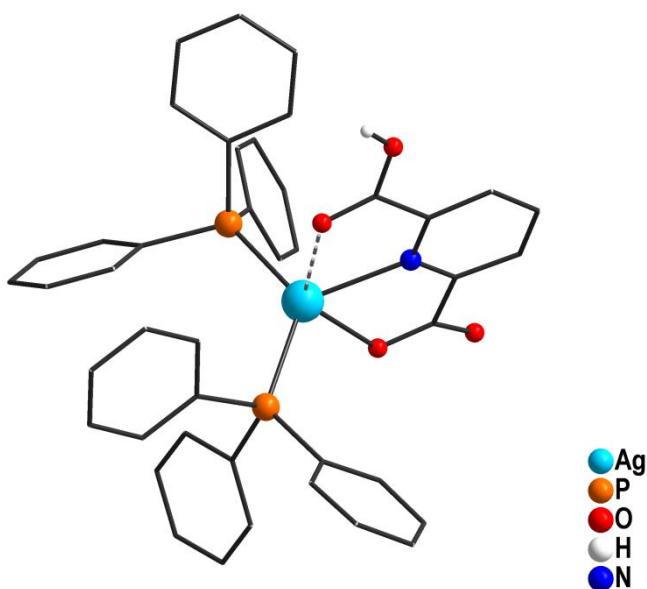
Estes compostos de coordenação que envolvem coordenação de ligante tioureia, quando decompostos, formam o sulfeto metálico correspondente. No caso da decomposição de $[\text{Pb}(\text{L})(\text{TU})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o PbS formado possui interesse devido às suas propriedades tecnológicas, que vão desde a captura de luz solar até a comunicação por infravermelho próximo, interruptores ópticos, imagens térmicas e biológicas. Os ligantes orgânicos coordenados de modo ponte ou quelato ajudam a prevenir a segregação molecular e perda da porção orgânica volátil no decurso da decomposição e pode transmitir características estruturais incomuns ou desejáveis no produto final, tais como alta área de superfície, baixa densidade, canais conectados ou a formação de fases metaestáveis. Além disso, a força de ligação dos ligantes no precursor de metal pode ser empregada para ajustar a cinética de decomposição do complexo [19].

Complexos precursores baseados em ácido salicílico, ácido picolínico e ácidos 2,6-dipicolínicos também vêm sendo utilizados nesses casos, pois podem coordenar como ligantes multidentados para formar complexos estáveis que, no entanto, se decompõem de forma relativamente fácil. As diferentes forças de ligação dos ligantes fornecem um meio de controlar a cinética de decomposição e, conseqüentemente, a morfologia nanocristalina. Como fonte de enxofre, tioureia e tiossemicarbazida foram escolhidas por formarem ligações estáveis com o Pb . Nestes compostos de coordenação, estes ligantes coordenam-se através de S e, por vezes, através de N [19].

Existem, na literatura, relatos de complexos contendo os ligantes H_2L e PPh_3 formando polímeros de coordenação e estes compostos têm atraído interesse por potenciais aplicações em fotoluminescência e estruturas porosas para armazenamento de gás. Neste caso, reações com seletividade dos ligantes são cruciais para a obtenção dos complexos desejados.

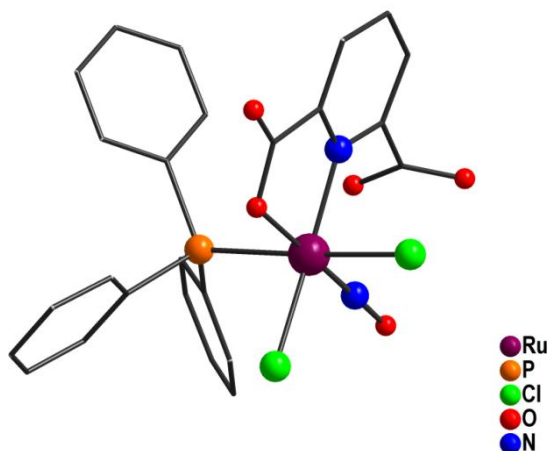
Ligantes de ácido carboxílico são bastante utilizados para a formação desses polímeros de coordenação, devido à sua tendência de se ligar como ligantes em ponte. Complexos de prata com esses ligantes vêm sendo desenvolvidos para esse fim, por Rahazat e colaboradores: $[(Ag(HL)(PPh_3)_2)]$ (Figura 6), onde o centro metálico está coordenado a um ânion HL^- através dos átomos de oxigênio e nitrogênio, de maneira bidentada, e a duas moléculas de PPh_3 através dos átomos de fósforo [8]. Há possivelmente interação $Ag \cdots O$ envolvendo o outro átomo de oxigênio de HL (2,732(3) Å).

Figura 6: Estrutura do complexo com ligantes H_2L e PPh_3 : $[(Ag(HL)(PPh_3)_2)]$ [8]. Para fins de clareza, alguns átomos de hidrogênio foram omitidos.



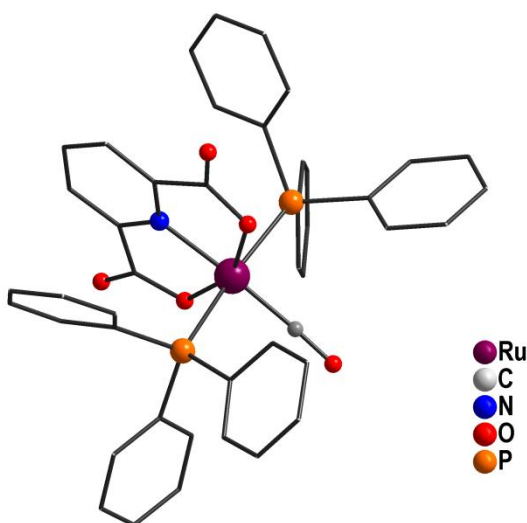
Complexos de análogos de rutênio contendo os ligantes H_2L e PPh_3 foram sintetizados por Xie e colaboradores: $(Et_3NH)[Ru^{III}(L)(PPh_3)(NO)Cl_2]$ (Figura 7), onde o centro metálico está coordenado a um ânion L^{2-} através de somente um átomo de oxigênio, diferente dos demais compostos discutidos anteriormente, e nitrogênio, de maneira bidentada, dois ligantes cloro e um NO, e a duas PPh_3 através dos átomos de fósforo [20].

Figura 7: Estrutura da parte aniônica do complexo com ligantes H_2L e PPh_3 : $(Et_3NH)[Ru^{III}(L)(PPh_3)(NO)Cl_2]$ [20]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.



Outros complexos de análogos de rutênio contendo os ligantes H_2L e PPh_3 também foram sintetizados por Ghosh e colaboradores: $[Ru^{II}(L)(PPh_3)_2(CO)] \cdot (CH_3CN)$ (Figura 8), onde o centro metálico está coordenado a um ânion L^{2-} através dos átomos de oxigênio e nitrogênio de forma tridentada, um ligante CO, e a duas PPh_3 através dos átomos de fósforo, formando uma geometria octaédrica [21].

Figura 8: Estrutura do complexo com ligantes H_2L e PPh_3 : $[Ru^{II}(L)(PPh_3)_2(CO)] \cdot (CH_3CN)$ [21]. Para fins de clareza, os átomos de hidrogênio e solvato foram omitidos.



Diante do que foi discutido realizou-se um estudo de síntese e caracterização de compostos de coordenação envolvendo os ligantes ácido piridina-2,6-dicarboxílico e tiourea ou trifenilfosfina frente aos íons metálicos do grupo 12: Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Sintetizar e caracterizar complexos metálicos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com os ligantes ácido piridina-2,6-dicarboxílico e tioureia ou trifenilfosfina.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar compostos de coordenação com os ligantes ácido piridina-2,6-dicarboxílico (H_2L) e tioureia (TU);
- Sintetizar compostos de coordenação com os ligantes ácido piridina-2,6-dicarboxílico (H_2L) e trifenilfosfina (PPh_3);
- Analisar o comportamento dos íons metálicos em relação às moléculas de ligante, considerando-se os conceitos de dureza e maciez;
- Caracterizar os compostos obtidos por diversas técnicas: espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia vibracional na região do ultravioleta visível (UV-Vis) no estado sólido, Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Os reagentes tioureia, ácido piridina-2,6-dicarboxílico (H_2L) e os sais metálicos ($M(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$, $M = Zn, Cd, Hg$) foram adquiridos de Sigma–Aldrich. O solvente utilizado para as reações (metanol) foi utilizado sem purificação prévia.

Os ligantes são sólidos amorfos brancos: H_2L possui massa molecular: 167,12 g/mol, fórmula molecular: $C_7H_5O_4N$; TU possui massa molecular: 76,12 g/mol, fórmula molecular: CH_4N_2S ; e PPh_3 possui massa molecular: 262,29 g/mol, fórmula molecular: $C_{18}H_{15}P$. TU apresenta uma alta solubilidade, sendo solúvel à temperatura ambiente em solventes como o metanol, já H_2L e PPh_3 apresentam uma solubilidade apenas em condições de aquecimento no mesmo solvente.

4.2 Métodos de instrumentação

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro Jasco FT-IR 4100, onde as medidas foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , nº de scans: 32. Foi realizada a técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr), previamente seco/calcinado em uma mufla e mantido seco em uma estufa.

4.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta-visível no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro Lambda 650 S (PerkinElmer), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS).

4.2.3 Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC)

As curvas TG-DSC foram obtidas a partir do instrumento NETZSCH STA449F3 em cadinho de α -alumina e atmosfera inerte (N_2) ou em ar, com vazão de 50 mL/min, no intervalo de temperatura de 30-1000 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa de amostra utilizada foi em torno de 5 mg.

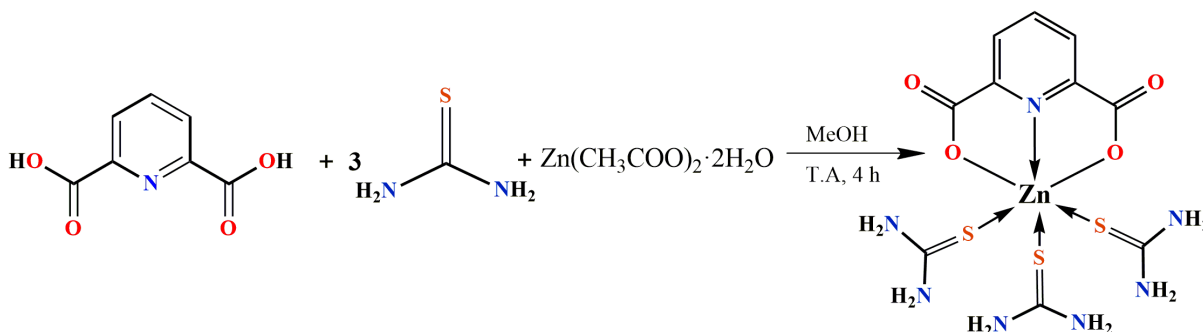
4.3 Parte Experimental

4.3.1 Síntese dos complexos

4.3.1.1 Reação para obtenção do composto $[Zn(L)(TU)_3]$, **1**:

O complexo **1** foi obtido através da reação de uma solução morna ($T \sim 50^\circ C$) de H_2L (0,836 g; 5 mmol) em metanol (~ 10 mL), tioureia (1,006 g; 15 mmol) em metanol (5 mL) e $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1,097 g; 5 mmol). A adição do sal metálico previamente dissolvido em metanol (5 mL), gota a gota, à mistura dos ligantes houve a formação de precipitado branco. A solução foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por aproximadamente 4 h, conforme representado no Esquema 1. O sólido foi filtrado, lavado com metanol e seco, fornecendo 1,936 g do sólido com rendimento de 84%. A solução mãe foi deixada em repouso. Após aproximadamente 10 dias, cristais incolores foram observados através da evaporação lenta do solvente.

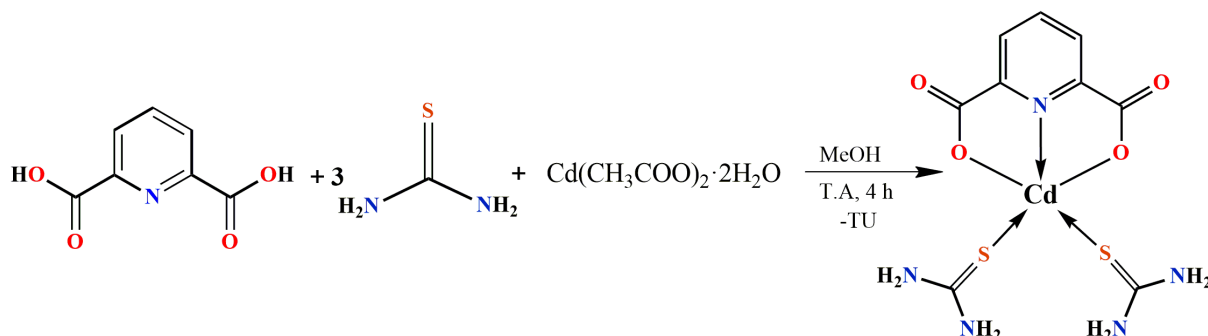
Esquema 1: Reação de complexação dos ligantes H_2L e tioureia com $Zn(II)$.



4.3.1.2 Reação para obtenção do composto $[Cd(L)(TU)_2]$, **2**:

O complexo **2** foi obtido através da reação similar à descrita para o complexo **1**, porém utilizando-se $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1,331 g; 5 mmol) (Esquema 2). A massa de produto obtida foi de 1,623 g (sólido branco), com rendimento de 76%.

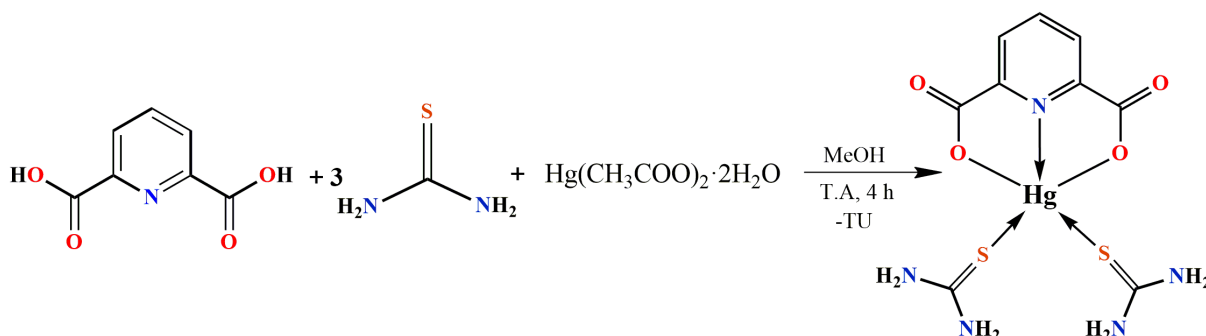
Esquema 2: Reação de complexação dos ligantes H₂L e tioureia com Cd(II).



4.3.1.3 Reação para obtenção do composto [Hg(L)(TU)₂], **3**:

O complexo **3** foi obtido através da reação similar à descrita para o complexo **1**, porém utilizando-se Hg(CH₃COO)₂·2H₂O (1,593 g; 5 mmol) (Esquema 3). A massa de produto obtida foi de 2,411 g (sólido marrom acinzentado), com rendimento de 93%.

Esquema 3: Reação de complexação dos ligantes H₂L e tioureia com Hg(II).



Os compostos obtidos com os ligantes H₂L e tioureia apresentam, de acordo com as estruturas propostas:

- 1**, [Zn(L)(TU)₃]: fórmula molecular C₁₀H₁₅O₄N₇S₃Zn; massa molecular 458,85 g/mol.
- 2**, [Cd(L)(TU)₂]: fórmula molecular C₉H₁₁O₄N₅S₂Cd; massa molecular 429,76 g/mol.
- 3**, [Hg(L)(TU)₂]: fórmula molecular C₉H₁₁O₄N₅S₂Hg; massa molecular 517,93 g/mol.

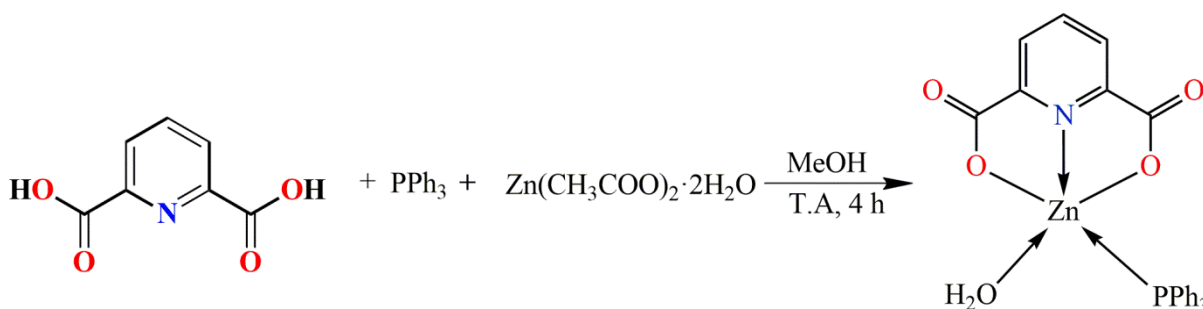
Foram obtidos cristais incolores nas soluções-mãe (soluções resultantes das filtrações).

4.3.1.4 Reação para obtenção do composto [Zn(L)(PPh₃)(OH₂)], **4**:

O complexo **4** foi obtido através da reação de uma solução morna (T~ 50 °C) de H₂L (0,836 g; 5 mmol) em metanol (~10 mL), PPh₃ (0,393 g; 1,5 mmol) em

metanol sob aquecimento (~6 mL) e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,097 g; 5 mmol) no mesmo solvente (~10 mL). À mistura de H_2L e PPh_3 em solução adicionou-se, gota a gota, o sal metálico. Durante a adição, houve a formação de precipitado branco. A mistura foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por aproximadamente 4 h, conforme representado no Esquema 4. O sólido foi filtrado, lavado com metanol e seco ao ar, fornecendo 1,290 g do sólido branco.

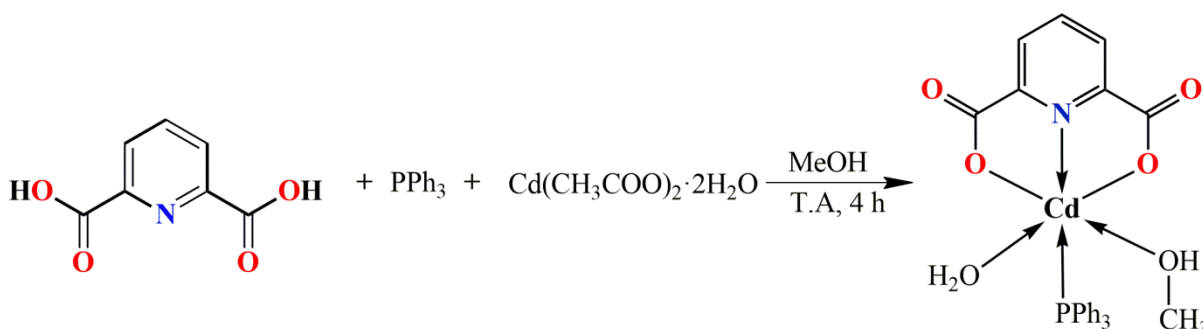
Esquema 4: Reação de complexação dos ligantes H_2L e PPh_3 com $\text{Zn}(\text{II})$.



4.3.1.5 Reação para obtenção do composto $[\text{Cd}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH}_2)]$, **5**:

O complexo **5** foi obtido através da reação similar à descrita para o complexo **4**, porém utilizando-se $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,331 g; 5 mmol) (Esquema 5). Foi obtida massa de 1,588 g de sólido branco.

Esquema 5: Reação de complexação dos ligantes H_2L e PPh_3 com $\text{Cd}(\text{II})$.



Os compostos obtidos com os ligantes H_2L e trifenilfosfina apresentam, de acordo com as estruturas propostas:

4, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)]$: fórmula molecular $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NPZn}$; massa molecular 510,78 g/mol.

5, $[\text{Cd}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH}_2)]$: fórmula molecular $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{NPCd}$; massa molecular 589,86 g/mol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural dos ligantes

Os ligantes foram adquiridos comercialmente, portanto, foram caracterizados somente por espectroscopia vibracional na região do IV.

Os espectros na região do infravermelho (IV) ajudam a caracterizar os ligantes e observar as principais bandas de interesse que podem indicar a coordenação ao centro metálico. As bandas de IV para o ligante H₂L (Figura 9) encontram-se sistematizadas na Tabela 3. Nesse caso, as bandas de interesse são as de estiramento do grupo -COOH (νO-H) do ácido carboxílico, geralmente, uma banda larga (fortemente ligado por ligação de H) que ocorre na região de 3400-2400 cm⁻¹ e que pode sobrepor às absorções de C-H [22,23]. No espectro aparecem bandas com essas características na faixa de 2900 a 2544 cm⁻¹, que devem desaparecer posteriormente com a desprotonação do ligante; e a banda de νC=O do grupo carboxílico em 1698 cm⁻¹, que deve sofrer deslocamento com a formação de complexo.

Tabela 3: Frequências (em cm⁻¹) para as principais vibrações na região do IV de H₂L.

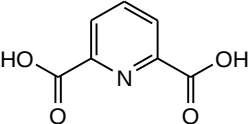
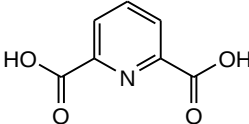
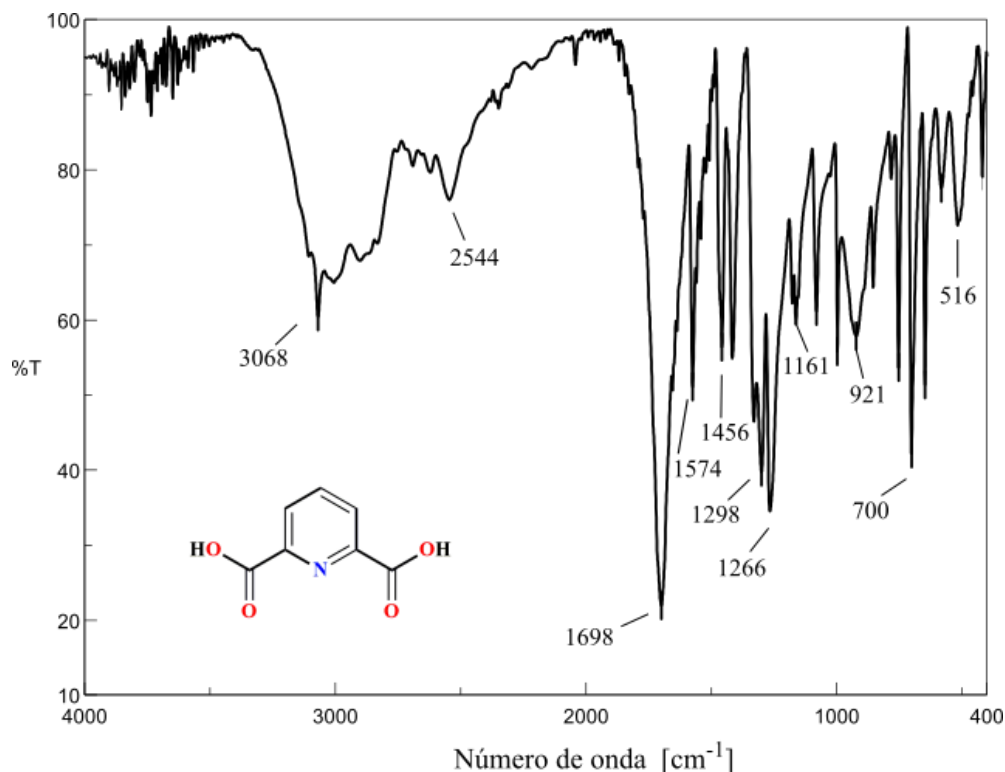
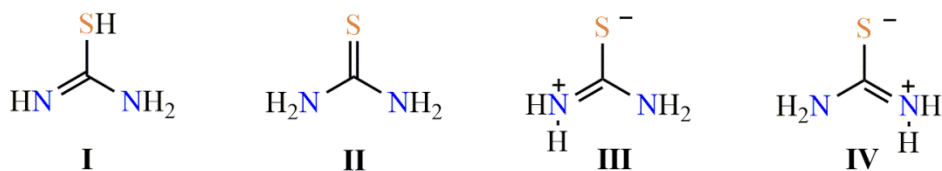
	<i>J. Mol. Struct.</i> , 2008 [24]	Encontrada
Tipo de Vibração		
νO-H	--	2900-2544
νC-H	3108	3068
νC=O	1640	1698
νC-N e C=C (anel)	1565, 1457	1574
νC-O	1151	1161
δCOH (no plano)	1130	1298
δ (anel + C=O)	648	647
δ anel-C(O)₂ (no plano)	514	516

Figura 9: Espectro na região do IV de H₂L.

A tioureia exibe tautomerismo tiol-tiona uma vez que contém o grupo funcional -NH-C=S . Deve, portanto, existir na forma enol (forma I, Figura 10), como um composto tionila (forma II, Figura 10), ou como um híbrido de ressonância, considerando a sobreposição das formas II, III e IV (Figura 10) [25]. No estado sólido, tioureia apresenta-se na forma do tautômero tiona (forma II) [26].

Figura 10: Estrutura de tioureia [25].

As bandas de IV para o ligante TU (Figura 11) encontram-se sistematizadas na Tabela 4. Nesse caso, as bandas de interesse são as de $\nu\text{N-H}$ do grupo amina que aparecem em 3379, 3276 e 3176 cm^{-1} . Aminas primárias normalmente têm duas bandas de estiramento N-H que ocorrem na região de 3500-3300 cm^{-1} , o dobramento N-H ocorre na região de 1640-1560 cm^{-1} , que aqui aparece em 1618 cm^{-1} . Pode ser observada uma absorção devido ao dobramento fora do plano, dobramento SCNN, próximo de 800 cm^{-1} [22,23], e no espectro observa-se uma

banda em 729 cm^{-1} . A banda de $\nu\text{C}=\text{S}$ aparece em 1414 cm^{-1} , que deve sofrer pequeno deslocamento com a formação de complexo.

Tabela 4: Frequências (em cm^{-1}) para as principais vibrações na região do IV de TU.

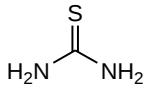
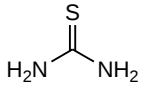
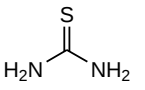
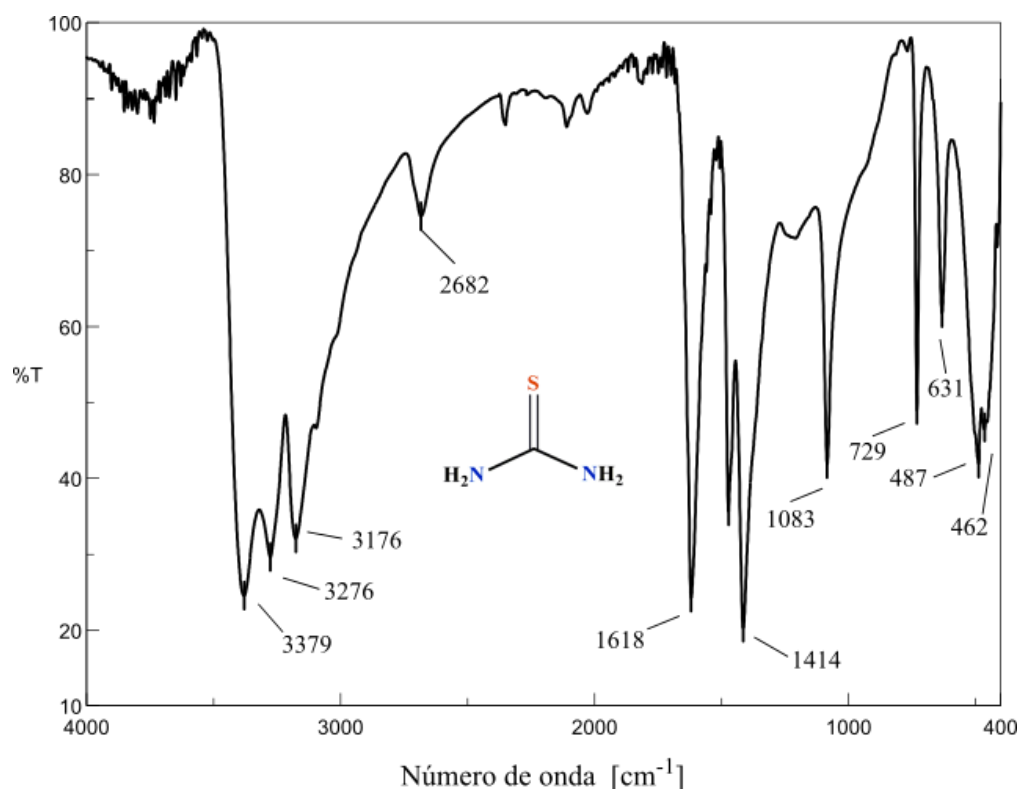
Tipo de Vibração	<i>S. Afr. J. Chem.</i> , 2010 [26]	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1957 [25]	Encontrada
			
$\nu\text{N-H}$	3392, 3273, 3175, 3092	3365, 3258, 3156, 3097	3379, 3276, 3176
$\delta\text{C-N-H}$	--	1617	1618
δNCN	1474	1473	1472
$\nu\text{C}=\text{S}$	1415	1413	1414
δSCNN	--	629	631

Figura 11: Espectro na região do IV de TU.



As bandas de IV para o ligante PPh_3 (Figura 12) encontram-se sistematizadas na Tabela 5. Nesse caso, as bandas de interesse são as de estiramento (sp^2)C-H ($\nu\text{C-H}$) do anel aromático, que normalmente ocorrem em valores maiores que 3000 cm^{-1} ; neste caso é possível observar uma banda em 3064 cm^{-1} . O dobramento fora do plano ($\text{C}=\text{C-H}$) ocorre na

região de 900-690 cm^{-1} , e no espectro são observadas bandas em 741 e 693 cm^{-1} . Absorções de estiramento de anel ($\text{C}=\text{C}$ aromático), em geral, ocorrem aos pares em 1600 e 1475 cm^{-1} . No espectro, um par de bandas aparece em 1474 e 1432 cm^{-1} [22,23].

Tabela 5: Frequências (em cm^{-1}) para as principais vibrações na região do IV de PPh_3 .

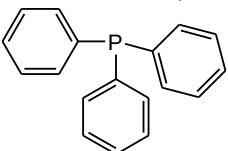
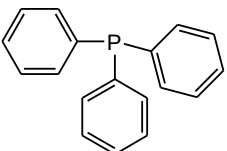
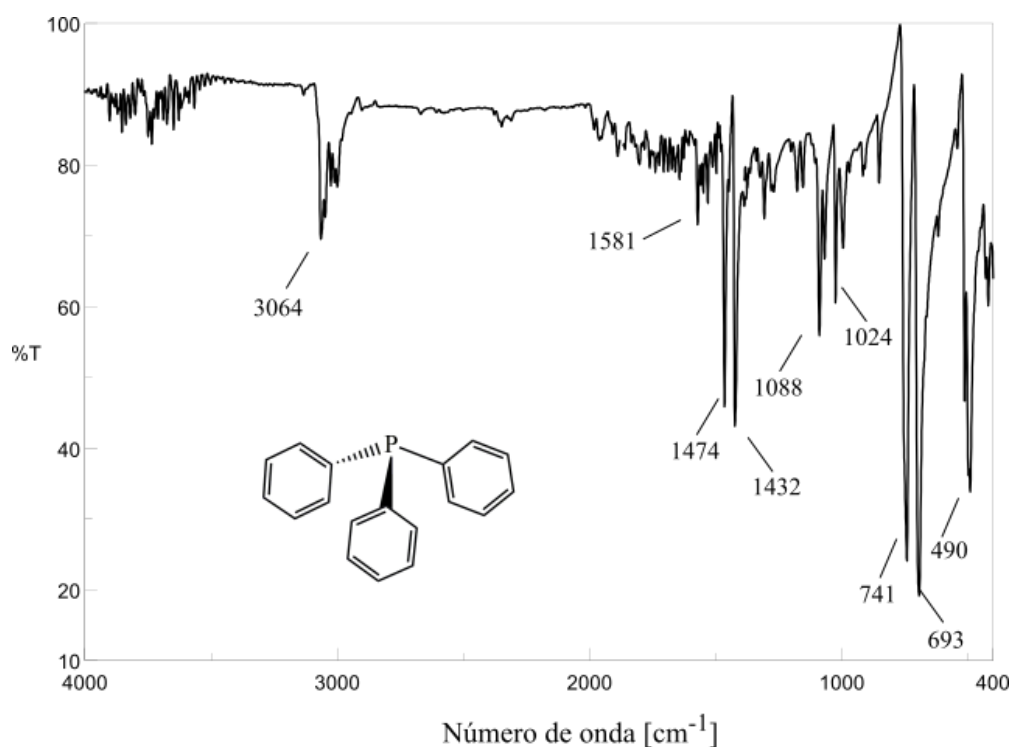
Tipo de Vibração	<i>Spectrochim. Acta A</i> , 1987 [27]	[23]	Encontrada
			
$\nu\text{C-H}$	3066, 3061, 3048, 3046, 3040, 3026	3060-3010	3064
$\nu\text{C}=\text{C}$	1435	1600-1400	1432
$\nu\text{C-P}$	--	1500-1450 1130-1090	1474 1088
$\delta(\text{C-C-C})$	698	900-690	693
$\delta(\text{C}=\text{C-H})$	745	754-634	741

Figura 12: Espectro na região do IV de PPh_3 .



Os valores obtidos experimentalmente nos espectros na região do infravermelho para os ligantes H_2L , TU e PPh_3 encontram-se próximos dos valores retratados da literatura.

5.2 Caracterização estrutural dos complexos de H₂L e tioureia

O sólido e os cristais dos complexos [Zn(L)(TU)₃], **1**, [Cd(L)(TU)₂], **2**, e [Hg(L)(TU)₂], **3**, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do IV, e **1** e **2** foram caracterizados também por Termogravimetria-Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea. As principais bandas de IV para os compostos obtidos com os ligantes H₂L e TU encontram-se sistematizadas na Tabela 6, que traz uma comparação entre as vibrações de estiramentos dos ligantes livres e dos complexos **1**, **2** e **3**.

Tabela 6: Comparação entre as frequências das vibrações (em cm⁻¹) no IV dos ligantes livres e dos complexos **1**, **2** e **3**.

Tipo de Vibração	H ₂ L	TU	1	2	3
vN-H	-	3379, 3276, 3176	3344, 3130	3332, 3100	3292, 3061
vC=N	1600-1430	-	1380	1389	1370
vC=O	1698	-	1645	1645	1648
vO-H	2900-2544	-	-	-	-
vC=S	-	1414	1428	1423	1418

No espectro de IV para o complexo **1** (Figura 13), e conforme foi visto na Tabela 6, é possível observar duas bandas características de vN-H de TU, em 3344 e 3130 cm⁻¹ e banda de vC=O do grupo carboxílico em 1645 cm⁻¹. Comportamento similar pode ser observado para os complexos **2** (Figura 14) e **3** (Figura 15). O deslocamento das bandas de vN-H, que no ligante livre são observadas em 3176 e 3276 cm⁻¹, e de vC=O do grupo carboxílico, que no ligante livre aparecia em 1698 cm⁻¹, mostram que provavelmente há a coordenação de TU e H₂L (na forma de L²⁻). Não foi possível observar o δC=C-H devido à sobreposição do vC=O. Nos complexos, as frequências de vC=O diminuem provavelmente devido à coordenação através de um dos átomos dos grupos carboxílicos, fazendo com que a ligação C=O alongue-se à medida que um par de elétrons do outro átomo de oxigênio é doado ao metal para a coordenação.

Figura 13: Espectro na região do IV de **1**.

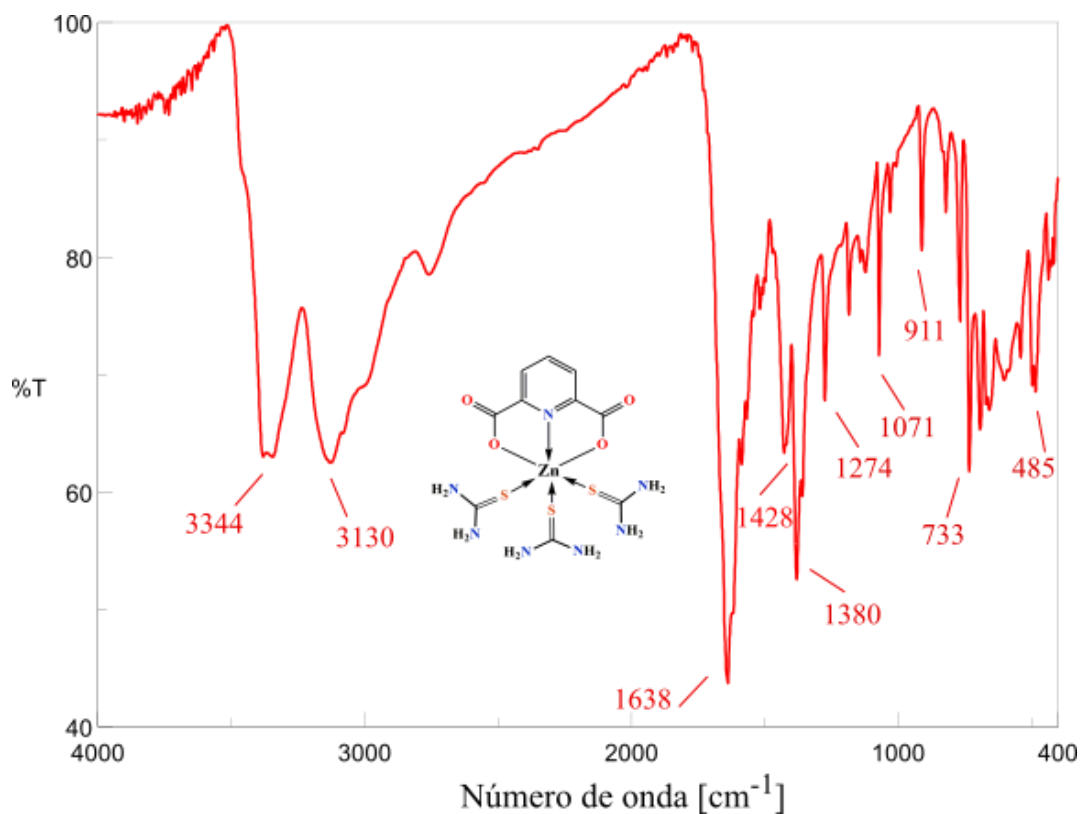


Figura 14: Espectro na região do IV de **2**.

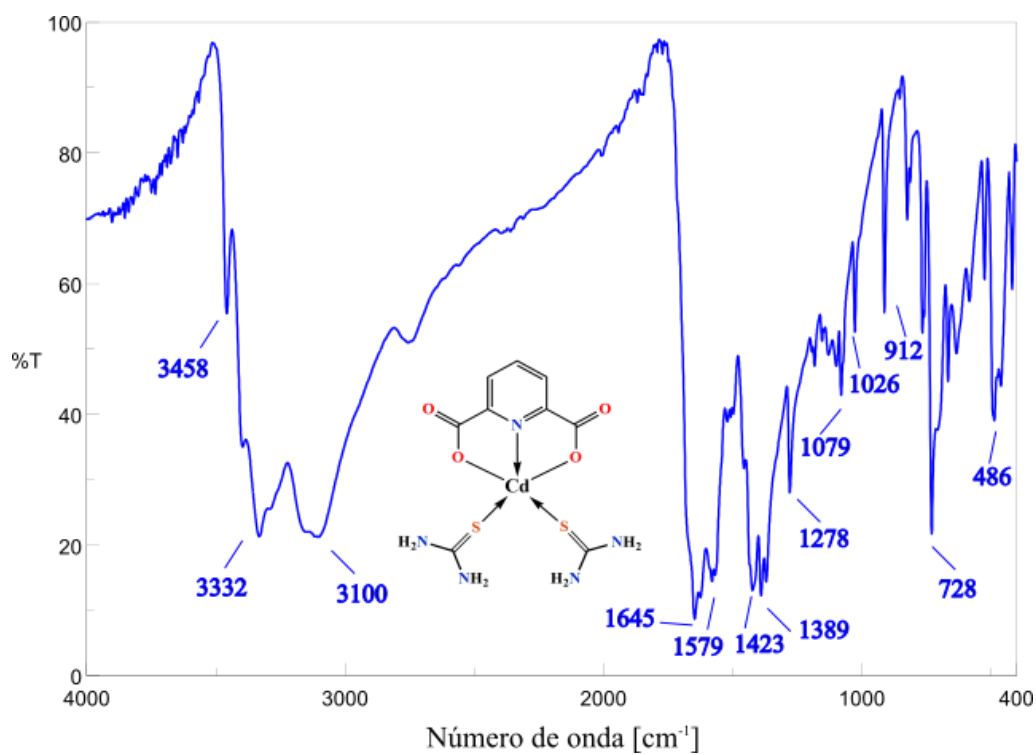
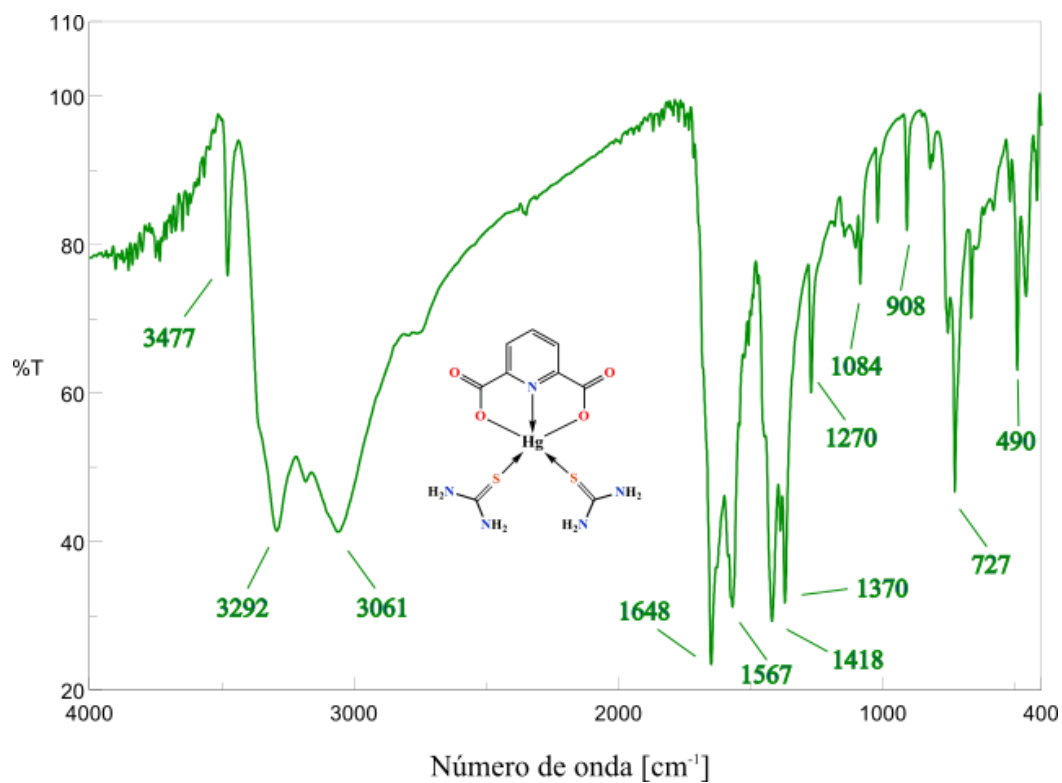


Figura 15: Espectro na região do IV de **3**.



A fim de comparar algumas vibrações no infravermelho de complexos que contenham um dos ligantes ou ambos os ligantes presentes nos compostos **1**, **2** e **3**, fez-se uma busca na literatura, cujos dados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Frequências (em cm^{-1}) dos complexos **1**, **2** e **3** em comparativo com complexos contendo L^{2-} e TU.

Tipo de Vibração	1 [Zn(L)(TU) ₃]	[Zn(L)(phen)(H ₂ O)] [28]	[Zn(2-Br-C ₆ H ₄ COO) ₂ (TU) ₂] [15]	[Zn(TU) ₂ (OAc) ₂] [26]
$\nu\text{N-H}$	3344, 3130	--	3377, 3315	3392, 3175
νCOO^-	1645	1647, 1583	1587 e 1356	1620 e 1325
$\nu\text{C=N}$	1380	1368	--	--
$\nu\text{C=S}$	1428 e 733	--	721	1434/1407 e 725
Tipo de Vibração	2 [Cd(L)(TU) ₂]	[Cd(L)(TU) ₂] [4]	(pipzH ₂)[Cd(L) ₂] [29] (pipzH ₂ = piperazínio)	[Cd(TU) ₂ Cl ₂] [30]
$\nu\text{N-H}$	3332, 3100	Não informado	3247 (pipzH ₂)	Não informado
νCOO^-	1645	1641, 1574	1619, 1372	--
$\nu\text{C=N}$	1389, 1185	1389, 1183	1180	--
$\nu\text{C=S}$	1423 e 728	1429 e 729	--	1396, 716
Tipo de Vibração	3 [Hg(L)(TU) ₂]	(2-mimH) ₂ [Hg(L) ₂] [31] (2-mimH = 2-metilimidazólio)	[Hg(TU) ₄][Zn(SCN) ₄] [32]	[Hg(TU) ₂ (OAc) ₂] [26]
$\nu\text{N-H}$	3292, 3061	3108 (2-mimH)	3375, 3283, 3191	3392, 3175
νCOO^-	1648	1607, 1379	--	1618 e 1322
$\nu\text{C=N}$	1370	1445	--	--
$\nu\text{C=S}$	1418 e 727	--	1417/1391 e 704	1481/1325 e 697

Nas soluções resultantes após filtração dos sólidos referentes aos complexos **1**, **2** e **3** foram observadas formação de cristais incolores. As principais bandas de IV para os cristais encontram-se sistematizadas na Tabela 8, que também traz uma comparação entre as vibrações de estiramentos presentes nos ligantes livres e dos cristais. No espectro de IV para os cristais do complexo **1** (Anexo 2), é possível observar praticamente as mesmas bandas: as duas características de $\nu\text{N-H}$ de TU, em 3343 e 3127 cm^{-1} e banda de $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico em 1642 cm^{-1} , assim como para o sólido.

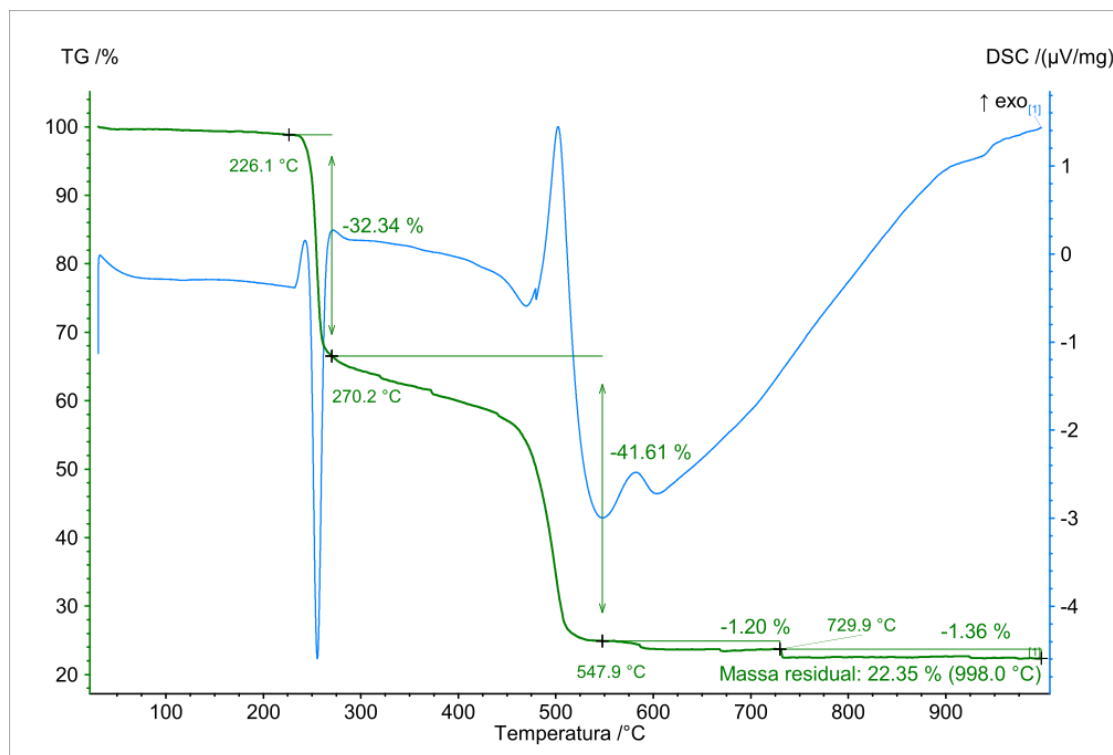
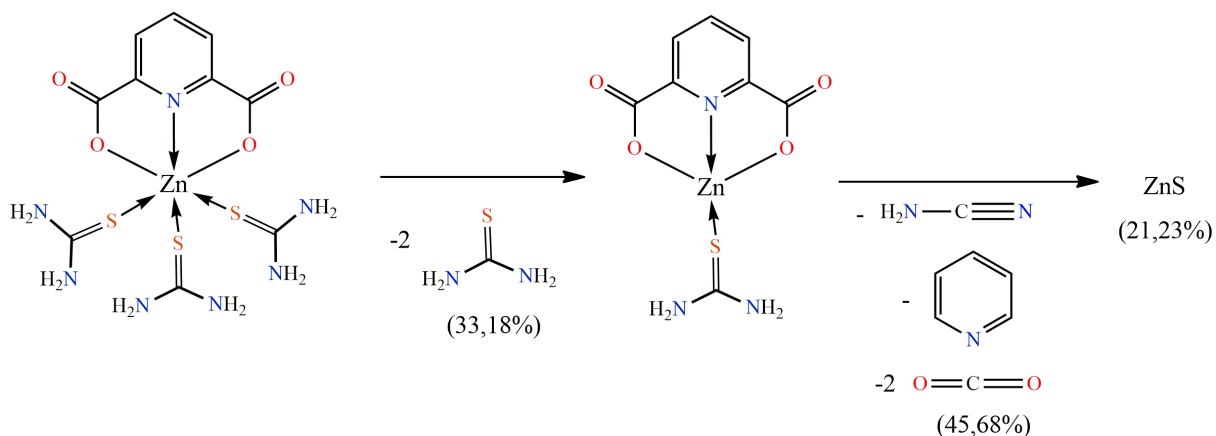
Já para os cristais formados após o isolamento do complexo **2** o espectro possui diferenças significativas, o que indica que formou-se um produto diferente na forma de cristal (Anexo 2). O deslocamento das bandas de $\nu\text{N-H}$, que no ligante livre apareciam em 3176 e 3276 cm^{-1} , e $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico, que aparecia em 1698 cm^{-1} , mostram que pode haver TU e H₂L coordenados. Como a estrutura cristalina é bem definida, o espectro possui

bandas mais finas, comparado ao espectro do produto formado como sólido. O mesmo pode ser observado para os cristais isolados após a obtenção do complexo **3** (Anexo 2), em que formou-se um produto diferente, com presença de bandas de $\nu\text{N-H}$ de TU em 3382 e 3127 cm^{-1} ; e banda de $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico em 1652 cm^{-1} .

Tabela 8: Comparação entre as vibrações de estiramentos dos ligantes livres e cristais analisados após a obtenção dos complexos **1**, **2** e **3**.

Tipo de Vibração	Frequência (cm^{-1})				
	H₂L	TU	1	2	3
$\nu\text{N-H}$	-	3276, 3176	3343, 3127	3422, 3327	3382, 3127
$\nu\text{C=C}$	1432	-	1381	1440	1473
$\nu\text{C=O}$	1698	-	1642	1627	1652
$\nu\text{O-H}$	3062	-	-	-	-

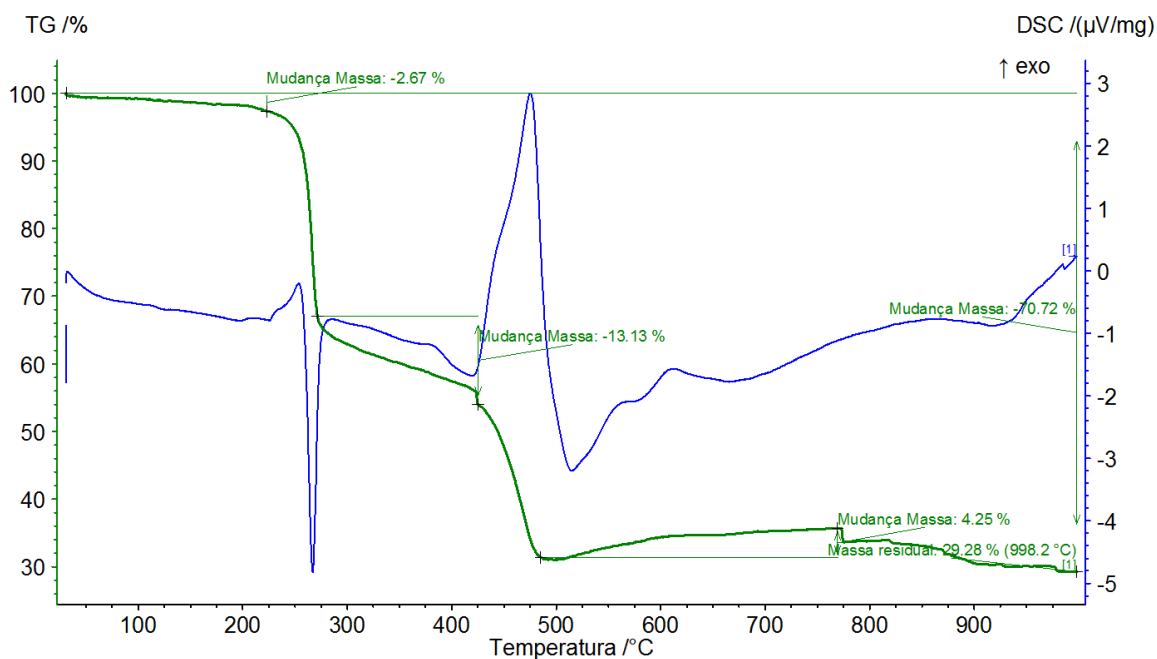
Os sólidos dos complexos **1** e **2** foram analisados por TG-DSC. O complexo **3**, devido à presença de Hg, não foi analisado, uma vez que poderia formar complexos voláteis que danificam o equipamento. Para o complexo **1**, foram realizadas medidas em atmosfera de ar (Figura 16) e em N_2 (Anexo 3). As curvas TG-DSC sugerem uma primeira perda de duas moléculas de tioureia, de 226 a 270 $^{\circ}\text{C}$, formando um complexo tetraédrico, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{TU})]$. Em seguida, há decomposição de L^{2-} e de TU, formando possivelmente cianamida, piridina e dióxido de carbono para a formação de resíduo na forma de ZnS, de acordo com o Esquema 6. Dessa forma, o resíduo encontra-se de acordo com a decomposição de $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$, relatado na literatura para a formação de CdS [4].

Figura 16: Curvas TG-DSC do complexo **1** em atmosfera de ar.**Esquema 6:** Proposta de decomposição do complexo **1**.

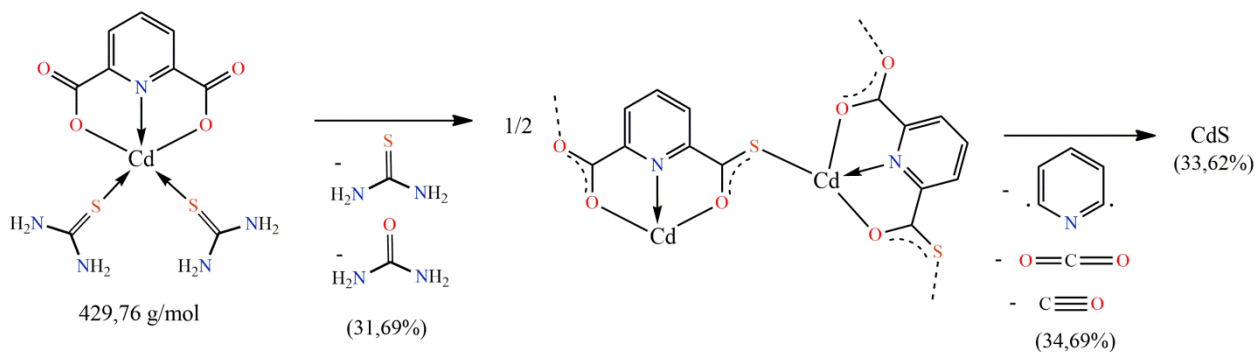
Para o complexo **2** foi realizada medida em atmosfera de ar (Figura 17). As curvas TG-DSC sugerem uma primeira perda de uma molécula de tioureia e uma de ureia, de 195 a 281 °C, formando um complexo polimérico, $[\text{Cd}(\text{L})]_n$. Em seguida, há decomposição de L^{2-} , formando, possivelmente, piridina (radicalar), monóxido de carbono e dióxido de carbono, para a formação de resíduo na forma de CdS , de acordo com o Esquema 7. Dessa forma, o resíduo se encontra de acordo com a decomposição de $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$, relatado na literatura

para a formação de CdS [4]. Acima de 500 °C é possível observar que há um ganho de massa, que pode ser atribuído a ruídos ou erros relacionados à medida ou ao equipamento.

Figura 17: Curvas TG-DSC do complexo **2** em atmosfera de ar.



Esquema 7: Proposta de decomposição do complexo **2**.



Os compostos **1** e **3** foram analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível no estado sólido, pois não deve-se esperar que apareçam transições $d-d$, pois se trata de íons d^{10} . Optou-se pela análise no estado sólido, uma vez que os complexos não apresentam solubilidade adequada, mesmo em solventes coordenantes (como dimetilformamida e dimetilsulfóxido). Percebe-se, nos espectros eletrônicos (Figuras 18 e 19), bandas em torno de 224 e 298 nm. Estas bandas podem ser atribuídas às transições intraligantes $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, respectivamente, devido à presença do ligante 2,6-piridinadicarboxilato (L^{2-}). Chin e

colaboradores relatam bandas de absorção de complexo $[\text{Zn}(\text{L})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ (phen = fenantrolina) em 227 e 272 nm, atribuídas à presença do ligante 2,6-piridinadicarboxilato. Esses autores, no entanto, realizaram os estudos em solução, sendo os espectros UV obtidos em soluções de 30 μM de água-metanol, onde também foi realizada análise de UV para o ácido piridina-2,6-dicarboxílico, que apresentou duas bandas fracas (220 e 270 nm) sobrepondo com as de fenantrolina (229 e 264 nm) [28].

No caso do espectro eletrônico do complexo de Hg (complexo 3), transições de transferência de carga entre os ligantes e o centro metálico devem ser responsáveis pela coloração (acinzentada). Estas transições poderiam explicar a continuidade de absorção mesmo após 350 nm, aproximadamente, até 800 nm. Como esperado, não foram observadas absorções na região característica de transições *d-d*.

Figura 18: Espectro na região do UV-vis no estado sólido do complexo 1.

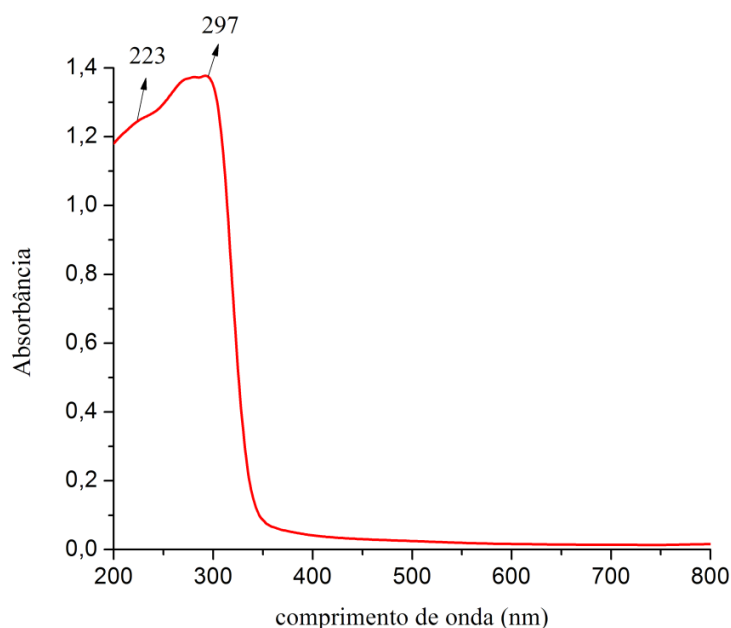
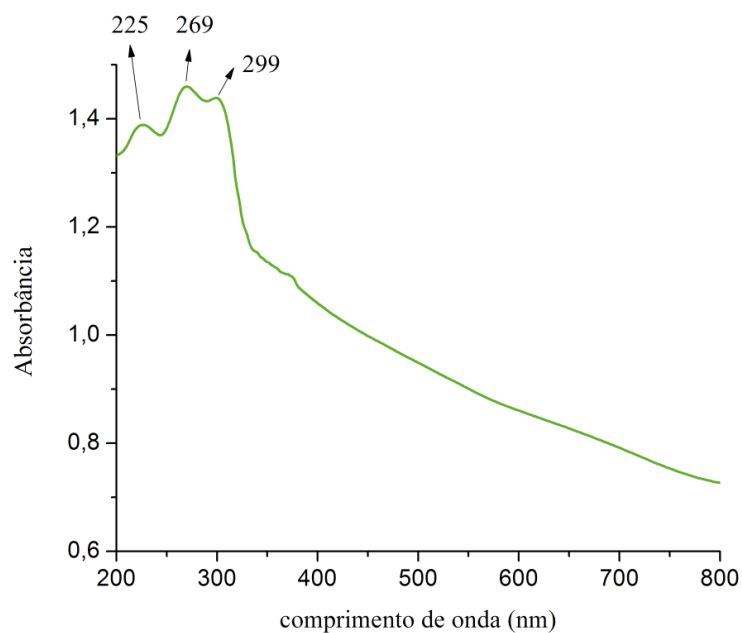


Figura 19: Espectro na região do UV-vis no estado sólido do complexo **3**.

5.3 Caracterização estrutural dos complexos de H₂L e PPh₃

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do IV. As principais bandas de IV para os compostos obtidos com os ligantes H₂L e PPh₃ encontram-se sistematizadas na Tabela 9, que traz uma comparação entre as vibrações de estiramentos dos ligantes livres e dos complexos **4** e **5**.

Tabela 9: Valores de números de onda para as principais bandas na região do infravermelho dos complexos **4** e **5**.

Tipo de Vibração	Frequência (cm ⁻¹)			
	H ₂ L	PPh ₃	4	5
νO-H	2900-2544	-	~3415	3380, 3177
νC-H	3068	3064	3077	3103
νCO	1698	-	1660	1627
νC-N e C=C (anel)	1574	-	1598	1589
νC=C	1465	1474, 1432	1391, 1291	1375, 1278
νP-C	-	1088, 741	1081, 740	1083, 721

No espectro de IV para o complexo **4** (Figura 19) e, conforme foi visto na Tabela 8, é possível observar uma banda característica de $\nu\text{C-H}$ em 3077 cm^{-1} ; banda de $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico em 1660 cm^{-1} ; e banda $\nu\text{P-C}$ em 1081 e 740 cm^{-1} . Comportamento similar pode ser observado para o complexo **5** (Figura 20), que apresenta bandas de $\nu\text{C-H}$ em 3103 cm^{-1} ; banda de $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico em 1627 cm^{-1} ; e banda $\nu\text{P-C}$ em 1083 e 721 cm^{-1} . O deslocamento da banda de $\nu\text{C=O}$ do grupo carboxílico e de $\nu\text{P-C}$ da trifenilfosfina mostram que pode haver PPh_3 e L^{2-} coordenados, há ainda a presença de $\nu\text{O-H}$ em 3380 e 3177 cm^{-1} , que indica que provavelmente uma molécula de água e de metanol coordenados.

Figura 20: Espectro na região do IV de **4**.

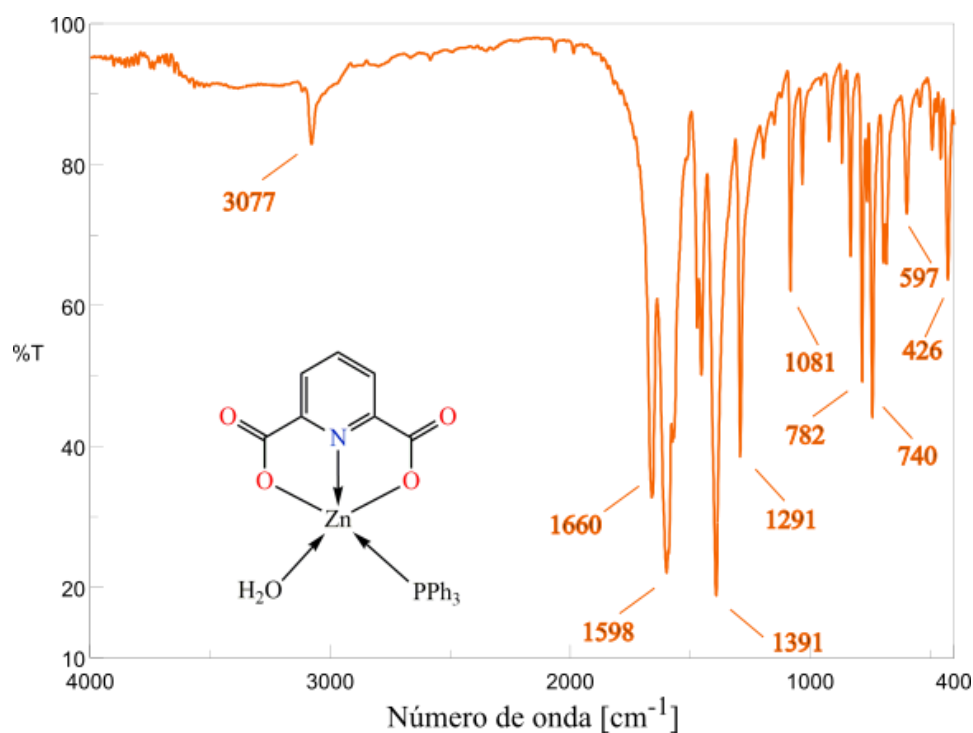
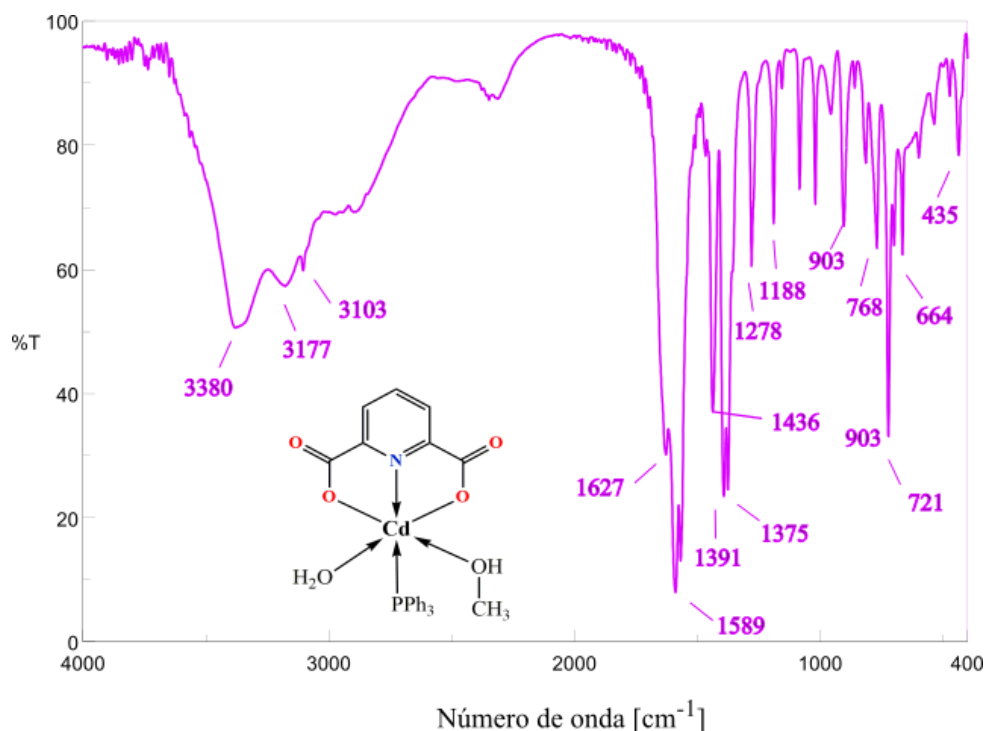


Figura 21: Espectro na região do IV de **5**.



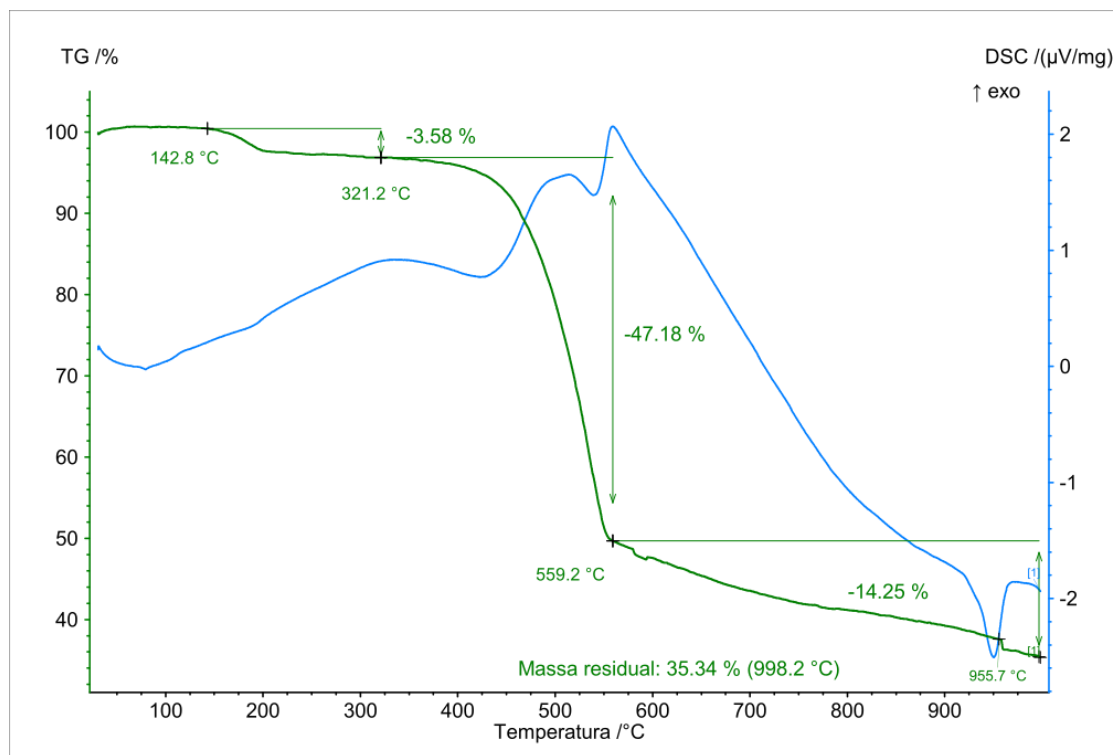
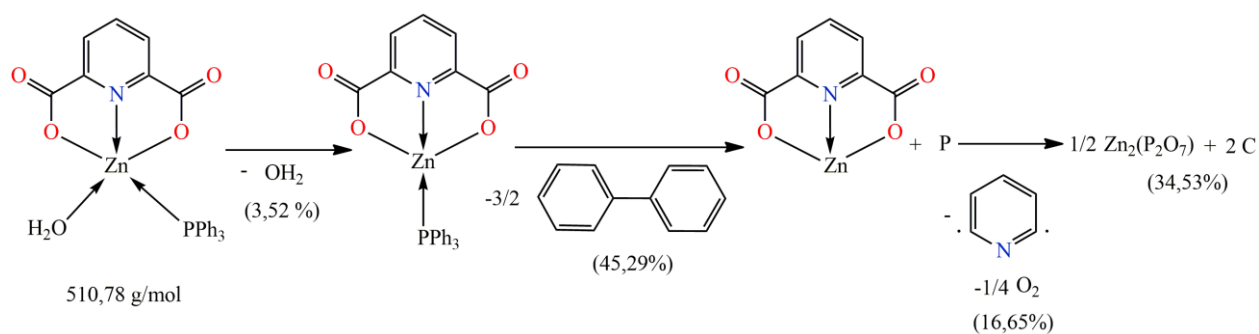
Assim como foi realizado para os complexos **1** a **3**, tentou-se realizar um comparativo dos complexos **4** e **5** com complexos de Zn e Cd contendo PPh_3 . Foram encontradas apenas discussões relacionadas às vibrações M–P no IV [33-35]. Foram encontrados também estudos vibracionais de complexos com fórmula $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ por *Far infrared*. Assim, a Tabela 10 apresenta algumas informações na tentativa de comparação com a literatura.

Tabela 10: Frequências (em cm^{-1}) dos complexos **4** e **5** em comparativo com complexos contendo L^{2-} e PPh_3 .

Tipo de Vibração	4	$[\text{Zn}(\text{L})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Zn}(\text{PPh}_3)_2(\text{antr})_2]$ [33]
	$[\text{Zn}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)]$	[28]	(antr = antranilato)
$\nu\text{O-H}$	~3415	3447	--
$\nu\text{C-H}$	3077	3071	--
νCOO^-	1660	1647, 1583	1680, 1472
$\nu\text{C-N e C=C (anel)}$	1598, 1391, 1291	1368	--
$\nu\text{P-C}$	1081, 740	--	415 (Zn-P)
Tipo de Vibração	5	$[\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2(\text{antr})_2]$ [33]
	$[\text{Cd}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH}_2)]$	[34]	(antr = antranilato)
$\nu\text{O-H}$	3380, 3177	--	--
$\nu\text{C-H}$	3103	--	--
νCOO^-	1627	-	1680, 1472
$\nu\text{C-N e C=C (anel)}$	1589, 1375, 1278	--	--
$\nu\text{P-C}$	1083, 721	139 (Cd-P)*	420 (Cd-P)

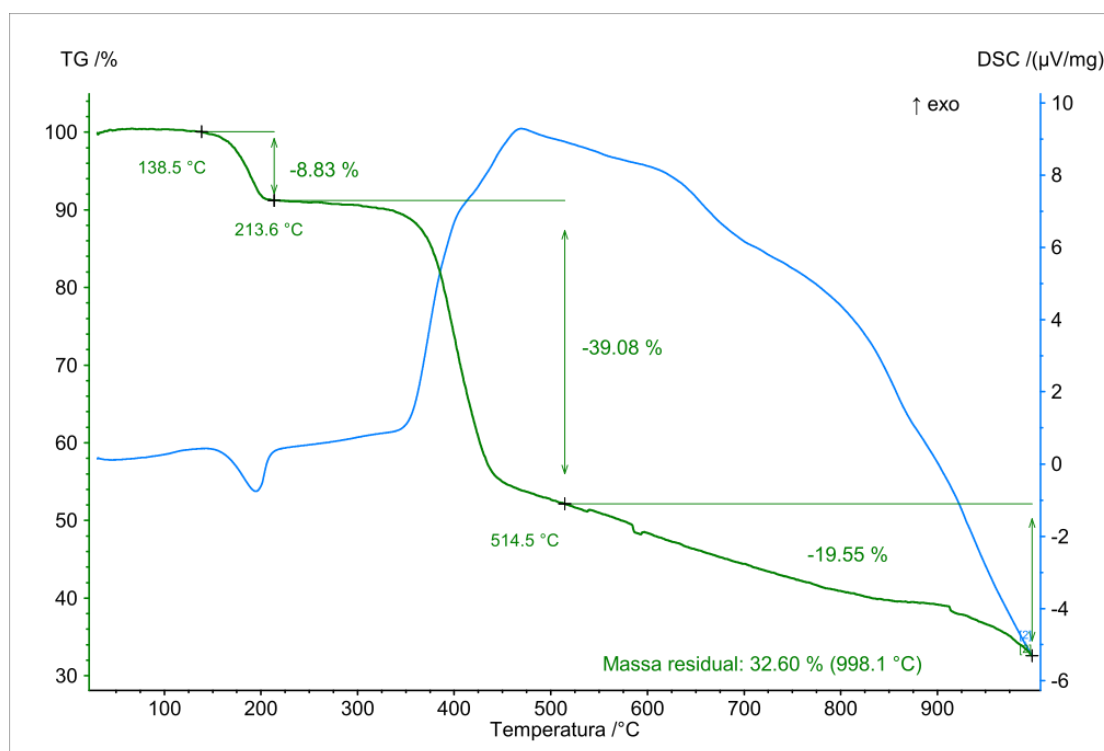
* obtido por *Far infrared*.

Os sólidos dos complexos **4** e **5** foram analisados por TG-DSC. Para ambos, foram realizadas medidas em atmosfera de nitrogênio. Para o complexo **4**, as curvas TG-DSC (Figura 22) sugerem uma primeira perda de uma molécula de água, de 142 a 321 °C, formando o complexo $[\text{Zn}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$. Em seguida, há decomposição da PPh_3 , liberando 1,1'-bifenil, e formando, possivelmente, $[\text{Zn}(\text{L})]$ e P; na sequência há a decomposição de L^{2-} liberando, provavelmente, piridina (radicalar) e O_2 , para a formação de resíduo, que, na temperatura de 998 °C, pode ser o pirofosfato de zinco, $\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, junto a um resíduo carbonáceo, de acordo com o Esquema 8. Acima de 998 °C, o pifosfato de zinco poderá sofrer posterior decomposição.

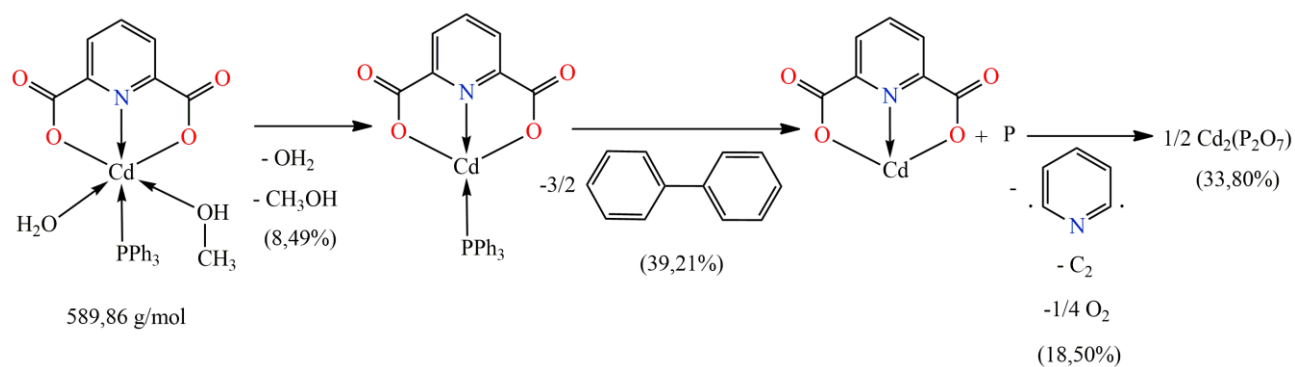
Figura 22: Curvas TG-DSC do complexo **4** em atmosfera de nitrogênio.**Esquema 8:** Proposta de decomposição do complexo **4**.

Para o complexo **5**, as curvas TG-DSC (Figura 23) sugerem uma primeira perda de uma molécula de água e uma de metanol coordenados, de 138 a 213 °C, formando um complexo tetraédrico, $[\text{Cd}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$. Em seguida, há decomposição de PPh_3 , de forma análoga ao complexo **4**, liberando 1,1'-bifenil e formando, provavelmente, $[\text{Cd}(\text{L})]$ e P elementar; na sequência há a decomposição de L^{2-} liberando, possivelmente, piridina (radicalar), C_2 e O_2 para a formação de resíduo na forma de $\text{Cd}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (pirofosfato de cádmio), de acordo com o Esquema 9. Vale ressaltar que em temperatura acima de 998 °C pode haver decomposição do pirofosfato de cádmio, já que a curva nesta temperatura não mostra estabilização em relação à perda de massa.

Figura 23: Curvas TG-DSC do complexo **5** em atmosfera de nitrogênio.



Esquema 9: Proposta de decomposição do complexo **5**.



6 CONCLUSÃO

Com este trabalho, foi possível demonstrar a obtenção de complexos com os íons do Grupo 12: Zn, Cd e Hg frente a diferentes tipos de ligantes. Os complexos $[\text{Zn}(\text{L})(\text{TU})_3]$ (1), $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$ (2) e $[\text{Hg}(\text{L})(\text{TU})_2]$ (3) demonstraram a possibilidade de obtenção de complexos com dois tipos de ligantes: piridina-2,6-dicarboxilato e tioureia. Para todos, os espectros no IV indicaram a presença dos dois ligantes coordenados, indicativos dados pelo deslocamento das bandas de $\nu\text{N-H}$ de TU, de $\nu\text{C=O}$ de H_2L . A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) no estado sólido (para 1 e 3) indicou a presença do ligante piridina-2,6-dicarboxilato. O estudo térmico (para 1 e 2) permitiu, através da decomposição térmica desses complexos, com formação de possíveis resíduos de sulfetos metálicos, dar maiores indícios que as estruturas propostas são plausíveis. As técnicas são complementares e permitiram caracterizar os compostos obtidos e propor as respectivas estruturas, já que a análise por difração de raios X em monocristal não foi realizada. e $\nu\text{P-C}$ da PPh_3

Sugere-se similaridades nas estruturas propostas para os complexos envolvendo os ligantes H_2L e TU: $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$ (2) e $[\text{Hg}(\text{L})(\text{TU})_2]$ (3), onde o metal provavelmente está coordenado a um ânion L^{2-} de maneira tridentada através dos átomos de oxigênio e nitrogênio e a duas moléculas de TU através dos átomos de enxofre; já em $[\text{Zn}(\text{L})(\text{TU})_3]$ (1), na estrutura proposta, o metal está coordenado a um ânion L^{2-} , da mesma forma, e a três moléculas de TU.

Para os complexos obtidos com H_2L e PPh_3 : $[\text{Zn}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)]$ (4) e $[\text{Cd}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH}_2)]$ (5), o metal está coordenado a um ânion L^{2-} também de forma tridentada (quelato) e a uma molécula de PPh_3 através do átomo de fósforo, além de moléculas de água (e também metanol para 5). Nestes casos, o estudo térmico realizado até 998 °C indica possibilidade de formação de pirofosfatos metálicos. Este estudo foi fundamental para a proposição da presença dos solventes coordenados aos metais nos complexos.

Exceto para o composto 2, os demais complexos envolvendo os ligantes H_2L e TU e os metais zinco e mercúrio, discutidos neste trabalho, são inéditos e contribuem para a literatura, como possíveis precursores para obtenção de semicondutores ou para aplicação biológica, para o caso de $\text{Zn}(\text{II})$.

7 REFERÊNCIAS

- [1] HOUSECROFT, Catherine E., SHARPE, Alan G. **Química Inorgânica**. Tradução: DA SILVA, Clemente; AFONSO, Júlio Carlos; BARCIA, Oswaldo Esteves; Rio de Janeiro: LTC, vol.1, 4.ed. 2013, cap. 7.
- [2] HOUSECROFT, Catherine E., SHARPE, Alan G. **Química Inorgânica**. Tradução: DA SILVA, Clemente; AFONSO, Júlio Carlos; BARCIA, Oswaldo Esteves; Rio de Janeiro: LTC, vol.2, 4.ed. 2013, cap. 19, 20, 22.
- [3] SHRIVER, F. Duward; ATIKINS, Peter. **Química Inorgânica**. Tradução: FARIA, Roberto de Barros. Porto Alegre: Bookman, 4. ed. 2008, cap. 4, 19.
- [4] MANDAL, Trinanjana; STAVILA, Vitalie; RUSAKOVA, Irene; GHOSH, Saunab; WHITMIRE, Kenton H. **Molecular Precursors for CdS Nanoparticles: Synthesis and Characterization of Carboxylate-Thiourea or -Thiosemicarbazide Cadmium Complexes and Their Decomposition**. Chemistry of Materials, vol. 21, p.5617, 2009.
- [5] DUQUE, J.; ESTÉVEZ-HERNÁNDEZ, O.; REGUERA, E.; ELLENA, J.; CORRÊA, Rodrigo S. **Synthesis, characterization, and single crystal X-ray structure of the 1-furoyl-3-cyclohexylthiourea cadmium chloride complex, $\text{Cd}[\text{C}_4\text{H}_3\text{OC}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_{11}]_4\text{Cl}_2$** . Journal of Coordination Chemistry, vol. 62, p. 2804, 2009.
- [6] GAMBINO, Dinorah; KREMER, Eduardo; BARAN, Enrique J. **Infrared spectra of new Re(III) complexes with thiourea derivatives**. Spectrochimica Acta Part A, vol. 58, p.3085, 2002.
- [7] SIDDIQI, Zafar A.; KHALID, Mohd; KUMAR, Sarvendra; SHAHID, M.; NOOR Shabana. **Antimicrobial and SOD activities of novel transition metal complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid containing 4-picoline as auxiliary ligand**. European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 45, p. 264, 2010.
- [8] RAHAZAT, Nur R.A.; HAQUE, Rosenani A.; NG, Seik W.; RAZALIA, Mohd. R. **Mononuclear and coordination polymer of silver(I) complexes: design, synthesis, and crystal structure analysis**. Journal of Coordination Chemistry, vol.68, p.1317, 2015.
- [9] SHABBIR, Muhammad; AKHTER, Zareen; ASHRAF, Ahmad Raza; ISMAIL, Hammad; HABIB, Anum; MIRZA, Bushra. **Nickel(II) and palladium(II) triphenylphosphine complexes incorporating tridentate Schiff base ligands: synthesis, characterization and biocidal activities**. Journal of Molecular Structure, v. 1149, p. 720, 2017.
- [10] STAVILA, Vitalie; WHITMIRE, Kenton H.; RUSAKOVA, Irene. **Synthesis of Bi₂S₃ Nanostructures from Bismuth(III) Thiourea and Thiosemicarbazide Complexes**. Chemistry of Materials, vol. 21, p. 5456, 2009.
- [11] PEARSON, Ralph G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of American Chemical Society**, vol. 85, p. 3533, 1963.
- [12] MISSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. **Química Inorgânica**. Tradução: Ana Julia Perrotti-Garcia. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 5 ed. 2014, cap. 6.

- [13] ARSLAN, Hakan; Duran, Nizami; BOREKCI, Gulay; OZER, Cemal Koray; AKBAY, Cevdet. **Antimicrobial Activity of Some Thiourea Derivatives and Their Nickel and Copper Complexes**. *Molecules*, vol. 14, p. 519, 2009.
- [14] VAIDYA, Shefali; Subrata, TEWARY, KUMAR SINGH, Saurabh; LANGLEY, Stuart K.; MURRAY, Keith S.; LAN, Yanhua; WERNSDORFER, Wolfgang; RAJARAMAN, Gopalan; SHANMUGAM, Maheswaran. **What Controls the Sign and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Cobalt(II) Single-Ion Magnets?** *Inorganic Chemistry*, vol. 55, p. 9564, 2016.
- [15] KRAJNÍKOVÁ, Annamária; GYEPES, Róbert; GYORYOVÁ, Katarína; SUBRT, Jan; IMRICH, Ján. **Preparation, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Dimeric [Zn(2-bromobenzoato)₂(phenazone)]₂ and Monomeric [Zn(2-bromobenzoato)₂(thiourea)]·2H₂O**. *Journal Chemistry Crystallography*, vol. 41, p. 1036, 2011.
- [16] GONZALEZ-BARÓ, A.C.; CASTELLANO, E.E.; PIRO, O.E.; PARAJÓN-COSTA, Beatriz S. **Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)–dipicolinic acid complex**. *Polyhedron*, vol. 24, p. 49, 2005.
- [17] WILLSKYA, Gail R.; CHI, Lai-Har; GODZALA III, Michael; KOSTYNIK, Paul J.; SMEE, Jason J.; TRUJILLO, Alejandro M.; ALFANO, Josephine A.; DING, Wenjin; HU, Zihua; CRANS, Debbie C. **Anti-diabetic effects of a series of vanadium dipicolinate complexes in rats with streptozotocin-induced diabetes**. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, p. 2258, 2011.
- [18] ADDISON, Anthony W. ; RAO, T. Nageswara; REEDIJK, Jan; RIJN, Jacobus van; VERSCHOOR, Gerrit C. **Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate**. *Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions*, p.1349, 1984.
- [19] MANDAL, Trinanjana; PIBURN, Graham; STAVILA,Vitalie.; RUSAKOVA, Irene; OULD-ELY, Teyeb; COLSON, Adam C.; WHITMIRE, Kenton H. **New Mixed Ligand Single-Source Precursors for PbS Nanoparticles and Their Solvothermal Decomposition to Anisotropic Nano And Microstructures**. *Chemistry of Materials*, vol. 23, p. 4158, 2011.
- [20] XIE, Yu-Feng; ZHU, Hang; SHI, Hua-Tian; JIA, Ai-Quan; ZHANG, Qian-Feng. **Ruthenium complexes containing pyridine-2,6-dicarboxylato ligands**. *Inorganica Chimica Acta*, vol. 428, p. 147, 2015.
- [21] GHOSH, Mrinal Kanti; MALLICK,Suman; ISLAM, Anikul; MOHAPATRA, Sudip; CHATTOPADHYAY, Swarup. **Cleavage of RuAC(aryl) bond of a four-membered ortho-metalated ruthenium(II) organometallics by mercaptopyrimidine and pyridine-2,6-dicarboxylate ligands: Spectroscopic, structural and computational studies**. *Polyhedron*, vol. 104, p. 73, 2016.
- [22] PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; George S.; KRIZ, James R. Vyvyan. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 5. ed. 2015.

- [23] SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro : LTC, 7. ed. 2010.
- [24] MCCANN, Kathleen; LAANE, Jaan. **Raman and infrared spectra and theoretical calculations of dipicolinic acid, dinicotinic acid, and their dianions**. Journal of Molecular Structure, vol. 890, p. 346, 2008.
- [25] STEWART, James E. **Infrared Absorption Spectra of Urea, Thiourea, and Some Thiourea-Alkali Halide Complexes**. The Journal of Chemical Physics, vol. 26, p. 148, 1957.
- [26] PARMAR, Shikha; KUMAR, Yatendra; MITTAL, Ashu. **Synthesis, Spectroscopic and Pharmacological Studies of Bivalent Copper, Zinc and Mercury Complexes of Thiourea**. South African Journal of Chemistry, vol. 63, p. 123, 2010.
- [27] CLARK, Robin J. H.; FLINT, Colin D.; HEMPLEMAN, Andrew J. **F.t.i.r. and Raman spectra of triphenylphosphine, triphenylarsine, triphenylstibine, and dibenzylsulphide**. Spectrochimica Acta Part A, vol. 43, p. 816, 1987.
- [28] CHIN, Lee-Fang; KONG, Siew-Ming; SENG, Hoi-Ling; TIONG, Yee-Lian, NEO, Kian-Eang; MAAH, Mohd Jamil; KHOO, Alan Soo-Beng; AHMAD, Munirah; HOR, Tzi-Sum Andy; LEE, Hong-Boon; SAN, Swee-Lan; CHYE, Soi-Moi; Ng, Chew-Hee. **[Zn(phen)(O,N,O)(H₂O)] and [Zn(phen)(O,N)(H₂O)] with O,N,O is 2,6-dipicolinate and N,O is L-threoninate: synthesis, characterization, and biomedical properties**. Journal of Biological Inorganic Chemistry, vol. 17, p. 1093, 2012.
- [29] AGHABOZORG, Hossein; MANTEGHI, Faranak; GHADERMAZI, Mohammad; MIRZAEI, Massoud; SALIMI, Ali R.; SHOKROLLAHI, Ardeshir; DERKI, Somayyeh; ESHTIAGH-HOSSEINI, Hossein. **A novel supramolecular compound of cadmium(II): Synthesis, characterization, crystal structure, ab initio HF,DFT calculations and solution study**. Journal of Molecular Structure, vol. 19, p. 381, 2009.
- [30] NAUMOV, A. V.; NECHAEV, I. V.; SAMOFALOVA, T. V.; SEMENOV, V. N. **Structure and Properties of Thiocarbamide Complexes of Cadmium and Zinc According to the Results of a Quantum-Chemical Calculation**. Journal of Crystal Growth, vol. 286, p. 470, 2006.
- [31] GHADERMAZI, Mohammad; DERIKVAND, Zohreh; MAHMOUIDIAZAR, Zahra; Shahnejat, Elham; RUDBARI, Hadi Amiri; BRUNO, Giuseppe; SHOKROLLAHI, Ardeshir; NASIRI, Sara; NADERI, Parisa Mehdizadeh. **A comparison of solution and solid state coordination environments for calcium(II), zirconium(IV), cadmium(II) and mercury(II) complexes with dipicolinic acid and methylimidazole derivatives**. Journal of Coordination Chemistry, vol. 68, p. 3982, 2005.
- [32] RAJARAJAN, K.; SELVAKUMAR, S.; JOSEPH, Ginson P.; POTHEHER, I. Vedha; MOHAMED, M. Gulam; SAGAYARAJ, P. **Growth, dielectric and photoconducting studies of tetrathiourea mercury(II) tetrathiocyanato zinc(II) NLO single crystals**. Journal of Crystal Growth, vol. 286, p. 470, 2006.

[33]PANDEY, R. N.; RANJAN, Rakesh. **Metal derivatives oforgano-phosphorous compounds ligated by anthranilic acid.** International Journal Chemical. Sciences, vol. 11, p.1464, 2013.

[34]KESSLER, Janet M.; REEDER, Jonathan H.; VAC, Rahel; YEUNG, Constance; NELSON, John H.; FRYE, James S.; ALCOCK, Nathaniel W. **Comparison of Solid-state and Solution Structures of $(R_3P)_2CdX_2$ $(Et_3P)_2Cd_2X_4$ and $(Bu_3P)_3C_3X_4$ Complexes.** Magnetic Resonance in Chemistry, vol. 29, p. 5105, 1991.

[35] **Synthesis and characterization of triarylphosphine complexes of zinc(II) halides.** CHAUHAN, Ashok K. S.; SINGH, Narendra; SRIVASTAVA, Ramesh C. Applied Organometallic Chemistry, vol. 17, p. 856, 2003.

8 ANEXOS

Anexo 1

Figura 1A. Nanopartículas de CdS obtidas a partir da decomposição de $[\text{Cd}(\text{L})(\text{TU})_2]$ [4].

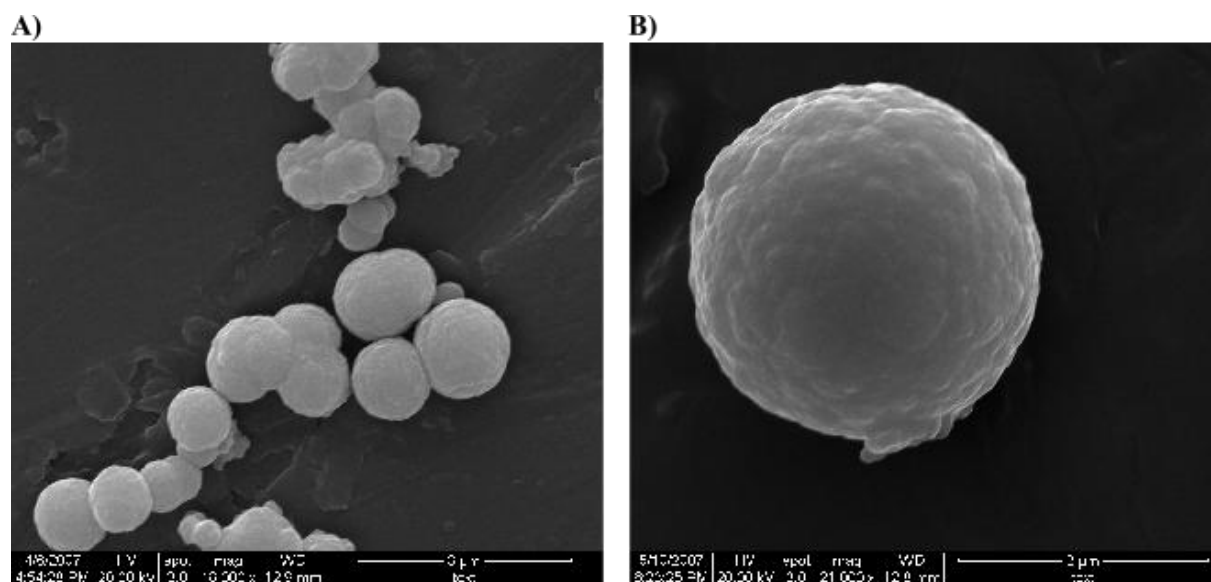
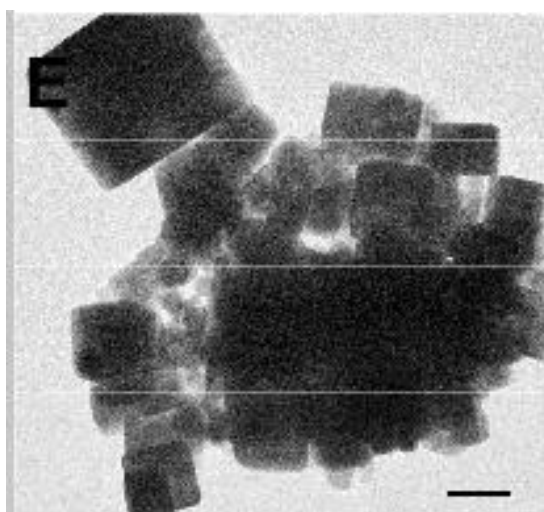


Figura 2A. Nanopartículas de PbS obtidas a partir da decomposição de $[\text{Pb}(\text{L})(\text{TU})(\text{OH}_2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18].



Anexo 2

Figura 2A. Espectro na região do IV dos cristais obtidos na solução-mãe da reação de formação do complexo **1**.

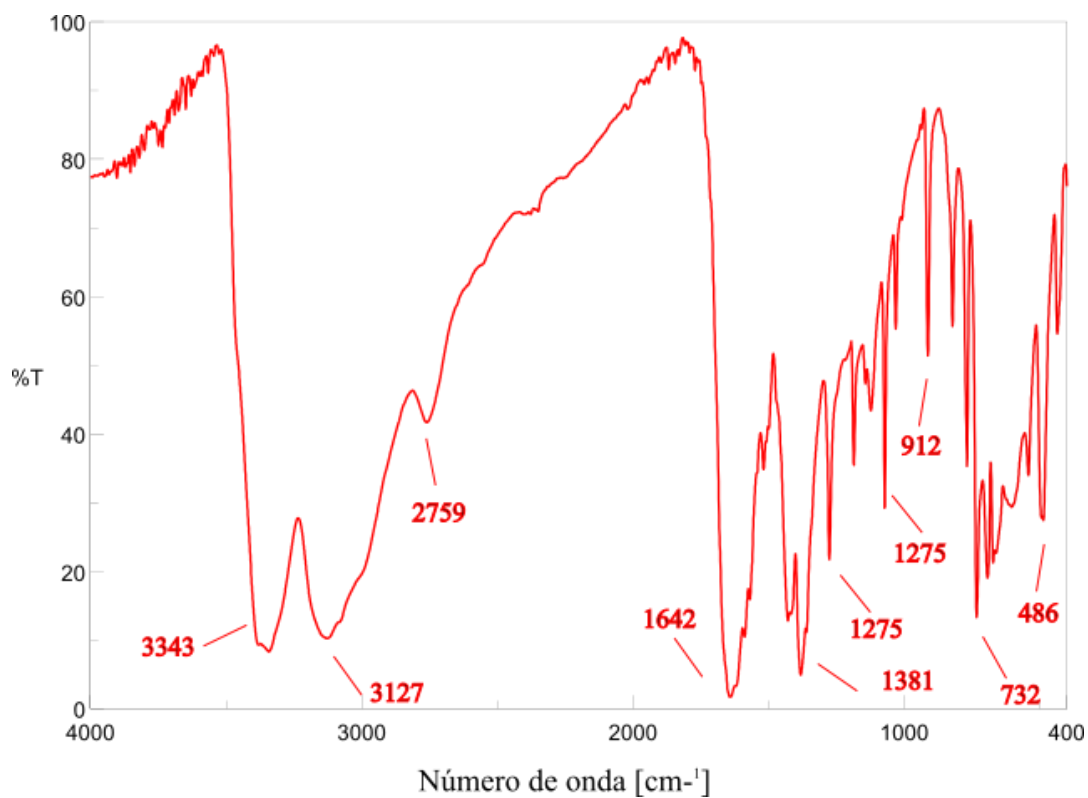


Figura 2B. Espectro na região do IV dos cristais obtidos na solução-mãe da reação de formação do complexo **3**.

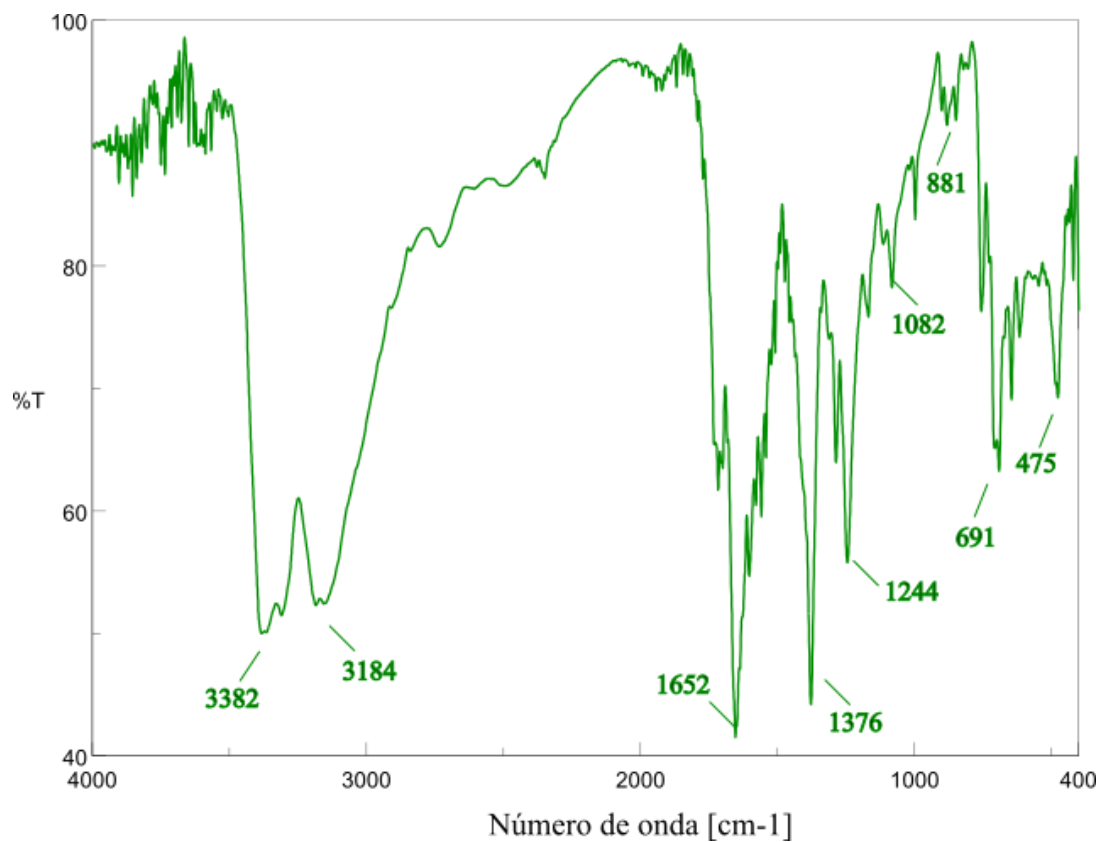
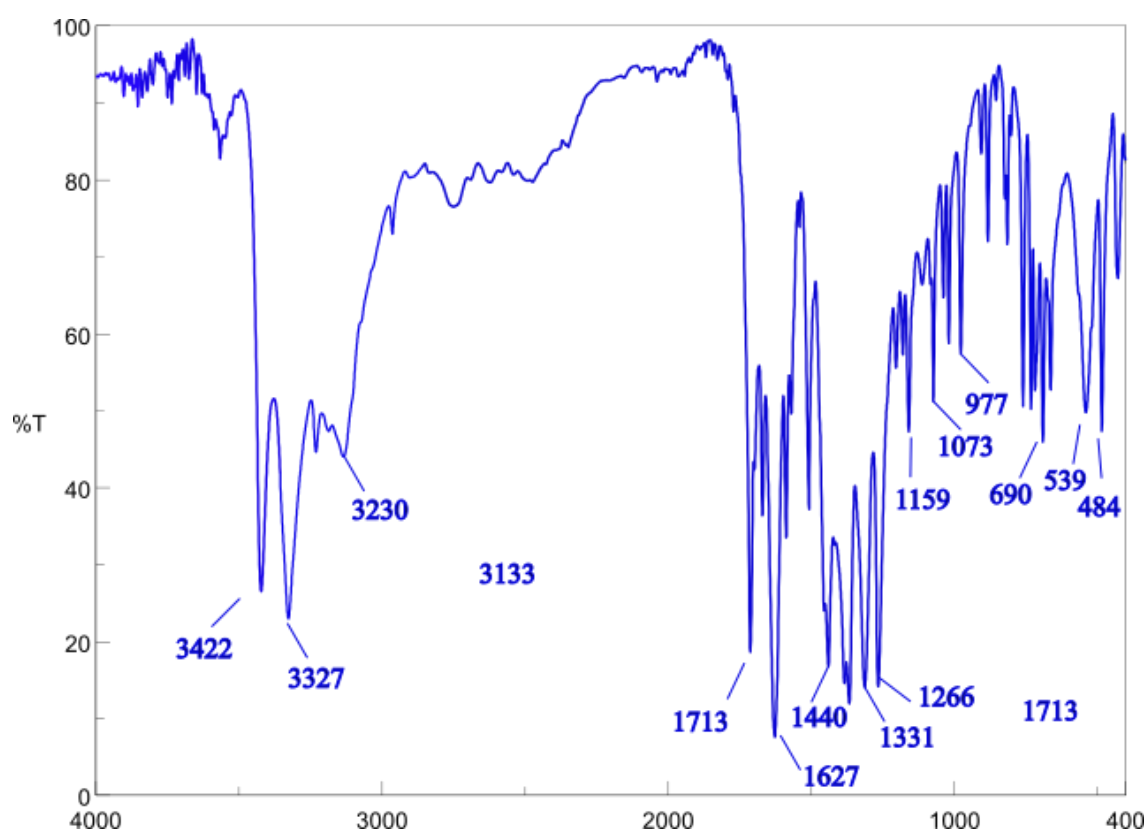


Figura 2C. Espectro na região do IV dos cristais obtidos na solução-mãe da reação de formação do complexo **2**.



Anexo 3

Figura 1 A: Curvas TG-DSC do complexo **2** em atmosfera de nitrogênio.