



Universidade Federal da Grande Dourados  
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-graduação em Química

***Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades  
Ópticas de Complexos de Ouro (I) Baseados em  
Ligantes Derivados de Núcleos Pirazolínicos***

Dissertação de Mestrado

**Andressa Ferle**

Dourados, MS, Brasil  
2013

*Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Ópticas de Complexos de Ouro (I) Baseados em Ligantes Derivados de Núcleos Pirazolínicos*

Por

Andressa Ferle

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Química Inorgânica, da Universidade Federal da Grande Dourados (UGFD, MS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

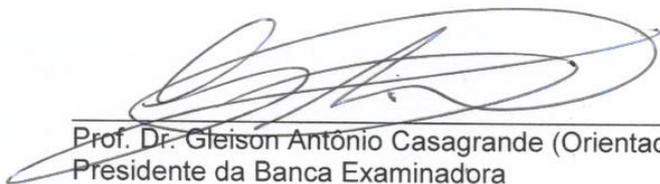
**Dourados, MS, Brasil**

**2013**



### Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese, caracterização estrutural e propriedades ópticas de complexos de ouro (I) baseados em ligantes com núcleos pirazolíticos", de autoria de Andressa Ferle, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



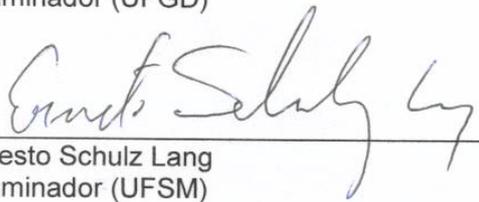
---

Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora



---

Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires  
Membro Examinador (UFGD)



---

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Membro Examinador (UFSM)

Dourados/MS, 22 de março de 2013

*“Desconfie do destino e acredite em você.  
Gaste mais horas realizando do que sonhando,  
fazendo do que planejando, vivendo que esperando...  
Porque, embora quem quase morre esteja vivo,  
quem quase vive, já morreu...”*

*Luiz Fernando Veríssimo*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, alicerce da minha existência e presença inestimável em todos os momentos!*

*Aos meus pais, a quem devo tudo o que sou e ao meu irmão por toda ajuda!*

*Ao meu namorado pelo incentivo, amor e apoio durante todos esses anos!*

*Ao Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande, pelos ensinamentos e oportunidade de crescimento, pela amizade e confiança depositada.*

*Aos Profs. Lucas Pizzuti e Anderson Rodrigues Lima Cáires,, pela contribuição a este trabalho.*

*Ao Prof. Davi e a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pelas análises de raios-X realizadas.*

*Aos meus colegas do LSCM, pela amizade e cumplicidade, guardo vocês em meu coração.*

*Aos meus familiares e amigos que ao longo dos meus estudos me incentivaram com suas palavras e demonstrações de afeto.*

*As minhas amigas Bruna, Daiana e Driely, obrigada por estarem comigo nessa caminhada, tornando-a muito mais fácil e prazerosa!*

*A Capes pelo apoio financeiro.*

## Resumo

Dissertação de Mestrado em Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal da Grande Dourados

### **Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Ópticas de Complexos de Ouro (I) Baseados em Ligantes Derivados de Núcleos Pirazolínicos**

Autora: Andressa Ferle  
Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande  
Dourados, 22 de março de 2013

Este trabalho apresenta o estudo relacionado à síntese e caracterização estrutural de novos complexos de ouro (I) baseados em ligantes derivados de núcleos pirazolínicos. Utilizou-se como material de partida para a obtenção dos novos complexos o composto  $[(C_6H_5)PAuCl]$ , além dos ligantes derivados de núcleos pirazolínicos. Os complexos foram preparados através da reação do  $[(C_6H_5)PAuCl]$  com os ligantes na presença de  $KPF_6$  numa relação 1:1:1 molar em meio de  $MeOH/CH_2Cl_2$  (1:1) obtendo-se os complexos **1**, **2** e **3** com bons rendimentos. Os complexos preparados apresentam luminescência azulada, quando excitados a 320 nm. A completa caracterização dos complexos preparados envolve a difração de raios-X, análise elementar, RMN  $^1H$  e  $^{13}C$ , FT-IR, espectroscopia Uv-vis e os estudos de espectroscopia de emissão.

## **Abstract**

Master Dissertation in Chemistry  
Graduate Course in Chemistry  
Federal University of Dourados – UFGD- MS

### **Synthesis, Characterization Structural and Optical Properties of Gold (I) Complexes Based on Ligands Containing Pyrazolinic Nucleus**

Author: Andressa Ferle  
Academic Advisor: Gleison Antônio Casagrande  
Dourados, March 22<sup>th</sup> 2013

This work presents the synthesis, structural characterization and some photophysical properties of new Gold(I) complexes based on Ligands containing Pyrazolinic nucleus in their structures. The  $(C_6H_5)_3PAuCl$  compound was used as gold(I) precursor for the synthesis of the title complexes. The complexes were prepared by the reaction of  $[(C_6H_5)PAuCl]$  and the ligands in the presence of  $KPF_6$  in a 1:1:1 molar ratio in a  $MeOH/CH_2Cl_2$  (1:1) medium affording the complexes **1**, **2** and **3** in good yields. The prepared complexes present bluish luminescence in the solid state when excited at 320 nm. The complete characterization of the prepared complexes involves X-ray diffractometry, elemental analysis,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, FT-IR spectroscopy, UV-Vis Spectroscopy and Luminescence studies.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Representação estrutural do pirazol, isoxazol e isotiazol.....  | 7  |
| <b>Figura 2:</b> Modos de coordenação dos ligantes pirazólicos.....  | 8  |
| <b>Figura 3:</b> Representação estrutural da fenazona.....   | 9  |
| <b>Figura 4:</b> Estrutura química da Dipirona.....  | 10 |
| <b>Figura 5:</b> a) Representação estrutural do Solganol. b) Representação estrutural da Myochrisine.....  | 13 |
| <b>Figura 6:</b> Representação estrutural da aurofina.....   | 14 |
| <b>Figura 7:</b> Estrutura molecular do complexo de Au (I) [Au(2-Hmpa)(PPh <sub>3</sub> )] que contém a unidade P-Au-S.....  | 15 |
| <b>Figura 8:</b> Estrutura molecular do complexo [(PPh <sub>3</sub> )Au(pz)].....  | 16 |
| <b>Figura 9:</b> Possíveis fórmulas estruturais para o composto [{Au(mpz)Cl <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> .....   | 17 |
| <b>Figura 10a):</b> Representação estrutural do complexo (TPA)AuCl. b) TPA (1,3,5-triaza-7- fosfaadamantano).....  | 19 |
| <b>Figura 11:</b> Estrutura molecular do complexo de Au(I) com tiolato com o contra íon BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....   | 20 |
| <b>Figura 12:</b> Estrutura de raio-x de um composto mononuclear que apresenta propriedades luminescentes e antimicrobianas.....   | 22 |
| <b>Figura 13:</b> Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo <b>1</b> dando ênfase à ligação S(1)-Au(1)-P(1).....   | 37 |
| <b>Figura 14:</b> Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo <b>2</b> dando ênfase as ligações S(1)-Au(1)-P(1).....   | 38 |
| <b>Figura 15:</b> Projeção no DIAMOND da cela unitária do complexo <b>1</b> com operador de simetria 2 <sub>1</sub> na direção [010] e o operador <i>n</i> diagonal á direção [010]..... | 40 |
| <b>Figura 16:</b> Projeção no DIAMOND da cela unitária do complexo <b>2</b> com operador de simetria 2 <sub>1</sub> na direção [010] e o operador <i>n</i> diagonal á direção [010]..... | 40 |
| <b>Figura 17:</b> Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo <b>3</b> dando ênfase as ligações S(1)-Au(2)-P(2), Cl(1)-Au(1)-P(1) e a interação Au(2)···Cl(1).....                 | 42 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 18:</b> Projeção DIAMOND da esfera de coordenação do complexo <b>3</b> .....                                    | <b>43</b> |
| <b>Figura 19:</b> Projeção no DIAMOND da cela unitária do complexo <b>3</b> com centro de inversão ( $\bar{1}$ ).....     | <b>44</b> |
| <b>Figura 20:</b> Espectro de infravermelho do complexo $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ .....   | <b>45</b> |
| <b>Figura 21:</b> Espectro de infravermelho do ligante <b>L1</b> .....  | <b>46</b> |
| <b>Figura 22:</b> Espectro de infravermelho do ligante <b>L2</b> .....  | <b>47</b> |
| <b>Figura 23:</b> Espectro de infravermelho do complexo <b>1</b> .....  | <b>48</b> |
| <b>Figura 24:</b> Espectro de infravermelho do complexo <b>2</b> .....  | <b>48</b> |
| <b>Figura 25:</b> Espectro de infravermelho do complexo <b>3</b> .....  | <b>49</b> |
| <b>Figura 26:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ .....                                    | <b>52</b> |
| <b>Figura 27:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>1</b> com seu respectivo ligante <b>L(1)</b> .....        | <b>53</b> |
| <b>Figura 28:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>2</b> com seu respectivo ligante <b>L(2)</b> .....        | <b>53</b> |
| <b>Figura 29:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>3</b> com seu respectivo ligante <b>L(2)</b> .....        | <b>54</b> |
| <b>Figura 30:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do Ligante <b>L1</b> em solução de diclorometano e no estado sólido..... | <b>56</b> |
| <b>Figura 31:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do Ligante <b>L2</b> em solução de diclorometano e no estado sólido..... | <b>56</b> |
| <b>Figura 32:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>1</b> em solução de diclorometano e no estado sólido..... | <b>57</b> |
| <b>Figura 33:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>2</b> em solução de diclorometano e no estado sólido..... | <b>58</b> |
| <b>Figura 34:</b> Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo <b>3</b> em solução de diclorometano e no estado sólido..... | <b>58</b> |

**Figura 35:** Espectro de emissão do complexo **1** com seu respectivo ligante **L1**.....**60**

**Figura 36:** Espectro de emissão do complexo **2** com seu respectivo ligante **L2**.....**61**

**Figura 37:**Espectro de emissão do complexo **3** com seu respectivo ligante **L2**.....**61**

**Figura 38:** Espectro de emissão do complexo **1** no estado sólido com seu respectivo ligante **L1**.....**63**

**Figura 39:** Espectro de emissão do complexo **2** no estado sólido com seu respectivo ligante **L2**.....**64**

**Figura 40:** Espectro de emissão do complexo **3** no estado sólido com seu respectivo ligante **L2**.....**64**

**Figura 41:** Espectro de emissão do complexo **1** em solução e no estado sólido.....**65**

**Figura 42:** Espectro de emissão do complexo **2** em solução e no estado sólido.....**66**

**Figura 43:** Espectro de emissão do complexo **3** em solução e no estado sólido.....**66**

## Lista de Tabelas

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1:</b> Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos de <b>1</b> a <b>3</b> .....   | <b>26</b> |
| <b>Tabela 2:</b> Rendimento e ponto de fusão dos ligantes sintetizados.....   | <b>30</b> |
| <b>Tabela 3:</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo especial $P2_1/n$ (N°14), sistema cristalino monoclinico.....   | <b>36</b> |
| <b>Tabela 4:</b> Comprimentos de Ligação (Å) e ângulos de ligação (°) dos complexos ( <b>1</b> ) e <b>2</b> .....   | <b>39</b> |
| <b>Tabela 5:</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo especial $P\bar{1}$ (N°2), sistema cristalino triclinico.....   | <b>41</b> |
| <b>Tabela 6:</b> Comprimentos de Ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do complexo <b>3</b> .....  | <b>43</b> |
| <b>Tabela 7:</b> Principais bandas e respectivas atribuições para o complexo $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ , os ligantes <b>L1</b> e <b>L2</b> e os complexos sintetizados <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> ..... | <b>50</b> |
| <b>Tabela 8:</b> Bandas de absorção no UV-vis, em diclorometano, para os ligantes livres e para os complexos.....   | <b>55</b> |
| <b>Tabela 9:</b> Bandas de absorção no UV-vis, em diclorometano, no estado sólido para os ligantes livres e para os complexos.....  | <b>59</b> |
| <b>Tabela 10:</b> Bandas de emissão, em diclorometano, para os ligantes livres e para os complexos.....   | <b>62</b> |
| <b>Tabela 11:</b> Bandas de emissão, no estado sólido e em solução, para os ligantes livres e para os complexos.....  | <b>67</b> |

## Lista de Esquemas

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Esquema 1:</b> Diagrama de orbitais atômicos do ouro.....   | <b>11</b> |
| <b>Esquema 2:</b> Síntese e obtenção do complexo $(\text{tpyC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CAu})_n$ ..... | <b>23</b> |
| <b>Esquema 3:</b> Síntese do composto $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ .....                         | <b>28</b> |
| <b>Esquema 4:</b> Síntese dos ligantes <b>L1</b> e <b>L2</b> .....   | <b>29</b> |
| <b>Esquema 5:</b> Síntese para a obtenção do complexo <b>1</b> .....   | <b>30</b> |
| <b>Esquema 6:</b> Síntese para a obtenção do composto <b>2</b> .....   | <b>31</b> |
| <b>Esquema 7:</b> Síntese para a obtenção do composto <b>3</b> .....   | <b>32</b> |
| <b>Esquema 8:</b> Síntese geral para a obtenção dos complexos.....   | <b>35</b> |

## Siglas e Abreviaturas

|                  |  |
|------------------|--|
| Au               | Átomo de Ouro  |
| Uv-vis           | Espectroscopia de Absorção do Ultravioleta e visível |
| Pz               | Pirazol  |
| $\delta_{ax}$    | Deformação Axial                                     |
| $\delta_s$       | Deformação Angular                                   |
| v                | Estiramento  |
| p.f.             | Ponto de Fusão                                       |
| HNO <sub>3</sub> | Ácido Nítrico  |
| HCl              | Ácido Clorídrico                                     |
| EtOH             | Etanol   |
| KOH              | Hidróxido de Potássio                                |
| KHz              | Kilohertz  |
| )))              | Ultrasom   |
| R                | Átomo de halogênio (Cl ou Br)                        |
| KPF <sub>6</sub> | Hexafluorofosfato de Potássio                        |
| $\Delta$         | Aquecimento da reação até temperatura de refluxo     |
| $\lambda$        | Comprimento de onda                                  |
| RMN              | Ressonância Magnética Nuclear                        |

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capítulo 1– Introdução</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1 Complexos de metais de transição com ligantes baseados em núcleos pirazolínicos.....  | <b>2</b>  |
| <b>Capítulo 2 – Objetivos</b> .....   | <b>4</b>  |
| 2.1 Objetivos Gerais.....   | <b>5</b>  |
| 2.2 Objetivos Específicos.....  | <b>5</b>  |
| <b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b> .....   | <b>6</b>  |
| 3.1 Ligantes com núcleos pirazolínicos.....   | <b>7</b>  |
| 3.2 Derivados Pirazolínicos.....  | <b>9</b>  |
| 3.3 Química de coordenação do ouro.....   | <b>10</b> |
| 3.4 Complexos de ouro e suas aplicações em sistemas biológicos.....   | <b>12</b> |
| 3.5 Complexos de ouro e suas propriedades luminescentes.....  | <b>17</b> |
| <b>Capítulo 4 – Parte Experimental</b> .....  | <b>24</b> |
| 4.0 Solventes e Reagentes.....  | <b>25</b> |
| 4.1 Materiais e Métodos.....  | <b>25</b> |
| 4.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho.....  | <b>25</b> |
| 4.1.2 Difração de raios-X.....  | <b>25</b> |
| 4.1.3 Análise Elementar.....  | <b>27</b> |
| 4.1.4 Ponto de fusão.....   | <b>27</b> |
| 4.1.5 Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta e visível.....   | <b>27</b> |
| 4.1.6 Espectroscopia de Fluorescência.....  | <b>27</b> |
| 4.2 Procedimentos Experimentais.....  | <b>28</b> |
| 4.2.1 Síntese do Composto [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PAuCl].....  | <b>28</b> |
| 4.2.2 Síntese dos Ligantes (1-tiocarbamoil-5-(4-fluorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol), <b>L1</b> e (1-tiocarbamoil-5-(4-clorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1 <i>H</i> -pirazol), <b>L2</b> ..... | <b>29</b> |

---

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.3 Síntese do complexo 1.....   | 30        |
| 4.2.4 Síntese do complexo 2.....   | 31        |
| 4.2.5 Síntese do complexo 3.....   | 32        |
| <b>Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados.....</b>         | <b>34</b> |
| 5.1 Considerações Gerais sobre as Sínteses.....                          | 35        |
| 5.2 Estrutura Cristalina dos complexos 1 e 2.....                        | 36        |
| 5.3 Estrutura Cristalina dos complexos 3.....                            | 41        |
| 5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....           | 45        |
| 5.5 Espectroscopia de Absorção na região do Uv-vis.....                  | 51        |
| 5.6 Espectroscopia de Absorção na região do Uv-vis no estado sólido..... | 55        |
| 5.7 Estudos de Luminescência no estado solução.....                      | 60        |
| 5.8 Estudos de Luminescência no estado sólido.....                       | 63        |
| <b>Capítulo 6 – Conclusões.....</b>                                      | <b>68</b> |
| <b>Capítulo 7 – Referências.....</b>                                     | <b>70</b> |
| <b>Capítulo 8 – Anexos.....</b>  | <b>76</b> |



## 1.1 COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM LIGANTES BASEADOS EM NÚCLEOS PIRAZOLÍNICOS

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.<sup>1-4</sup>

Outra característica importante desta classe de compostos reside em suas aplicações no desenvolvimento de novas drogas antitérmicas e antireumáticas, podendo ainda ser utilizado como germicidas e fungicidas.

Estudos comprovam que esta classe de compostos têm demonstrado atividade antimicrobiana seletiva frente a determinadas bactérias e leveduras, propriedades luminescentes e catalíticas.<sup>1,3</sup>

Na busca por um centro metálico que pudesse se combinar com esse tipo de composto, optou-se em trabalhar com o Au(I), que até o presente momento tem sido pouco utilizado em estudo na formação de complexos devido sua baixa reatividade.

Alguns estudos envolvendo complexos de Au(III) com ligantes tiocarbamoil-pirazóis já foram elaborados e novos complexos de Au(III) foram testados. Os mesmos apresentaram maiores efeitos citotóxicos contra duas linhagens de células cancerígenas. Porém, complexos de Au(I) contendo ligantes tiocarbamoil-pirazóis não foram sintetizados até o presente momento.<sup>2,6,7</sup>

<sup>1</sup>Netto, A.V. G.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E. A.; *Quim. Nova.* **2008** (31) 1208-1217.

<sup>2</sup>Omary, M. A.; Rawashdwhomary, M. A.; Diyabalanage, H. V. K.; Dias, H. V. R.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 8612-8614.

<sup>3</sup>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 J. Chem.* **2005** (29) 833-840.

<sup>4</sup>Evanis, I. R.; Howardc, J. A. K.; Judith, K. M. S.; Leovac, V.; Jacaimovica, E. K.; *Inorg. Chim. Acta.* **2004** (357) 4528-4536.

<sup>5</sup>Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; *Inor. Chim. Acta.* **2003** (42) 6741-6748.

<sup>6</sup>Nomiya, K.; Noguchi, R.; Ohsawa, K.; Tsuda, K.; Oda, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2000** (78) 363-370.

<sup>7</sup>Ballarin, B.; Busetto, L.; Cassani, C. M.; Femoni, C.; *Inorg. Chim. Acta.* **2010** (363) 2055-2064.

Apesar dos efeitos relacionados com essa classe de ligantes já serem bastante conhecidos, a combinação destes com metais de transição tais como o Au(I) pode resultar em compostos com potencial atividade biológica e/ou luminescente e catalítica.

Por esses motivos o desenvolvimento de novos estudos de complexos de Au(I), com essa classe de ligantes torna-se uma oportunidade de aproveitar as potencialidades e versatilidades que esses compostos apresentam.

Desta forma podemos citar algumas possíveis aplicações para as substâncias a serem desenvolvidas futuramente: como no desenvolvimento de novos metalofármacos, na fabricação de diodos emissores de luz e como complexos dopantes a fim de potencializar a emissão de outros tipos de sistemas luminescentes.

Consolidou-se assim o interesse pela química do Au(I) com diversos ligantes baseados em núcleos pirazolinícos, sendo que este tipo de interação pode levar a uma série de novas estruturas, com propriedades físicas, químicas e biológicas distintas.

Devido às propriedades citadas acima, neste trabalho explorou-se a reação do Au(I) com ligantes baseados em núcleos pirazolinícos, a fim de analisar através das técnicas de raios-X, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de absorção Uv-vis, análise elementar e espectroscopia de emissão os complexos inéditos de Au(I) e suas propriedades.

Todavia as possibilidades de aplicação destes compostos dependem fundamentalmente da análise da estrutura cristalina pelo método da difração de raios-X em monocristal e dos demais estudos de caracterização realizados, que irão definir as propriedades que esses novos complexos de Au(I) apresentam e suas possíveis aplicações.

---

CAPÍTULO 2  
OBJETIVOS

---

## 2.0 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo elaborar a síntese, caracterização estrutural e o estudo do comportamento espectroscópico de complexos inéditos de Au(I) com derivados pirazolínicos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese dos ligantes utilizados para a formação dos complexos.
- Estudar a síntese e a caracterização estrutural de novos complexos de Au(I) com ligantes baseados em núcleos pirazolínicos.
- Investigar a estrutura no estado sólido dos compostos preparados através da técnica de difração de raios-X em monocristais, buscando correlacionar efeitos eletrônicos e de volume de grupamentos orgânicos com as arquiteturas estruturais formadas.
- Analisar o comportamento espectroscópico dos compostos preparados, utilizando-se de técnicas como a espectroscopia de Infravermelho médio, UV-vis, espectroscopia de emissão e análise elementar.

---

CAPÍTULO 3  
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão tem como objetivo relatar as propriedades químicas, físicas e biológicas dos pirazóis e dos derivados pirazolínicos bem como descrever os complexos de ouro e suas propriedades farmacêuticas e ópticas.

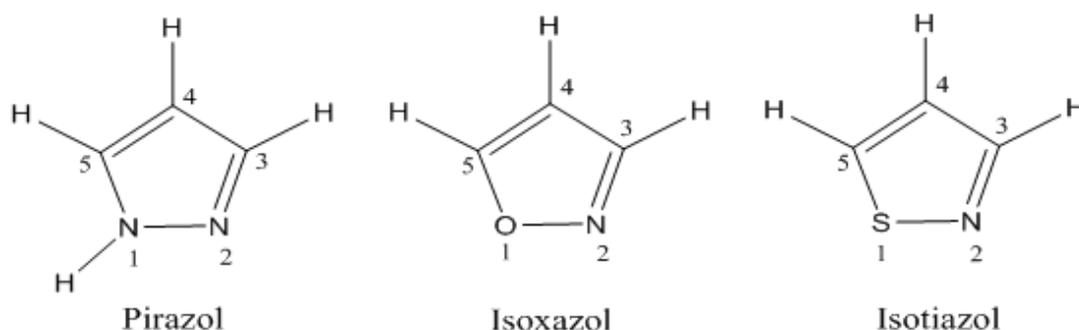
#### 3.1 LIGANTES COM NÚCLEOS PIRAZOLÍNICOS

Os compostos pirazolínicos, ou pirazóis, são moléculas que possuem em sua estrutura um anel pirazolínico, que é um heterociclo de cinco membros com dois átomos de nitrogênio adjacentes a três átomos de carbonos.

Tais compostos atraem grande atenção em função de sua potencial aplicação como catalisadores, cristais-líquidos, reagentes complexantes para determinação analítica, propriedades luminescentes, propriedades antimicrobianas, dentre outras.<sup>7-9</sup>

O primeiro complexo contendo ligantes com núcleo pirazolínico relatado na literatura foi o complexo de prata e pirazol de fórmula  $[Ag(\mu\text{-Pz})]_n$  sintetizada por Buchner em 1889. Entretanto as primeiras investigações sistemáticas dessa classe de compostos com ligantes pirazóis iniciaram-se apenas em 1972, e intensificaram-se alguns anos mais tarde com os estudos espectroscópicos dos mesmos.<sup>1,9</sup>

Os pirazóis pertencem à família dos 1,2-azóis, juntamente com os isotiazóis e os isoxázois, cujas fórmulas estruturais estão ilustradas na Figura 1.



**Figura 1:** Representação estrutural do pirazol, isoxazol e isotiazol.

<sup>1</sup>Netto, A.V. G.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E. A.; *Quim. Nova.* **2008** (31) 1208-1217.

<sup>7</sup>Ballarin, B.; Busetto, L.; Cassani, C. M.; Femoni, C.; *Inorg. Chim. Acta.* **2010** (363) 2055-2064.

<sup>8</sup>Bachechi, F.; Burini A.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Ricciutelli, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2004** (357) 4349-4357.

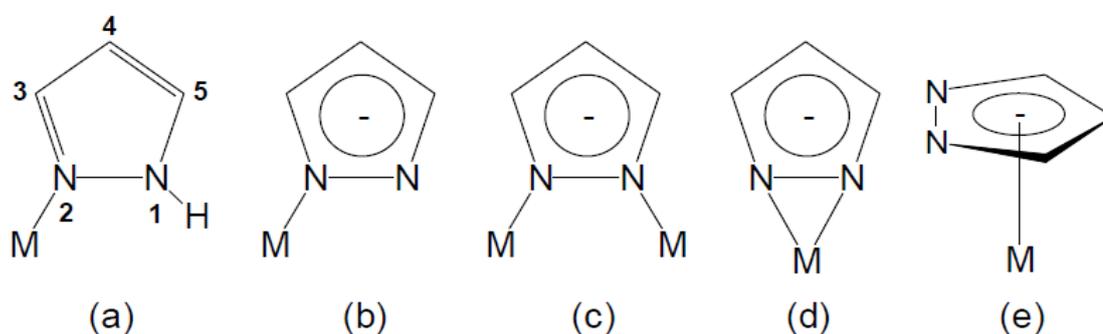
<sup>9</sup>Trofimenko, S.; *Chem. Rev.* **1972** (72) 497-509.

Os pirazóis são ligantes  $\sigma$ -doadores que podem interagir de diferentes modos com metais e ocupam uma posição similar à amônia e piridina na série espectroquímica.

O fato dos pirazóis apresentarem dois átomos de nitrogênio dispostos na posição 1,2 do anel de cinco membros, N(1) e N(2), tornam-os ligantes promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas devido à grande versatilidade dos seus modos de coordenação, sendo que os próprios ligantes pirazólicos livres podem se auto-organizar no estado sólido, mediante ligações de hidrogênio.<sup>5</sup>

Assim, os pirazóis, sem substituintes coordenantes representados na Figura 2, são capazes de atuar como:

- a) Ligantes neutros monodentados: a coordenação ocorre via átomo de nitrogênio piridínico do pirazol neutro.
- b) Ligantes aniônicos monodentados: quando a coordenação se dá por apenas um átomo de nitrogênio do pirazol aniônico.
- c) Ligantes aniônicos monodentados: quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se a centros metálicos diferentes.
- d) Ligantes aniônicos bidentados: ocorre quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se simultaneamente ao mesmo centro metálico.
- e) Ligantes pentahapto ( $\eta^5$ ): ocorre quando todos os átomos do anel pirazolato interagem com o centro metálico.



**Figura 2:** Modos de coordenação dos ligantes pirazólicos.

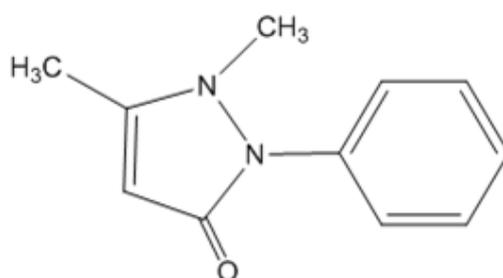
<sup>5</sup>Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; *Inor. Chim. Acta.* **2003** (42) 6741-6748.

Outro fator importante a ser destacado sobre essa classe de compostos refere-se à posição dos substituintes nos anéis pirazolínicos, pois os substituintes nas posições 3 e 5 do anel do pirazol podem modificar as propriedades estéricas desses ligantes, enquanto que o substituinte na posição 4 pode, principalmente, alterar as suas propriedades eletrônicas.<sup>5</sup>

Por outro lado, apesar da química de coordenação dos pirazóis ser bem investigada, o emprego destes compostos na formação de complexos envolvendo metais de transição de diferentes números de coordenação, encontra-se ainda em desenvolvimento.

### 3.2 DERIVADOS PIRAZOLÍNICOS

A descoberta dos derivados pirazolínicos, data de aproximadamente 1884, quando o químico alemão Ludwing Knorr tentava sintetizar derivados quinolínicos e obteve acidentalmente a antipiridina, conhecida também como fenazona ilustrada na Figura 3, que é um analgésico com atividade antipirética e antireumática, porém muito tóxico.<sup>10</sup>



**Figura 3:** Representação estrutural da fenazona.

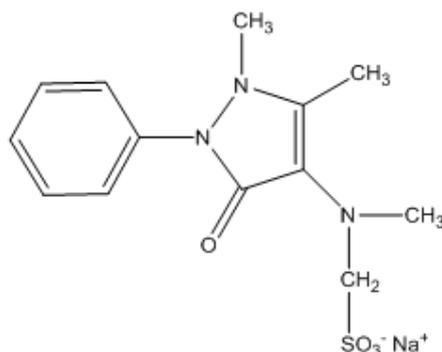
Em consequência desse efeito indesejável, o interesse por essa classe de compostos diminuiu, no entanto, em 1921 foi obtida pelo laboratório Hoechst a Dipirona, um derivado pirazolínico com atividade antipirética e analgésica.

<sup>5</sup> Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; *Inor. Chim. Acta.* **2003** (42) 6741-6748.

<sup>11</sup> Beirith, A.; Santos, A. R. S.; Rodrigues, A. L. S.; *Eur. J. Pharm.* **1998** (345) 223-245.

Essa droga foi introduzida comercialmente em 1922, sendo denominada genericamente como Metamizol e conhecida popularmente como Novalgina<sup>®</sup>.<sup>11</sup>

Desde o surgimento da Dipirona ilustrada na Figura 4, inúmeros derivados pirazolínicos vêm sendo sintetizados e estudados.



**Figura 4:** Estrutura química da Dipirona.

Além das propriedades mencionadas acima, inúmeros estudos têm relatado outras aplicações dos derivados pirazolínicos, tais como em atividades antimicrobianas, propriedades luminescentes, aplicação como catalisadores, entre outras.<sup>12</sup>

### 3.3 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO OURO

O crescimento exponencial do interesse de pesquisa envolvendo os metais de transição do grupo 11, como o cobre, o ouro e a prata nesta década levaram à descoberta de interessantes propriedades e aplicações destes metais. Tais pesquisas englobam estudos sobre estados de oxidação, química de coordenação, propriedades luminescentes, catalisadores e atividades antimicrobianas.<sup>13-15</sup>

<sup>11</sup>Beirith, A.; Santos, A. R. S.; Rodrigues, A. L. S.; *Eur. J. Pharm.* **1998** (345) 223-245.

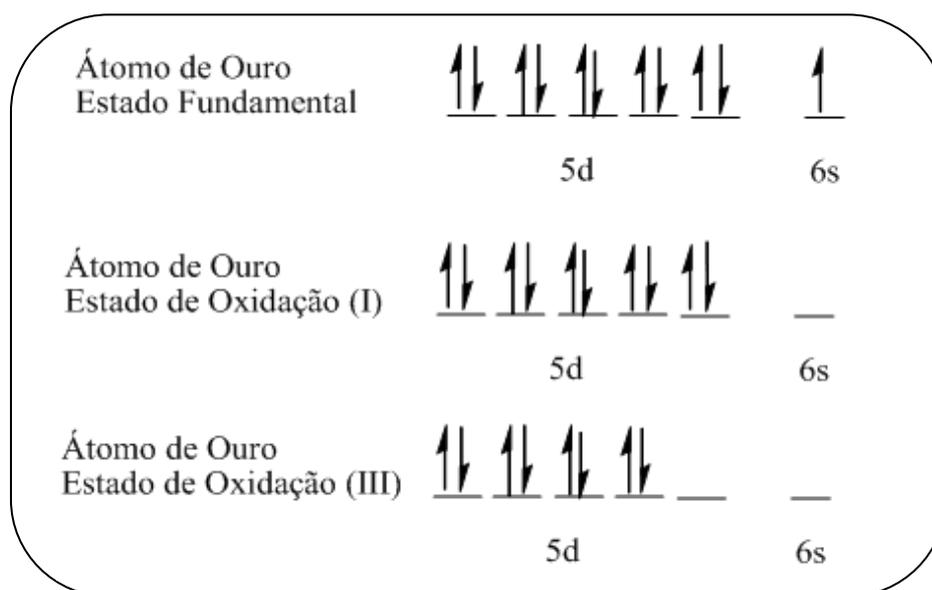
<sup>12</sup>Halcrow, M. A.; *Dalton Trans.* **2009** (12) 2059-2073.

<sup>13</sup>Deacon, G. B.; Shen, Q.; *J. Organomet. Chem.* **1996** (511) 1-17.

<sup>14</sup>Fernandez, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Laguna, M.; Luzuriaga, J. M. L.; Olmos, E.; *J. Organomet. Chem.* **1996** (514) 169-175.

<sup>15</sup>Khan, N. I.; Staples, R. J.; King, C.; Fackler, J. P.; Winpenny, R. E. P.; *Inorg. Chem.* **1993** (32) 5800-5807.

Visando simplificar a revisão da literatura optou-se em discorrer apenas sobre os compostos de ouro com estado de oxidação (I) e (III), que se apresentam como os estados de oxidação mais importantes e mais estudados para a formação de complexos de ouro. Observando sua distribuição eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1$  e seu diagrama de orbitais atômicos representados no Esquema 1, pode-se compreender melhor o átomo de ouro.



O ouro em seu estado fundamental possui um elétron  $s$  no orbital mais externo, além de um nível  $d$  completo, este metal conduz bem a eletricidade e tende a ser pouco reativo.<sup>16</sup>

A química de coordenação dos complexos de Au(I) esta bem estabelecida. A característica mais marcante deste íon  $d^{10}$  do grupo de metais de transição 11 é a formação de complexos de Au(I) lineares, apresentando uma forte tendência a formar complexos bicoordenados do tipo L-Au-X, onde “L” é uma base de Lewis neutra (por exemplo, fosfinas e tioéteres) e onde “X” é um halogênio, pseudo-halogênio, arila ou grupo alquila. Sendo que também existem complexos tri e tetracordenados de Au(I), embora eles sejam menos comuns.<sup>17-19</sup>

<sup>16</sup>Bates, P. A.; Waters J. M.; *Inorg. Chim. Acta.* **1984** (81) 151-156.

<sup>17</sup>Teets, T. S.; Partyka, D. V.; Esswein, A. J.; Updegraff, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G.; *Inorg. Chem.* **2007** (46) 6218-6220.

<sup>18</sup>Hashmi, A. S. K.; Ramamurthi, T. D.; Rominger, F.; *J. Organometallic Chem.* **2009** (694) 592-597.

<sup>19</sup>Khin, C.; Hashmi, S. K.; Rominger, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 1063-1069.

Entretanto o Au(III) é o íon mais comum e estável do ouro, sua configuração é  $d^8$  e forma complexos quadrado-planares, semelhantes aos complexos de platina, sendo que maioria dos estudos de luminescência envolvem compostos de Au(III), porém demais estudos de complexos de Au(I) demonstram que estes compostos também possuem propriedades luminescentes.<sup>20</sup>

As aplicações dos complexos de Au(I) e Au(III) em sistemas biológicos, sua utilização como fármacos e suas propriedades ópticas, encontram-se descritas nos próximos tópicos.

### 3.4 COMPLEXOS DE OURO E SUAS APLICAÇÕES EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

Particularmente as propriedades medicinais dos complexos de Au(I) e Au(III), têm sido exploradas em toda história da civilização, mesmo em culturas antigas como a da Índia e do Egito o mesmo já era utilizado na preparação de diversos medicamentos. A primeira aplicação terapêutica do ouro pode ser datada por volta de 2500 a.C na China, onde o ouro era utilizado para o tratamento de doenças de pele, tais como a varíola, úlceras e sarampo.<sup>21</sup>

Além disso, naquela época relacionava-se os elixires de ouro com a imortalidade, algumas culturas como a japonesa ainda acreditavam que adicionando-se foliculos de ouro em bebidas, tais como o chá, saquê ou alimentos, poderia obter-se benefícios para a saúde.<sup>22-24</sup>

Apesar de todos os benefícios que os compostos de ouro proporcionavam, vários efeitos tóxicos foram sendo observados ao longo dos anos, e para evitar esses efeitos indesejáveis, os alquimistas procuravam fazer “elixires” de “ouro potável” que nada mais era do que uma mistura de várias plantas e ervas, onde o cianeto presente nas plantas reagia com o ouro em solução, formando-se complexos de ouro-cianeto.<sup>25,26</sup>

<sup>20</sup> Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, p. 293-318.;**1999**.

<sup>21</sup> Corbi, P. P.; Fiori, A. T. M.; Lustrì, W. R.; Magalhães, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2011** (14) 738-740.

<sup>22</sup> Raubenheimer, H. G.; Strasses, E. C.; Gabrielli, F. W.; *New. J. Chem.* **2008** (32) 138-150.

<sup>23</sup> Seward, C.; Chan, J.; Song, D.; Wang, S.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 1112-1120.

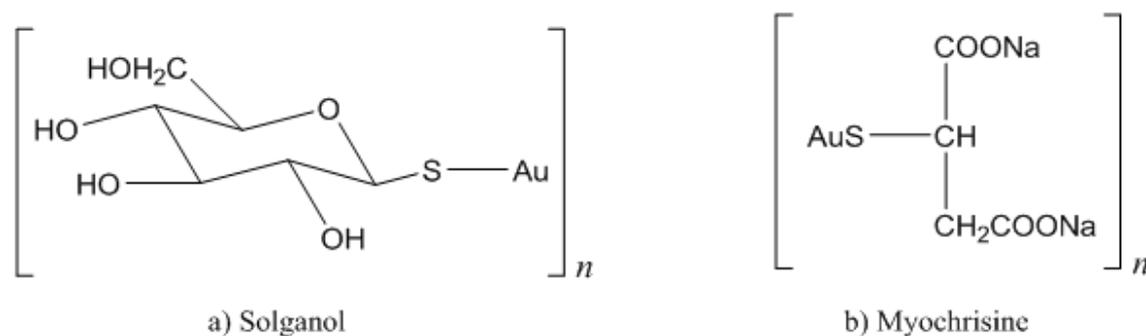
<sup>24</sup> Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Lodeiro, C.; Cano, M.; *Dalton Trans.* **2008** 6912-6924.

<sup>25</sup> Fillat, M. F.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Latorre, E.; Ortego, L.; Villacampa, D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** 1487-1495.

<sup>26</sup> King, C.; Khan, M. N. I.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; *Inorg. Chem.* **1992** (31) 3236-3238.

Embora os complexos de Au(I) e Au(III) terem sido historicamente utilizados para o tratamento de uma ampla gama de enfermidades, a utilização racional do ouro na medicina a chamada crisoterapia (chrysos= ouro, em grego), data de aproximadamente 1890 quando o bacteriologista Robert Koch descreveu a inibição *in vitro* do bacilo da tuberculose pulmonar. A partir deste estudo o seu leque de aplicações foi estendido ao tratamento da artrite reumatóide em 1929, quando o médico francês Jacque Forestier observou serem os mesmos mais eficazes na terapia desta doença, do que na tuberculose.<sup>27-29</sup>

Desde então a eficácia dos complexos de ouro, que contêm em sua estrutura ligante com átomos de enxofre, especialmente os derivados de tióis, vem sendo utilizada no tratamento da artrite reumatóide, tendo suas propriedades anti-artríticas comprovadas. As primeiras drogas utilizadas desta classe de compostos são o Myochrisine e o Solganol, ilustrados na Figura 5, que apresentam ouro no estado de oxidação +1 e cujas estruturas são poliméricas.<sup>30</sup>



**Figura 5:** a) representação estrutural do Solganol. b) representação estrutural da Myochrisine.

Apesar da excelente aplicação destes complexos, o Solganol (com ligante tioglucose) e o Myochrisine (com o ligante tiomalato) são solúveis em água podendo ser administrados apenas através de injeção intramuscular.

<sup>27</sup> Jones, W. B.; Yuan, J.; Narayanaswamy, R.; Young, M. A.; Elder, R. C.; Bruce, A. E.; Breuce, M. R. M.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 1996-2001.

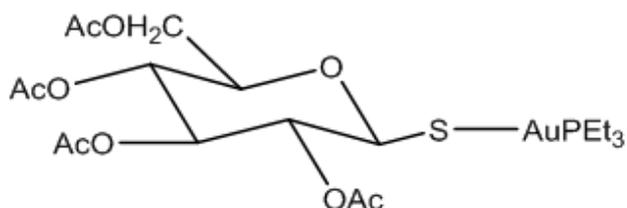
<sup>28</sup> Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 6330-6336.

<sup>29</sup> Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; Fackler, Jr.; *Inor. Chim. Acta.* **2004** (357) 1761-1766.

<sup>30</sup> Hanan, E.A.; Ahmed, A.M.; Fackler, J.P.; Burini, A.; Galassi R.; Luzuriaga, J. M.L.; Olmos, M. E.; *Coord. Chem. Rev.* **2009** (253) 1661-1669.

Além disso, há o acúmulo de ouro no fígado e em outros tecidos, podendo por uso prolongado originar efeitos adversos como intoxicação dos rins e perda excessiva de proteínas através da urina.<sup>31</sup>

Diante desses efeitos, alguns pesquisadores passaram a buscar uma droga alternativa para o tratamento da artrite reumatóide que apresentasse atividade pela via oral, esperando-se diminuir os níveis de ouro no sangue dos pacientes, e evitando o acúmulo do metal sobre os tecidos. Como resultado desta busca por volta de 1960, Smith Kleine e French, sintetizaram a Aurofina, ilustrada na Figura 6, que em contraste aos seus antecessores é um complexo monomérico com ligantes trietilfosfina e 2,3,4,6-tetra-O-acetil- $\beta$ -1-D-tioglucose.<sup>31</sup>



**Figura 6:** Representação estrutural da aurofina.

Os resultados de testes com a Aurofina levaram a aprovação desta droga para uso clínico nos Estados Unidos, em maio de 1985, demonstrando ser este novo composto capaz de aliviar os sintomas e impedir o curso progressivo da doença. Sendo ainda até hoje muito empregado no tratamento da artrite reumatóide e como agente antitumoral, sendo em alguns casos melhor que a cisplatina.<sup>30,31</sup>

Em consequência dos efeitos biológicos já relatados, a comunidade química tem demonstrado crescente interesse na síntese de complexos de ouro (I), especialmente, os complexos que contenham a unidade P–Au–S. Estes complexos recebem uma atenção considerável, em parte porque são estruturalmente relacionados com a aurofina, e em partes porque a maioria dos complexos de ouro tem demonstrado características químicas que são muito próximas aos complexos de platina empregados clinicamente.<sup>32</sup>

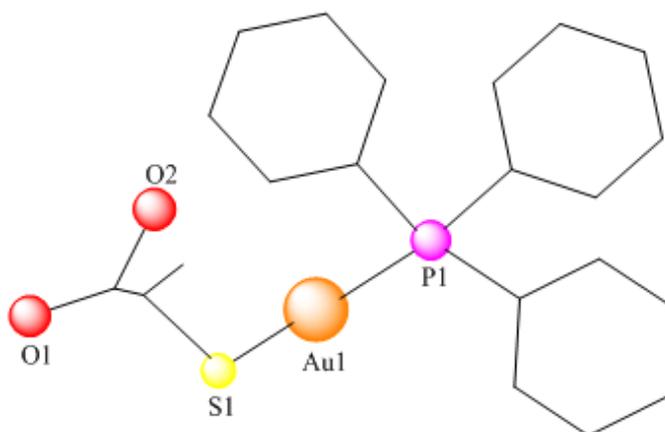
<sup>30</sup> Hanan, E.A.; Ahmed, A.M.; Fackler, J.P.; Burini, A.; Galassi R.; Luzuriaga, J. M.L.; Olmos, M. E.; *Coord. Chem. Rev.* **2009** (253) 1661–1669.

<sup>31</sup> Barnard, P. J.; Berners, S. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2007** (251) 1889–1902.

<sup>32</sup> Wang, S. Shao, W.; Li, H.; Liu, C.; Wang, K.; Zhang, J.; *Eur. J. Med. Chem.* **2011** (46) 1914–1918.

Esses novos complexos de ouro (I) que vem sendo estudados apresentam propriedades citotóxicas para várias linhas de tumores, sendo alguns deles mais eficazes contra tumores resistentes a cisplatina. As fosfinas de ouro presentes nestes complexos são responsáveis por interagir com o DNA, podendo também interagir com outros sítios celulares, sendo que os compostos fosfina ouro-tiolato tem demonstrado serem mais eficientes do que os tiolatos de ouro, indicando a importância do ligante fosfina para a atividade antitumoral.<sup>33</sup>

Por exemplo, o complexo de Au (I) [(PPh<sub>3</sub>)Au(2-Hmpa)], onde Hmpa= hexametilfosforamida e PPh<sub>3</sub>= trifenilfosfina, ilustrado na Figura 7, que contém a unidade P→Au–S e apresenta interessantes aplicações como agente antimicrobiano e agente antitumoral.<sup>34</sup>



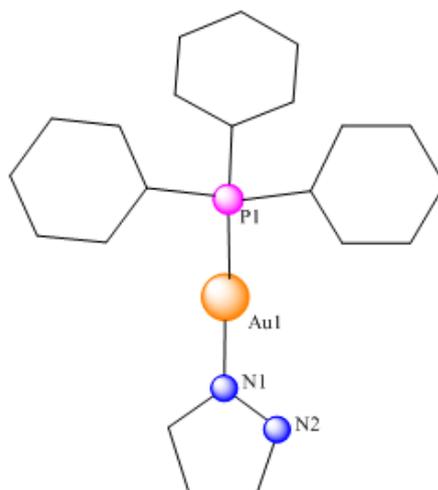
**Figura7:** Estrutura molecular do complexo de Au (I) [Au(2-Hmpa)(PPh<sub>3</sub>)] que contém a unidade P-Au-S.

Na Química Medicinal destacam-se compostos de fórmula geral [(PPh<sub>3</sub>)Au(L)], onde (L = pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol) que demonstraram atividade antimicrobiana seletiva e efetiva contra duas bactérias Gram-positivas, *B. subtilis*, *S. aureus*, e atividade modesta contra a levedura *C. albicans*.

<sup>33</sup> Barreiro, E.; Casas, J.S.; Couce, M.D.; Sanchez, A.; Gonzales, A.S.; Sordo, J.; Varela, J.M.; Vazquez, E.M.; *J. Inorg. Biochem.* **2008** (102) 184–192.

<sup>34</sup> Kenji, N.; Satoshi, Y.; Ryusuke, N.; Hironari, Y.; Noriko, C.K; Kei, O.; Chieko, K.; *J. Inorg. Biochem.* **2003** (95) 208-220.

Como é o caso deste complexo de Au(I) com pirazol, de fórmula  $[(PPh_3)Au(pz)]$ , ilustrado na Figura 8.<sup>35</sup>

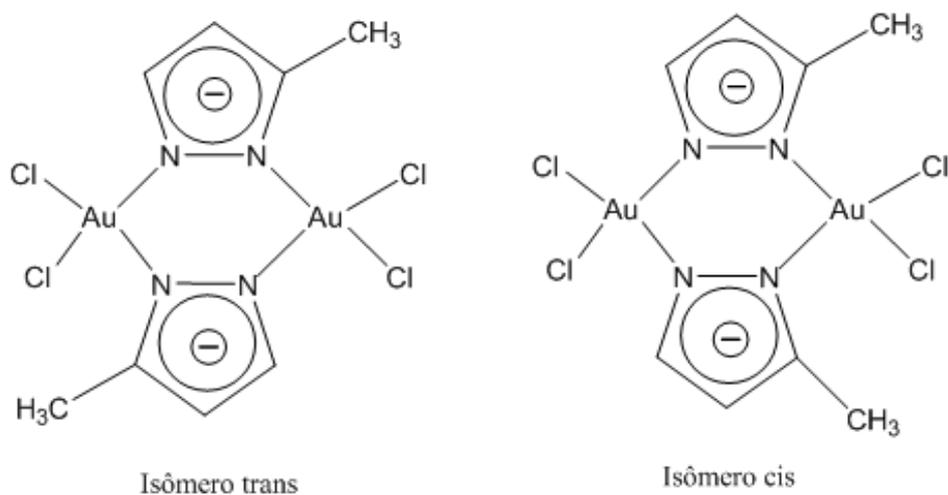


**Figura 8:** Estrutura molecular do complexo  $[(PPh_3)Au(pz)]$ .

Demais complexos de ouro contendo pirazóis que tiveram suas atividades antitumorais testadas em linhagens tumorais humana, tais como câncer de tireóide (8505C), câncer de pulmão (A549), câncer de ovário (A2780), demonstraram após os testes realizados serem mais ativos que a cisplatina para esses tipos de tumores, estes complexos encontram-se ilustrados na Figura 9 e possuem as fórmulas gerais  $[Au(pz)Cl_2]_2$  e  $[Au(mpz)Cl_2]_2$ , onde Hpz = pirazol e Hmpz = 3-metilpirazol.<sup>36</sup>

<sup>35</sup> Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; Munehiro, O.; *J. Inorg. Biochem.* **2000** (78) 363-370.

<sup>36</sup> Biing, C.T.; Ju-Hsiou, L.; Gene-Hsiang, L.; Shie-Ming, P.; *Inor. Chim. Acta.* **2004** (357) 1405-1410.



**Figura 9:** possíveis fórmulas estruturais para o composto  $[\{Au(mpz)Cl_2\}_2]$ .

Estes novos complexos de ouro demonstram a vantagem de possuírem maior seletividade como agentes antimicrobianos, podendo vir a combater as bactérias e os fungos que se encontram resistentes aos fármacos convencionalmente utilizados, e formar novos compostos úteis para fins terapêuticos.<sup>37</sup>

### 3.5 COMPLEXOS DE OURO E SUAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES

Demais estudos revelam que os compostos de Au(I) e Au(III) também exibem propriedades luminescentes que são de grande interesse devido as suas aplicações em dispositivos eletrônicos, sendo que estes compostos costumam ainda apresentar maior estabilidade ao ar e a umidade.<sup>38</sup>

Outro efeito que torna os estudos de compostos de Au(I) e (III) interessantes é o fato de que com a alteração do ligante e da geometria de coordenação dos complexos as energias de emissão dos compostos podem se estender ao longo de uma ampla gama espectral, resultando em compostos luminescentes de cores variadas.<sup>39</sup>

<sup>37</sup> Anvarhusein, A. I.; Mohammed, F.; Saeed, A.; Lahcène, O.; *Polyhedron* **2003** (22) 1349-1354.

<sup>38</sup> Sudhir, R.; Shen-Yi, L.; Kuo-Chu, H.; Yun, C.; Wei-Li, C.; Chao-Shiuan, L.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 1248-1255.

<sup>39</sup> Godefroid, G.; Jingping, Z.; *Chem. Phys. Let.* **2005** (410) 302-306.

Considerando-se esses benefícios, os complexos de metais de transição são cada vez mais utilizados em dispositivos eletrônicos, sendo que as novas tecnologias exigem a utilização de dispositivos baseados nas propriedades físicas, como por exemplo, transporte de carga ou emissão de luz. Sendo que os complexos emissores de luz podem ser empregados em monitores de células solares, componentes de imagem e na utilização de diodos transmissores de luz, os chamados LEDs.<sup>40</sup>

Os primeiros estudos de compostos luminescentes de Au(I) com fosfinas, foram descritos por Fackler e seus colaboradores no ano de 1992, onde foram sintetizados uma série de compostos de ouro com fosfinas dentre eles os complexos  $(PPh_3)_2AuCl$ ,  $(PPh_3)AuBh_4$ ,  $(PPh_3)_2AuPF_6$ .

Através dos dados coletados na espectroscopia de emissão, observaram que o complexo  $(PPh_3)_2AuCl$  possuía emissão em um comprimento de onda de 513nm, o complexo  $(PPh_3)AuBh_4$  em 481nm e o complexo  $(PPh_3)_2AuPF_6$  em 493 nm, porém esses complexos emitiram fracamente na região do azul do espectro eletromagnético, sendo as emissões observadas atribuídas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático da fenila.<sup>41</sup>

Por algum tempo esse grupo pesquisadores acreditaram que a luminescência observada nos compostos de ouro com ligantes fosfinas, era devido as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis das fenilas presentes na trifenilfosfina, porém estudos envolvendo reações de substituição das fosfinas aromáticas, por fosfinas contendo grupos alquílicos, demonstraram que a luminescência era mantida nestes compostos.

Comprovou-se assim, que as emissões obtidas não eram provenientes de transições dos anéis aromáticos das fenilas, pois neles só há transição interna do ligante do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , logo a emissão observada passou a ser atribuída a transições centradas no metal (MC).<sup>42</sup>

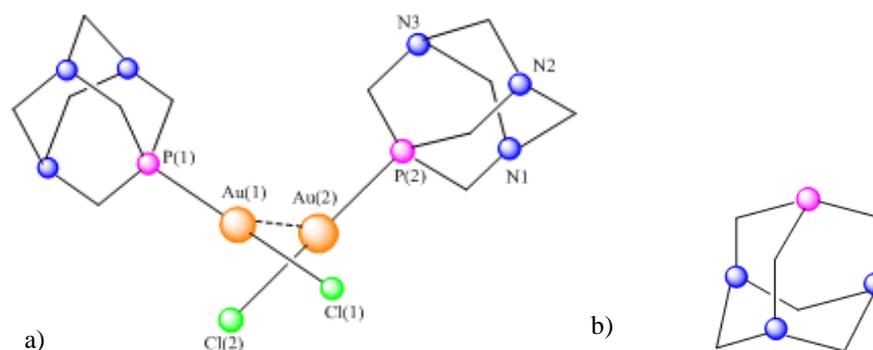
---

<sup>40</sup> Fernandez, D.M.I.; Garcia, M.; Bardaj, A.; Laguna, M. E. *Dalton Trans.* **2008** 2633-2642.

<sup>41</sup> Khan, I.; Richard, J. S.; Christopher, K.; Fackler, J. P.; Winpenny, R. E. P.; *Inorg. Chem.* **1993** (32) 5800-5807.

<sup>42</sup> Sanna, G.; Pilo, M.I.; Minghetti, G.; Cinellu, M.A.; Spano, N.; Seeber, R.; *Inor. Chim. Acta.* **2000** (310) 34-40.

Como exemplo pode-se descrever a síntese do complexo (TPA)AuCl ilustrado na Figura 10a e o seu respectivo ligante TPA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) ilustrado na Figura 10b.



**Figura 10** a): Representação estrutural do complexo (TPA)AuCl. b) TPA (1,3,5-triaza-7- fosfaadamantano).

Este complexo foi obtido através da mistura reacional (1:1) de TPA, com (Me<sub>2</sub>S)AuCl em uma solução de CH<sub>3</sub>CN a temperatura ambiente, posteriormente os cristais foram obtidos através da lenta evaporação do solvente.<sup>43</sup>

A análise estrutural revelou que o complexo pertence ao grupo espacial *Pbcn* (N° 60 – *International Tables for Crystallography*). A esfera de coordenação do átomo de Au(1) é composta por um átomo de P(1) proveniente do ligante TPA e por um átomo de Cl(1), sendo que o P(1) e o Cl(1) coordenam-se simultaneamente e de forma monodentada ao centro metálico de ouro (I). Da mesma forma a esfera de coordenação do átomo de Au(2) é composto por um átomo de P(2) e por um átomo de Cl(2), que também se coordenam de forma monodentada ao centro metálico.

O átomo de Au(1) encontra-se ainda interagindo através de um contato ouro-ouro com o átomo de Au(2) na ordem de 3,107(2) Å. As coordenações aos centros metálicos conferem a este complexo uma geometria tricoordenada.

Os estudos de emissão do complexo (TPA)AuCl realizadas no estado sólido, demonstraram que o complexo sintetizado quando excitado em 290 nm, possui luminescência em 674 nm que corresponde a cor amarelo do espectro eletromagnético, sendo esta emissão atribuída a transições centradas no metal (MC) e proveniente da interação Au-Au na ordem de 3,092(Å).

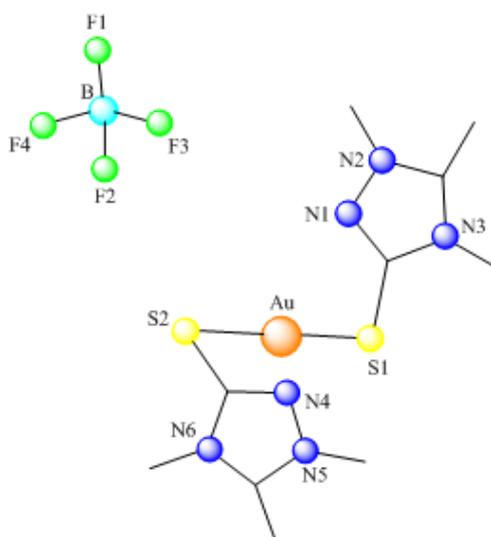
<sup>43</sup> Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 75-83.

Os complexos de ouro que apresentam este tipo de interação Au-Au, sofrem um deslocamento para a região que corresponde ao vermelho do espectro eletromagnético.<sup>43</sup>

Novos estudos de complexos luminescentes de ouro foram surgindo e os haletos passaram a ser substituídos por ligantes que continham em sua estrutura átomos de nitrogênio ou enxofre. Com essa mudança foi possível observar que os espectros de emissão passaram a se deslocar para maiores comprimentos de onda, saindo da região do ultravioleta e atingindo as regiões do espectro eletromagnético que correspondem ao azul, verde, amarelo e vermelho.<sup>21-23</sup>

Como exemplo, pode-se citar o complexo de Au(I) com tiolato ilustrado na Figura 11, preparado através de uma solução de 1 mol de bis (trimetilureia) de ouro (I) tetrafluoroborato com 2 mols de tiolato mesoiônico em aquecimento.

Observou-se a formação de um precipitado branco, o produto foi filtrado e lavado com etanol, e seco a vácuo, com um rendimento aproximado de 86%, sendo posteriormente recristalizado com água morna.



**Figura 11:** Estrutura molecular do complexo de Au(I) com tiolato com o contra íon BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

<sup>21</sup> Corbi, P. P.; Fiori, A. T. M.; Lustrì, W. R.; Magalhães, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2011** (14) 738-740.

<sup>22</sup> Raubenheimer, H. G.; Strasses, E. C.; Gabrielli, F. W.; *New. J. Chem.* **2008** (32) 138-150.

<sup>23</sup> Seward, C.; Chan, J.; Song, D.; Wang, S.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 1112-1120.

A esfera de coordenação do átomo de Au(I) é composta por dois átomos de enxofre provenientes do ligante tiolato, que se coordenaram simultaneamente e de forma monodentada ao centro metálico. Os estudos de emissão demonstram que esse complexo apresenta propriedades luminescentes, sendo muito utilizado como sensibilizador em emulsões fotográficas.<sup>44,45</sup>

De forma geral, as observações dos perfis de emissão para os complexos sintetizados com ligantes contendo enxofre, sugerem que a excitação é proveniente do orbital do enxofre presente no ligante não sendo associado ao grupo fenil, logo as transições envolvidas são do tipo LMCT do S→Au-P.<sup>46</sup>

Porém uma série de estados emissores diferentes tem sido propostos para o ouro (I), incluindo complexos com transições centradas no metal (MC), transferência de carga ligante-metal (LMCT), transferência de carga metal-ligante (MLCT) ou transferências internas do ligante (IL), sendo que muitas vezes a combinação de duas ou mais transições tem sido atribuídas para explicar as emissões observadas nestes compostos.<sup>46</sup>

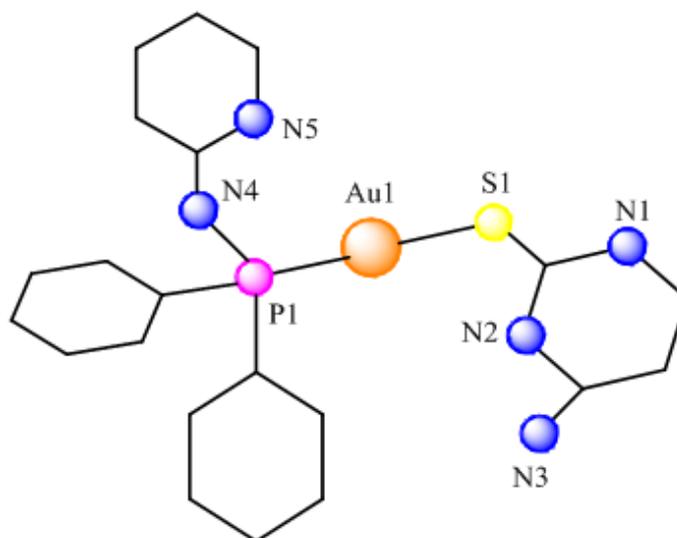
Além disso, alguns autores acreditam que a luminescência em complexos de Au(I), além das transições já mencionadas, podem estar relacionadas com interações do tipo Au-Au, pois estes tipos de interação podem vir a formar um novo conjunto de orbitais onde novos tipos de transições são passíveis de ocorrer.

Porém segundo relatos descritos na literatura essa interação Au-Au não é uma condição necessária para que ocorra a luminescência, fato que se comprova através dos compostos monoméricos como é o caso do complexo ilustrado na Figura 12, que apresenta a unidade S→Au-P e apresenta emissão no comprimento de onda de 413 nm além de propriedades antimicrobianas.<sup>46</sup>

<sup>44</sup> Deaton, J. C.; Luss, H. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1999** 3163–3167.

<sup>45</sup> Bardají, M.; Laguna, A.; Orera, V. M.; Villacampa, M. D.; *Inorg. Chem.* **1998** (37) 5125-5138.

<sup>46</sup> Chin-Wing, C.; Wing-Tak, W.; Chi-Ming, C.; *Inorg. Chem.* **1994** (33) 1266-1272.



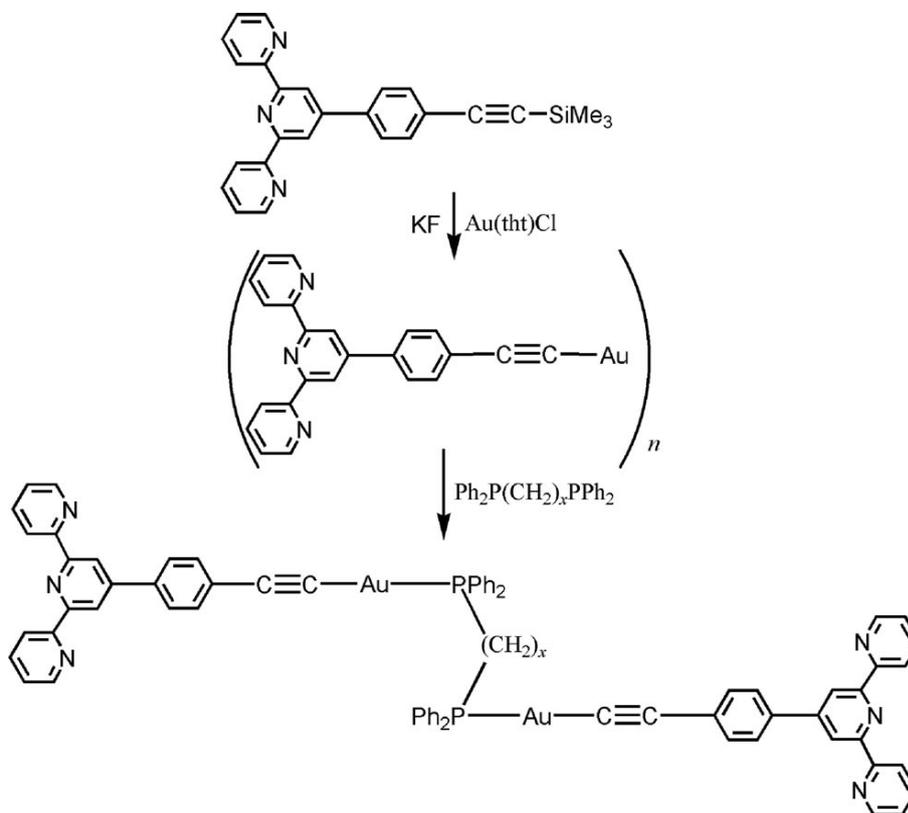
**Figura 12:** Estrutura de raio-x de um composto mononuclear que apresenta propriedades luminescentes e antimicrobianas.

Os complexos de ouro podem ser utilizados ainda como sensibilizadores, que tornam a luminescência e a transferência de carga de outros complexos, tais como os complexos de lantanídeos (III) mais favoráveis, como, por exemplo, o complexo fosfano-acetileto de ouro (I) obtido através da reação de ligante difosfano com o composto  $(\text{tpyC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CAu})_n$ , purificado por cromatografia e recristalizado em diclorometano, obtendo-se cristais amarelos.<sup>27,28</sup>

<sup>27</sup> Jones, W. B.; Yuan, J.; Narayanaswamy, R.; Young, M. A.; Elder, R. C.; Bruce, A. E.; Breuce, M. R. M.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 1996-2001.

<sup>28</sup> Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 6330-6336.

A síntese e obtenção do complexo  $(\text{tpyC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CAu})_n$ , encontra-se ilustrado no Esquema 2.



A análise estrutural revelou que o complexo cristaliza no sistema monoclinico pertence ao grupo espacial  $C2/c$ . Este complexo possui a unidade  $\text{C}-\text{Au}-\text{P}$ , sendo muito utilizado como dopante dentro de uma matriz orgânica, tornando-o um sensibilizador que aumenta a eficiência externa dos dispositivos eletrônicos feitos a partir de complexos de lantanídeos (III) (Lantanídeos= Eu e Yb).<sup>47</sup>

<sup>47</sup> Xiu-Ling, L.; Ke-Juan, Z.; Juan-Juan, L.; Xin-Xin, C.; Zhong-Ning, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 3449-3457.



## 4.0 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.<sup>48</sup>

## 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho médio foram obtidos em um espectrômetro FT/IR- 4100 Jasco, na janela espectral de 400 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando a amostra em KBr.

### 4.1.2 Difração de raios-X

A coleta de dados de difração de raios-X dos complexos sintetizados, foi realizada a 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 $\alpha$ . As estruturas foram resolvidas através de métodos diretos, com o programa SHELXS-97.<sup>49</sup> As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND<sup>50</sup> e ORTEP<sup>51</sup>.

---

<sup>48</sup>Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edição Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.

<sup>49</sup>Lin, J. C. Y.; Tang, S. S.; Vasam, C. S.; You, W. C.; Ho, T. W.; Huang, C. H.; Sun, B. J.; Huang, C. Y.; Lee, C. S.; Hwang, W. S.; Chang, A. H. H.; Lin, I. J. B.; *Inorg. Chem.* **2008** (47) 2543-2551.

<sup>50</sup>Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".

<sup>51</sup>Farrugia, L. J.; ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.* **1997**.

A Tabela 1 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas sintetizadas.

**Tabela 1:** Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os complexos de (1-3).

|   | Complexo (1)  | Complexo (2)   | Complexo (3)   |
|---|---|--|--|
| Fórmula Molecular                                   | C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> AuF <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S | C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> AuClF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S | C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> S |
| Massa Molecular (g)                                 | 936,62  | 920,02   | 1414,71  |
| Radiação utilizada                                  | λ=0,71073   | λ=0,71073  | λ=0,71073  |
| Mo-Kα   |   |  |  |
| T° (K)  | 296(2)  | 296(2)   | 293(2)   |
| Sistema Cristalino                                  | Monoclínico   | Monoclínico  | Triclínico   |
| Grupo Espacial                                      | P2 <sub>1</sub> /n  | P2 <sub>1</sub> /n   | P $\bar{1}$  |
| Parâmetros de Cella                                 |   |  |  |
| a (Å)   | 15,5613(4)  | 15,6284(5)   | 9.8851(13)   |
| b (Å)   | 14,8584(4)  | 15,0018(5)   | 16.420(2)  |
| c (Å)   | 16,1960(5)  | 16,2236(5)   | 16.891(2)  |
| α (°)   | 90,00   | 90,00  | 73.485(7)  |
| β (°)   | 106,1860(10)  | 105,583(2)   | 81.600(8)  |
| γ (°)   | 90,00   | 90,00  | 87.597(8)  |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 3596,34(17)   | 3663,9(2)  | 2600.3(6)  |
| Número de fórmulas elementares                      | Z = 4   | Z = 4  | Z=2  |
| Densidade Calculada Mg/m <sup>3</sup>               | 1,730   | 1,668  | 1,807  |
| Coefficiente linear de absorção (mm <sup>-1</sup> ) | 4,307   | 4,291  | 5,931  |
| F (000)   | 1844  | 1800   | 1368   |
| Dimensão do cristal (mm)                            | 0,75 x 0,35 x 0,17  | 0,30 x 0,30 x 0,21   | 0,12 x 0,15 x 0,16   |
| Região de varredura angular                         | 1,90 a 27,15°   | 2,51 a 27,8°   | 1,27 a 27,28°.   |
| Índices de varredura                                | -19<=h<=19<br>-19<=k<=17<br>-20<=l<=20  | -17<=h<=20<br>-19<=k<=15<br>-17<=l<=20   | -12<=h<=12<br>-21<=k<=21<br>-21<=l<=20   |
| Número de reflexões coletadas                       | 53788   | 48416  | 67752  |
| Número de reflexões independentes                   | 7925 [R(int) = 0,0291]  | 7846 [R(int) = 0,0229]   | 11316 [R(int) = 0.2568]  |
| Correção de absorção                                | Multi-scan  | Multi-scan   | Multi-scan (SADABS)  |
| Dados/Restrições/Parâmetros                         | 7925 / 0 / 453  | 7846 / 0 / 433   | 11316 / 0 / 623  |
| Índice R Final [I>2σ(I)]                            | R1 = 0,0253,<br>wR2 = 0,0609  | R1 = 0,0516<br>wR2 = 0,1772  | R1 =0.0694,<br>wR2 =0.1437   |
| Índice R (dados totais)                             | R1 = 0, 0370<br>wR2 = 0,0662  | R1 = 0,0650<br>wR2 = 0,1977  | R1 = 0.2468,<br>wR2 = 0.2079   |
| Densidade eletrônica residual. (e/Å <sup>3</sup> )  | 0,741 e -0,679  | 6,118 e -1,014   | 1,428 e -0,966   |

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

#### **4.1.3 Análise Elementar**

As análises elementares dos compostos sintetizados foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (Elementar Analysensysteme GmbH), a partir das amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os compostos sintetizados.

#### **4.1.4 Ponto de Fusão**

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em um aparelho DF-3600 Instrulherm.

#### **4.1.5 Espectroscopia de Absorção molecular na região do ultravioleta e visível**

Os dados espectrais de absorção no ultravioleta e no visível foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50 Conc/Varian. Os espectros foram obtidos em solução utilizando-se como solvente o diclorometano, sendo que as concentrações de todos os compostos analisados encontravam-se na ordem de  $2,5 \times 10^{-5}$ . Os espectros também foram realizados na forma sólida utilizando-se um filme fino formado sobre a superfície da cubeta de quartzo, com uma janela espectral de 200-800 nm.

#### **4.1.6 Espectroscopia de Fluorescência**

Os dados espectrais de excitação e emissão no ultravioleta e no visível foram obtidos em um espectrofluorímetro Cary Eclipse/Varian. Realizados em solução utilizando-se como solvente o diclorometano sendo que as concentrações de todos os compostos analisados encontravam-se na ordem de  $2,5 \times 10^{-5}$ . Os espectros também foram realizados na forma sólida, utilizando-se uma fibra óptica tipo Y sobre os cristais dos compostos em questão, com uma janela espectral de 200-800 nm.

## 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.2.1 Síntese do Composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl]

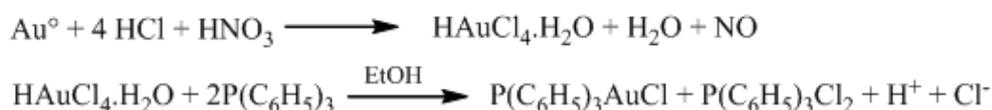
Para a síntese do composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl], seguiu-se o procedimento experimental descrito na literatura.<sup>52</sup>

Em um béquer de 250 mL, sob constante agitação e aquecimento, preparou-se 20 mL de uma solução de água-régia (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl concentrado) e adicionou-se 0,3360 g (1,7 mmol) de ouro metálico. Durante 1 hora acrescentou-se varias porções de HCl concentrado à solução, totalizado-se 8 mL.

Após cessar o desprendimento dos vapores nitrosos, adicionou-se duas frações de 7 mL de álcool etílico num intervalo de tempo de 10 minutos, entre a primeira e a segunda adição, para a obtenção do H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> em solução. Em um béquer pesou-se 0,8871 g (3,38 mmol) de trifenilfosfina e solubilizou-se em 12 mL de álcool etílico. Aqueceu-se a solução ate que houvesse a completa solubilização da trifenilfosfina.

Colocou-se a solução H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O em um banho de gelo e sob agitação, adicionou-se lentamente a solução de trifenilfosfina ainda aquecida, sob a solução de ouro. A solução que inicialmente era amarela límpida, foi tornando-se branca leitosa. Após a completa adição a reação permaneceu em agitação e a baixa temperatura durante 1 hora. Observou-se a formação do complexo [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl], o qual foi filtrado e lavado com álcool etílico.

A síntese do composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl] é demonstrada no Esquema reacional 3:



As propriedades e dados físicos do composto seguem abaixo:

Propriedades: sólido branco, estável ao ar.

Rendimento 96%.

p.f.: 140° C

<sup>52</sup> Hussian, M. S.; *Acta Cryst.* **1987** (43) 450-453.

#### 4.2.2 Síntese dos Ligantes (1-tiocarbamoil-5-(4-fluorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1H-pirazol), **L1** e (1-tiocarbamoil-5-(4-clorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1H-pirazol), **L2**

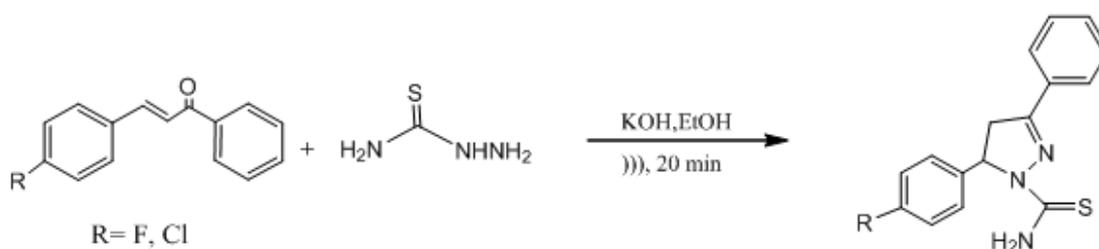
Para a síntese do ligante 1-tiocarbamoil-5-(4-fluorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1H-pirazol **L1**, seguiu-se o procedimental experimental descrito na literatura.<sup>53</sup>

Em um béquer de 25mL adicionou-se aproximadamente (2,0 mmol) de 3-(4-fluorofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona e 0,36g (4,0 mmol) de tiosemicarbazida, em seguida adicionou-se 10 mL de EtOH e KOH 0,22 g (4,0 mmol). Posteriormente a mistura reacional foi irradiada por uma sonda de ultra som, com uma frequência de 20 KHz, à temperatura ambiente (25°C).

O consumo completo do 3-(4-fluorofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona, ocorreu após 20 min, monitorado por cromatografia gasosa (CG). Após cessado o tempo reacional, resfriou-se o sistema e filtrou-se sob vácuo, lavando com pequenas porções de álcool etílico frio, deixou-se secar.

A síntese do ligante 1-tiocarbamoil-5-(4-clorofenil)-3-fenil-4,5-diidro-1H-pirazol **L2**, segue o mesmo esquema reacional do ligante **L1**, com a alteração do halogênio cloro pelo flúor.

A síntese dos ligante **L1** e **L2** seguem abaixo, ilustrado pelo Esquema reacional 4:



<sup>53</sup> Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P.; Ultrason. Sonochem. **2009** (16) 728-731.

As propriedades e dados físicos dos ligantes sintetizados encontram-se na abaixo Tabela 2:

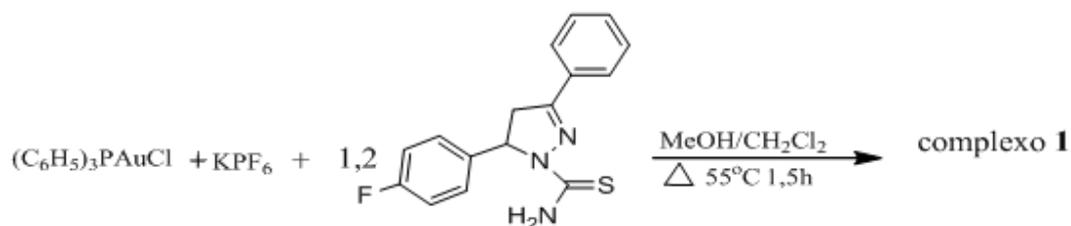
**Tabela 2:** Rendimento e ponto de fusão dos ligantes sintetizados.

|              | Ligante L1                   | Ligante L2                   |
|--------------|------------------------------|------------------------------|
| Propriedades | Sólido branco, estável ao ar | Sólido branco, estável ao ar |
| Rendimento   | 74%.                         | 78%.                         |
| p.f.         | 230 <sup>0</sup> C.          | 235 - 237 <sup>0</sup> C.    |

### 4.2.3 Síntese do complexo 1

Pesou-se 0,0494g (0,1mmol) de [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl] e solubilizou-se em uma mistura de 6 mL de metanol e 6 mL de diclorometano. Em seguida adicionou-se 0,0186 (0,1 mmol) de KPF<sub>6</sub> e em seguida 0,0360g (0,12mmol) do ligante L1.

Após adicionados todos os reagentes, deixou-se a solução reagir em refluxo a 55°C por 1,5 h. Os cristais apropriados à difração de raios-X foram obtidos por lenta evaporação do solvente, observando-se a formação dos mesmos de um dia para o outro. A síntese para a obtenção do complexo 1 segue abaixo, no Esquema reacional 5:



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

Propriedades: cristais incolores, estáveis ao ar.

Rendimento: 60%.

p.f: 180<sup>0</sup>C.

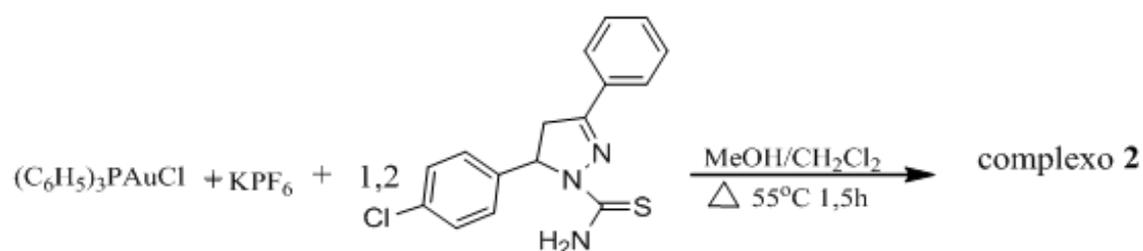
Análise elementar: valores encontrados: C, 44,93; H, 3,69; N, 4,45% .Valores calculados para C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>AuP<sub>2</sub>F<sub>7</sub>S (935,64 g/mol): C, 44,78; H, 3,53; N, 4,49%.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,78-7,76$  (m. 2 H. Ar), 7,66 (sa. 1 H. NH), 7,57-7,39 (m. 18 H. Ar), 7,18-7,15 (m. 2 H. Ar), 7,01-6,97 (m. 2 H. Ar), 6,93 (sa. 1 H. NH), 5,81 (dd. 1 H.  $J = 3,6$  Hz.  $J = 11,2$  Hz), 4,01 (dd. 1 H.  $J = 11,2$  Hz.  $J = 18,2$  Hz). 3,28 (dd. 1 H.  $J = 3,6$  Hz.  $J = 18,2$  Hz) ppm,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170,1$ . 162,4 (d.  $J_{\text{CF}} = 247,5$  Hz). 160,7. 136,0 (d.  $J_{\text{CF}} = 3,5$  Hz). 134,0 (d.  $J_{\text{CP}} = 13,5$  Hz). 132,4 (d.  $J_{\text{CP}} = 1,7$  Hz). 132,2. 129,7 (d.  $J_{\text{CP}} = 11,8$  Hz). 129,1. 129,0. 127,8. 127,4 (d.  $J_{\text{CF}} = 8,3$  Hz). 127,2. 116,2 (d.  $J_{\text{CF}} = 21,9$  Hz). 63,8. 44,1 ppm.

#### 4.2.4 Síntese do complexo 2

Pesou-se 0,0494g (0,1mmol) de  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$  e solubilizou-se em uma mistura de 6 mL de metanol e 6 mL de diclorometano. Em seguida adicionou-se 0,0186g (0,1 mmol) de  $\text{KPF}_6$  e em seguida 0,0644g (0,12mmol) do ligante **L2**.

Após adicionados todos os reagentes, deixou-se a solução reagir em refluxo a  $55^\circ\text{C}$  por 1,5 h. Os cristais apropriados à difração de raios-X foram obtidos por lenta evaporação do solvente, observando-se a formação dos mesmos de um dia para o outro. A síntese para a obtenção do composto **2** segue abaixo, no Esquema reacional 6:



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

Propriedades: cristais incolores, estáveis ao ar.

Rendimento: 65%.

p.f:  $150^\circ\text{C}$ .

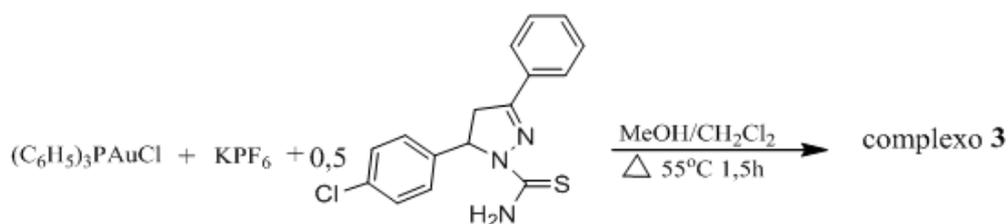
Análise elementar: valores encontrados: C, 44,22; H, 3,45; N, 4,45%. Valores calculados para  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{AuP}_2\text{F}_6\text{SCl}$  (920,04 g/mol): C, 44,38; H, 3,17; N, 4,56%.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,75\text{-}7,73$  (m. 2 H. Ar),  $7,53\text{-}7,40$  (m. 18 H. Ar),  $7,29\text{-}7,27$  (m. 2 H. Ar),  $7,15\text{-}7,13$  (m. 2 H. Ar),  $6,52$  (as. 1 H. NH),  $5,90$  (dd. 1 H.  $J = 3,7$  Hz.  $J = 11,3$  Hz),  $3,92$  (dd. 1 H.  $J = 11,3$  Hz.  $J = 18,0$  Hz),  $3,21$  (dd. 1 H.  $J = 3,8$  Hz.  $J = 17,9$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173,6$ .  $158,1$ .  $139,5$ .  $134,0$  (d.  $J_{\text{CP}} = 13,3$  Hz),  $133,8$ .  $132,3$  (d.  $J_{\text{CP}} = 2,2$  Hz),  $131,6$ .  $129,8$ .  $129,6$  (d.  $J_{\text{CP}} = 11,8$  Hz),  $129,2$ .  $129,0$ .  $127,3$ .  $127,0$ .  $63,3$ .  $43,5$  ppm.

#### 4.2.5 Síntese do complexo 3

Pesou-se  $0,0494\text{g}$  ( $0,1\text{mmol}$ ) de  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$  e solubilizou-se em uma mistura de  $6\text{ mL}$  de metanol e  $6\text{ mL}$  de diclorometano. Em seguida adicionou-se  $0,0186$  ( $0,05\text{ mmol}$ ) e em seguida de  $\text{KPF}_6$   $0,0360\text{g}$  ( $0,05\text{ mmol}$ ) do ligante **L2**.

Após adicionados todos os reagentes, deixou-se a solução reagir em refluxo a  $45^\circ\text{C}$  por  $1,5\text{ h}$ . Os cristais apropriados à difração de raios-X foram obtidos por lenta evaporação do solvente, observando-se a formação dos mesmos de um dia para o outro. A síntese para a obtenção do composto **3** segue abaixo, no Esquema reacional 7:



As propriedades e dados físicos do complexo sintetizado encontram-se abaixo: Propriedades: cristais incolores, estáveis ao ar.

Rendimento: 62%

p.f:  $190^\circ\text{C}$ .

Análise elementar: valores encontrados: C, 44,24; H, 3,14; N, 4,94%. Valores calculados para  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Au}_2\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6\text{SCl}_2$  ( $1414,71\text{ g/mol}$ ): C, 44,14; H, 3,13; N, 2,97%.

RMN  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta = 7,78\text{-}7,76$  (m. 2 H. Ar),  $7,72$  (as. 1 H. NH),  $7,57\text{-}7,39$  (m. 32 H. Ar),  $7,30\text{-}7,28$  (m. 2 H. Ar),  $7,11\text{-}7,10$  (m. 2 H. Ar),  $7,02\text{-}6,99$  (m. 1

H. Ar), 5,78 (dd. 1 H.  $J = 3,4$  Hz.  $J = 11,1$  Hz), 4,02 (dd. 1 H.  $J = 11,0$  Hz.  $J = 18,0$  Hz), 3,26 (dd. 1 H.  $J = 3,7$  Hz.  $J = 18,1$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR [100 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta =$  169,6. 161,0. 138,5. 134,3. 134,0 (d.  $J_{\text{CP}} = 12,7$  Hz). 132,4. 132,3. 129,7 (d.  $J_{\text{CP}} = 11,0$  Hz), 129,5. 129,1. 129,0. 127,9. 127,0. 63,9. 44,1 ppm.

---

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

## 5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A SÍNTESE

Todos os três complexos de Au(I), foram obtidos através da reação do [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl] com o KPF<sub>6</sub> em uma mistura equivalente de diclorometano e metanol, seguido da adição do respectivo ligante para cada síntese, conforme ilustrado no Esquema reacional 8.



Na química de coordenação os metais são considerados ácidos de Lewis, capazes de receber pares de elétrons, os ligantes por sua vez, são considerados bases de Lewis, capazes de doar pares de elétrons para formar ligações covalentes coordenadas.

No composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl] utilizado como material de partida na síntese dos compostos de **1** a **3**, a distância de ligação Au(I)⋯Cl é de aproximadamente 2,276(13) Å, indicando que o cloro está fortemente ligado ao centro metálico de Au(I), sendo uma ligação difícil de ser rompida. Porém, com a adição do KPF<sub>6</sub> o íon potássio passa a exercer maior atração pelo cloro em relação ao centro metálico de Au(I), assim a ligação Au(I)⋯Cl é rompida, formando-se em solução o sal KCl e o composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].<sup>54,55</sup>

O novo composto formado em solução [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], apresenta um centro metálico mais eletrofílico que o composto anterior [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl], reagindo facilmente com o ligante através do átomo de enxofre formando uma ligação coordenada Au(1)–S(1). A coordenação do ligante ao centro metálico de Au(I) (ácido de Lewis mole) através do átomo de enxofre S(1) (base de Lewis mole) é esperada, devido maior afinidade do Au(I) pelo átomo de enxofre do que pelo átomo de nitrogênio.

Por fim a esfera de coordenação do átomo de ouro é completada, havendo a formação de dois complexos mononucleares chamados de complexo **1** e complexo **2** e um complexo binuclear chamado de complexo **3**.

<sup>54</sup> Kouroulis, K.N.; Hadjikakou, S. K.; Kourkoumelis, N.; Kubicki, M.; Male, L.; Hursthouse, M.; Skoulika, S.; Metsios, A. K.; Tyurin, V. Y.; Dolganov, A. V.; Milaeva, E. R.; Hadjiliadis, N.; *Dalton Trans.* **2009** 10446-10456.

<sup>55</sup> Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998** 4101-4108.

## 5.2 Estrutura Cristalina dos complexos 1 e 2

O complexo **1** e o complexo **2** cristalizam no sistema monoclinico, pertencente ao grupo espacial  $P2_1/n$  (N° 14 – *International Tables for Crystallography*)<sup>56</sup>, as condições de reflexão observadas são condizentes aos operadores de simetria (**2<sub>1</sub>** e **n**). Esses operadores de simetria envolvem os eixos de rotação e translação (**2<sub>1</sub>**) e um plano de deslizamento (**n**) diagonal e centros de inversão contidos no centro e nos vértices da cela. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND<sup>50</sup> e ORTEP<sup>51</sup>. A Tabela 1 presente no capítulo 3 reúne as informações da coleta de intensidades e dados do refinamento das estruturas cristalinas de todos os complexos sintetizados, por sua vez a Tabela 3 reúne as informações de indexação do complexo **1** e do complexo **2** ao grupo espacial  $P2_1/n$ .

**Tabela 3:** Condições de reflexão pertinentes ao grupo especial  $P2_1/n$  (N°14), sistema cristalino monoclinico.

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

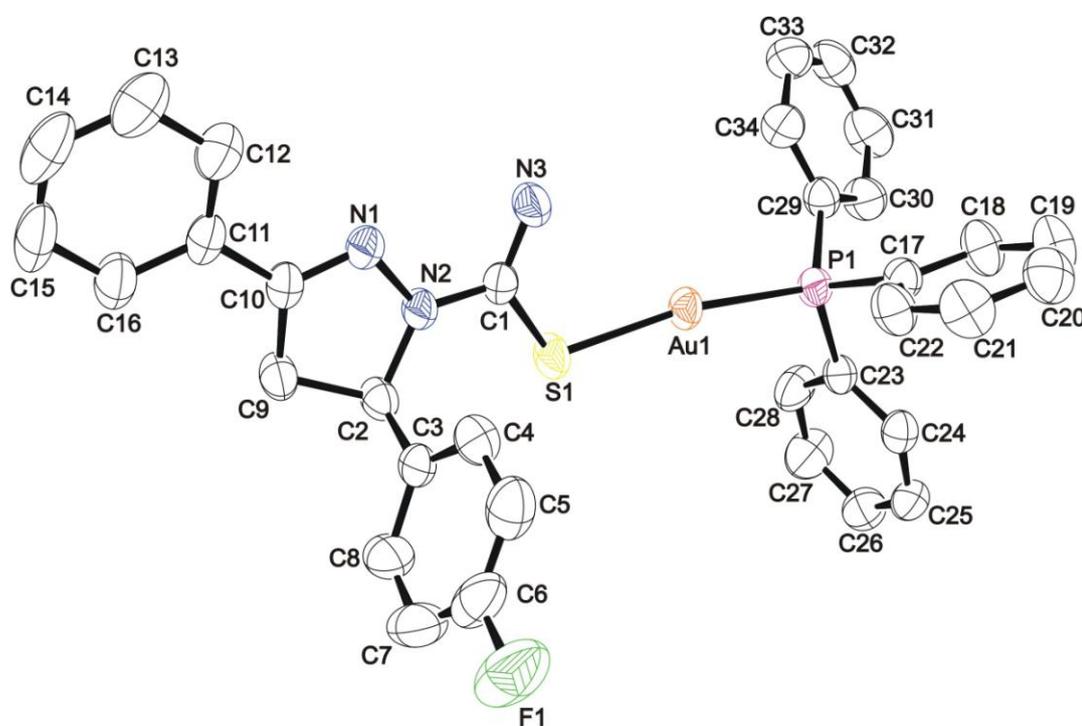
<sup>50</sup> Brandenburg, K.; Berndt, M.; J. Appl. Cryst. **1999** (32) 1028. “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”.

<sup>56</sup> Hahn, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

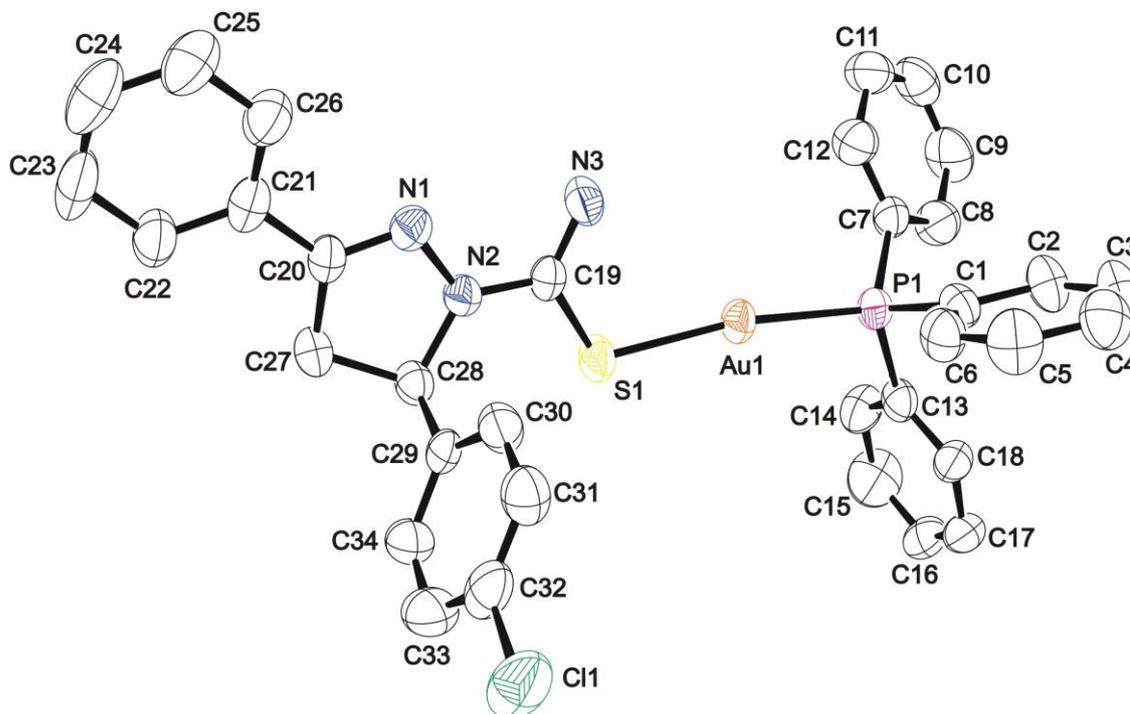
<sup>56</sup> Farrujia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Cryst.* **1997** (30).

A fim de simplificar o trabalho e devido aos complexos **1** e **2** serem isoestruturais, diferenciando-se um do outro apenas com relação ao haleto ligado ao átomo de carbono C(6) do complexo **1** e do haleto ligado átomo de carbono C(32) do complexo **2**, será discutido neste capítulo as unidades assimétricas destes dois complexos em conjunto, dando ênfase às suas características cristal químicas.

As unidades assimétricas dos complexos **1** e **2** encontram-se representados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.



**Figura 13:** Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo (**1**) dando ênfase à ligação S(1)–Au(1)–P(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos.



**Figura 14:** Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo **(2)** dando ênfase às ligações S(1)–Au(1)–P(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos.

Avaliando-se a esfera de coordenação do átomo de Au(I) para estes dois complexos, observa-se que no complexo **1** o átomo de Au(1) encontra-se coordenado simultaneamente ao átomo de P(1) e ao átomo de S(1) proveniente do ligante **L1**, o qual se coordena de forma monodentada conferindo ao centro metálico uma geometria de coordenação aproximadamente linear onde a distância de ligação Au(1)–S(1) é de 2,2998(8) Å, Au(1)–P(1) 2,2650(8) Å e o ângulo P(1)–Au(1)–S(1) é de 169,45°(3).

Semelhante ao complexo **1**, no complexo **2** o átomo de S(1) presente no ligante **L2** coordena-se ao átomo central de Au(I), conferindo ao centro metálico uma geometria de coordenação aproximadamente linear onde a distância de ligação Au(1)–S(1) é de 2,300(2) Å, Au(1)–P(1) 2,2658(19) Å e o ângulo P(1)–Au(1)–S(1) é de 170,28°(6).

Avaliando-se os dois complexos mononucleares formados, observa-se através da interpretação dos dados oriundas da difração de raios-X que os dois complexos formados apresentam o átomo de Au com o estado de oxidação (I) e não possuem interações intermoleculares. A Tabela 4 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para os complexos **1** e **2**.

**Tabela 4:** Comprimentos de Ligação (Å) e ângulos de ligação (°) dos complexos **1** e **2**.

| <b>Comprimentos de Ligação</b> | <b>1</b>   | <b>2</b>   |
|--------------------------------|------------|------------|
| Au(1)–S(1)                     | 2,2998(8)  | 2,300(2)   |
| Au(1)–P(1)                     | 2,2650 (8) | 2,2658(19) |
| N(1)–N(2)                      | 1,401(3)   | 1,401(9)   |
| <b>Ângulos de Ligação</b>      | <b>1</b>   | <b>2</b>   |
| P(1)–Au(1)–S(1)                | 169,45(3)  | 170,28(8)  |

Avaliando-se os comprimentos de ligação e os ângulos formados, observa-se que os mesmos encontram-se em concordância com a literatura.<sup>51-54</sup>

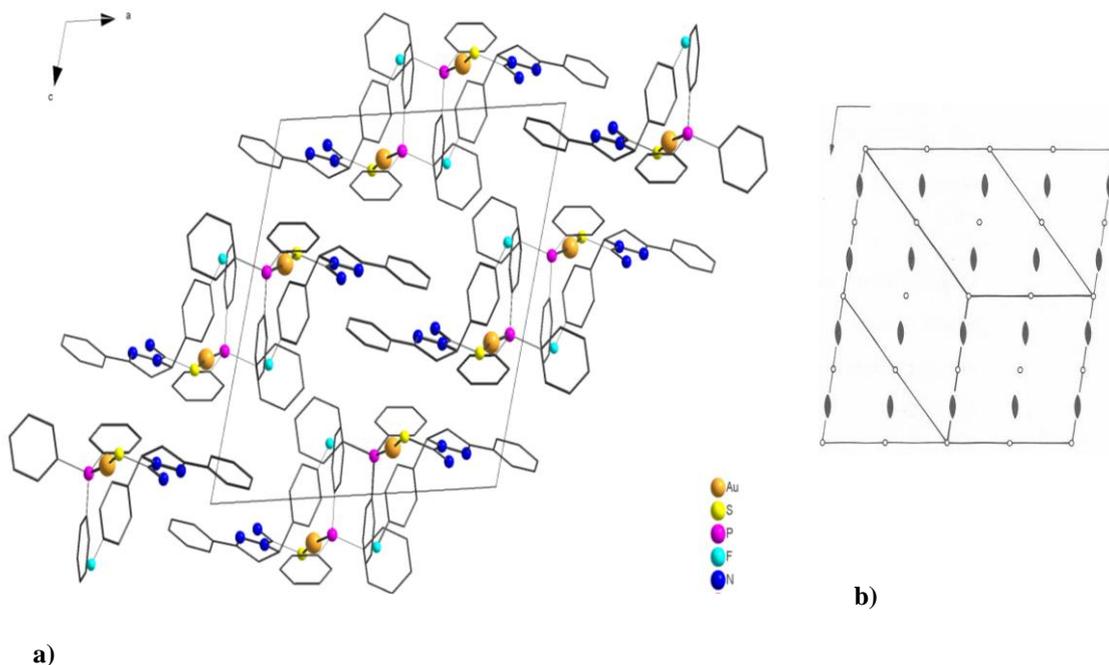
As respectivas projeções das celas unitárias do complexo **1** e **2** estão representadas a seguir nas Figuras 15a e 16a, sendo que as Figuras 15b e 16b apresentam a projeção no plano cristalográfico *ac* (direção [010]) de uma cela monoclinica, mostrando os operadores de simetria para uma cela unitária  $P2_1/n$ .

<sup>51</sup> Hussian, M. S.; *Acta Cryst.* **1987** (43) 450-453.

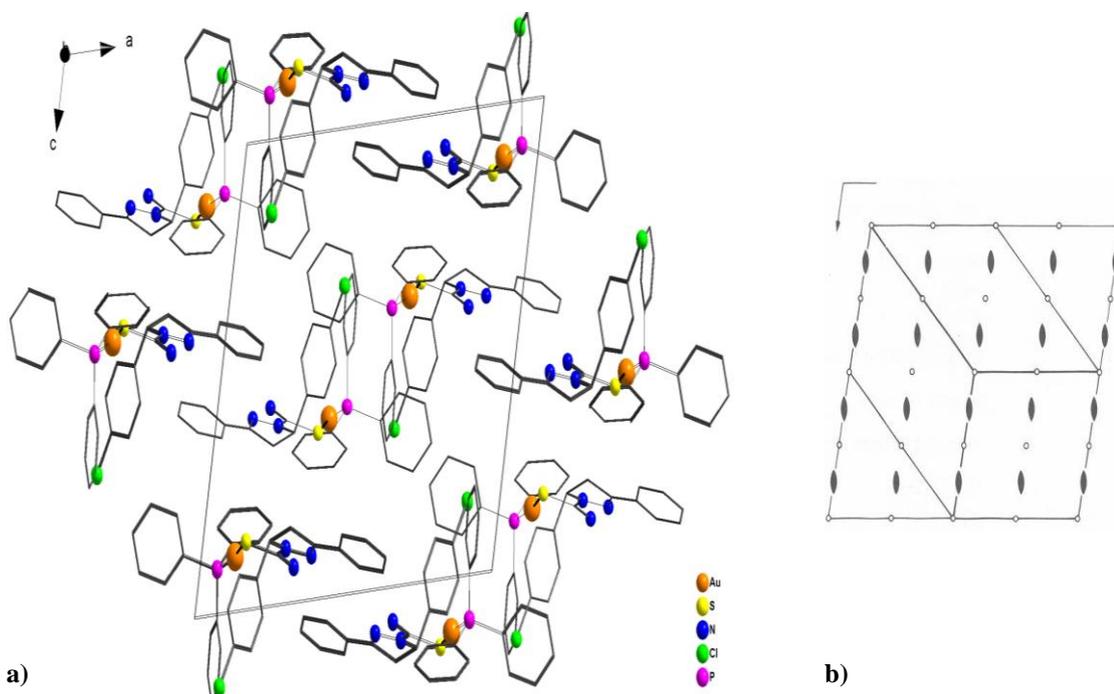
<sup>52</sup> Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P.; *Ultrason. Sonochem.* **2009** (16) 728-731.

<sup>53</sup> Kouroulis, K.N.; Hadjikakou, S. K.; Kourkoumelis, N.; Kubicki, M.; Male, L.; Hursthouse, M.; Skoulika, S.; Metsios, A. K.; Tyurin, V. Y.; Dolganov, A. V.; Milaeva, E. R.; Hadjiliadis, N.; *Dalton Trans.* **2009** 10446-10456.

<sup>54</sup> Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998** 4101-4108.



**Figura 15a:** Projeção DIAMOND do plano cristalográfico  $ac$  do complexo **1** com operador de simetria  $2_1$  na direção  $[010]$  e o operador  $n$  diagonal à direção  $[010]$ . Os átomos de hidrogênio e o contra íon  $PF_6^-$  foram omitidos para maior clareza. **15b:** Projeção da cela unitária do complexo **1** e do complexo **2** com operador de simetria  $2_1$  na direção  $[010]$  e o operador  $n$  diagonal à direção  $[010]$ .



**Figura 16a:** Projeção DIAMOND do plano cristalográfico  $ac$  do complexo **2** com operador de simetria  $2_1$  na direção  $[010]$  e o operador  $n$  diagonal à direção  $[010]$ . Os átomos de hidrogênio e o contra íon  $PF_6^-$  foram omitidos para maior clareza. **16b:** Projeção da cela unitária do complexo **1** e do complexo **2** com operador de simetria  $2_1$  na direção  $[010]$  e o operador  $n$  diagonal à direção  $[010]$ .

### 5.3 Estrutura Cristalina do complexo 3

O complexo **3** cristaliza-se no sistema triclinico, pertencente ao grupo espacial  $P\bar{1}$  (N° 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>56</sup>. Na cela unitária deste composto 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<sup>50</sup> e ORTEP<sup>51</sup>. A tabela 1 presente no capítulo 4 reúne as informações da coleta de intensidades e dados do refinamento das estruturas cristalinas de todos os complexos sintetizados, por sua vez a Tabela 5 reúne as informações de reflexão do grupo espacial  $P\bar{1}$ .

**Tabela 5:** Condições de reflexão pertinentes ao grupo especial  $P\bar{1}$  (N°2), sistema cristalino triclinico.

| Domínio da Condição | Reflexão | Condição Observada | Interpretação/Direção Cristalográfica |
|---------------------|----------|--------------------|---------------------------------------|
| Integral            | hkl      | -                  | Tipo Bravais P                        |

Diferentemente dos complexos **1** e **2**, o complexo **3** apresenta uma estrutura binuclear diferenciando-se dos outros dois complexos devido à existência de uma fraca interação Au(2)···Cl na ordem de 3,660(3) Å que é responsável pela sua organização binuclear. Demais relatos da literatura já demonstraram a existência de outros contatos Au–Cl na ordem de 2,276(13) Å a fracas interações Au···Cl na ordem de 3,80(7) Å.<sup>54</sup>

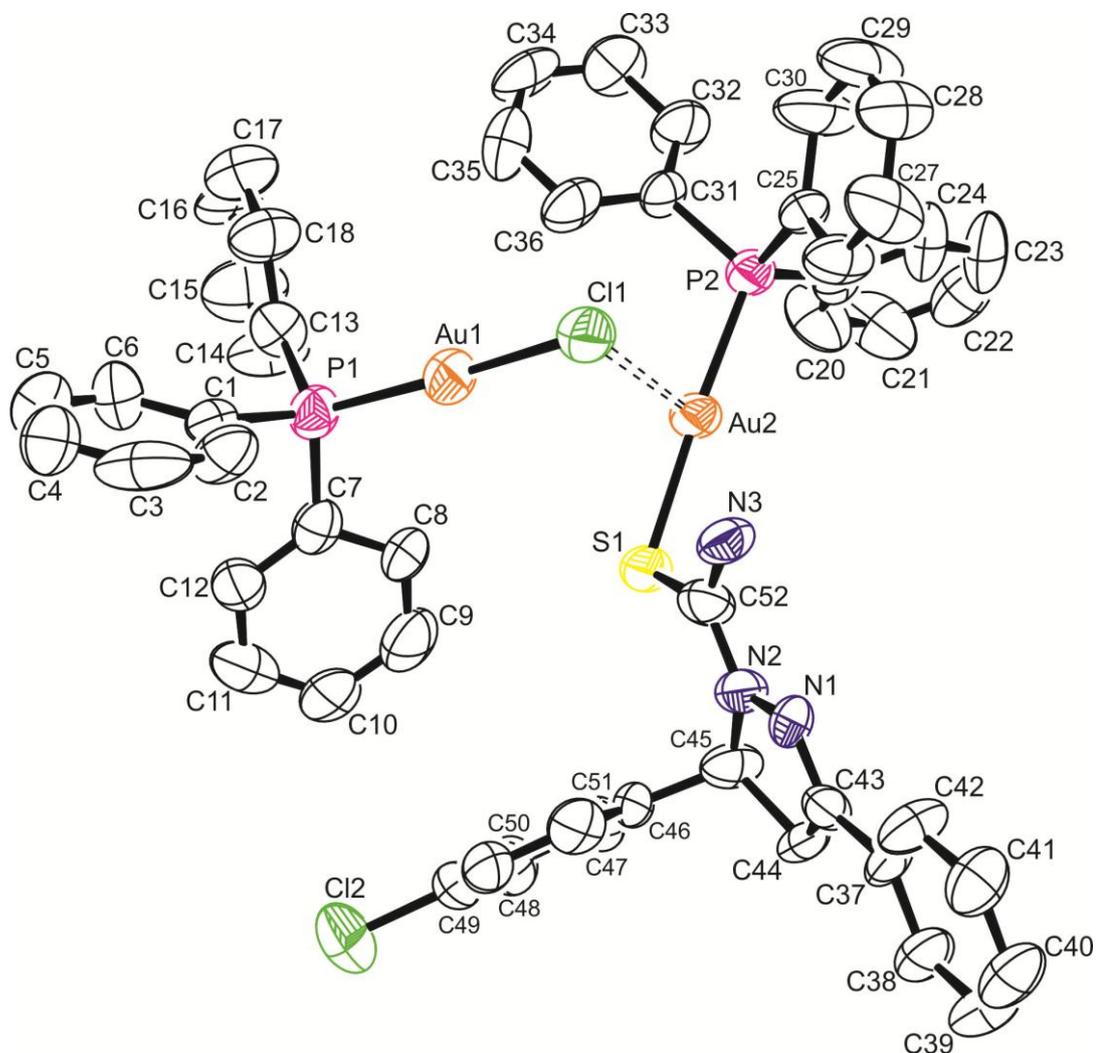
Neste capítulo será discutida a unidade assimétrica do complexo **3**, dando ênfase à sua unidade assimétrica.

<sup>50</sup> Brandenburg, K.; Berndt, M.; J. Appl. Cryst. **1999** (32) 1028. “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”.

<sup>56</sup> Hahn, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

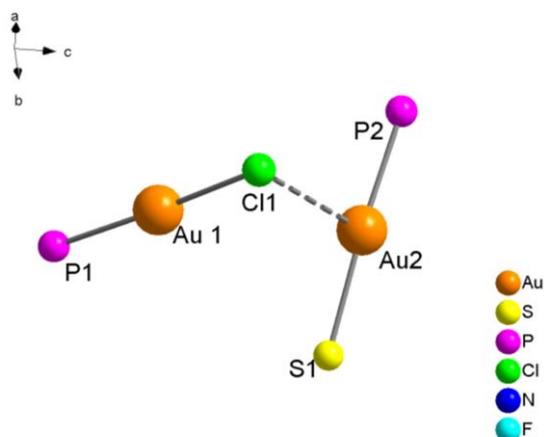
<sup>54</sup> Kouroulis, K.N.; Hadjikakou, S. K.; Kourkoumelis, N.; Kubicki, M.; Male, L.; Hursthouse, M.; Skoulika, S.; Metsios, A. K.; Tyurin, V. Y.; Dolganov, A. V.; Milaeva, E. R.; Hadjiliadis, N.; *Dalton Trans.* **2009** 10446-10456.

A unidade assimétrica do complexo **3** encontra-se representada a seguir na Figura 17.



**Figura 17:** Projeção ORTEP da unidade assimétrica do complexo **3** dando ênfase as ligações S(1)–Au(2)–P(2), Cl(1)–Au(1)–P(1) e a interação Au(2)···Cl(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos.

Avaliando-se a esfera de coordenação do átomo de Au(I) para este complexo, observa-se que o centro metálico de Au(2) encontra-se coordenado simultaneamente ao átomo de P(2) e ao átomo de S(1) proveniente do ligante **L2**, o qual se coordena de forma monodentada, sendo que este centro metálico encontra-se ainda interagindo com átomo de Cl(1) proveniente da unidade  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ , sendo que a esfera de coordenação do átomo de Au(I) pode ser melhor observada através da projeção da Figura 18.



**Figura 18:** Coordenação do centro metálico de Au(I) do complexo **3**.

Considerando-se as duas ligações ao átomo de Au(2) e a interação Au(2)⋯Cl(1), observa-se uma geometria tricoordenada, sendo a distância de ligação Au(2)–S(1) é de 2,321(4) Å, Au(2)–P(2) 2,227(4) Å, Au(2)⋯Cl(1) 3,660(3)Å e o ângulo de ligação P(2)–Au(2)–S(1) é de 175,73°(14), P(2)–Au(2)⋯Cl(1) 92,70°(8), S(1)–Au(2)⋯Cl(1) 91,30°(5), esta geometria de coordenação é não usual sendo pouco relatada na literatura.

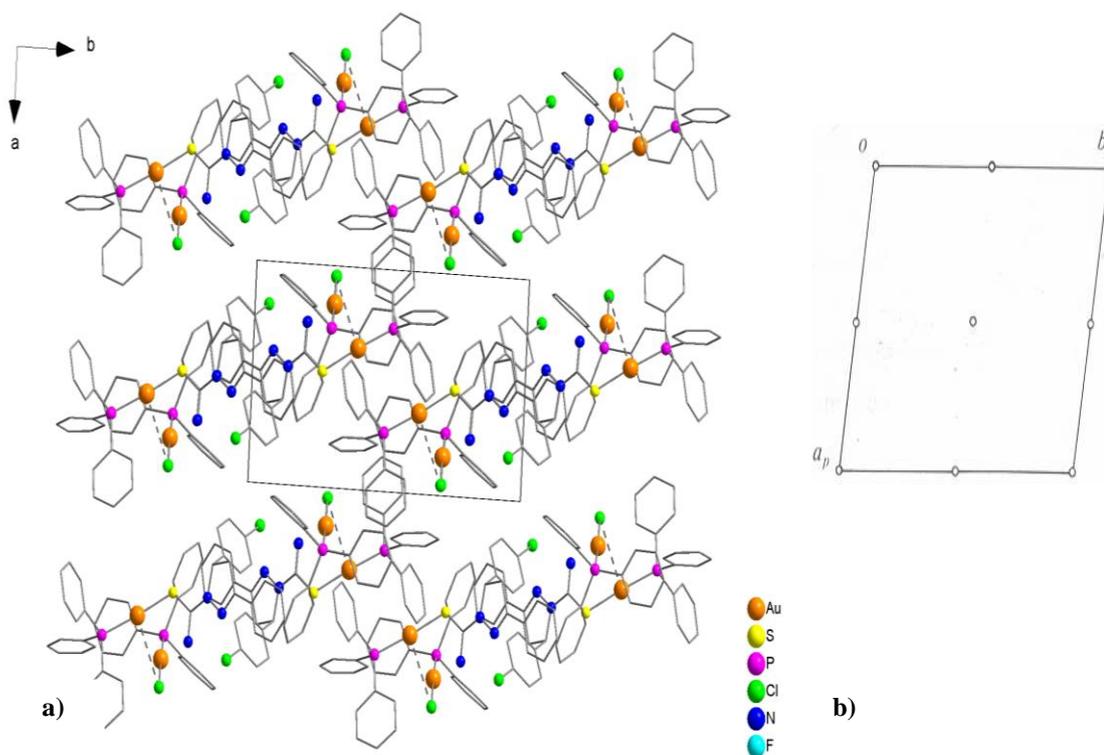
A Tabela 6 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo **3**.

**Tabela 6:** Comprimentos de Ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do complexo **3**.

| <b>Comprimentos de Ligação</b> | <b>3</b>   |
|--------------------------------|------------|
| Au(2)–S(1)                     | 2,321(4)   |
| Au(2)–P(2)                     | 2,227(4)   |
| Au(2)⋯Cl(1)                    | 3,660(3)   |
| <b>Ângulos de Ligação</b>      | <b>3</b>   |
| P(2)–Au(2)–S(1)                | 175,73(14) |
| P(2)–Au(2)⋯Cl(1)               | 92,70(8)   |
| S(1)–Au(2)⋯Cl(1)               | 91,30(5)   |
| P(1)–Au(1)–Cl(1)               | 175,04(15) |

Através da análise dos dados oriundos da difração de raios-X concluiu-se que este composto não possui interações intramoleculares, excluindo-se também interações do tipo Au(1)⋯Au(2), devido ao distância observada que foi de 3,96 Å, sendo que os raios de Van der Waals sugerem que este tipo interação deva ocorrer em uma distância máxima de 3,32 Å<sup>57</sup>, fato que pode ser confirmado através de dados da literatura que sugerem que este tipo de interação ocorra em comprimentos de ligação na ordem de 3,1971(6) Å.<sup>55</sup>

A respectiva projeção da cela unitária do complexo **3** encontra-se representada a seguir na Figura 19a, a Figura 19b apresenta a projeção no plano cristalográfico *ab* de uma cela triclínica e centro de inversão ( $\bar{1}$ ) operando a unidade assimétrica.



**Figura 19a:** Projeção DIAMOND do plano cristalográfico do complexo **3** com centro de inversão ( $\bar{1}$ ). Os átomos de hidrogênio e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos para maior clareza. **19b:** Projeção da cela unitária do complexo **3** com operador de centro de inversão ( $\bar{1}$ ).

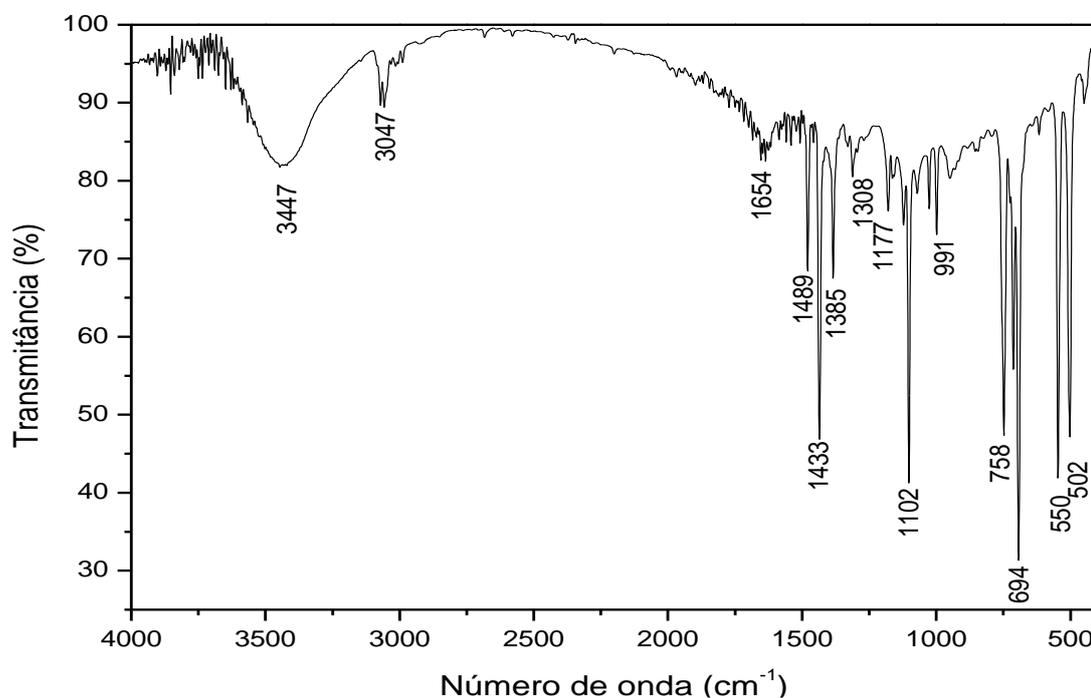
<sup>55</sup> Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998** 4101-4108.

<sup>57</sup> Bondi, A.; *J. Chem. Phys.* **1964** (68) 441-451.

#### 5.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

A partir da análise estrutural feita através da difração de raios-X, a espectroscopia no infravermelho (IV) 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,  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta_{\text{ax}}(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=S})$ ,  $\delta_{\text{ax}}(\text{C=C})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta_{\text{fp}}(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ , dentre outros, são relevantes para se determinar de qual maneira o pirazol se coordena ao centro metálico.<sup>58,59</sup>

Inicialmente serão discutidas as bandas mais significativas para o composto  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ , o qual foi utilizado como material de partida para a formação dos novos complexos, em seguida a será discutidas as bandas mais significativas para os ligantes **L1** e **L2** e posteriormente serão discutidas as bandas mais significativas dos complexos **1**, **2** e **3**. O espectro de infravermelho do complexo  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ , encontra-se representado na Figura 20.



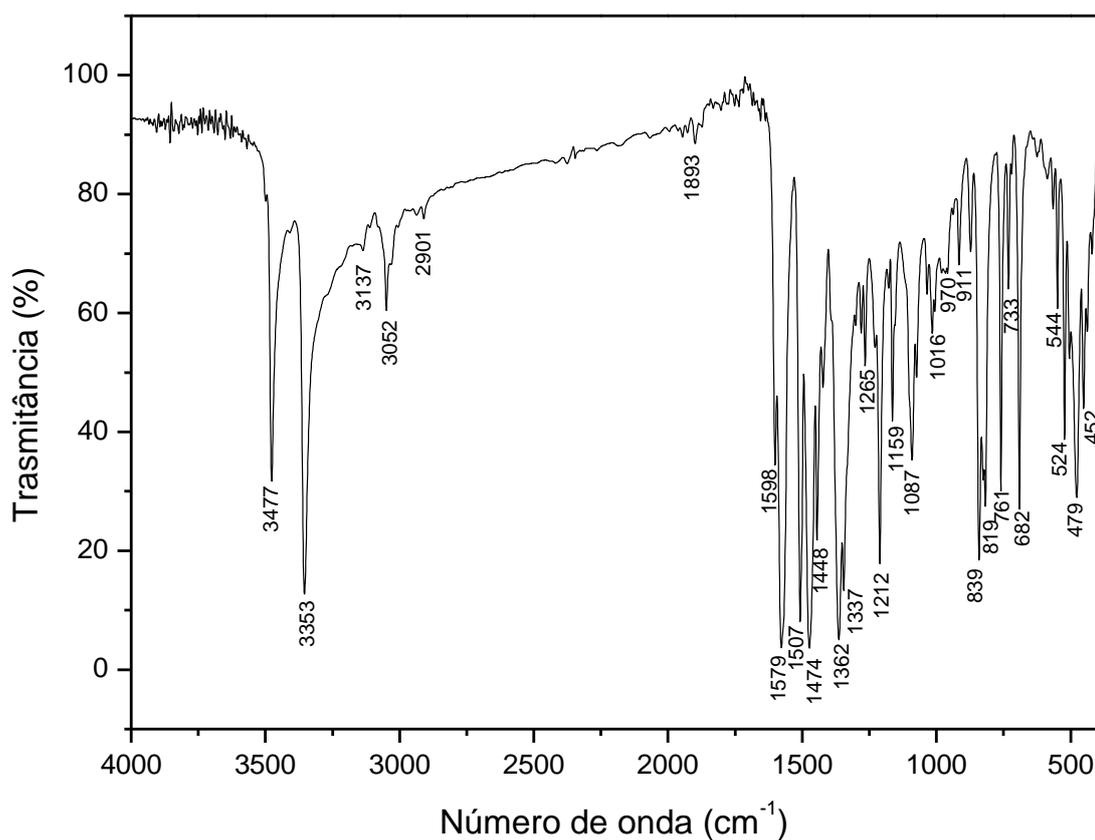
**Figura 20:** Espectro de infravermelho do complexo  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ .

<sup>58</sup> Godoy, N. A. V.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E.; *Polyhedron*, **2005** (24) 1086-1092.

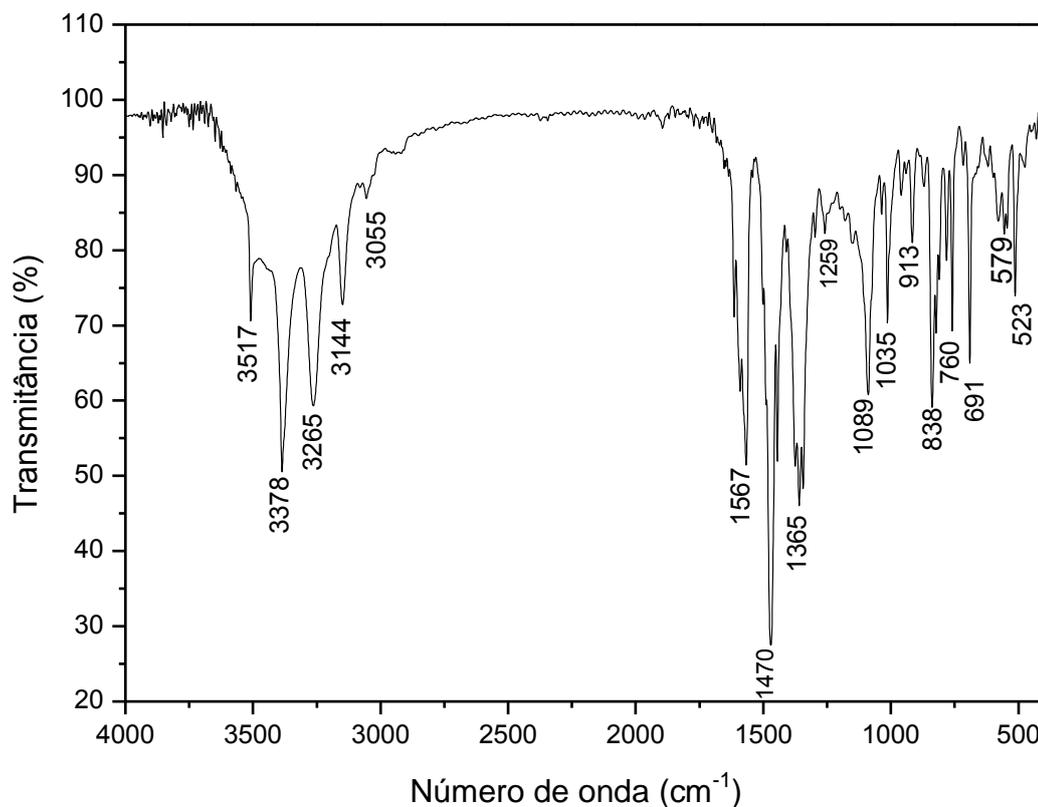
<sup>59</sup> Takahashi, P. M.; Frem, R. C. G.; Godoy, N. A. V.; MAURO, A. E.; Matos, J. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007** (87) 797-800.

Observa-se que o complexo  $[(C_6H_5)_3PAuCl]$  apresenta um espectro de infravermelho simples, com bandas de deformação axial  $\delta_{ax}(C-H)_{Ar}$  do anel aromático na região de  $3447-3047\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular fora do plano  $\delta_{fp}(=C-H)_{Ar}$  do anel aromático na região de  $990-760\text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\nu(C-H)_{Ar}$  do anel aromático na região de  $3047\text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\nu(C=C)_{Ar}$  do anel aromático na região de  $1654-1430\text{ cm}^{-1}$ , deformação  $\delta_{ax}(=C-H)_{Ar}$  do anel aromático na região de  $550-500\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho dos ligantes **L1** e **L2** encontram-se representados na Figura 21 e 22, respectivamente.



**Figura 21:** Espectro de infravermelho do ligante **L1**.



**Figura 22:** Espectro de infravermelho do ligante **L2**.

Nos espectros dos ligantes **L1** e **L2**, observam-se três picos finos e intensos correspondem à deformação axial  $\delta_{ax}(\text{N-H})$  dos grupamentos amino terminais, que aparecem na região de  $3388\text{-}3144\text{ cm}^{-1}$ , outras bandas de forte intensidade aparecem na região de  $1507\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$  e correspondem ao estiramento  $\nu(\text{C=N})$  na região de  $1360\text{ cm}^{-1}$  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.

Os espectros de IV representados nas Figuras 23, 24 e 25, correspondem aos complexos **1**, **2** e **3** respectivamente. Analisando os espectros obtidos, observou-se a presença de bandas provenientes do composto  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$  e dos ligantes utilizados para a formação dos complexos sintetizados, fato que demonstra resultados satisfatórios que comprovam a coordenação dos ligantes ao centro metálico de Au(I) proveniente do composto  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$  formando os novos complexos.

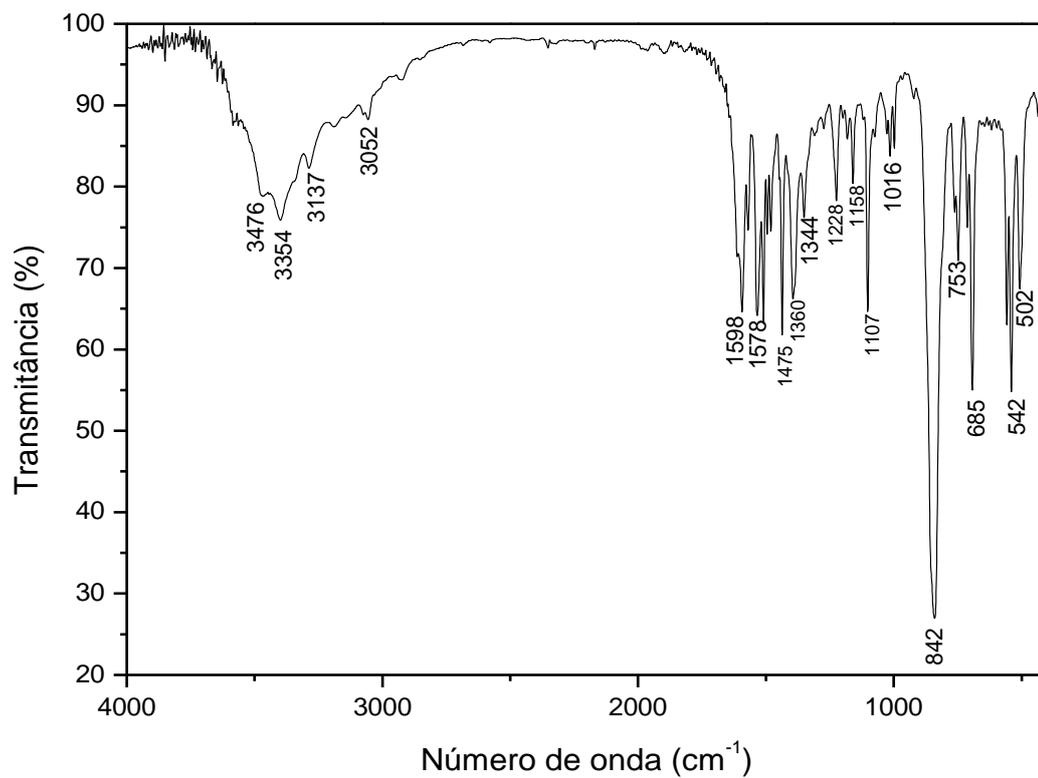


Figura 23: Espectro de infravermelho do complexo 1.

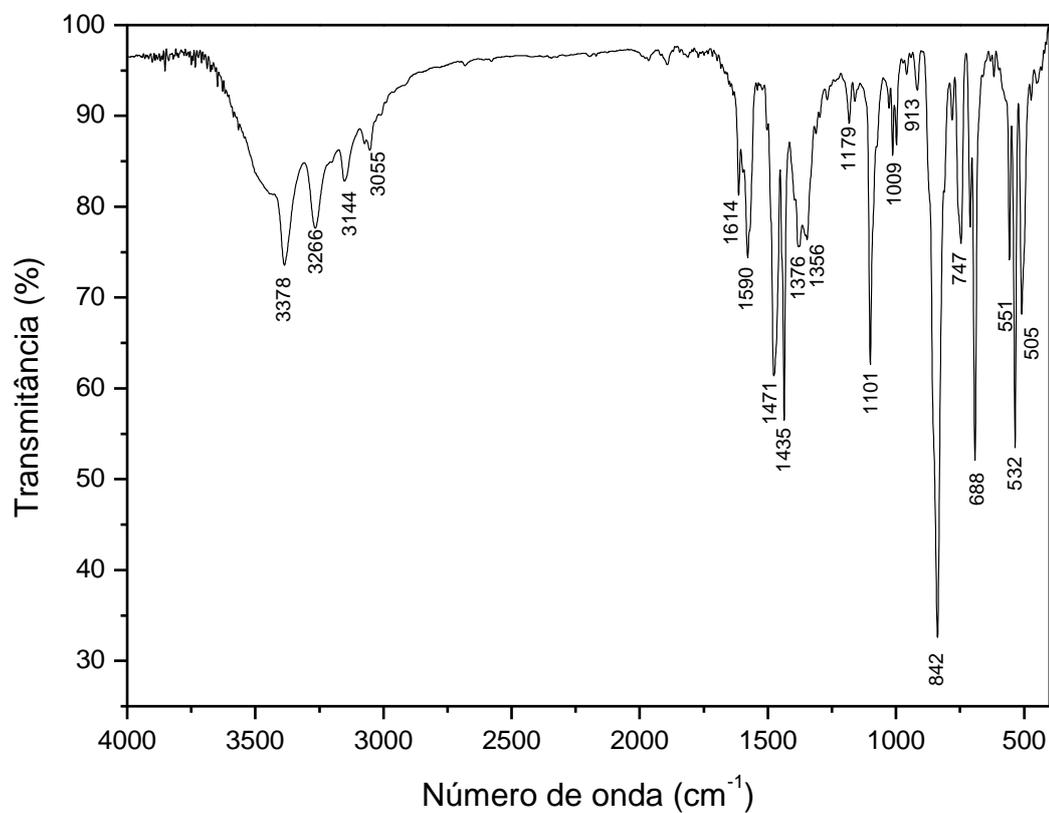
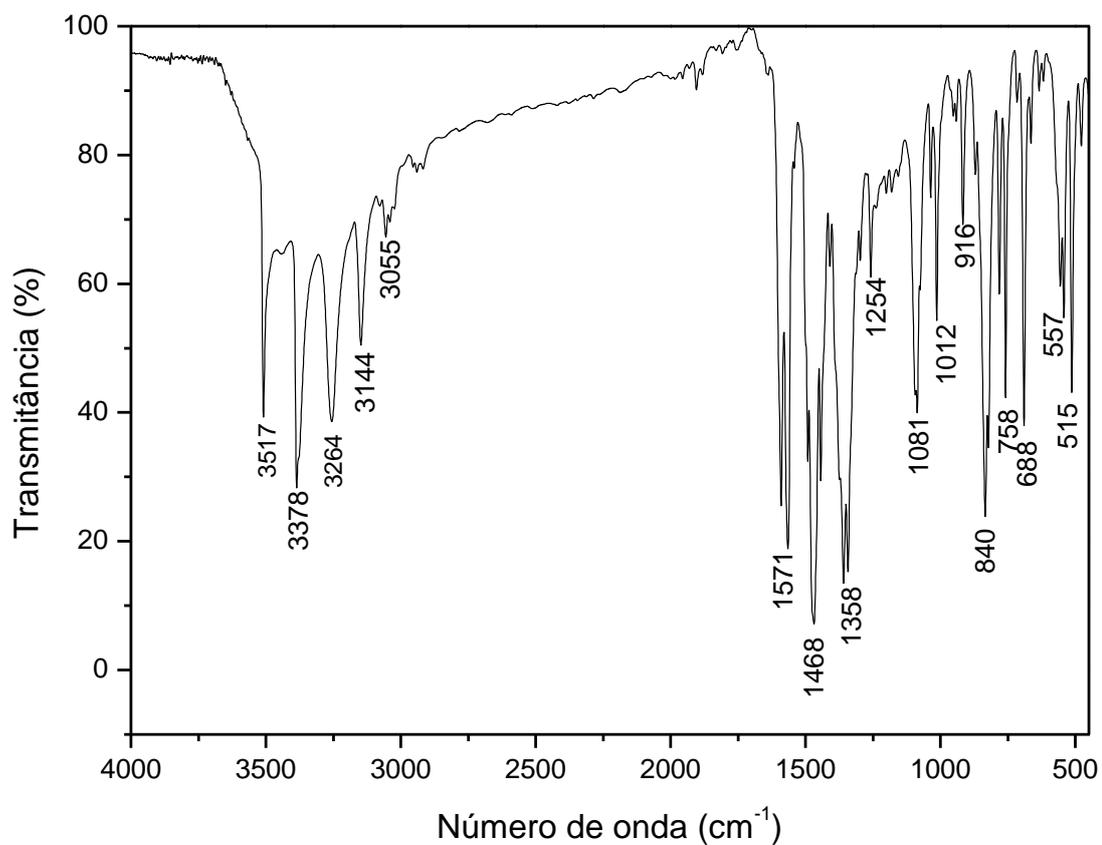


Figura 24: Espectro de infravermelho do complexo 2.



**Figura 25:** Espectro de infravermelho do complexo **3**.

A Tabela 7 a seguir, reúne as principais bandas e atribuições para os grupos funcionais presentes na estrutura do composto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl], dos ligantes **L1** e **L2** e dos complexos sintetizados.

**Tabela 7:** Principais bandas e respectivas atribuições para o complexo [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAuCl], os ligantes **L1** e **L2** e os complexos sintetizados **1**, **2** e **3**.

| Vibrações Características | Frequências (cm <sup>-1</sup> )                       |           |           |            |            |            |
|---------------------------|---|-----------|-----------|------------|------------|------------|
|                           | [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PAuCl] | L1        | L2        | Complexo 1 | Complexo 2 | Complexo 3 |
| $\delta_{ax}(C-H)_{Ar}$   | 3447-3047   | 3447-3047 | 3447-3047 | 3447-3047  | 3447-3047  | 3447-3047  |
| $\nu(NH_2)$               | -----   | 3477      | 3517      | 3476       | 3473       | 3517       |
| $\nu(N-H)$                | ----  | 3388-3144 | 3388-3144 | 3354       | 3378       | 3378       |
| $\nu(C-H)_{Ar}$           | 3047  | 3136      | 3143      | 3135       | 3142       | 3144       |
| $\nu(C=C)_{Ar}$           | 1654-1430   | 1654-1430 | 1654-1430 | 1654-1430  | 1654-1430  | 1654-1430  |
| $\nu(C=N)$                | ----  | 1507-1421 | 1507-1421 | 1507-1421  | 1507-1421  | 1507-1421  |
| $\delta(C-H)$             | 1470  | -----     | -----     | 1475       | 1471       | 1468       |
| $\nu(C=S)$                | -----   | 1362      | 1365      | 1360       | 1356       | 1358       |
| $\delta_{fp}(C-H)$        | 990-760   | 990-760   | 990-760   | 990-760    | 990-760    | 990-760    |
| $\delta(N-H)$             | -----   | 839       | 839       | 902        | 914        | 916        |
| $\nu(P-F)$                | -----   | -----     | -----     | 843        | 840        | 842        |
| $\delta(C-H)_{Ar}$        | 694   | 682       | 691       | 685        | 688        | 687        |
| $\delta(=C-H)_{Ar}$       | 550-500   | -----     | -----     | 550-500    | 550-500    | 550-500    |
| $\nu(C-F)$                | -----   | 544       | -----     | 542        | -----      | -----      |
| $\nu(C-Cl)$               | -----   | -----     | 579       | -----      | 551        | 557        |

A 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;  $\delta_{ax}(N-H)$  = deformação axial de NH<sub>2</sub>;  $\delta_s(N-H)$  = deformação angular simétrica no plano N-H;  $\nu(C=S)$  = estiramento C=S;  $\nu(C=N)$  = estiramento C=N;  $\nu(P-F)$  = estiramento P-F do PF<sub>6</sub>.

Os dados de espectroscopia IV obtidos para os compostos sugerem que a complexação da tiocarbonila (C=S) ao centro metálico de Au(I) que ocorre através do átomo de enxofre do ligante **L** de forma monodentada. A coordenação é comprovada através da diminuição das frequências vibracionais da unidade C=S, quando comparado ao ligante livre. Sendo observado o deslocamento do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de  $1362\text{ cm}^{-1}$  do ligante livre **L1** para  $1360\text{ cm}^{-1}$  no complexo **1**. O deslocamento do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de  $1365\text{ cm}^{-1}$  do ligante livre **L2** para  $1356\text{ cm}^{-1}$  no complexo **2**, e  $1358\text{ cm}^{-1}$  no complexo **3**.

Além disso, nota-se nos espectros dos complexos sintetizados o surgimento de uma nova banda intensa referente ao estiramento  $\nu(\text{P-F})$  que ocorre na região de  $840\text{ cm}^{-1}$  que não está presente nos espectro do composto  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$ , porém está presente nos espectros dos ligantes **L1** e **L2** como  $\delta(\text{N-H})$ , o surgimento desse sinal nos espectros dos complexos pode ocorrer devido a influência do sinal em  $839\text{ cm}^{-1}$  dos ligantes e devido a incorporação da unidade aniônica  $\text{PF}_6^-$  nos complexos **1,2** e **3**, sendo que o espectro do composto  $\text{KPF}_6$  pode ser observado nos anexos.

### 5.5 Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis

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.<sup>60-62</sup>

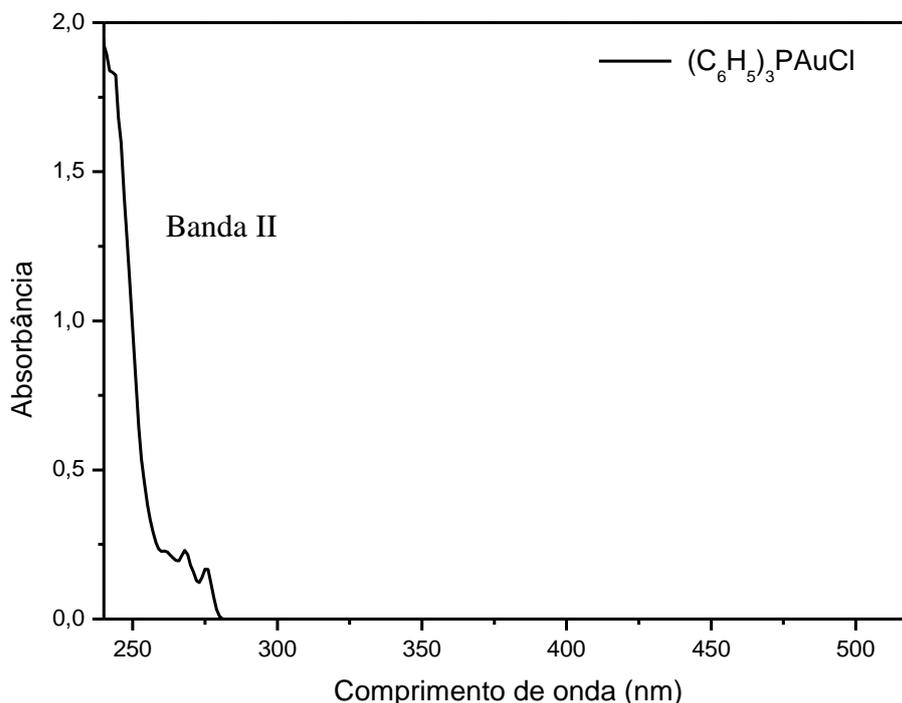
Para melhor discussão dos espectros de Uv-Vis envolvendo os compostos estudados, trataremos os gráficos a seguir sob o aspecto de duas principais regiões chamadas de banda (I) e banda (II) uma vez que estas se apresentam comuns aos materiais estudados.

A Figura 26, apresenta o espectro de Uv-Vis do composto referência  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}]$  enquanto que as figuras 27, 28 e 29 representam o espectro de absorção no Uv-vis dos complexos **1**, **2**, e **3** com seus respectivos ligantes.

<sup>60</sup> Chan, K. W.; *Coord. Chem. Rev.* **2007** (251) 2104-2118.

<sup>61</sup> Li, X. L.; Zhang, K. J.; Li, J. J.; Cheng, X. X.; Chen, Z.N.; *Eur.J.Inorg.Chem.* **2010** 3449-3457.

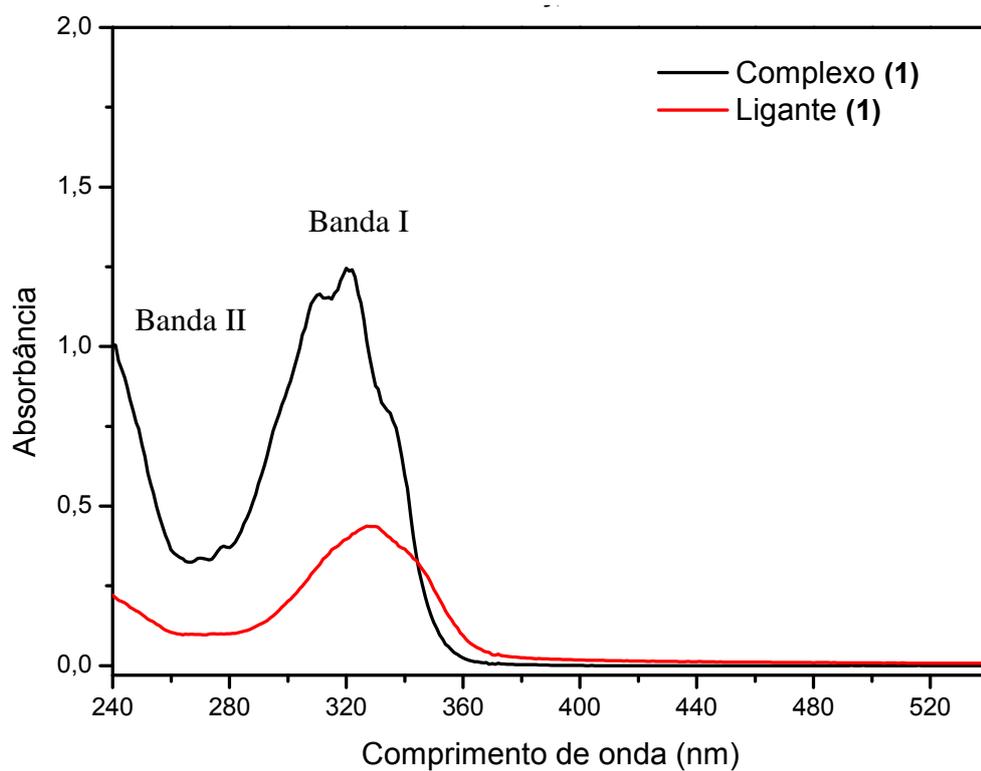
<sup>62</sup> Miranda, S.; Vergara, E., Mohr, F.; Vos, D.; Cerrada, E.; Mendia, A.; Laguna, M.; *Inorg. Chem.* **2008** (47) 5641-5648.



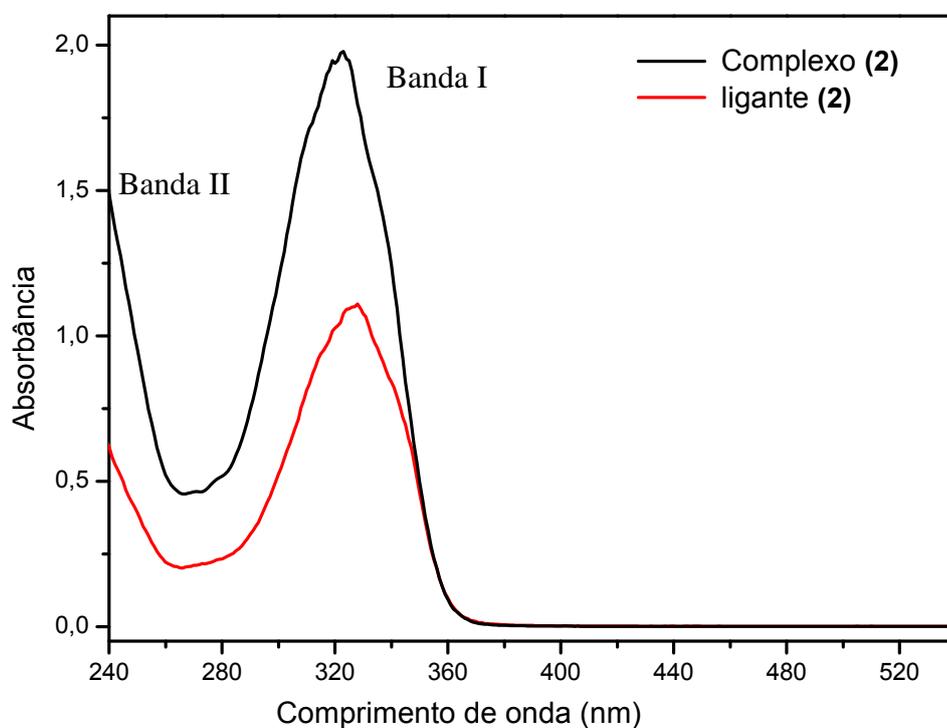
**Figura 26:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo  $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ .

Pela análise da Figura 26 observamos somente a presença de uma banda de forte intensidade representada pela região (II). Esta banda apresenta um máximo de absorção em aproximadamente 240 nm, e pode ser atribuída às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  oriundas dos anéis aromáticos presentes no grupamento trifenilfosfina do composto  $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ .

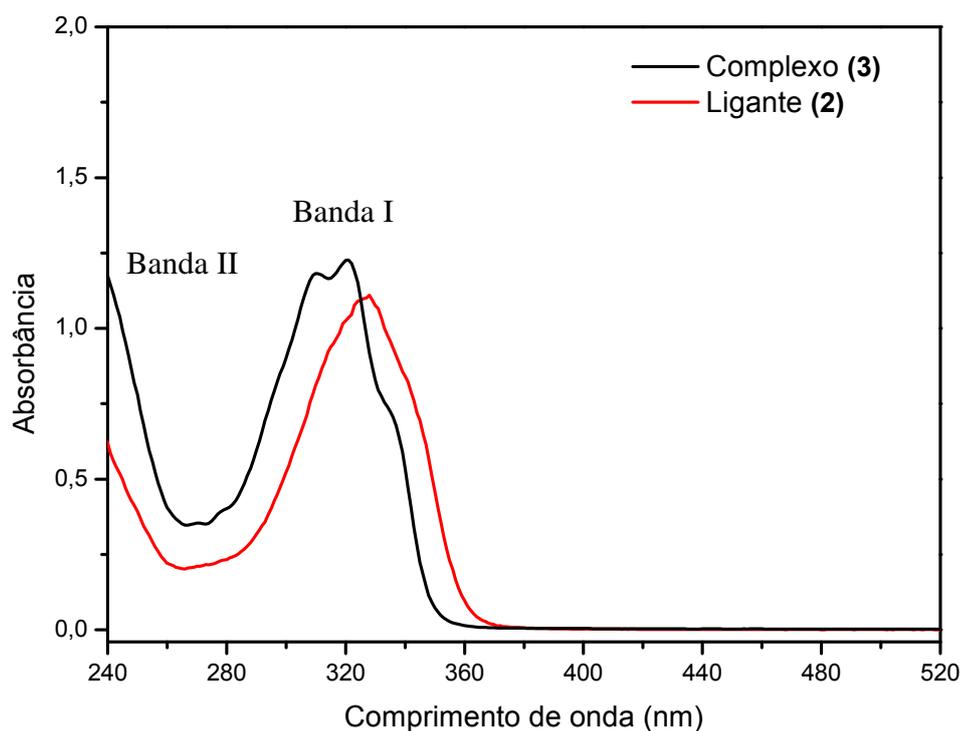
O espectro dos complexos **1**, **2** e **3** e dos ligantes **L1** e **L2** apresentam como tendência geral, além da banda (II) uma banda adicional que chamamos de banda (I). Para os ligantes **L1** e **L2** as absorções presentes na região da banda (II) envolvem, sobretudo transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  oriundas dos anéis aromáticos presentes na estrutura dos ligantes em questão. Neste sentido, para os ligantes **L1** e **L2** as absorções presentes na região da banda (I) são atribuídas as transições IL (intra-ligantes) do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  oriundas do grupamento tiocarbonila (N–C=S) presente como substituinte no núcleo pirazolínico.



**Figura 27:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo **1** com seu respectivo ligante **L1**.



**Figura 28:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo **2** com seu respectivo ligante **L2**.



**Figura 29:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo **3** com seu respectivo ligante **L2**.

Para os complexos **1**, **2** e **3** observamos como tendência geral um deslocamento hipsocrômico (menores comprimentos de onda) para as absorções presentes na região da banda (I) este deslocamento para menores comprimentos de onda sugerem a coordenação do ligante ao centro metálico de Au(I).

As absorções apresentadas pelos complexos na região da banda (I) são atribuídas às transições eletrônicas do tipo LMCT ( $S \rightarrow Au-P$ ) que aparecem após a complexação do grupo tiocarbonila ao centro de Au(I). Transições eletrônicas do tipo IL (intra-ligantes)  $n \rightarrow \pi^*$  não podem ser descartadas no espectro dos complexos para esta região do espectro uma vez que elas podem estar sobrepostas às transições LMCT.

Desta forma trataremos as intensas absorções na região da banda (I) dos complexos como uma contribuição de transições eletrônicas do tipo LMCT + IL. As transições eletrônicas presentes na região da banda (II) ao contrário das absorções presentes na região da banda (I) não sofrem um deslocamento hipsocrômico mostrando que os grupos envolvidos nestas transições eletrônicas não estão envolvidos diretamente com a coordenação ao centro metálico de Au(I).

A Tabela 8 apresenta os resultados comparativos (dos máximos de intensidade) obtidos através da espectroscopia de absorção Uv-vis em solução de diclorometano para o composto  $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ , para os complexos **1**, **2**, **3** e seus respectivos ligantes.

**Tabela 8:** Bandas de absorção no UV-vis, em diclorometano, para os ligantes livres e para os complexos.

| Composto            | banda I<br>(nm)/atribuição |
|---------------------|----------------------------|
| $[(C_6H_5)_3PAuCl]$ | ----                       |
| <b>L1</b>           | 329 IL                     |
| <b>L2</b>           | 328 IL                     |
| Complexo <b>1</b>   | 322 LMCT+IL                |
| Complexo <b>2</b>   | 323 LMCT+IL                |
| Complexo <b>3</b>   | 320 LMCT+IL                |

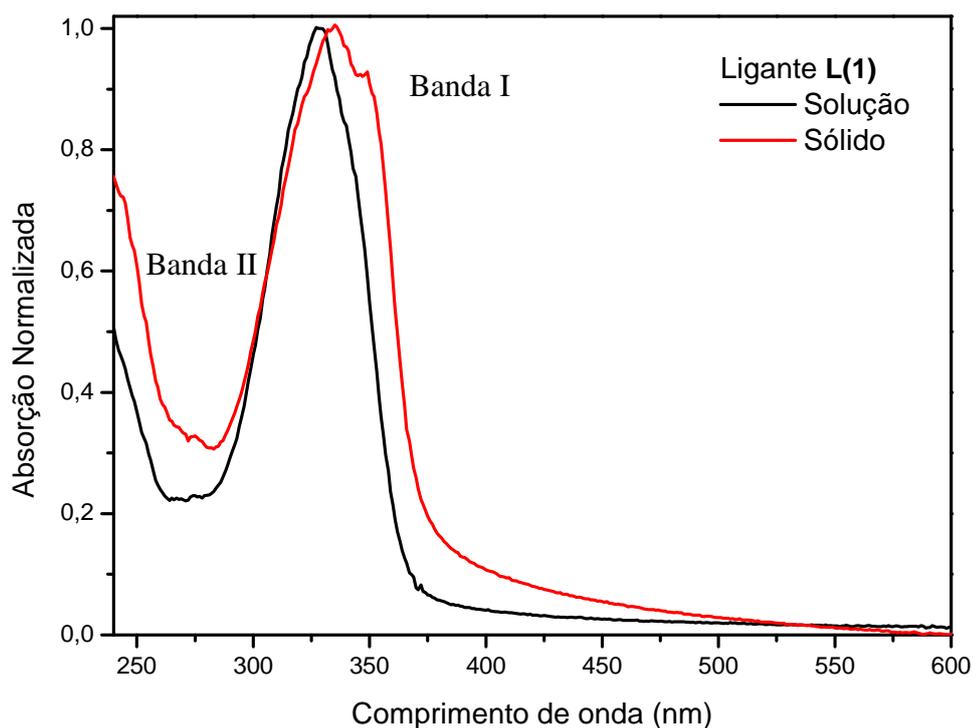
## 5.6 Espectroscopia de Absorção na região do Uv-vis no estado sólido

A fim de verificar os efeitos do solvente sobre as análises de absorção do Uv-vis, realizou-se também as medidas no estado sólido, sendo estes resultados confrontados com os resultados do estudo em solução.

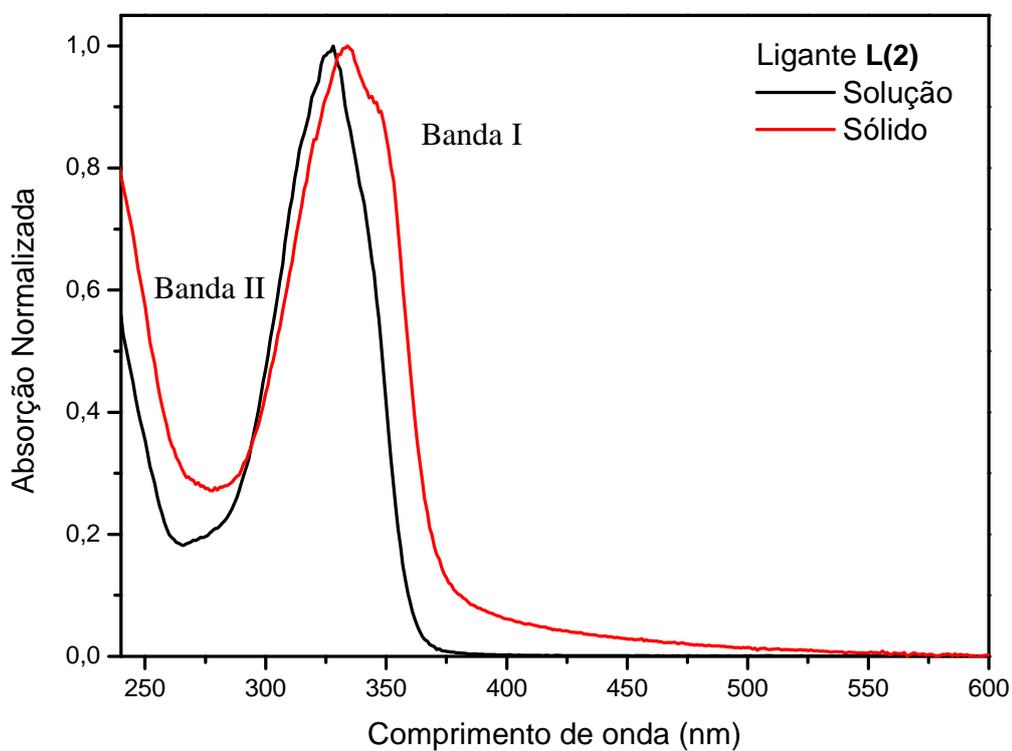
Para melhor entendimento, assim como no estudo em solução, trataremos os gráficos a seguir sob o aspecto de duas principais regiões chamadas de banda (I) e banda (II) uma vez que estas se apresentam comuns aos materiais estudados.

Como tendência geral os espectros dos ligantes **L1** e **L2**, bem como os espectros dos complexos **1,2** e **3**, apresentam como tendência geral, além da banda (II) uma banda adicional chamada de banda (I).

As Figuras 30 a 31 representam os espectros de absorção Uv-vis dos ligantes **L1** e **L2**, respectivamente, que apresentam os espectros comparativos do estudo em solução e do estudo no estado sólido.



**Figura 30:** Espectro de Absorção do Uv-vis do Ligante L1 em solução de diclorometano e no estado sólido.

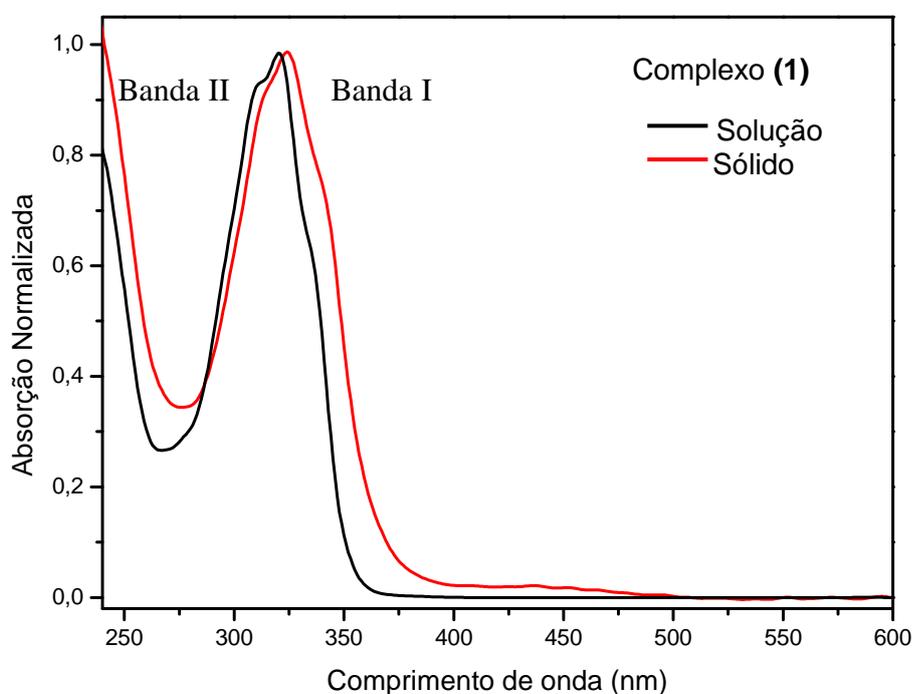


**Figura 31:** Espectro de Absorção do Uv-vis do Ligante L2 em solução de diclorometano e no estado sólido.

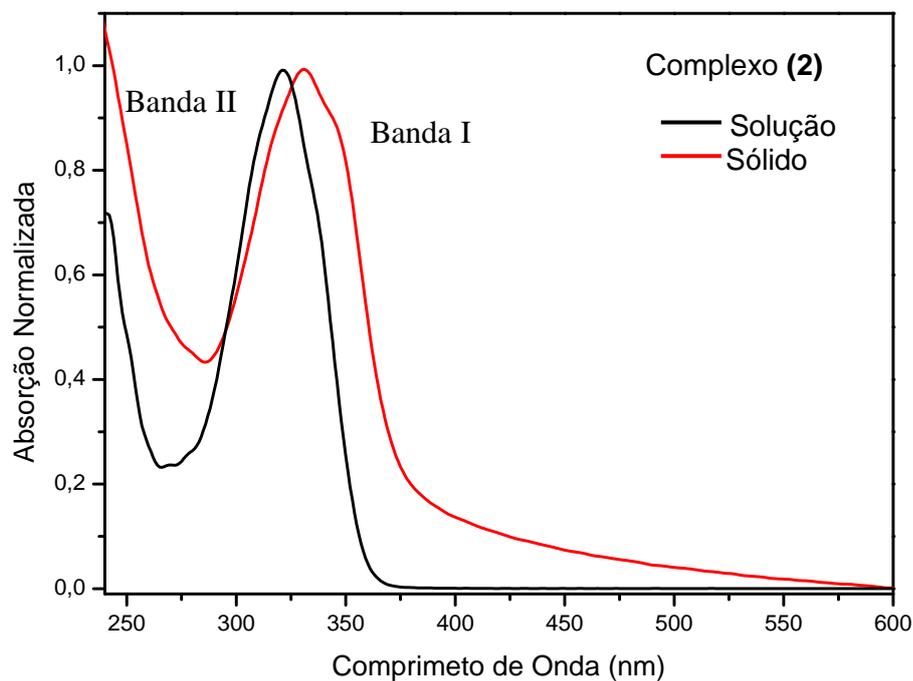
Pela análise das Figuras 30 e 31, observamos a presença de absorções na região da banda (II), esta banda apresenta um máximo de absorção em aproximadamente 240 nm, podem ser atribuídas às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  oriundas dos anéis aromáticos presentes na estrutura dos ligantes em questão.

Por sua vez, as absorções presentes na região da banda (I) são atribuídas as transições IL (intra-ligantes) do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  oriundas do grupamento tiocarbonila (N–C=S) presente como substituinte no núcleo pirazolínico.

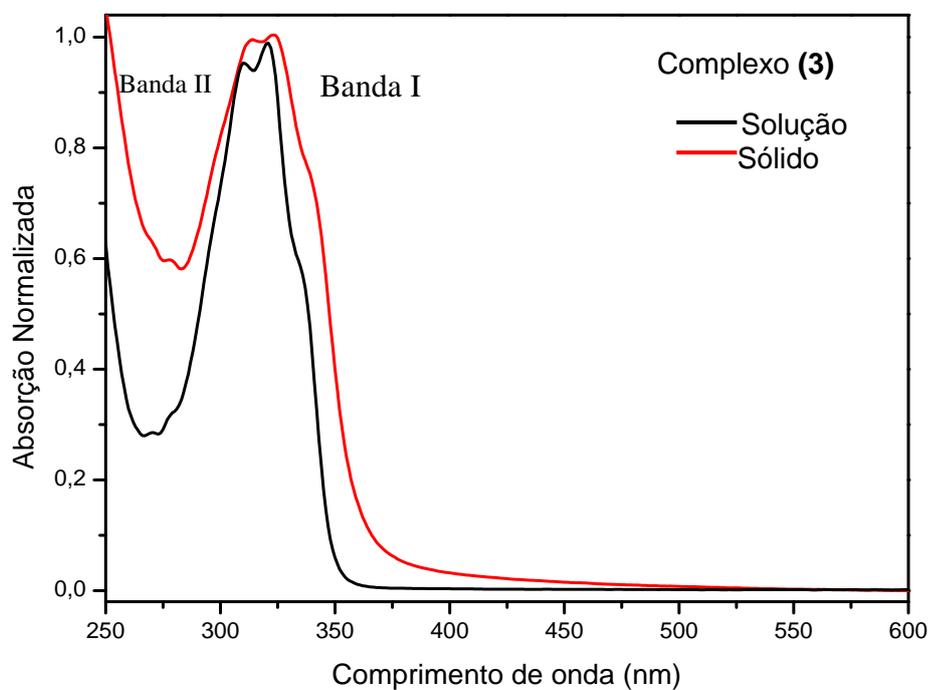
As Figuras 32, 33 e 34 representam os espectros de absorção do Uv-vis dos complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente.



**Figura 32:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo **1** em solução de diclorometano e no estado sólido.



**Figura 33:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo 2 em solução de diclorometano e no estado sólido.



**Figura 34:** Espectro de Absorção do Uv-vis do complexo 3 em solução de diclorometano e no estado sólido.

Para os complexos **1**, **2** e **3** as absorções apresentadas na região da banda (I) são atribuídas às transições eletrônicas do tipo LMCT (S→Au–P) que aparecem após a complexação do grupamento tiocarbonila ao centro de Au(I). Transições eletrônicas do tipo IL (intra-ligantes)  $n \rightarrow \pi^*$  não podem ser descartadas no espectro dos complexos para esta região do espectro uma vez que elas podem estar sobrepostas às transições LMCT. Desta forma trataremos as intensas absorções na região da banda (I) dos complexos como uma contribuição de transições eletrônicas do tipo LMCT + IL.

Comparando-se os estudos realizados em solução com os estudos realizados no estado sólido, observou-se conforme o esperado um pequeno deslocamento nos máximos de absorção dos espectros dos compostos preparados, esse pequeno deslocamento demonstra a pouca influência do solvente sobre os resultados obtidos.

A Tabela 9 apresenta os resultados comparativos ( $\lambda$  máximo) obtidos através da espectroscopia de absorção Uv-vis em solução de diclorometano confrontados com os resultados obtidos no estado sólido para os complexos sintetizados.

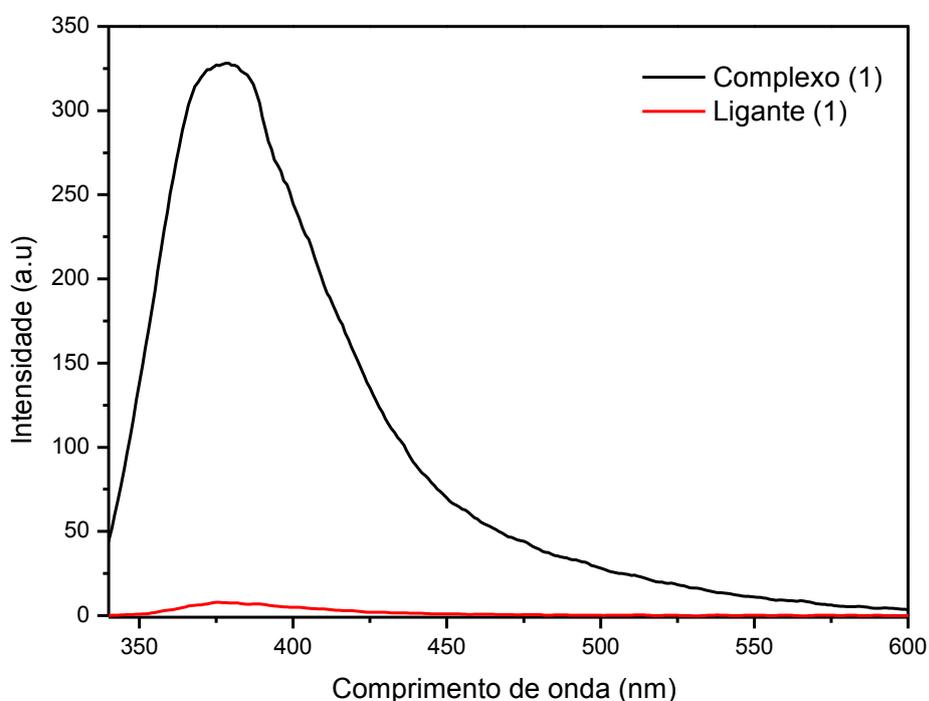
**Tabela 9:** Bandas de absorção no UV-vis, em diclorometano, no estado sólido para os ligantes livres e para os complexos.

| Composto            | banda (I) em Solução (nm) | banda (I) no estado Sólido (nm) | $\Delta$ nm banda (I) | banda (II) em Solução (nm) | banda (II) no estado Sólido (nm) | $\Delta$ nm banda (II) |
|---------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Ligante <b>L(1)</b> | 329                       | 335                             | 06                    | 245                        | 250                              | 05                     |
| Ligante <b>L(2)</b> | 328                       | 334                             | 06                    | 247                        | 251                              | 04                     |
| Complexo <b>(1)</b> | 322                       | 325                             | 03                    | 252                        | 248                              | 04                     |
| Complexo <b>(2)</b> | 323                       | 326                             | 03                    | 250                        | 245                              | 05                     |
| Complexo <b>(3)</b> | 320                       | 322                             | 02                    | 253                        | 250                              | 03                     |

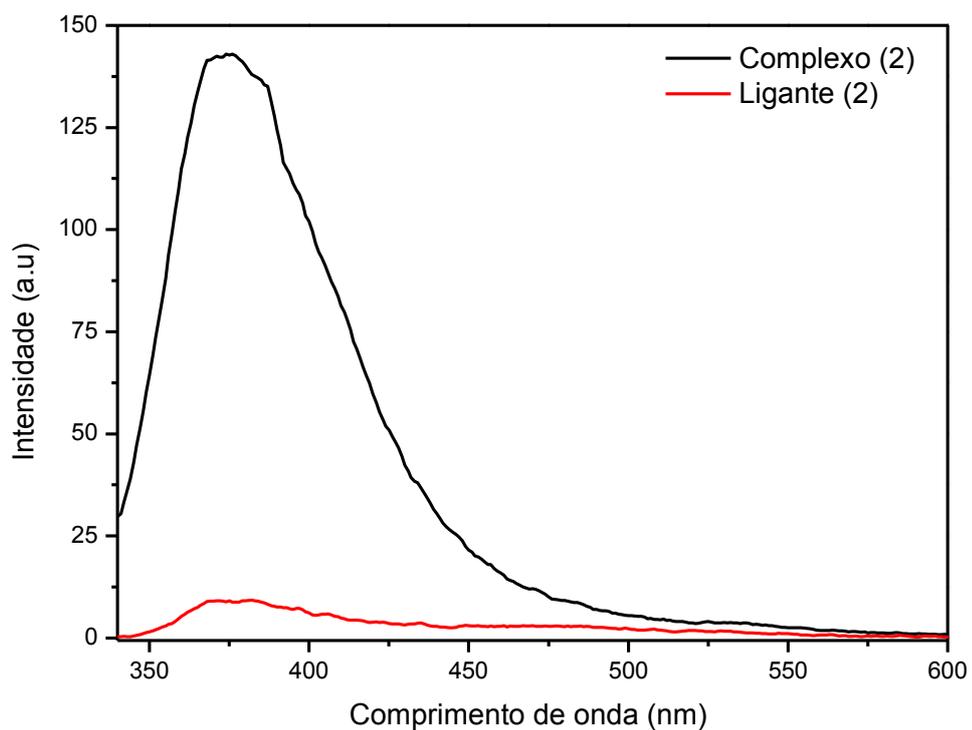
### 5.7 Estudos de Luminescência em Solução

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 os complexos formados **1**, **2** e **3**.

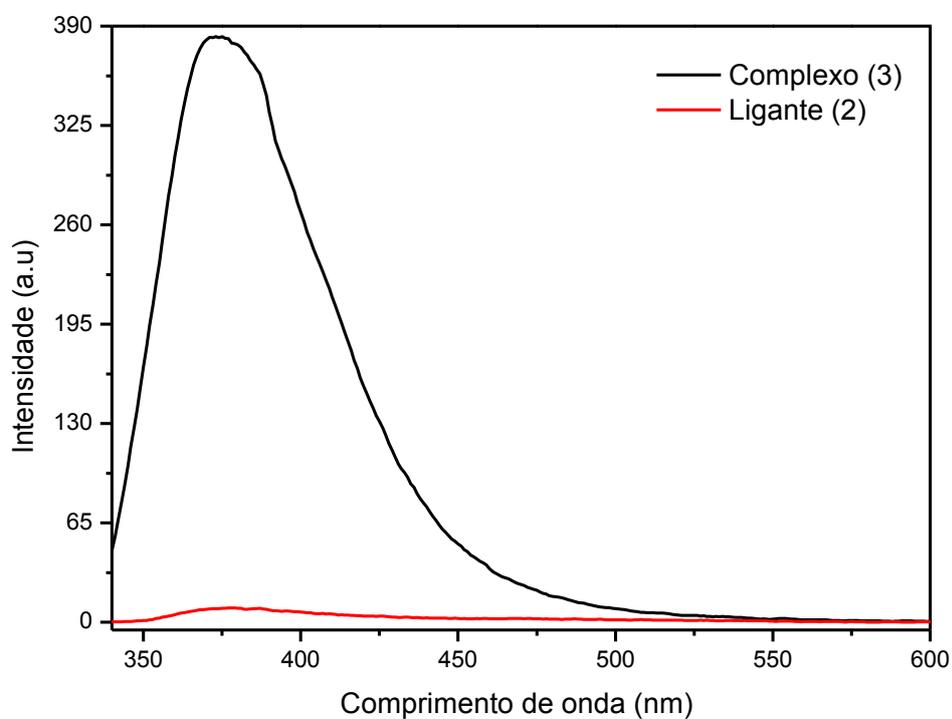
Inicialmente realizou-se medidas de emissão no composto referência  $[(C_6H_5)_3PAuCl]$  e conforme o esperado observou-se que este composto não possui emissão na região de interesse, pois apresenta um máximo de absorção em 240 nm. Posteriormente realizou-se medidas de emissão com os complexos formados sendo possível visualizar na Figura 35 o espectro de emissão do complexo **1**. Este espectro revela uma banda bem definida com um comprimento de onda máximo de emissão em 378nm, quando excitado em 320nm. Os complexos **2** e **3** foram testados nas mesmas condições que o complexo **1** e mostraram um máximo de emissão em 373 nm e 374 nm respectivamente (Figuras 36 e 37), sendo que todas as emissões observadas correspondem à emissão na região do ultravioleta do espectro eletromagnético.



**Figura 35:** Espectro de emissão do complexo **1** com seu respectivo ligante **L1**.



**Figura 36:** Espectro de emissão do complexo 2 com seu respectivo ligante L2.



**Figura 37:** Espectro de emissão do complexo 3 com seu respectivo ligante L2.

Comparando-se os ligantes livres **L1** e **L2** com os complexos formados, verifica-se que os ligantes apresentam baixa intensidade de emissão, comprovando 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)) possuem pouca contribuição na emissão dos complexos. 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 Au(I), onde ocorrem transições do tipo LMCT+IL, demonstrando claramente a influência do centro metálico sobre a emissão dos compostos. Este resultado está de acordo com as observações feitas pela análise nos espectros de UV-vis, que demonstraram a presença de transições eletrônicas tipo LMCT (S→Au-P) oriundas da coordenação do ligante ao centro metálico de Au(I).

Desta forma, acreditamos que as transições eletrônicas responsáveis pelo aumento de emissão nos complexos são do tipo LMCT, oriundas de orbitais HOMO (em inglês highest occupied molecular orbital), localizados sobretudo no átomo de S para os orbitais LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), localizados sob o eixo de ligação Au-P (LMCT S→Au-P).

A Tabela 10 apresenta os resultados comparativos ( $\lambda$  máximo de emissão) obtidos em solução de diclorometano para os complexos sintetizados e seus respectivos ligantes.

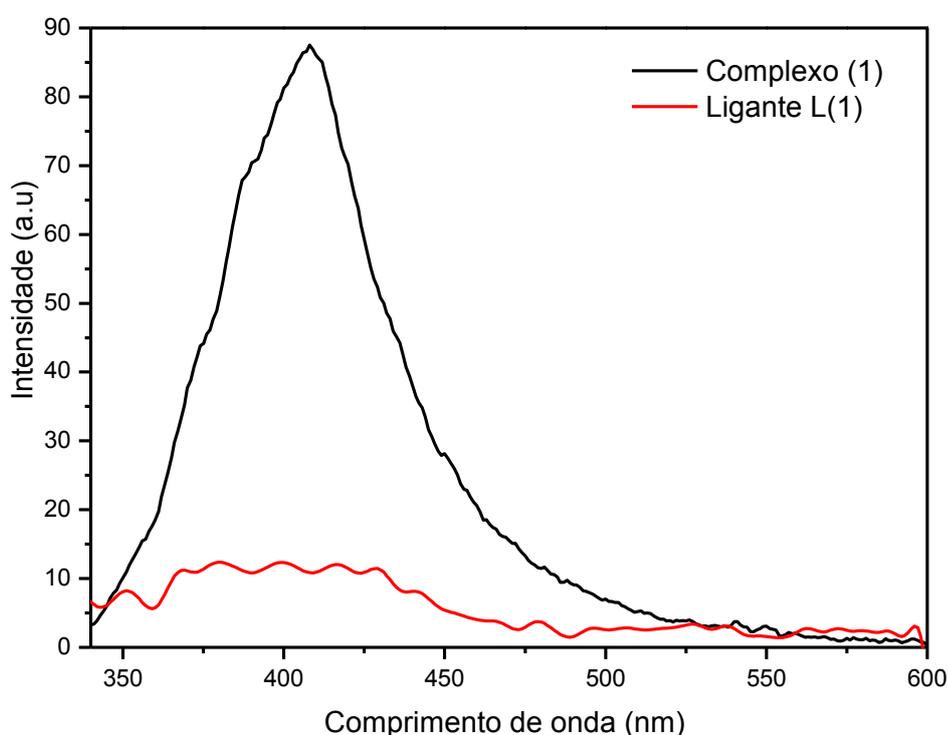
**Tabela 10:** Bandas de emissão, em diclorometano, para os ligantes livres e para os complexos.

| Composto     | Banda (I)<br>(nm) | Transição<br>(atribuição) |
|--------------|-------------------|---------------------------|
| <b>L(1)</b>  | Baixa emissão     | IL                        |
| <b>L(2)</b>  | Baixa emissão     | IL                        |
| Composto (1) | 378               | LMCT S→Au-P + IL          |
| Composto (2) | 373               | LMCT S→Au-P + IL          |
| Composto (3) | 374               | LMCT S→Au-P + IL          |

## 5.8 Estudos de Luminescência no Estado Sólido

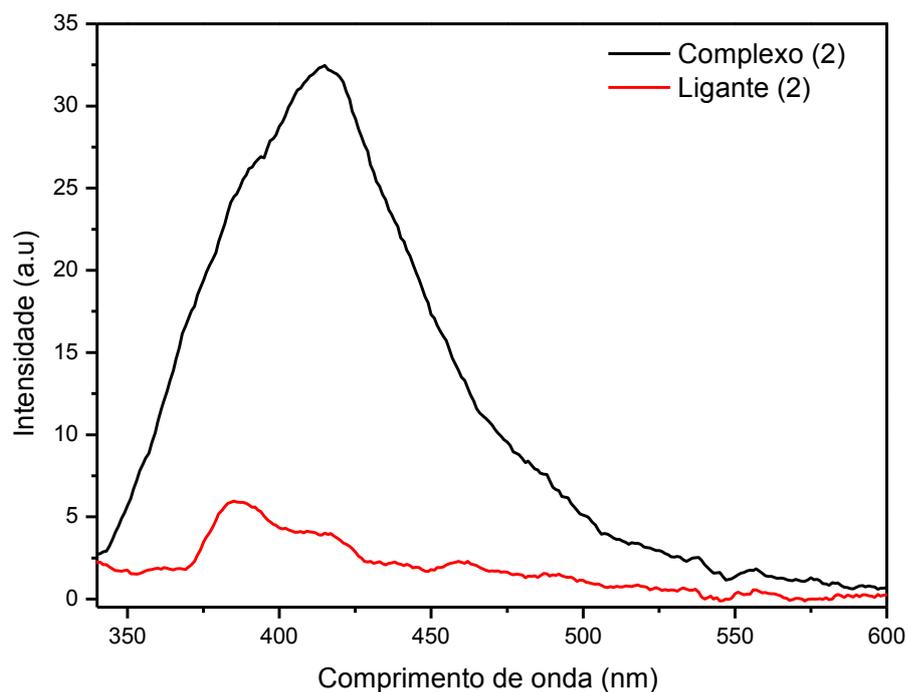
Assim como na espectroscopia do Uv-vis, a fim de verificar os efeitos do solvente sobre os perfis de luminescência, realizaram-se os estudos de emissão em solução e posteriormente no estado sólido.

As Figuras 38, 39 e 40 representam três espectros de emissão no estado sólido, sendo cada espectro referente a um complexo sintetizado e seu respectivo ligante.

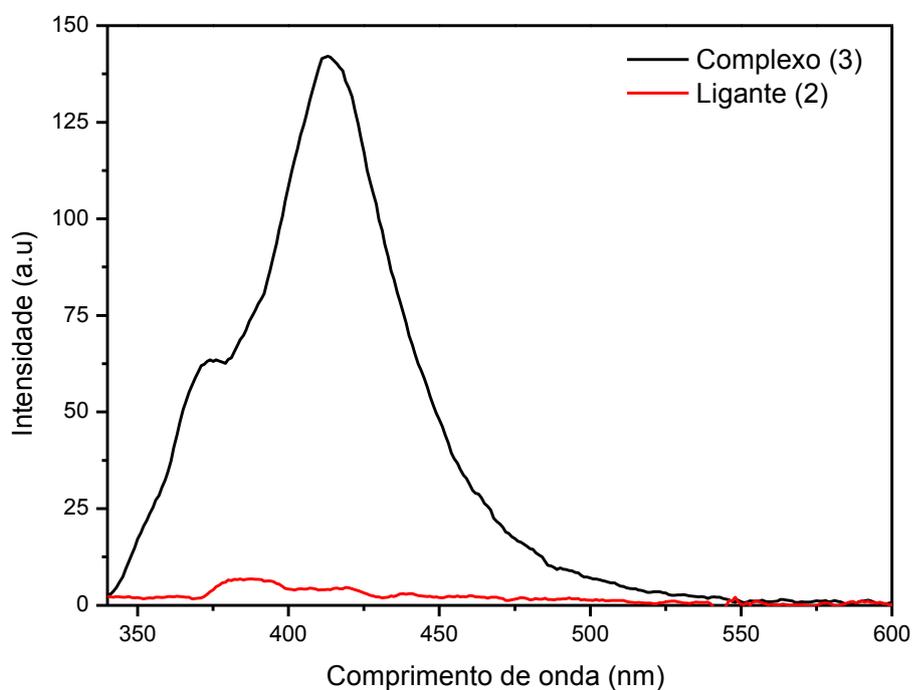


**Figura 38:** Espectro de emissão do complexo **1** no estado sólido com seu respectivo ligante **L1**.

O espectro de emissão do complexo **1** mostra uma banda bem definida com um comprimento de onda máximo de emissão em 415 nm, quando excitado em um comprimento de onda de 320 nm. Os complexos **2** e **3** foram testados nas mesmas condições que o complexo **1** e mostraram um máximo de emissão em 416 nm e 413 nm respectivamente, sendo todas as emissões observadas correspondem à emissão na região do azul no espectro eletromagnético. O ligante **L1** e o ligante **L2** por sua vez são pouco emissores.



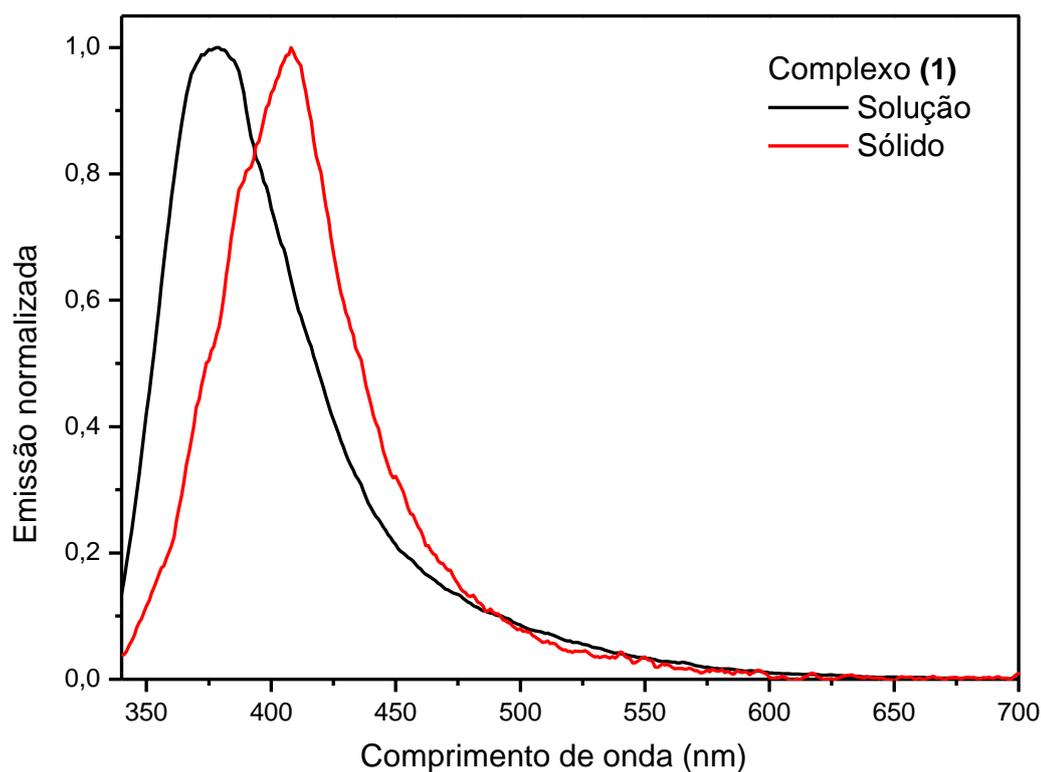
**Figura 39:** Espectro de emissão do complexo **2** no estado sólido com seu respectivo ligante **L2**.



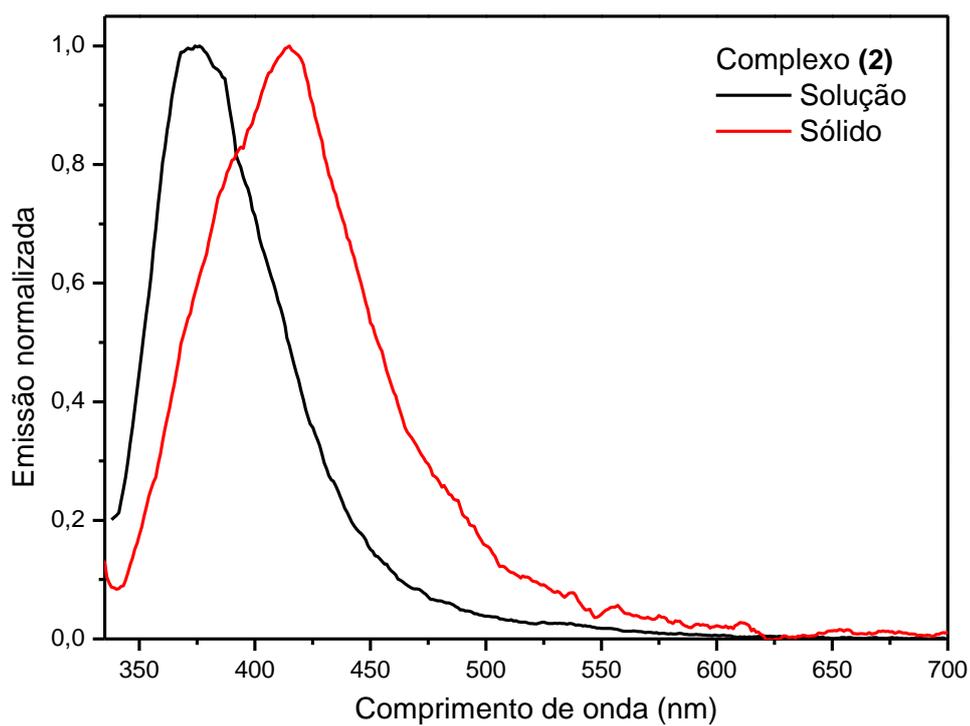
**Figura 40:** Espectro de emissão do complexo **3** no estado sólido com seu respectivo ligante **L2**.

Igualmente ao observado na luminescência em solução para os ligantes livres e para os complexos formados, observa-se que os ligantes possuem uma menor intensidade de emissão. Desta forma, houve um aumento da intensidade de emissão observada com a formação dos complexos, e isto ocorre devido à coordenação do ligante ao centro metálico de Au(I) e também ao surgimento de transições eletrônicas do tipo LMCT ( $S \rightarrow Au-P$ ). Desta forma, acreditamos que as transições LMCT apresentam maiores contribuições para a luminescência do que as transições IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ ) já mencionadas anteriormente).

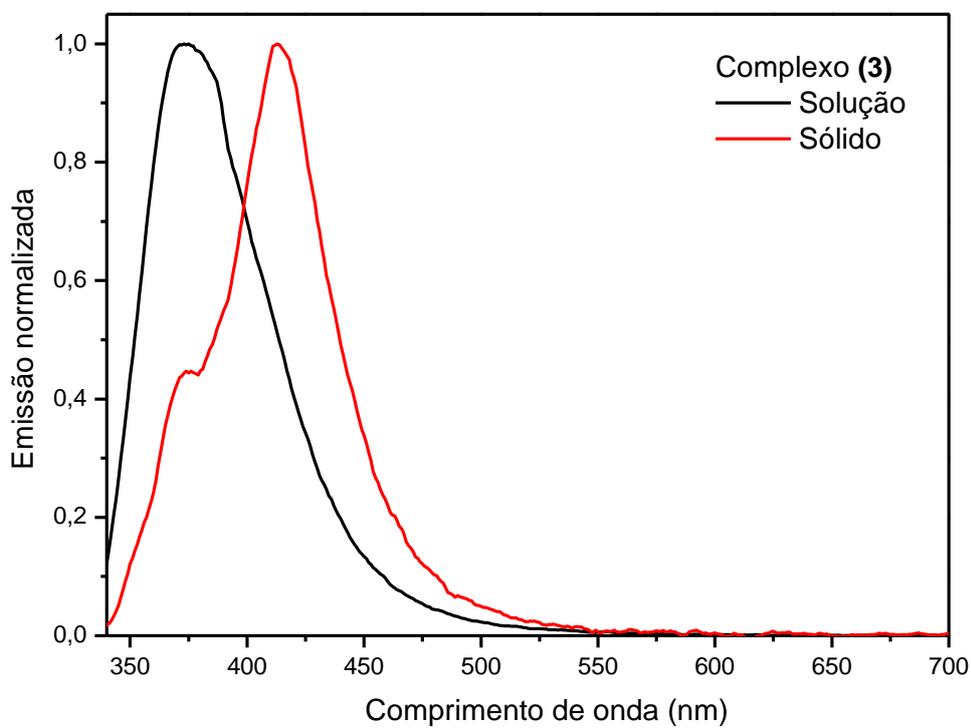
As Figuras 41, 42 e 43 que ilustram a comparação dos espectros dos complexos **1**, **2** e **3** no estado sólido e em solução.



**Figura 41:** Espectro de emissão do complexo **1** em solução e no estado sólido.



**Figura 42:** Espectro de emissão do complexo 2 em solução e no estado sólido.



**Figura 43:** Espectro de emissão do complexo 3 em solução e no estado sólido.

A Tabela 11 apresenta os resultados comparativos ( $\lambda$  máximo de emissão) obtidos em solução e no estado sólido para os complexos sintetizados e seus respectivos ligantes.

**Tabela 11:** Bandas de emissão, no estado sólido e em solução, para os ligantes livres e para os complexos.

| Composto   | Banda (I) em Solução | Banda (I) no estado Sólido |
|------------|----------------------|----------------------------|
| <b>L1</b>  | Baixa emissão        | Baixa emissão              |
| <b>L2</b>  | Baixa emissão        | Baixa emissão              |
| Complexo 1 | 378                  | 415                        |
| Complexo 2 | 373                  | 416                        |
| Complexo 3 | 374                  | 413                        |

No estudo de luminescência no estado sólido foi possível observar um efeito hipsocrômico (deslocamento para menores comprimentos de onda) para o perfil dos complexos quando comparados aos espectros em solução. Neste sentido, ao contrário do comportamento observado para os experimentos de absorção em solução (onde houve pouca influência do solvente) para os experimentos de luminescência podemos observar um significativo efeito do solvente. Efeitos de concentração também não podem ser descartados uma vez que os espectros de emissão em solução envolvem soluções diluídas dos complexos. Pela análise da Tabela 11, podemos observar que os complexos **1**, **2** e **3** em solução são fortes emissores na região do ultravioleta, enquanto que no estado sólido a emissão observada apresenta-se na região azul do espectro eletromagnético.



## 6.0 CONCLUSÃO

Os ligantes utilizados na formação dos complexos foram sintetizados com sucesso. A síntese e caracterização estrutural de compostos inéditos de Au(I) com ligantes baseados em núcleos pirazolínicos foram realizadas com êxito, apresentando bons rendimentos.

A investigação das estruturas no sólido foram realizadas e observou-se a formação de dois complexos mononucleares de Au(I) (complexo **1** e complexo **2**), e um complexo binuclear de Au(I) (complexo **3**).

O estudo do comportamento espectroscópico dos compostos foi utilizado como ferramenta auxiliar na identificação dos novos complexos sintetizados. Observa-se dados analíticos de RMN, análise elementar e infravermelho, estão em concordância com as estruturas moleculares obtidas através da difração de raios-X.

Dando continuidade ao trabalho iniciado, os alunos do grupo de pesquisa do laboratório de síntese e caracterização molecular irão realizar a avaliação da atividade antimicrobiana dos complexos sintetizados. Os resultados obtidos dos complexos **1** e **2** encontram-se em fase de submissão na forma artigo científico, os resultados do complexo **3** encontra-se em fase de redação para a submissão de um artigo posterior.



**7.0 REFERÊNCIAS**

1. Netto, A.V. G.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E. A.; *Quim. Nova.* **2008** (31) 1208-1217.
2. Omary, M. A.; Rawashdwhomary, M. A.; Diyabalanage, H. V. K.; Dias, H. V. R.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 8612-8614.
3. Kovács, A.; Nemcsok, D.; Pokol, G.; Szécsényi, K. M.; Vukadin, M. L.; Jácimovic, Z. K.; Evans, I. R.; Howard, J.A.K.; Tomié, Z. D.; Giester, G.; *New. J. Chem.* **2005** (29) 833-840.
4. Evanis, I. R.; Howardc, J. A. K.; Judith, K. M. S.; Leovac, V.; Jacaimovica, E. K.; *Inorg. Chim. Acta.* **2004** (357) 4528-4536.
5. Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; *Inorg. Chim. Acta.* **2003** (42) 6741-6748.
6. Nomiya, K.; Noguchi, R.; Ohsawa, K.; Tsuda, K.; Oda, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2000** (78) 363-370.
7. Ballarin, B.; Busetto, L.; Cassani, C. M.; Femoni, C.; *Inorg. Chim. Acta.* **2010** (363) 2055-2064.
8. Bachechi, F.; Burini A.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Ricciutelli, M.; *Inorg. Chim. Acta.* **2004** (357) 4349-4357.
9. Trofimenko, S.; *Chem. Rev.* **1972** (72) 497-509.
10. Brogden, R. N.; *Drugs.* **1986** (32) 60-70.
11. Beirith, A.; Santos, A. R. S.; Rodrigues, A. L. S.; *Eur. J. Pharm.* **1998** (345) 223-245.
12. Halcrow, M. A.; *Dalton Trans.* **2009** (12) 2059-2073.
13. Deacon, G. B.; Shen, Q.; *J. Organomet. Chem.* **1996** (511) 1-17.
14. Fernandez, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Laguna, M.; Luzuriaga, J. M. L.; Olmos, E.; *J. Organomet. Chem.* **1996** (514) 169-175.
15. Khan, N. I.; Staples, R. J.; King, C.; Fackler, J. P.; Winpenny, R. E. P.; *Inorg. Chem.* **1993** (32) 5800-5807.
16. Bates, P. A.; Waters J. M.; *Inorg. Chim. Acta.* **1984** (81) 151-156.

17. Teets, T. S.; Partyka, D. V.; Esswein, A. J.; Updegraff, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G.; *Inorg. Chem.* **2007** (46) 6218-6220.
18. Hashmi, A. S. K.; Ramamurthi, T. D.; Rominger, F.; *J. Organometallic Chem.* **2009** (694) 592-597.
19. Khin, C.; Hashmi, S. K.; Rominger, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 1063-1069.
20. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, p. 293-318.;**1999**.
21. Corbi, P. P.; Fiori, A. T. M.; Lustri, W. R.; Magalhães, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2011** (14) 738-740.
22. Raubenheimer, H. G.; Strasses, E. C.; Gabrielli, F. W.; *New. J. Chem.* **2008** (32) 138-150.
23. Seward, C.; Chan, J.; Song, D.; Wang, S.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 1112-1120.
24. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Lodeiro, C.; Cano, M.; *Dalton Trans.* **2008** 6912-6924.
25. Fillat, M. F.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Latorre, E.; Ortego, L.; Villacampa, D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** 1487-1495.
26. King, C.; Khan, M. N. I.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; *Inorg. Chem.* **1992** (31) 3236-3238.
27. Jones, W. B.; Yuan, J.; Narayanaswamy, R.; Young, M. A.; Elder, R. C.; Bruce, A. E.; Breuce, M. R. M.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 1996-2001.
28. Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 6330-6336.
29. Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; Fackler, Jr.; *Inor. Chim. Acta.* **2004** (357) 1761-1766.
30. Hanan, E.A.; Ahmed, A.M.; Fackler, J.P.; Burini, A.;GalassiR.; Luzuriaga, J. M.L.; Olmos, M. E.; *Coord. Chem. Rev.* **2009** (253) 1661-1669.
31. Barnard, P. J.; Berners, S. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2007** (251) 1889-1902.

32. Wang, S.; Shao, W.; Li, H.; Liu, C.; Wang, K.; Zhang, J.; *Eur. J. Med. Chem.* **2011** (46) 1914-1918.
33. Barreiro, E.; Casas, J.S.; Couce, M.D.; Sanchez, A.; Gonzales, A.S.; Sordo, J.; Varela, J.M.; Vazquez, E.M.; *J. Inorg. Biochem.* **2008** (102) 184-192.
34. Kenji, N.; Satoshi, Y.; Ryusuke, N.; Hironari, Y.; Noriko, C.K.; Kei, O.; Chieko, K.; *J. Inorg. Biochem.* **2003** (95) 208-220.
35. Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; Munehiro, O.; *J. Inorg. Biochem.* **2000** (78) 363-370.
36. Biing, C.T.; Ju-Hsiou, L.; Gene-Hsiang, L.; Shie-Ming, P.; *Inor. Chim. Acta.* **2004** (357) 1405-1410.
37. Anvarhusein, A. I.; Mohammed, F.; Saeed, A.; Lahcène, O.; *Polyhedron* **2003** (22) 1349-1354.
38. Sudhir, R.; Shen-Yi, L.; Kuo-Chu, H.; Yun, C.; Wei-Li, C.; Chao-Shiuan, L.; *Inorg. Chem.* **2003** (42) 1248-1255.
39. Godefroid, G.; Jingping, Z.; *Chem. Phys. Let.* **2005** (410) 302-306.
40. Fernandez, D.M.I.; Garcia, M.; Bardaj, A.; Laguna, M. E. *Dalton Trans.* **2008** 2633-2642.
41. Khan, I.; Richard, J. S.; Christopher, K.; Fackler, J. P.; Winpenny, R. E. P.; *Inorg. Chem.* **1993** (32) 5800-5807.
42. Sanna, G.; Pilo, M.I.; Minghetti, G.; Cinellu, M.A.; Spano, N.; Seeber, R.; *Inor. Chim. Acta.* **2000** (310) 34-40.
43. Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; *Inorg. Chem.* **1995** (34) 75-83.
44. Deaton, J. C. ; Luss, H. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1999** 3163-3167.

45. Bardají, M.; Laguna, A.; Orera, V. M.; Villacampa, M. D.; *Inorg. Chem.* **1998** (37) 5125-5138.
46. Chin-Wing, C.; Wing-Tak, W.; Chi-Mmg, C.; *Inorg. Chem.* **1994** (33) 1266-1272.
47. Xiu-Ling, L.; Ke-Juan, Z.; Juan-Juan, L.; Xin-Xin, C.; Zhong-Ning, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 3449-3457.
48. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> edição Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.
49. Lin, J. C. Y.; Tang, S. S.; Vasam, C. S.; You, W. C.; Ho, T. W.; Huang, C. H.; Sun, B. J.; Huang, C. Y.; Lee, C. S.; Hwang, W. S.; Chang, A. H. H.; Lin, I. J. B.; *Inorg. Chem.* **2008** (47) 2543-2551.
50. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
51. Farrugia, L.J.; ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.* **1997**
52. Hussian, M. S.; *Acta Cryst.* **1987** (43) 450-453.
53. Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P.; *Ultrason. Sonochem.* **2009** (16) 728-731.
54. Kouroulis, K.N.; Hadjikakou, S. K.; Kourkoumelis, N.; Kubicki, M.; Male, L.; Hursthouse, M.; Skoulika, S.; Metsios, A. K.; Tyurin, V. Y.; Dolganov, A. V.; Milaeva, E. R.; Hadjiliadis, N.; *Dalton Trans.* **2009** 10446-10456.
55. Kenji, N.; Ryusuke, N.; Katsunori, O.; Kazuhiro, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998** 4101-4108.
56. Hahn, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed.; The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.

57. Bondi, A.; *J. Chem. Phys.* **1964** (68) 441-451.
58. Godoy, N. A. V.; Frem, R. C. G.; Mauro, A. E.; *Polyhedron*, **2005** (24) 1086-1092.
59. Takahashi, P. M.; Frem, R. C. G.; Godoy, N. A. V.; MAURO, A. E.; Matos, J. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007** (87) 797-800.
60. Chan, K. W.; *Coord. Chem. Rev.* **2007** (251) 2104-2118.
61. Li, X. L.; Zhang, K. J.; Li, J. J.; Cheng, X. X.; Chen, Z.N.; *Eur.J.Inorg.Chem.* **2010** 3449-3457.
62. Miranda, S.; Vergara, E., Mohr, F.; Vos, D.; Cerrada, E.; Mendia, A.; Laguna, M.; *Inorg. Chem.* **2008** (47) 5641-5648.

---

CAPÍTULO 8

ANEXOS

---

---

Espectro vibracional de na região do infravermelho médio do composto  $KPF_6$ .

