

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
LICENCIATURA EM QUÍMICA
CAIO OLIVEIRA SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ZINCO COORDENADO AO
LIGANTE *N,N*-DIMETIL-*N'*- TIOFENILTIOUREIA

CERES – GO
2022

CAIO OLIVEIRA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ZINCO COORDENADO AO
LIGANTE *N,N*-DIMETIL-*N'*-TIOFENILTIOUREIA**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Rafael Gomes da Silveira.

**CERES – GO
2022**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

S237s Santos, Caio Oliveira
Síntese e caracterização do complexo de zinco
coordenado ao ligante N,N dimetil-N '-
tiofeniltioureia / Caio Oliveira Santos; orientador
Rafael Gomes da Silveira . -- Ceres, 2022.
30 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2022.

1. Complexos de zinco. 2. Aciltioureas. 3. RMN.
4. Difração. I. Silveira, Rafael Gomes da, orient.
II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica (assinale com X)

- Tese
- Dissertação
- Monografia - Especialização
- Artigo - Especialização
- TCC - Graduação
- Artigo Científico
- Capítulo de Livro
- Livro
- Trabalho Apresentado em Evento
- Produção técnica. Qual: _____

Nome Completo do Autor: Caio Oliveira Santos

Matrícula: 2019103221530070

Título do Trabalho: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ZINCO COORDENADO AO LIGANTE N,N-DIMETIL-N'-TIOFENILTIOUREIA

Restrições de Acesso ao Documento [Preenchimento obrigatório]

Documento confidencial: Não Sim, justifique: Em processo de submissão para revista científica

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 01/03/2024

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

1. O documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
2. Obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
3. Cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Cidade, 8 de dezembro de 2022

Caio Oliveira Santos

Assinado eletronicamente pelo o Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Prof. Dr. Rafael Gomes da Silveira

Assinatura eletrônica do(a) orientador(a)

Documento assinado eletronicamente por:

- Caio Oliveira Santos, 2019103221530070 - Discente, em 08/12/2022 18:05:05.
- Rafael Gomes da Silveira, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 08/12/2022 17:55:36.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 08/12/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 451440
Código de Autenticação: 09de312887



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 130/2022 - GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos dezoito dias do mês de novembro do ano de dois mil e vinte e dois, realizou-se a defesa do Trabalho de Curso do acadêmico **Caio Oliveira Santos**, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2019103221530070, cujo título é "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ZINCO COORDENADO AO LIGANTE N,N-DIMETIL-N'-TIOFENILTIOUREIA". A defesa iniciou-se às 14 horas, finalizando-se às 15:45 horas. A banca examinadora considerou o trabalho APROVADO com média 9,36 no trabalho escrito, média 9,36 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 9,36 de pontos, estando o(a) estudante APTO para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

(Assinado Eletronicamente)
Dr. Rafael Gomes da Silveira

(Assinado Eletronicamente)
Dr. Mairon Marques dos Santos

(Assinado Eletronicamente)
Dra. Fabiana Aparecida Marques

Observação:

() O(a) estudante não compareceu à defesa do TC.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Mairon Marques dos Santos**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 18/11/2022 15:56:29.
- **Fabiana Aparecida Marques**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 18/11/2022 15:56:17.
- **Rafael Gomes da Silveira**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 18/11/2022 15:51:04.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 18/11/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 444935

Código de Autenticação: 4e52b6a23c



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100

Dedico este trabalho ao Caio de 2019 que diante de uma nova oportunidade, pode realiza um sonho tido como impossível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Deus pela saúde, sabedoria e força nos momentos de dificuldade, sempre estimulando minha fé e potencial, permitindo-me a conquista de mais essa vitória em minha vida.

Agradeço, em especial a minha irmã Cassia Oliveira, e minha tia Zenilda Araújo, por sempre me motivar, e me fortalecer para que eu continuasse no curso.

Agradeço ao meu orientador prof^o. Dr. Rafael Gomes da Silveira, por quem detenho grande admiração por sua incomparável competência seriedade e profissional. Agradeço a disponibilidade e o apoio durante a iniciação científica, por sua dedicação e troca conhecimentos durante a elaboração deste trabalho, que sem ele não seria possível.

Agradeço a meus amigos e colegas de curso, em especial Josiane Soares Oliveira e Vitor Carvalho de Oliveira, por sempre compartilharem seus conhecimentos alegrias e aflições e conquistas. Por sempre acreditarem em mim mesmo quando eu mesmo não acreditava, grato por suas palavras de ânimo, no dia-a-dia.

Agradeço ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres pela bolsa concedida durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa, e seu corpo docente pelo comprometimento em exercer um ensino de qualidade. Agradeço também a Universidade Federal de São Carlos pela parceria, pois sem a mesma o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

“Mesmo que os domínios da religião e da ciência em si estejam claramente separados um do outro, não obstante, existem entre as duas fortes relações recíprocas e dependentes.”

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho aqui apresentado reporta a síntese e caracterização de um novo composto de coordenação de Zn(II) coordenado com o ligante *N,N* dimetil-*N*'-tiofeniltiourea. A análise do espectro de RMN ¹H indica a presença de 3 prótons aromáticos, 6 prótons alifáticos, e um próton ligado ao nitrogênio (N). O espectro de ¹³C evidencia a coordenação do ligante ao centro metálico pelos grupos carbonila e tiocarbonila. Os dados de difração de raios X confirmam a obtenção do composto neutro com geometria tetraédrica.

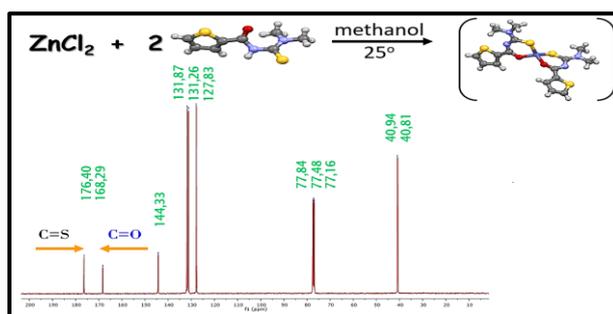
Palavras-chave: complexos de zinco, aciltioureas, RMN, difração.

ABSTRACT

The present work here reports the synthesis and characterization of a novel Zn(II) coordination compound coordinated with the *N,N* dimethyl-*N'*-thiophenylthiourea ligand. Analysis of the ¹H NMR spectrum indicates the presence of 3 aromatic protons, 6 aliphatic protons, and one nitrogen-bound (N) proton. The ¹³C spectrum shows the coordination of the ligand to the metallic center by the carbonyl and thiocarbonyl groups. The X-ray diffraction data confirms the obtainment of the neutral compound with tetrahedral geometry.

Keywords: zinc complexes, acylthioureas, NMR, diffraction.

Graphical Abstract



Synthesis of a new complex of zinc with an acylthiourea ligand of tetrahedral geometry, characterized by nuclear magnetic resonance and x-ray diffraction.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ZINCO

COORDENADO AO LIGANTE *N,N*-DIMETIL-*N'*-TIOFENILTIOUREIA

Caio Oliveira Santos ^{a*}, Josiane Soares Oliveira ^a, Beatriz Nogueira da Cunha ^a,
Rafael Gomes da Silveira ^a.

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, 76300-000 Ceres - GO,
Brasil

-----*marque uma alternativa, não apague o texto em azul*-----

 Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: caioliveirasantos360@gmail.com

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ZINC COMPLEX
COORDINATED WITH THE *N,N*-DIMETHYL-*N'*THIOPHENYLTHIOUREA
LIGAND**

Keywords: zinc complexes, acylthioureas, NMR, diffraction.

INTRODUÇÃO

A evolução da tecnologia e a melhora da compreensão de conceitos químicos e biológicos contribuíram para a possibilidade de um planejamento mais eficiente na criação novos fármacos¹. Com isso surge a química medicinal que, de acordo com a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), trata-se de uma área de conhecimento interdisciplinar entre diversas áreas como: Bioquímica, Química Orgânica, Biologia, Informática, medicina, farmácia entre outras^{1,2}. Tal campo de conhecimento visa a descoberta, preparação e a identificação de compostos biologicamente ativos, além do estudo dos mecanismos de reação e da relação entre a estrutura química e a natureza farmacológica de tais compostos.

A Química Bioinorgânica Medicinal é uma ramificação da química medicinal que tem como característica o estudo de complexos metálicos e suas atividades em sistemas biológicos. Sendo que pesquisas sobre compostos de vanádio, Platina, Paládio, estanho e diversos outros metais observaram que a atividade biológica dos complexos está diretamente relacionada ao centro metálico utilizado, à atividade dos seus ligantes além de sua geometria³⁻⁵.

A Química inorgânica é uma área que vem tornando-se cada vez mais influente, em especial a química de coordenação devido a síntese de compostos farmacológicos, e estudos de espécies de grande relevância biológica. Os estudos sobre compostos de coordenação tiveram grande impulso com a descoberta, por Barnett Rosenberg e colaboradores, das propriedades tumorais do diaminodicloridoplatina(II), “cisplatina” (1965)⁶. Essa descoberta impulsionou os estudos sobre compostos de coordenação e, a partir daí diversos compostos vêm sendo sintetizados a fim de serem empregados no tratamento de doenças⁶⁻¹⁰.

Nos dias atuais complexos de Platina são altamente empregados no tratamento dos mais diversos tipos câncer. Além de compostos de coordenação deste metal, outros são amplamente utilizados no diagnóstico ou tratamento de diversas doenças como, por exemplo, complexos de Prata(I) são usados no tratamento de queimaduras para evitar diversas infecções, devido as suas propriedades antibacterianas. Os complexos de rutênio são utilizados no tratamento contra a malária. Complexos de Prata(I) e Ouro(I) no tratamento de doenças sexualmente transmissíveis. Complexos de gadolínio, usados como agentes de contraste no imageamento por ressonância magnética nuclear^{2,6,7}. A **Figura 1** indica a estrutura geral dos compostos de coordenação. Esses compostos são

formados por um íon ou átomo central sendo na maioria dos casos metais do bloco *d*, onde os mesmos são rodeados por moléculas ou íons em que, a quantidade destes quase sempre excede a valência do íon ou átomo central ao qual estão ligados ⁸.

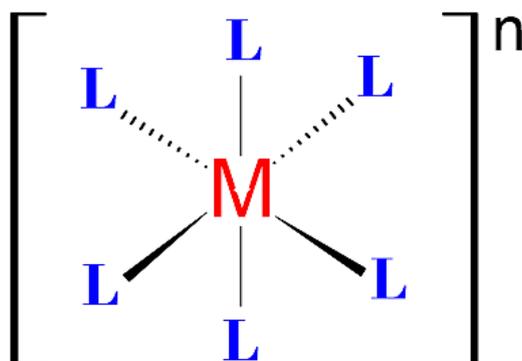


Figura 1. Estrutura geral dos compostos de coordenação⁹.

As moléculas ou íons que rodeiam o átomo central são chamados de ligantes e podem ser compostos como: H₂O, NH₃, OH⁻, SO₄²⁻ etc. Ou ainda moléculas orgânicas que apresentem átomos com pares de elétrons não ligados, tais como compostos benzóicos, proteínas, lipídios, hidrocarbonetos, dentre outros. Nas últimas décadas, a classe das aciltioureas apresentam um lugar de destaque em sínteses onde são utilizadas constantemente como ligantes. As aciltioureas são moléculas derivadas das tioureas, e tem como característica o grupo carbonila ligado ao centro da tiourea como um requisito estrutural, -C(O)NC(S)N- ¹⁰.

Como mostrado na **Figura 2**, diversas são as possibilidades de substituintes (R) a serem conectados na estrutura principal das aciltioureas, permitindo um vasto número de novas estruturas ¹⁰. Essa classe de moléculas é classificada de acordo com o número de substituintes variando entre monossustituídas ou dissustituídas, e as primeiras evidências de síntese desta classe de composto foram encontradas há mais de um século ¹⁰. Estas moléculas possuem diversas aplicações que vão desde a utilização em eletrodos de íon seletivo até atividades antifúngicas, antibacterianas e antitumorais ¹¹.

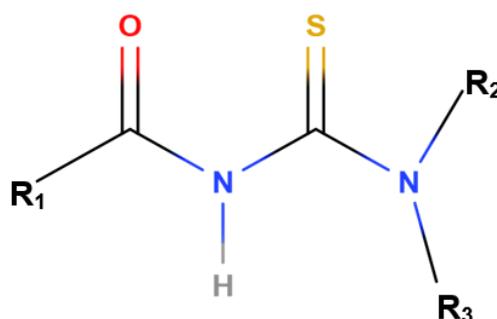


Figura 2. Estrutura geral do ligante aciltiourea ¹¹.

As aciltioureas possuem em suas estruturas diversos átomos doadores de elétrons, átomos como O, S, N são comumente encontrados em suas estruturas. A presença destes átomos faz com que tais moléculas se tornem ligantes multivalentes assumindo as mais variadas formas quando coordenadas, inclusive a neutra, monoaniônica e bianiônica ¹⁰. O modo de coordenação mais comum na literatura é o bidentado em que o ligante se liga ao metal a partir dos átomos de oxigênio (O) e enxofre (S) com a desprotonação do grupo N-H. Contudo existem outras maneiras de ocorrer a coordenação, sendo elas: monodentado via átomo enxofre (S), bidentado via átomos oxigênio e nitrogênio (N-R, N2) bidentado via os átomos de enxofre e nitrogênio (N-H), bidentado via oxigênio e enxofre sem a desprotonação do grupo N-H, ou ainda bimetálico que é quando ocorre a coordenação de um ligante a dois centros metálicos. A **Figura 3** mostra os modos de coordenação característicos das aciltioureas ¹¹.

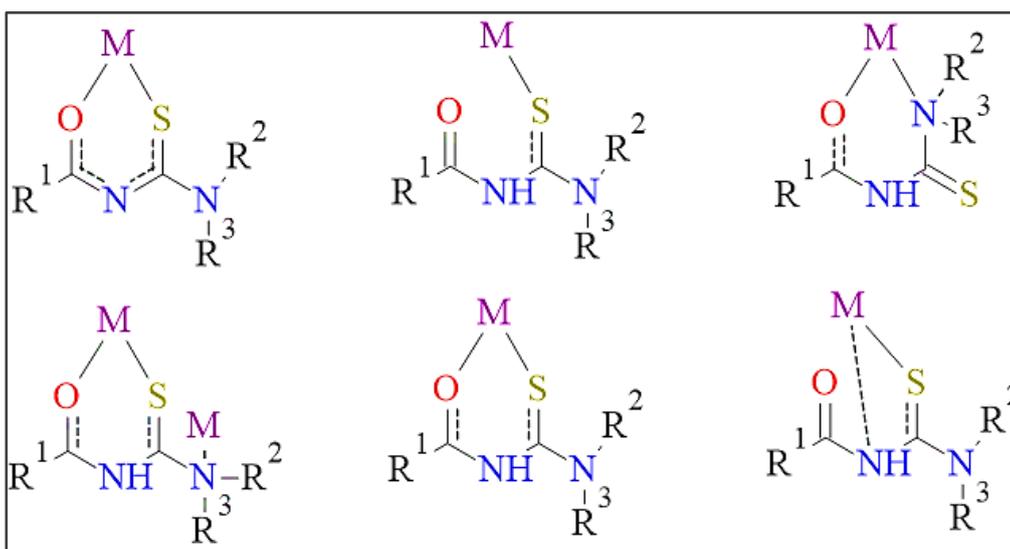


Figura 3. Modos de coordenação característicos das aciltioureas ¹¹.

Complexos contendo zinco como centro metálico são constantemente citados na literatura por seus potenciais farmacológicos. O zinco é o segundo metal de transição mais abundante em organismos vivos, ficando atrás apenas do ferro, sendo encontrado nos ossos, dentes, músculos e diferentes órgãos do corpo humano ⁷. Além disso é encontrado em um grande número de macromoléculas e reações enzimáticas de maneira estrutural e funcional ⁷. O mesmo está presente em todas as classes de enzimas presentes no em nosso organismo oxirredutases, transferases, hidrolases, liases, isomerases e

ligases, além de ser encontrado em pequenos domínios proteicos comumente conhecidos como dedos de zinco ⁷.

Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de um novo complexo de Zn(II) com o ligante aciltiourea *N,N*-dimetil-*N'*-tiofeniltiourea, a partir das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H e ¹³C) e difração de raios X.

PARTE EXPERIMENTAL

As análises descritas neste trabalho foram feitas em parceria com a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os espectros de ¹H (400 MHz), ¹³C{¹H} (100 MHz) foram obtidos a partir de análise executadas no equipamento BRUKER 9.4 T, modelo AVANCE III¹⁰. As medidas de raios X, foram realizadas em difratômetros do tipo automático Enraf-Nonius Kappa-CCD e Apex II Duo, ambos utilizando radiação da linha K α do molibdênio (0,71070 Å)¹⁰.

O ligante usado na síntese foi cedido pelo Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos (LERCI) da UFSCar. Sendo sintetizado como descrito por Oliveira¹¹.

Síntese do complexo

A síntese foi realizada de acordo com metodologia já utilizada na literatura por Silva e Cunha^{10,12}. Inicialmente adicionaram-se 20 mL de metanol P.A ACS (*American Chemical Society Specifications*) da Êxodo Científica em um balão volumétrico de fundo redondo. Em seguida adicionou-se 0,310 g (1,520 mmol) do ligante *N,N*-dimetil-*N'*-tiofeniltiourea; 0,059 g (1,475 mmol) de hidróxido de sódio (NaOH) – (P. A. ACS da Dinâmica Química Contemporânea LTDA) deixando-se em agitação magnética por 10 minutos a (25°C). Dado esse período, foi adicionado 0,100g (0,7337 mmol) de cloreto de zinco (ZnCl₂) – (P. A. Dinâmica Química Contemporânea LTDA). A mistura permaneceu sob agitação na temperatura ambiente (25°C) durante 2 horas. Adicionou-se à solução resultante água gelada para a precipitação do composto. O sólido obtido foi lavado e filtrado sucessivas vezes com água e metanol.

Caracterização do complexo

Para caracterização do complexo foi utilizado os experimentos de difração de raios X e ressonância magnética nuclear. Para os ensaios de (RMN) ^1H , ^{13}C , *homonuclear Correlation Spectroscopy* (COSY) e *Heteronuclear Single Quantum Coherence* (HSQC) ¹³. Utilizou-se o solvente deuterado clorofórmio (CCl_3D). Já para interpretação dos dados gerados a partir da difração de raios X utilizou-se o software Mercury ¹⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do complexo $[\text{Zn}(\text{N,N-dimetil-N}'\text{-tiofeniltioureia})_2]$ foi realizada com a reação entre ZnCl_2 e o respectivo ligante aciltioureia em metanol a (25°C), sendo que adição de 1,475 mmol de NaOH (hidróxido de sódio) no meio reacional teve como intuito a desprotonação do grupo N-H do ligante, para que o mesmo adquirisse uma forma aniônica favorecendo a coordenação bidentada via átomos de oxigênio e enxofre do ligante ¹². A **Figura 4** apresenta a forma estrutural do ligante antes após a adição de NaOH.

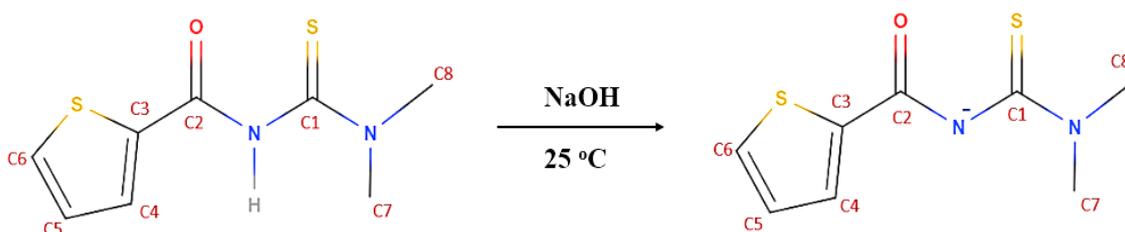


Figura 4. Estrutura da ligante forma neutra e forma aniônica.

Análise do ligante livre

RMN de ^1H

Nos espectros de RMN de ^1H do ligante foi possível constatar a presença de seis sinais de hidrogênio pertencentes ao ligante aciltioureia, como observado na **Figura 5**, sendo três sinais referentes ao grupo tiofeno, cada sinal com integral igual a um, dois sinais referentes as metilas com integral igual a seis, um sinal para o grupo N-H com integral igual a um. A diferenciação dos sinais em relação aos átomos de hidrogênios dos grupos (metila) CH_3 , hidrogênios ligados aos carbonos C7 e C8 ocorre em decorrência da livre rotação dos mesmos que pode propiciar conformações que alteram o ambiente químico ¹⁵. Os sinais dos prótons dos grupos CH_3 situa-se na faixa mais blindada do espectro 3,47 e 3,24 ppm, com um pequeno deslocamento por estarem ligadas ao um átomo de nitrogênio, mas ainda dentro da faixa esperada para estes grupos. O sinal do

hidrogênio do grupo N-H aparece no espectro, em torno de 8,67 ppm já que o nitrogênio retira de densidade eletrônica do átomo de hidrogênio desprotegendo este próton. Os picos de deslocamento químico entre 7,09 e 7,68 ppm, situam-se dentro da faixa de deslocamento de compostos aromáticos e são associados aos prótons do tiofeno¹⁵. O sinal em 7,26 ppm é referente ao solvente (CCl₃D)¹⁵, assim como os deslocamentos químicos situados na faixa mais blindada entre 1,85 e 2,17 ppm são sinais residuais do solvente¹⁶.

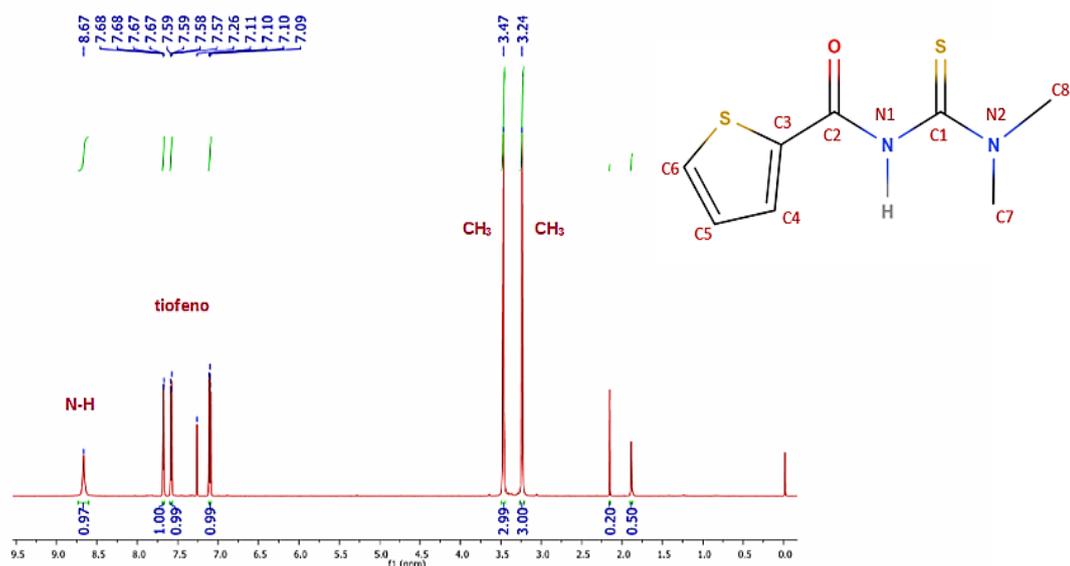


Figura 5. Espectro de RMN de ¹H aciltiourea no solvente (CCl₃D).

Na atribuição do deslocamento químico dos hidrogênios do grupo tiofeno foi utilizada a constante de acoplamento (J) como parâmetro. Como descrito na **Tabela 1**, os valores referência indicado para as constantes de acoplamento das interações dos distintos hidrogênios do grupo tiofeno são de: 4,6-5,8 Hz interações αβ; 1,0-1,5 Hz interações αβ'; 2,1-3,3 Hz interações αα'; 3,0- 4,2 Hz interações ββ'¹⁵.

Tabela 1. Constante de acoplamento ¹H referentes ao grupo tiofeno¹⁵.

	Tipo	Faixa (Hz)
	³ J αβ	4,6-5,8
	⁴ J αβ'	1,0-1,5
	⁴ J αα'	2,1-3,3
	³ J ββ'	3,0- 4,2

Os sinais do RMN apresentam uma multiplicidade de um duplo dubleto devido a interação que acontece entre os mesmos, apresentando constantes com valores de J= 3,8; 1,1 Hz para o sinal em 7,68 ppm; J= 5,0; 1,1 Hz para o deslocamento em 7,58 ppm; e J=

5,0; 3,8 Hz referente ao sinal 7,10 ppm. Feita a análise e atribuição das constantes foi possível a identificação de cada hidrogênio, sendo o sinal 7,68 ppm referente ao hidrogênio β' , em 7,58 ppm tem-se o hidrogênio α e em 7,10 ppm o deslocamento atribuído ao hidrogênio β .

RMN de ^{13}C

A **Figura 6** demonstra os deslocamentos químicos para os carbonos do ligante. O carbono do grupo C=S (C1) está diretamente ligado a dois átomos de nitrogênio, tal fato faz com que o deslocamento químico do mesmo apareça em uma faixa menos blindada do espectro por volta de 179,65 ppm. O sinal em 157,98 ppm refere-se ao carbono (C2) do grupo C=O. Como o mesmo está ligado a apenas um átomo de nitrogênio espera-se que apresente maior densidade centrada no átomo de carbono quando comparado ao átomo do carbono do grupo C=S. No espectro de RMN de carbono, assim como no hidrogênio existem dois sinais referentes aos grupos metilas em 44,21 e 43,15 ppm (C7 e C8). Para o grupo tiofeno, os sinais de deslocamentos químicos se situaram dentro da faixa esperada, isto é, dentro da faixa de deslocamento de carbonos com duplas ligações (100 – 150 ppm)¹⁵. O sinal em 137,04 ppm possivelmente refere-se ao carbono terciário (C3), ligado diretamente a carbonila, já que o mesmo apresenta uma baixa intensidade o que indica que não há a presença de hidrogênios diretamente ligados ao átomo em questão. Já o tripleto próximo a 80 ppm, faixa de deslocamento dos haletos, compreende ao sinal referente ao carbono do solvente, clorofórmio¹⁵. Quanto aos deslocamentos que apareceram no espectro de hidrogênio como possíveis resíduos não foram detectados no espectro de carbono.

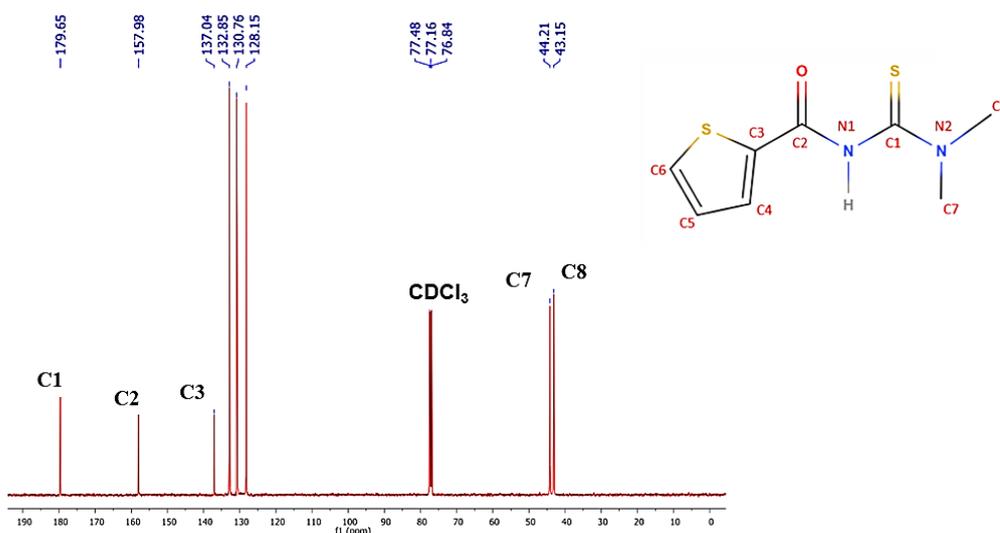


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C aciltioureia em (CCl_3D) .

Análise do complexo

RMN ^1H complexo $[\text{Zn}(\text{N},\text{N}\text{-dimetil-}\text{N}'\text{-tiofeniltioureia})_2]$

Como evidenciado na **Figura 7**, referente ao espectro de RMN de ^1H para o composto sintetizado observa-se a ausência do sinal referente ao átomo de hidrogênio do grupo N-H, 8,67 ppm; diferentemente do que foi visualizado para o ligante livre e evidenciado na **Figura 2**. Essa desprotonação indica a coordenação metal-ligante em sua forma aniônica ¹¹. Os sinais que compreendem os átomos de hidrogênio dos grupos metilas e Tiofeno apresentaram descolamentos pouco significativos em relação ao ligante livre. Tal fato ocorre devido a mudança de densidade eletrônica do ligante após a coordenação.

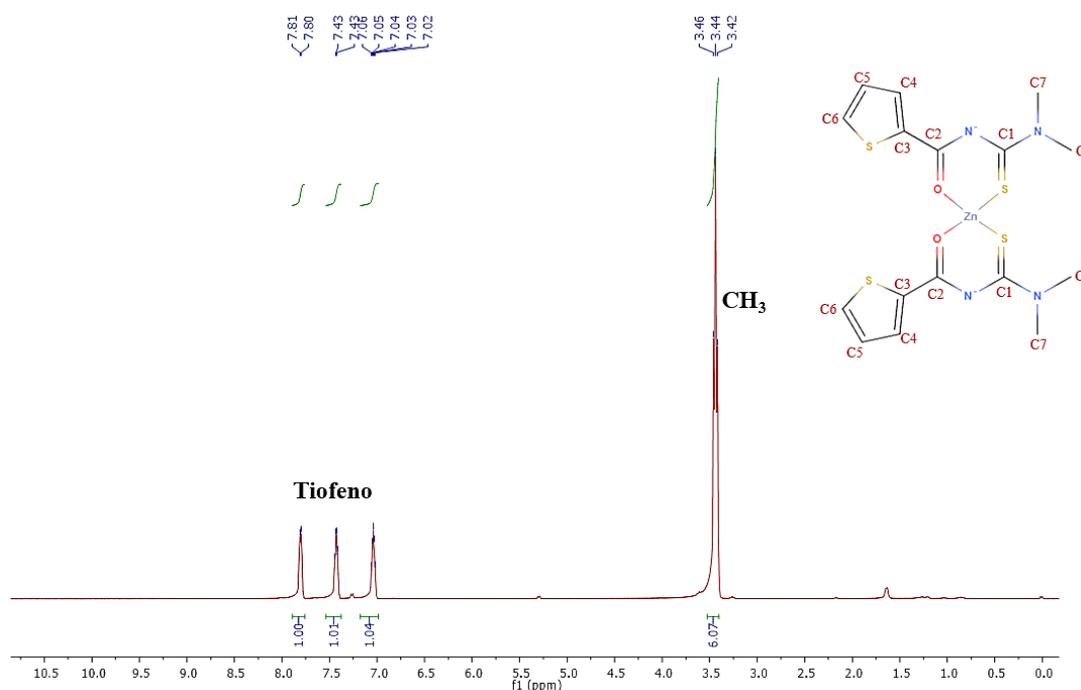


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H $[\text{Zn}(\text{N},\text{N}\text{-dimetil-}\text{N}'\text{-tiofeniltioureia})_2]$ em clorofórmio deuterado (CCl_3D) .

RMN COSY ^1H Complexo

O experimento bidimensional COSY evidencia quais átomos de hidrogênio estão correlacionados um ao outro. Como pode ser observado na **Figura 8** e na **Tabela 2**, o deslocamento químico em 3,44 ppm interage apenas com ele mesmo, atribui-se tal deslocamento aos grupos metilas, já que não existe nem um outro hidrogênio passível de interação próximo aos mesmos. O deslocamento químico em 7,04 ppm demonstra

interação com os sinais em 7,43 e 7,80 ppm; o mesmo pode ser atribuído ao hidrogênio β , do grupo tiofeno visto que, o mesmo possui dois hidrogênios vizinhos. Os deslocamentos químicos em 7,43 e 7,80 ppm demonstraram interação apenas com mais um sinal além deles mesmos. Porém, o que é de se esperar é que o hidrogênio β' , apareça em uma faixa um pouco mais desblindada, do que o α por se situar mais próximo da carbonila que é um grupo retirante de densidade eletrônica.

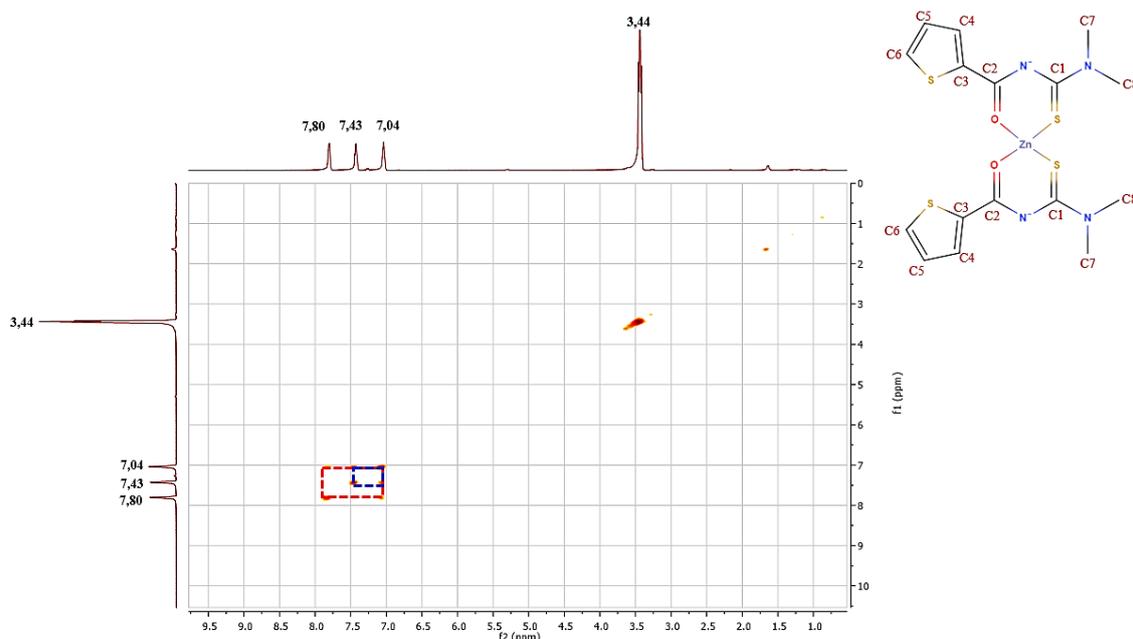


Figura 8. RMN Bidimensional COSY ^1H - ^1H do complexo $[\text{Zn}(\text{N},\text{N}$ -dimetil- N' -tiofeniltiourea) $_2$].

Tabela 2. Interpretação dos dados obtidos do experimento de COSY, ^1H - ^1H $[\text{Zn}(\text{N},\text{N}$ -dimetil- N' -tiofeniltiourea) $_2$].

		SINAIS (ppm)			
		3,44	7,80	7,43	7,04
SINAIS (ppm)	3,44	X			
	7,04		X	X	X
	7,43			X	X

7,80

X

X

RMN ^{13}C do complexo $[\text{Zn}(\text{N,N-dimetil-N}'\text{-tiofeniltioureia})_2]$.

No espectro de RMN de ^{13}C observou-se mudanças nos deslocamentos químicos em relação ao espectro de RMN de ^{13}C do ligante livre, sendo que as variações mais pertinentes foram observadas junto aos sinais dos carbonos referentes aos grupos C=S e C=O. Tais deslocamentos podem ser observados na **Figura 9**, e são de 179,65 (ligante livre) para 176,40 ppm (ligante coordenado) para o carbono do grupo C=S, e de 157,98 ppm (ligante livre) e 168,29 ppm (ligante coordenado) para o carbono C=O. Tais deslocamentos indicam a coordenação meta-ligante no modo bidentado via oxigênio e enxofre ¹⁰.

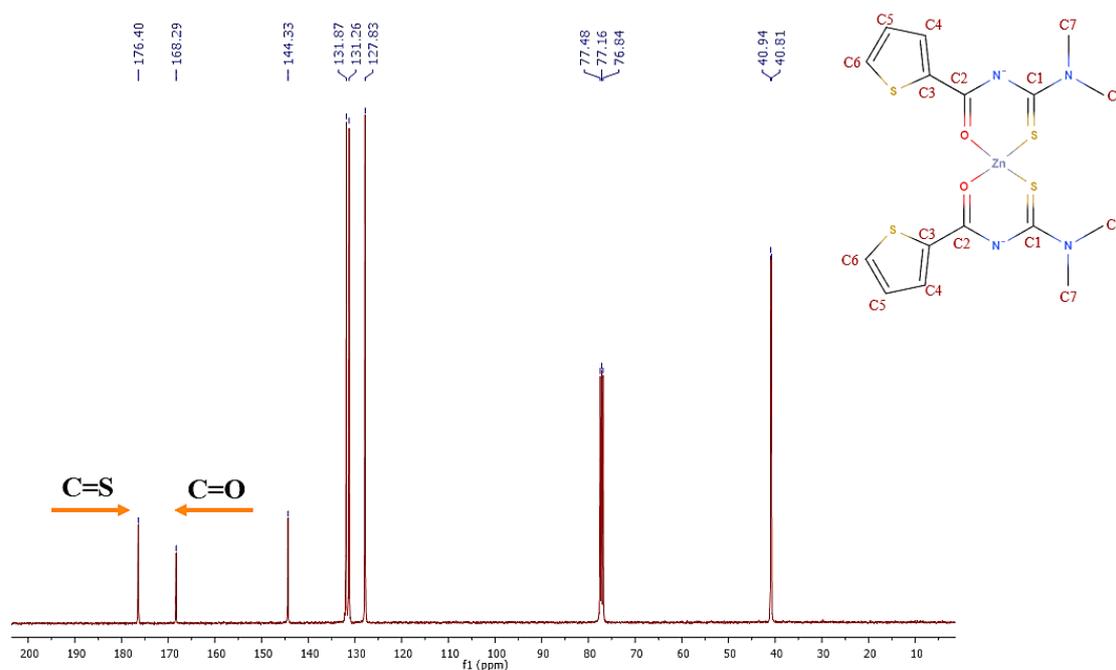


Figura 9. RMN ^{13}C deslocamentos C=S e C=O $[\text{Zn}(\text{N,N-dimetil-N}'\text{-tiofeniltioureia})_2]$.

RMN bidimensional HSQC

A partir do experimento bidimensional HSQC que correlaciona carbono e hidrogênio ligados diretamente, foram atribuídos os sinais referentes aos ^1H e ^{13}C do complexo. Como mostrado na **Tabela 3** e **Figura 10**, o sinal de hidrogênio em 3,44 ppm interage com dois carbonos 40,9 ppm e 40,81 ppm, deslocamentos químicos atribuídos

as metilas. O deslocamento em 7,04 ppm interage com o carbono em 127,83 ppm; já para os outros dois sinais de carbono 131,26 e 131,87 ppm, o mais provável é que o sinal menos blindado de carbono interaja com o menos blindado de hidrogênio pois o fato da proximidade dos sinais não permite uma elucidação completa sobre os mesmos.

Tabela 3. Interpretação de dados HSQC.

GRUPOS	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
Metilas	3,44	40,9; 40,81;
Tiofeno	7,04	127,83;
	7,43	131,26
	7,80	131,87

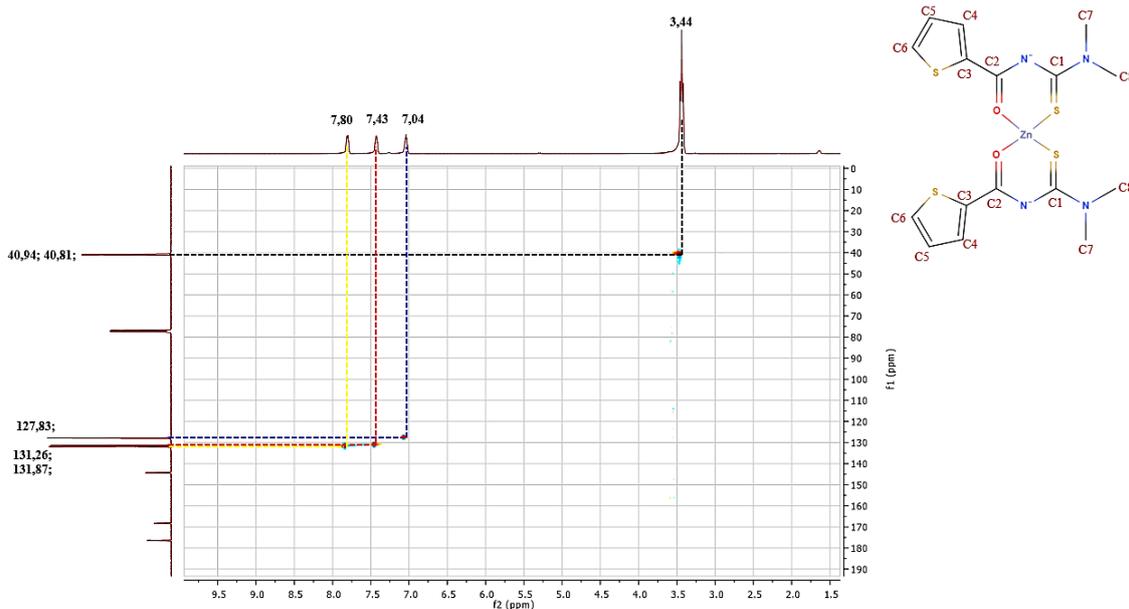


Figura 10. RMN HSQC bidimensional ^{13}C - ^1H posterior a síntese.

Difração de raio X

A partir do monocristal obtido na síntese, foi realizada elucidação final da estrutura do composto, empregando-se difração de raios X. Essa técnica consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre um monocristal que funciona como uma grade de difração, que resulta em um padrão de espalhamento, os quais são dispersos pelos elétrons dos átomos¹⁷. A partir de cálculos matemáticos avançados, realizados pelo software *Olex2* é possível explicitar a estrutura tridimensional dos compostos¹⁸.

Para a análise dos parâmetros geométricos do complexo foi utilizado software Mercury. Como evidenciado na **Figura 11**, os ângulos de ligações entre Zn1-O2-S3(98,56°), Zn1-O1-S1(98,39°), Zn1-O1-O2(116,16°) e Zn1-S1-S3(125,37°) indicam que a coordenação levou a um composto com geometria tetraédrica distorcida, sendo que os ligantes aciltiourea se coordenam ao centro metálico (Zn) pelos átomos de oxigênio e enxofre da carbonila e tiocarbonila, formando um anel de 6 membros ¹⁴. Podemos observar também que os ligantes sofreram desprotonação em ambos átomos de nitrogênio dos ligantes, não sendo indicado nem um contra íon na estrutura do composto, comprovando que o complexo possui carga neutra.

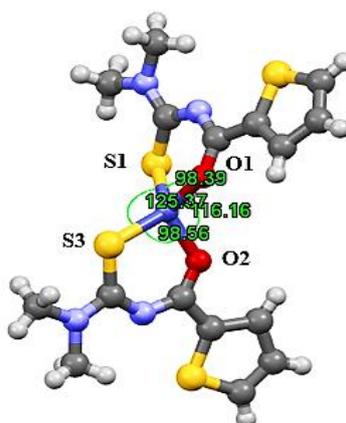


Figura 11. Principais ângulos do composto.

A **Figura 12** indica a estrutura final do complexo sendo que os comprimentos de ligação obtidos para C1-S1 e para C9-S3 os comprimentos de ligação foram de 1.725 angstroms (Å) e 1.743 angstroms (Å). Distância condizente com carbono sp^2 ligado enxofre que é de aproximadamente 1.700 (Å) ¹⁹. As distâncias entre C2-O1 1.265(Å) e C10-O2 1.274(Å) situam-se faixa esperada para ligações carbono oxigênio ²⁰, indicando a presença dos ligantes na estrutura cristalina e a coordenação ao centro metálico. Como pode ser observado **Tabela 4** os valores comprimentos de ligação entre Zn1-S1, Zn1-O1, Zn1-S2 e Zn1-O2 se mantém dentro do já reportado na literatura²¹⁻²³.

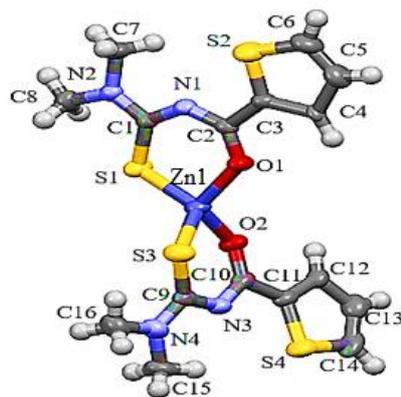


Figura 12. Estrutura final do complexo.

Tabela 4 – Comprimentos de ligação selecionados [Zn(*N,N*-dimetil-*N'*-tiofeniltiourea)₂].

Comprimento de ligação (Å)	
Zn1-S1	2.266
Zn1-O1	1.944
Zn1-S2	2.296
Zn1-O2	1.946

CONCLUSÃO

Neste manuscrito é reportada a síntese e caracterização de um complexo de Zn(II) com o ligante *N,N*-dimetil-*N'*-tiofeniltiourea. Para a síntese foi utilizada a adição de NaOH ao meio reacional, que promove a desprotonação do ligante que se encontrava em sua forma neutra. A reação do ligante desprotonado com o sal zinco gera um precipitado branco.

O experimento RMN ¹H do ligante coordenado não apresenta o sinal em 8,67 ppm, que é característico do grupo N-H, indicando a desprotonação do ligante. O complexo obtido apresenta o modo de coordenação característico dos ligantes aciltioureas, complexação bidentada via átomos de O e S, sendo observadas esse modo de coordenação pelos deslocamentos químicos de 179,65 ppm;176,40 ppm carbono do grupo C=S, e de 157,98 ppm;168,29 ppm carbono C=O ligante livre e ligante coordenado respectivamente ¹⁰. O que é confirmado nos experimentos bidimensionais¹⁰.

Foi obtido o monocristal do complexo sintetizado, o que permitiu a confirmação da estrutura proposta por RMN. A estrutura cristalina refinada mostrou a formação de um composto neutro, o que confirma a desprotonação do ligante para que ocorra a coordenação. As distâncias de ligação entre Zn1-S1, Zn1-O1, Zn1-S2 e Zn1-O2 estão de acordo com os dados disponíveis na base de dados de estruturas cristalinas CCDC, já os ângulos de ligação Zn1-O2-S3(98.56°), Zn1-O1-S1(98.39°), Zn1-O1-O2(116,16°) e Zn1-S1-S3(125,37°) indicam uma geometria tetraédrica distorcida, tal geometria é regularmente observada em complexos com centro metálicos com configuração d^{10} como o zinco²⁴.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cocco, D. R.; Souza, M. R. de; Alarcon, S. P.; Kurita, V. R.; *Journal of Medicine and Health Promotion* **2020**, *5*, 88.
2. Muniz, M. de F.; SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS INÉDITOS DERIVADOS DA VITAMINA K3. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília : Brasília , 2019.
3. Lima, G. M.; *Quimica Nova*. Sociedade Brasileira de Quimica October 1, 2019, pp. 1189–1198.
4. Lima, L. M. A.; SILVA, A. K. J. P. F.; MENDONÇA, T. F.; José Paulino da Silva; Severino Vitor do Nascimento Moura; Eucilene Kélita de Lima Batista; Eduardo Carvalho Lira; Wagner Eduardo da Silva; Mônica Freire Beliana; *Revista Virtual de Quimica*. Sociedade Brasileira de Quimica 2021, pp. 933–952.
5. Thomazella, N. A.; Lemos, S. C.; de Souza, R. F. F.; de Souza, R. A.; Mauro, A. E.; Carlos, I. Z.; Netto, A. V. G.; *Quimica Nova*. Sociedade Brasileira de Quimica December 1, 2018, pp. 1150–1155.
6. Azevedo, É. de M.; *QUÍMICA DE COORDENAÇÃO*; 1.ed.; Editora BAGAI: Curitiba, 2021.
7. Costa, W. R. P.; Síntese e Caracterização de Complexos de Zinco(II) com Tiossemicarbazonas com Potencial Biológico. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia, 2020.
8. Martins, B. B.; SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES OXIMAS, COMPLEXOS DE COBRE(II) E POTÁSSIO(I). Tese de doutorado, Universidade federal do Rio Grande - FURG: Rio Grande, 2019.

9. Barbosa, F. C. G.; SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco: Recife, 2018.
10. Cunha, B. N.; AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICA E CITOTÓXICAS DE NOVOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Ru(II) COM ACILTIOUREIAS. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2018.
11. Oliveira, T. D.; Estudo de complexos metálicos de RuII, NiII, PdII e PtII com ligantes aciltioureias: Atividade citotóxica e interação com biomoléculas. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2019.
12. Silva, M. R. M. da; SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CITOTOXICIDADE DE COMPLEXO ORGANOMETÁLICO DE RUTÊNIO COM LIGANTE ACILTIOUREIA DISSUBSTITUÍDO. Trabalho de Conclusão de curso, Instituto Federal Goiano: Ceres, 2021.
13. Kaiser, C. R.; *Química nova*. Rio de Janeiro July 5, 2000, pp. 1–6.
14. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J.; *J Appl Crystallogr* **2006**, *39*, 453.
15. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução á espectroscopia*; 2ª edição.; Cengage Learning: Washington, 2016.
16. Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I.; *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
17. Melo, E. B.; SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO NI(II)(L-TREONINA)₂ (H₂O)₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MONOCRISTAIS. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Maranhão: São Luís, 2015.
18. Dolomanov, O. v.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H.; *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339.
19. Serpe, A.; Pilia, L.; Balestri, D.; Marchiò, L.; Deplano, P.; *Molecules* **2021**, *26*, 1.
20. Sousa, G. F.; Mangas, M. B. P.; Francisco, R. H. P.; Gambardella, do M. T. P.; Rodrigues, A. M. G. D.; Abras, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 222.
21. Santiago, P. H. de oliveira; ESTUDO CRISTALOQUÍMICO E BIOLÓGICO DE COMPLEXOS DE COBRE E ZINCO COM HIDRAZONAS E SEMICARBAZONAS. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, 2020.
22. Lopes, E. de O.; de Oliveira, C. G.; da Silva, P. B.; Eismann, C. E.; Suárez, C. A.; Menegário, A. A.; Leite, C. Q. F.; Deflon, V. M.; Pavan, F. R.; *Int J Mol Sci* **2016**, *17*, 1.
23. Duarte, E. de A.; SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE COBRE(II) E ZINCO(II) COM

- LIGANTES CARBAZATOS. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília: Brasília, 2021.
24. Dias, R. de S.; SÍNTESES, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICOMBACTERIANA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DERIVADOS DO DISSELENETODE 2,2'- BIS (3-AMINOPIRIDINA). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria, 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal goiano - Campus ceres pela bolsa concedida durante a iniciação científica.