

**UNIVERSIDADE BRASIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA
CAMPUS ITAQUERA**

CLAUDIO ANDRÉS TÉLLEZ ZEPEDA

**SÍNTESE, DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL, ANÁLISE DOS ORBITAIS
NATURAIS DE LIGAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL E
ELETRÔNICO DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO
BIS(DIETILDITIOCARBAMATO)FERRO(II) [Fe(DDTC)₂]**

**SYNTHESIS, STRUCTURE DETERMINATION, ANALYSIS OF THE NATURAL
BOND ORBITALS AND VIBRATIONAL/ELECTRONIC SPECTROSCOPIC STUDY
OF THE COORDINATION COMPLEX IRON(II) BIS(DIETHYLDITHIOCARBAMATE)
[Fe(DDTC)₂]**

São Paulo – SP

2023

CLAUDIO ANDRÉS TÉLLEZ ZEPEDA

**SÍNTESE, DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL, ANÁLISE DOS ORBITAIS
NATURAIS DE LIGAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL E
ELETRÔNICO DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO
BIS(DIETILDITIOCARBAMATO)FERRO(II) [Fe(DDTC)₂]**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa
Orientador

Prof. Dr. Claudio Alberto Téllez Soto
Coorientador

São Paulo – SP
2023

T276s Téllez Zepeda, Claudio Andrés
Síntese, determinação estrutural, análise dos orbitais naturais de ligação e estudo espectroscópico vibracional e eletrônico do composto de coordenação Bis(Dietilditiocarbamato)ferro(II) [Fe(DDTC)₂] / Claudio Andrés Téllez Zepeda. -- São Paulo: Universidade Brasil, 2023.
73 f. : il. ; 29,5cm.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

1. Ditiocarbamato.
2. Teoria do funcional de densidade.
3. Química quântica computacional.
4. Análise dos orbitais naturais de ligação.
5. Espectroscopia vibracional e eletrônica. I. Título.

CDD 530.12



**UNIVERSIDADE
BRASIL**

TERMO DE APROVAÇÃO

CLAUDIO ANDRÉS TELLEZ ZEPEDA

“SÍNTESE, DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL, ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL E ELETRÔNICO DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO BIS(DIETILDITIOCARBAMATO)FERRO(II) [Fe(DDTC)2]”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica** da Universidade Brasil, pela seguinte banca examinadora:

Prof(a). Dr(a) Rodrigo Sávio Pessoa (presidente-orientador:)

Prof(a). Dr(a) Laurita dos Santos (UNIVERSIDADE BRASIL)

Prof(a). Dr(a) Anilton Coelho da Costa Junior (INSTITUTO FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

São Paulo, 08 de março de 2023.
Presidente da Banca Prof.(a) Dr.(a) Rodrigo Sávio Pessoa

Houve alteração do Título: sim () não (X):



**UNIVERSIDADE
BRASIL**

Termo de Autorização

Para Publicação de Dissertações e Teses no Formato Eletrônico na Página WWW do Respectivo Programa da Universidade Brasil e no Banco de Teses da CAPES

Na qualidade de titular(es) dos direitos de autor da publicação, e de acordo com a Portaria CAPES no. 13, de 15 de fevereiro de 2006, autorizo(amos) a Universidade Brasil a disponibilizar através do site <http://www.universidadebrasil.edu.br>, na página do respectivo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*, bem como no Banco de Dissertações e Teses da CAPES, através do site <http://bancodeteses.capes.gov.br>, a versão digital do texto integral da Dissertação/Tese abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira.

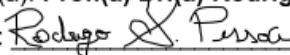
A utilização do conteúdo deste texto, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, fica condicionada à citação da fonte.

Título do Trabalho: **“SÍNTESE, DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL, ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO VIBRACIONAL E ELETRÔNICO DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO BIS(DIETILDITIOCARBAMATO)FERRO(II) [Fe(DTTC)2]”**.


Autor(es):

Discente: **Claudio Andrés Tellez Zepeda** 
Assinatura: _____

Orientador(a): **Prof.(a) Dr.(a) Rodrigo Sávio Pessoa**

Assinatura:  _____

Coorientador(a): **Prof.(a) Dr.(a) Claudio Alberto Téllez Soto**

Assinatura:  _____

Houve alteração do Título: sim () não ():

Data: 08/03/2023

Campus Itaquera
Rua Carolina Fonseca, 584, Itaquera - São Paulo/SP | 08230-030
Central de Relacionamento com o Aluno - 08007807070
www.ub.edu.br

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu filho Ryan Ferreira Téllez Zepeda, para que ele nunca perca a curiosidade e o entusiasmo pela Ciência, e à minha esposa Erica Ferreira Téllez Zepeda, minha companheira para toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao pai Oxalá e a todos os Orixás pela sua proteção e por terem me ajudado a chegar até aqui. Saravá! Agradeço também a todos os Exus e Pombogiras, pelos caminhos sempre abertos. Laroyê!

Agradeço à minha esposa Erica Ferreira Téllez Zepeda e ao meu filho Ryan Ferreira Téllez Zepeda por estarem sempre presentes na minha vida como fontes de inspiração e como forças motivadoras nesta jornada.

Agradeço aos meus pais Mónica Lucía Zepeda Torres e Claudio Alberto Téllez Soto por todo o apoio recebido e por sempre terem insistido na importância dos estudos e da pesquisa científica na minha vida.

Agradeço ao Pai Márcio de Oxóssi e à Mãe Denise de Oxóssi pelos seus ensinamentos e por todo o amparo que têm me dado.

Agradeço a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa, pela inestimável contribuição para a minha formação científica.

Muito obrigado!

“Creio que posso dizer com segurança que
ninguém entende a física quântica”.

(FEYNMAN, 1967)

RESUMO

Realizamos a síntese, a modelagem molecular computacional e a análise espectroscópica vibracional/eletrônica do complexo de coordenação Bis(Dietilditiocarbamato)ferro(II) [Fe(DDTC)₂]. A otimização da estrutura molecular foi realizada usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G(d,p). Os espectros experimentais infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Raman do complexo foram registrados na faixa de 4000 – 0 cm⁻¹, com o propósito de correlacioná-los com os espectros calculados. A maioria das frequências calculadas pela DFT concordaram com os resultados experimentais. Para investigar a mobilidade eletrônica interna do complexo, realizamos a análise dos orbitais naturais de ligação (NBO), que fornecem informações sobre as interações intramoleculares de transferência de cargas que resultam da sobreposição de orbitais ligantes e antiligantes, bem como informações sobre a distribuição eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO devido a transferências de carga. Também correlacionamos os espectros UV-Vis calculados e experimentais a fim de investigar as configurações de vários estados excitados do complexo que envolvem transições intraligantes. Os resultados corroboram a existência de várias transições de transferência de carga Ligante para Metal e Metal para Ligante, bem como de transições d-d centradas no metal.

Palavras-chave: Ditiocarbamato. Teoria do Funcional de Densidade. Química Quântica Computacional. Análise dos Orbitais Naturais de Ligação. Espectroscopia Vibracional. Espectroscopia Eletrônica.

ABSTRACT

We performed the synthesis, computational molecular modeling and vibrational/electronic spectroscopic analysis of the coordination complex Iron(II) Bis(Diethyldithiocarbamate) [Fe(DDTC)₂]. The optimization of the molecular structure was performed using Density Functional Theory with the functional B3LYP and basis set 6-311G(d,p). The experimental FT-IR and Raman spectra of the complex were recorded in the range 4000 – 0 cm⁻¹, in order to correlate them with the calculated spectra. Most of the DFT calculated frequencies were found to agree with the experimental results. In order to investigate the internal electronic mobility of the complex, we performed the natural bond orbital analysis (NBO), which provides information regarding intramolecular charge transfer interactions that result from the overlapping of bonding and antibonding orbitals, as well as information about the electronic distribution between the HOMO and LUMO orbitals due to charge transfers. We also correlated the calculated and experimental UV-Vis spectra in order to investigate the configurations of several excited states of the complex that involve intra-ligand transitions. The results corroborate the existence of several Ligand to Metal and Metal to Ligand charge transfer transitions, as well as metal-centered d-d transitions.

Keywords: Dithiocarbamate. Density Functional Theory. Computational Quantum Chemistry. Natural Bond Orbitals Analysis. Vibrational Spectroscopy. Electronic Spectroscopy.

DIVULGAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE CONHECIMENTO

Estudamos a molécula de um composto que apresenta diversas aplicações industriais, tecnológicas e biomédicas. Utilizamos, para tanto, ferramentas de modelagem computacional e técnicas experimentais adequadas para a investigação da estrutura geométrica, dos aspectos vibracionais e da estrutura eletrônica dinâmica dessa molécula. Dessa maneira, elaboramos uma proposta para o formato energeticamente mais estável do composto. Também investigamos como os elétrons se comportam no interior dessa molécula e avaliamos sua estabilidade. Realizamos, ainda, uma comparação estatística entre os resultados obtidos por intermédio das ferramentas computacionais e experimentais. Obtivemos uma concordância significativa, o que corrobora a estrutura geométrica proposta e a dinâmica eletrônica prevista pela teoria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ditiocarbamato do tipo $R^1R^2NCS_2$	21
Figura 2 – Esquema geral para a síntese de DTCs	21
Figura 3 – Método gráfico para a síntese do $[Fe(DDTC)_2]$	31
Figura 4 – Estrutura geométrica proposta para o $[Fe(DDTC)_2]$	35
Figura 5 – Distâncias interatômicas experimentais e calculadas para o $[Fe(DDTC)_2]$	37
Figura 6 – Ângulos experimentais e calculados para o $[Fe(DDTC)_2]$	38
Figura 7 – Espectros no infravermelho: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[Fe(DDTC)_2]$	39
Figura 8 – Espectros Raman: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[Fe(DDTC)_2]$	40
Figura 9 – Bandas correspondentes aos estiramentos CH no espectro IV experimental	46
Figura 10 – Bandas correspondentes aos estiramentos CH no espectro Raman experimental	47
Figura 11 – Comparação entre os espectros calculados e os espectros experimentais para o composto $[Fe(DDTC)_2]$	49
Figura 12 – Estrutura geométrica para o composto $[Fe(DDTC)_2]$	49
Figura 13 – Orbitais $HOMO_\alpha$, $LUMO_\alpha$, $HOMO_\beta$ e $LUMO_\beta$ para o composto $[Fe(DDTC)_2]$	53
Figura 14 – Espectros Uv-Vis: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[Fe(DDTC)_2]$	54
Figura 15 – Espectro Uv-Vis experimental, região entre 150 e 460 nm	55
Figura 16 – Orbitais $HOMO_\alpha$ e $(HOMO-1)_\alpha$ para o composto $[Fe(DDTC)_2]$	56
Figura 17 – Comparação entre os espectros UV-Vis calculados e experimentais para o composto $[Fe(DDTC)_2]$	58
Figura 18 – Transições $d-d$ no espectro Uv-Vis do composto $[Fe(DDTC)_2]$: (a) 444 nm (experimental), (b) 380 nm (experimental), (c) 367 nm (experimental)	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distâncias interatômicas calculadas e experimentais para o composto [Fe(DDTC) ₂]	36
Tabela 2 - Ângulos calculados e experimentais para o composto [Fe(DDTC) ₂]	37
Tabela 3 – Atribuição vibracional para o composto [Fe(DDTC) ₂] (número de onda em cm ⁻¹ e fator de escala corrigido por 0,9679 para os dados calculados)	41
Tabela 4 – Interações mais representativas para o complexo [Fe(DDTC) ₂]	51
Tabela 5 – Espectros UV-Vis e transições eletrônicas para o [Fe(DDTC) ₂]	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATR	Refletância Total Atenuada
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DTC	Ditiocarbamato
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Mais Alto
IV	Infravermelho
LP	Par Solitário
LUMO	Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo
NBO	Orbitais Naturais de Ligação
SERS	Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície
TD	Tempo Dependente
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 DITIOCARBAMATOS	21
3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	23
3.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	28
3.4 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 SÍNTESE DO COMPOSTO	31
4.2 EQUIPAMENTOS	32
4.3 MODELAGEM COMPUTACIONAL	33
4.4 ANÁLISE ELEMENTAR	33
4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL	35
5.2 ESPECTROS VIBRACIONAIS	38
5.3 ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO	50
5.4 ANÁLISE HOMO-LUMO	52
5.5 ESPECTROS UV-VIS	54
6 CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

A química dos ditiocarbamatos (DTCs) teve início nas primeiras décadas do século XX (AYODELE; AJIBADE, 2019). Desde então, tais complexos têm sido estudados por serem compostos organossulfurados mono-aniônicos capazes de formar complexos estáveis com elementos de transição (HOGARTH, 2012), o que possibilita o desenvolvimento de diversas aplicações de interesse comercial e biomédico. Por exemplo, DTCs de zinco têm sido utilizados como catalisadores em processos de vulcanização da borracha natural (ALAM *et al*, 2012) e DTCs de Ni(II), Cu(II) e Zn(II) têm sido investigados como inibidores de proteassoma em células de câncer de mama (CVEK *et al*, 2008). Dentre as diversas aplicações dos DTCs, destacam-se suas atividades como fármacos antitumorais (MANAV *et al*, 2006), como imunomoduladores (TOPPING; JONES, 1988), como antidiabéticos (YOSHIKAWA *et al*, 2007) e antivirais (UCHIDE; OHYAMA, 2003), entre outras.

O grupo ditiocarbamato também bloqueia a atividade catalítica de células de diversos fungos, o que levou ao desenvolvimento de vários fungicidas baseados em DTCs para aplicações agrícolas (SÁNCHEZ-CORTÉS *et al*, 1998). Ademais, estudos recentes de complexos metálicos de DTCs de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) indicam que tais compostos, além de apresentarem potencial para combater células tumorais, podem, ainda, ser precursores para a preparação de nanocristais semicondutores (ANDREW; AJIBADE, 2017). Dessa maneira, a variedade de aplicações industriais e biotecnológicas justifica o estudo da química dos DTCs e das características estruturais dessa classe de compostos.

Em termos gerais, DTCs são compostos de coordenação organossulfurados que formam complexos estáveis com metais mediante a estabilização de cátions metálicos (ODULARU; AJUBADE, 2019; MENEZES; LIMA, 2021). Em particular, o complexo de coordenação Bis(Dietilditiocarbamato)ferro(II) [Fe(DDTC)₂] – objeto do presente estudo – foi analisado originalmente por Ileperuma e Feltham (1975), que determinaram sua estrutura empregando o método da difração de raios-X. Essa abordagem possibilita investigar o arranjo molecular em estruturas cristalinas, proporcionando tanto a posição relativa dos átomos constituintes quanto a disposição espacial das moléculas no cristal (AMEH, 2019). É pertinente observar, portanto, que o método da difração de raios-X fornece informações estruturais

relativas ao estado sólido na forma cristalina e pode haver diferenças estruturais quando a molécula se encontra solvatada.

Ainda no que diz respeito a aplicações biomédicas e biotecnológicas, complexos de Fe(II) coordenados com dietilditiocarbamato têm sido utilizados para a detecção de óxido nítrico (NO) em membranas celulares (VANIN *et al*, 1993) e em vasos sanguíneos isolados (KLESCHYOV; MÜNDEL, 2002), o que é pertinente para o possível desenvolvimento de abordagens farmacológicas para condições tais como arteriosclerose, hipertensão e diabetes. Ademais, como possíveis inibidores de proteassoma (CVEK; DVORAK, 2007), DTCs são potenciais candidatos para o desenvolvimento de terapias antitumorais.

Há literatura recente sobre a caracterização espectroscópica de DTCs com atividade biológica, por exemplo compostos de Ni(II) (ONWUDIWE *et al*, 2016; MAURYA *et al*, 2022; LAKSHMANAN *et al*, 2022; PAL *et al*, 2022), ligantes baseados em fenilpiperazina (YILMAZ *et al*, 2003), derivados de metilsulfonila (OSMANIYE *et al*, 2022), híbridos de Rhein-piperazina (WEI *et al*, 2022), entre outros.

Sobre DTCs em geral, a literatura apresenta estudos vibracionais e eletrônicos de compostos de Co(II, III), de Ru(II) e de Cu(II), Zn(II) e Pt(II) (AJIBADE; ANDREW, 2021; ANDREW; AJIBADE, 2018; ANDREW; AJIBADE, 2019), de complexos de Fe(III) e de imidazolina (AJIBADE; PACA, 2019), de compostos de Fe(II) com isoleucina com possível atividade contra o SARS-CoV-2 (IRFANDI *et al*, 2022), e de compostos de Cr(III) e Cu(II) (PANDEY *et al*, 2022; HOGARTH; ONWUDIWE, 2021). Há ainda estudos sobre uma série de compostos de DTCs formados com os cátions Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) (COSTA *et al*, 2013; COSTA *et al*, 2012; COSTA *et al*, 2013b, TÉLLEZ SOTO *et al*, 2015), que foram investigados quanto às suas propriedades estruturais, espectros vibracionais, espectros no ultravioleta visível (UV-Vis), efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* ou Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície) e análise dos orbitais naturais de ligação (NBO).

Nesta dissertação, empreendemos o estudo da estrutura molecular do composto de coordenação Bis(Dietilditiocarbamato)ferro(II), [Fe(DDTC)₂]. Embora o composto [Fe(DDTC)₂] pertença a uma classe pertinente de compostos de

coordenação, ainda não há estudos estruturais e vibracionais conclusivos a seu respeito, o que justifica a importância desta pesquisa. Ademais, há diversos complexos de coordenação semelhantes ao nosso que apresentam aplicações médicas e biotecnológicas.

Além da síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, realizada mediante orientação proporcionada pelo método gráfico (FREISER; FERNANDO, 1963; ROSSOTTI; ROSSOTTI, 1961; RINGBOM, 1979), calculamos os espectros teóricos mediante o emprego do método B3LYP da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o conjunto de bases 6-311G(d, p), que tem por objetivo descrever o formato dos orbitais (WILTON-ELY *et al*, 2005). Realizamos ainda os estudos estruturais do complexo obtido (em estado sólido) empregando espectroscopia vibracional FT-IR e Raman, e comparamos os resultados experimentais obtidos em laboratório com cálculos teóricos efetuados utilizando ferramentas de química quântica computacional.

Realizamos também a análise computacional dos orbitais naturais de ligação (NBO), utilizando a DFT para elucidar características da estrutura eletrônica do composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, bem como a constituição dos orbitais nas ligações centrais que o composto apresenta (Fe-S, N=C, C-S e C-C). A partir da análise NBO, obtivemos informações a respeito da separação energética entre os orbitais HOMO e LUMO. Obtivemos também o espectro eletrônico UV-Vis e realizamos sua atribuição correspondente, com o propósito de identificar as bandas de transferência de carga do composto. Dessa maneira, estudamos a dinâmica da estrutura eletrônica do composto e as configurações de diversos estados excitados que envolvem transições intraligantes.

Justifica-se a escolha do nível de teoria do DFT por apresentar concordâncias melhores com resultados experimentais em comparação com os métodos Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, além de ganhos em custo computacional (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Já o conceito de orbitais naturais foi introduzido em 1955 e descreve o conjunto exclusivo de funções ortonormais de um elétron que são intrínsecas à função de onda de n elétrons (LÖWDIN, 1955). A análise dos NBO, fundamentada nos orbitais naturais, relaciona soluções computacionais para a função de onda de Schrödinger com conceitos acerca de ligações químicas (WEINHOLD *et al*, 2016). Dessa maneira, escolhemos esse método uma vez que proporciona informações a respeito da localização dos orbitais atômicos naturais em

uma molécula, do grau de deslocalização de seus elétrons e do balanço de cargas, bem como de outros aspectos relativos à sua estrutura eletrônica.

Assim, nosso estudo teórico e experimental da estrutura do composto de coordenação [Fe(DDTC)₂] empregando métodos da espectroscopia vibracional e UV-Vis, bem como a análise NBO, é pertinente para o campo da Engenharia Biomédica, uma vez que a compreensão das características estruturais desse composto é necessária para orientar o potencial desenvolvimento futuro de aplicações biomédicas ou industriais.

2 OBJETIVOS

Investigar e analisar propriedades físico-químicas e estruturais do composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ por intermédio de métodos de modelagem computacional em química quântica baseada na DFT e NBO, bem como por estudos experimentais de espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e Raman, e espectroscopia eletrônica (UV-Vis).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

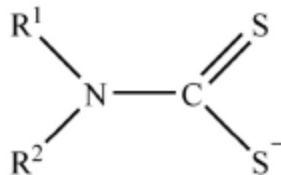
- Caracterizar a estrutura do composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$;
- Estudar a simetria do cerne estrutural do composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$;
- Apresentar as atribuições vibracionais completas para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$;
- Estudar a dinâmica da estrutura eletrônica do composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DITIOCARBAMATOS

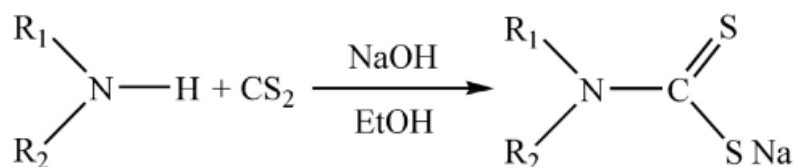
DTCs são compostos organossulfurados que conseguem formar complexos estáveis com metais, devido à estabilização de cátions metálicos (ODULARU; AJIBADE, 2019; MENEZES; LIMA, 2021). Há dois tipos de ditiocarbamatos, os mono-ditiocarbamatos e os dialquil-ditiocarbamatos, que são formados de acordo com a natureza das aminas empregadas durante o processo de síntese do composto (RAMOS; CAVALHEIRO, 2013). Em geral, para a maior parte dos ditiocarbamatos, não há grandes dificuldades para a sua síntese (MENEZES; LIMA, 2021), por exemplo mediante reação do CS₂ em meio alcalino com compostos orgânicos que possuem ao menos um grupo R¹R²N-H. Na Figura 1, apresentamos a forma geral de um DTC. O esquema geral para a síntese de DTCs é apresentado na Figura 2.

Figura 1 – Ditiocarbamato do tipo R¹R²NCS₂



Fonte: (MENEZES; LIMA, 2021)

Figura 2 – Esquema geral para a síntese de DTCs



Fonte: (MENEZES; LIMA, 2021)

A química dos ditiocarbamatos teve início na década de 1930, com a aparição de compostos como o Thiram (dissulfeto de tetrametiltiuram) e o Ziram

(dimetilditiocarbamato de zinco), que possuem neurotoxicidade por serem estimulantes de canais de cátions não-seletivos, induzindo assim a apoptose celular (HAN *et al*, 2003). Tal propriedade favoreceu sua utilização como pesticidas orgânicos no setor agrícola. Durante a Segunda Guerra Mundial, DTCs passaram a ser empregados industrialmente como fungicidas (ODULARU; AJIBADE, 2019) e sua utilização para tal finalidade tornou-se intensiva nas décadas subsequentes.

Investigações metabólicas de fungicidas baseados em DTCs indicam implicações hepatotóxicas (DALVI; DEORAS, 1986) e efeitos negativos sobre o sistema reprodutivo (HEMAVATHI; RAHIMAN, 1993; BJORGE *et al*, 1996; MISHRA *et al*, 1998), por produzirem danos ao DNA e anomalias estruturais em células espermáticas, além de seu potencial para interromper funções endócrinas (CECCONI *et al*, 2007). Assim, embora alguns DTCs como o Zineb (zinco etano-1,2-diilbis(ditiocarbamato)) tenham demonstrado baixa toxicidade em mamíferos, seu emprego industrial requer cuidados devido a seus efeitos toxicológicos crônicos e subcrônicos, além de suas atividades mutagênicas e genotóxicas (EDWARDS *et al*, 1991; FRANEKIC *et al*, 1994; AGRAWAL *et al*, 1997; TINKLER *et al*, 1998).

Dentre suas diversas aplicações industriais, destaca-se o emprego de DTCs como pesticidas, fungicidas, agentes antitumorais e biocidas (BALA *et al*, 2014). Entretanto, apesar de suas características toxicológicas adversas, a literatura apresenta diversos empregos de importância biológica e biomédica para DTCs. A esse respeito, mencionamos, por exemplo, sua atividade imunomoduladora (TOPPING; JONES, 1988) no tratamento de pacientes de AIDS como estimulantes e reguladores do sistema imunológico (BREWTON *et al*, 1989); sua ação antidiabética devido à atividade insulinomimética *in vitro* e capacidade antidiabética *in vivo* (YOSHIKAWA *et al*, 2007); sua atividade antiviral (UCHIDE; OHYAMA, 2003), inclusive contra o SARS-CoV-2 (agente etiológico da Covid-19) (IRFANDI *et al*, 2022; NUTHO *et al*, 2022); e suas aplicações radiofarmacêuticas em imagens médicas (BERRY *et al*, 2012), devido à sua estabilidade e possibilidade de controle de suas características químicas.

Ademais, os DTCs de paládio (II) e platina (II) atraíram muita atenção em anos recentes devido às suas propriedades antitumorais, sendo menos tóxicos do que a cisplatina (MANAV *et al*, 2006). Os autores afirmaram ainda que a presença

de modos de coordenação de nitrogênio e enxofre (N e S) em ligantes usados para sintetizar complexos de platina (II) ajudou a diminuir os desafios ligados à toxicidade da cisplatina e seus análogos. Estudos realizados com DTCs de complexos de Au(III) têm apresentado resultados promissores para o tratamento do câncer de mama (RONCONI *et al*, 2006 ; MILACIC; DOU, 2009). Também no que diz respeito ao seu emprego quimioterápico contra carcinomas mamários, DTCs de Cu(II) com ligantes de prolineditiocarbamato têm sido investigados e os estudos indicam que tais compostos apresentam baixa toxicidade aguda e capacidade de interação com a proteína alvo de células cancerígenas (MCF-7), confirmada por intermédio de técnicas de docking e dinâmica molecular (IRFANDI *et al*, 2023).

3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O propósito da espectroscopia vibracional é obter informações sobre a geometria molecular e sobre as características físico-químicas das ligações presentes no composto de interesse, mediante a investigação dos modos vibracionais e das constantes de força. Dessa maneira, métodos espectroscópicos são valiosos para a determinação da composição e estrutura da matéria, uma vez que possibilitam a análise de compostos químicos por meios não destrutivos (BUENO, 1990), um aspecto de particular relevância para o emprego desses métodos na área biomédica. De uma maneira geral, a espectroscopia molecular se baseia na absorção, emissão ou espalhamento de fótons, que produzem mudanças no estado energético da molécula sob investigação, levando a alterações em seus estados vibracionais e rotacionais (ATKINS *et al*, 2018).

As técnicas espectroscópicas mais utilizadas consistem na espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e a espectroscopia de espalhamento Raman. Apesar de suas diferenças na fundamentação física, as espectroscopias Raman e IV proporcionam informações objetivas e complementares a respeito das vibrações moleculares. Dessa maneira, quando utilizadas em conjunto, possibilitam a obtenção de informações detalhadas a respeito dos modos vibracionais de uma molécula (NAUMANN, 2008).

A espectroscopia IR apresenta a vantagem de possibilitar o estudo de praticamente qualquer tipo de amostra em qualquer estado físico (STUART, 2004), o que torna essa técnica analítica útil para pesquisas em áreas biológicas e biomédicas, nas quais a preservação das amostras é pertinente. É necessário observar, contudo, que a interferência devido à presença de água é maior na espectroscopia IV, uma vez que a absorção da água ocorre de maneira mais intensa na região do infravermelho. A espectroscopia Raman, nesse sentido, apresenta uma vantagem sobre a espectroscopia IV para aplicações biomédicas, pois, embora bandas de água sejam observadas na região de alta frequência (2000 - 4000 cm^{-1}), elas não interferem nas informações presentes na região de baixa frequência (abaixo de 2000 cm^{-1}). Em contrapartida, a espectroscopia Raman apresenta como inconveniente o fato da intensidade do sinal Raman ser baixa, o que torna necessário aumentar a potência do laser para realizar as medições, um procedimento que, às vezes, provoca a degradação fotoquímica da amostra (SATO *et al*, 2001). Assim, devido às suas vantagens e desvantagens, as técnicas espectroscópicas IV e Raman se complementam no estudo de moléculas de interesse biológico. No campo da Engenharia Biomédica, técnicas de espectroscopia vibracional têm sido utilizadas para a obtenção de informações estruturais e conformacionais de sistemas biológicos, alterações moleculares em processos naturais e sintéticos, análise de tecidos, diagnósticos e desenvolvimento de fármacos e de compostos com interesse médico/biomédico, entre outras aplicações (OLSZLYNSKA-JANUS *et al*, 2011; LASCH; KNEIPP, 2008; BUNACIU *et al*, 2020).

Os fundamentos físico-químicos da espectroscopia molecular são apresentados por Atkins *et al* (2018). Tanto os processos de absorção quanto de espalhamento da radiação decorrem da ação de fótons individuais, relacionados às transições moleculares entre estados de energia E_l (mais baixa) e E_u (mais alta). Nessas transições energéticas, a energia $h\nu$ do fóton emitido ou absorvido é dada pela condição de frequência de Bohr-Einstein, onde ν corresponde à frequência da radiação que a molécula emite ou absorve:

$$h\nu = E_u - E_l$$

A espectroscopia IV se baseia nas vibrações dos átomos que formam uma molécula. Para obter um espectro IV, a radiação infravermelha incide na amostra e

uma parte dessa radiação incidente é absorvida em uma determinada energia (STUART, 2004). Após penetrar na superfície da amostra absorvente, o feixe de luz sofre uma perda de energia (nos comprimentos de onda correspondentes à absorção) e múltiplas reflexões em um cristal de alto índice de refração, que está em contato com a amostra, atenuam a intensidade da radiação de acordo com a técnica ATR (*Attenuated Total Reflection*, refletância total atenuada) (MILOSEVIC, 2012), produzindo assim um espectro de superfície no qual os picos correspondem às frequências vibracionais de partes da molécula sob investigação. Para que absorções no infravermelho apareçam, é necessário que o momento do dipolo elétrico da molécula seja alterado durante a vibração. Dessa maneira, as interações da radiação infravermelha com a matéria correspondem a alterações nos dipolos moleculares associados às vibrações e rotações. O que a regra de seleção exige é que ocorra uma mudança no momento do dipolo, portanto há vibrações que não correspondem a absorções ou emissões de radiação (ATKINS *et al*, 2018). O momento do dipolo de transição μ_{fi} entre os estados inicial (correspondente à função de onda Ψ_i) e final (função de onda Ψ_f) é dado por:

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

onde $\hat{\mu}$ é o operador do momento de dipolo elétrico.

Os átomos que formam as moléculas podem ser interpretados (na abordagem clássica) (WILSON *et al*, 1955) como partículas unidas por ligações que se comportam como molas. Os movimentos relativos dos átomos compõem, portanto, movimentos de estiramentos e flexões das ligações químicas, que são as vibrações. No processo de análise vibracional de moléculas poliatômicas, é necessário calcular o número total de modos vibracionais. Para tanto, devemos ter em mente que precisamos de $3N$ graus de liberdade para os deslocamentos de N átomos. Como três coordenadas (x,y,z) especificam a localização do centro de massa da molécula, três desses $3N$ deslocamentos se devem ao movimento de translação da molécula como um todo. Assim, sobram $3N - 3$ modos internos de vibração da molécula.

Para moléculas lineares, dois ângulos são necessários para especificar sua orientação espacial. No caso de moléculas não lineares, três ângulos são necessários para esse propósito. Assim, para moléculas lineares (p. ex. CO_2), dois dos $3N - 3$ deslocamentos internos são rotacionais. Já para moléculas não lineares

(p. ex. H₂O), três dos deslocamentos internos são rotacionais. Temos, portanto, os seguintes números de modos vibracionais (N_{vib}) para moléculas lineares e não lineares de N átomos:

$$\text{Moléculas lineares: } N_{vib} = 3N - 5$$

$$\text{Moléculas não lineares: } N_{vib} = 3N - 6$$

Os modos normais de vibração correspondem àqueles nos quais o centro de massa da molécula permanece fixo (WILSON *et al*, 1955), não há alteração na orientação e os átomos se movem em sincronia. Na espectroscopia IV, o movimento correspondente a um modo normal vem acompanhado de uma mudança no momento do dipolo elétrico. As bandas IV mais fundamentais se relacionam a excitações dos modos normais.

A espectroscopia na região média do infravermelho, de 4000 a 400 cm⁻¹, emprega a Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* FT-IR, ou Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier). É na região do infravermelho médio que ocorrem as transições fundamentais, isto é, a passagem da molécula do seu estado fundamental para estados excitados imediatamente superiores. Por essa razão, trata-se da região mais explorada para análises quantitativas e qualitativas.

Em contraste com os instrumentos espectroscópicos mais antigos, que empregavam redes de difração, os espectrofotômetros FT-IR utilizam o interferômetro de Michelson, o que lhes confere melhor desempenho (COATES, 1998; DURIG; SULLIVAN, 1990). O interferômetro de Michelson utiliza um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe que divide a radiação em duas partes e, a seguir, recombina-las para obter uma medida da intensidade do feixe de saída como função da diferença do trajeto percorrido pelos dois feixes. Antes de retornar ao divisor, os feixes passam pela amostra e, a seguir, chegam ao detector. Quando ocorre a recombinação dos feixes, as amplitudes podem se combinar construtivamente, caso os espelhos se encontrem à mesma distância do divisor de feixe, ou destrutivamente, quando o espelho móvel se move a uma distância de $\lambda/4$ do divisor de feixe (NISHIKIDA *et al*, 1995). Quando as interações construtivas e destrutivas são somadas, isso produz um interferograma, sobre o qual se aplica a

técnica da Transformada de Fourier com o propósito de obter um espectro que expressa a Transmitância (T%) ou a Absorbância em função do número de ondas.

A espectroscopia Raman desenvolveu-se a partir de 1928, quando Sir Chandrasekhra Venkata Raman descobriu o efeito Raman, que se relaciona ao espalhamento inelástico da luz através da matéria. Quando a amostra é irradiada por um feixe de laser na região do ultravioleta visível (UV-Vis), o espalhamento da luz pode ser de dois tipos: espalhamento Rayleigh, com a mesma frequência ν_0 do feixe incidente, e espalhamento Raman, da ordem de aproximadamente 10^{-5} do feixe incidente e com frequências $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m corresponde a uma frequência vibracional da molécula e as linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são, respectivamente, as linhas Stokes e anti-Stokes (FERRARO; NAKAMOTO, 1994).

Na espectroscopia Raman, portanto, o que se mede é a frequência vibracional como um deslocamento da frequência do feixe incidente. Dessa maneira, em contraste com a espectroscopia IV, que se baseia na absorção de fótons individuais, na espectroscopia Raman consideram-se dois fótons (incidente e espalhado). Devido à conservação de energia, a diferença de energia entre esses fótons deve ser igual à diferença de energia entre dois auto-estados moleculares (SALA, 1995).

Na formulação clássica, o espalhamento da luz pode ser descrito em termos da radiação eletromagnética decorrente dos dipolos oscilantes induzidos na molécula pelos campos eletromagnéticos da radiação incidente (LARKIN, 2011). O momento de dipolo induzido resulta da polarizabilidade molecular α , isto é, a deformabilidade da nuvem eletrônica da molécula por um campo elétrico externo. A intensidade da radiação Raman espalhada depende, portanto, da intensidade e frequência do laser incidente, do número de moléculas produzindo espalhamento em um determinado estado, da polarizabilidade α das moléculas e da amplitude vibracional.

3.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis) também se baseia na condição de frequência de Bohr-Einstein ($h\nu = E_u - E_l$), porém investiga uma região estreita do espectro (na faixa UV = 180 – 400 nm e na faixa

visível = 400 – 800 nm). Trata-se, contudo, de uma região de muita importância, por compreender as diferenças de energia correspondentes aos estados eletrônicos dos átomos e moléculas (PERKAMPUS, 1992). A fundamentação físico-matemática da espectroscopia UV-Vis é dada pela lei de Bouguer-Lambert-Beer para a absorção de radiação por substâncias em solução:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde{\nu}} = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right)_{\tilde{\nu}} \equiv A_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c \cdot d,$$

onde $A_{\tilde{\nu}} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde{\nu}}$ corresponde à absorvidade, $T_{\tilde{\nu}} = \frac{I}{I_0} \cdot 100$ em % é a transmitância (fração da radiação incidente que é transmitida pelo meio) e $\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ é o coeficiente de extinção molar decádico (dependente da substância). Ademais, I_0 corresponde à intensidade da luz monocromática que incide sobre a amostra e I é a intensidade desta luz que emerge da amostra, c é a concentração da substância que absorve a luz e d é o comprimento do percurso da amostra. Quando a luz é absorvida pela amostra, a energia radiante do feixe de luz sofre um decréscimo.

A espectroscopia UV-Vis é utilizada para investigar transições que envolvem orbitais π e pares solitários (LP) de elétrons. O propósito, aqui, consiste em identificar sistemas conjugados que apresentam absorções maiores. A menor energia de transição ocorre entre os orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*, ou orbital molecular ocupado mais alto) e LUMO (*lower unoccupied molecular orbital*, ou orbital molecular não ocupado mais baixo), o que proporciona uma medida da excitabilidade da molécula. A energia do orbital HOMO é um fator determinante da reatividade de uma molécula (FLEMING, 1976) e trata-se, portanto, de uma informação pertinente para investigar propriedades farmacológicas, entre outros aspectos de interesse biomédico.

Dessa forma, enquanto técnicas espectroscópicas IV e Raman proporcionam informações estruturais da molécula sob estudo, a espectroscopia no UV-Vis permite estudar a reatividade, as conformações estruturais estáveis (correspondentes às que apresentam as menores interações HOMO-HOMO), as conformações estruturais reativas (que apresentam os maiores HOMO e menores LUMO no estado de transição) e anomalias estruturais (ANH, 2007).

3.4 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

O estudo espectroscópico (teórico e experimental) dedica-se, portanto, a investigar as propriedades estruturais e dinâmicas dos compostos de interesse. Métodos de modelagem computacional são empregados para o cálculo da densidade eletrônica das ligações químicas e das energias de perturbação (método dos Orbitais Naturais de Ligação), importantes para investigar a estabilidade da estrutura eletrônica da molécula (WEINHOLD; LANDIS, 2012). No que diz respeito ao estudo espectroscópico teórico, empregam-se cálculos computacionais de química quântica para investigar a estrutura molecular, a dinâmica vibracional e os espectros teóricos. A modelagem computacional empregada neste trabalho baseia-se na teoria do funcional da densidade (DFT) e em cálculos *ab initio*, isto é, fundamentados na equação de Schrödinger (LEWARS, 2016). Utilizamos, para fins de modelagem, programas computacionais específicos para química computacional (Gaussian09, Avogadro).

A DFT teve seu início nos primórdios da teoria quântica, a partir dos trabalhos de L. H. Thomas e Enrico Fermi (THOMAS, 1927; FERMI, 1928) para estudar a estrutura eletrônica de átomos a partir da densidade eletrônica ao invés do emprego da função de onda. Dessa maneira, obtiveram uma simplificação considerável nos cálculos, isto é, para o caso de um sistema com N elétrons, em vez de lidar com uma função de onda com $4N$ variáveis, tornou-se possível trabalhar com apenas três variáveis na densidade $\rho(x,y,z)$ (GEERLINGS, 2022). Essa redução abriu a possibilidade de desenvolver tratamentos computacionais viáveis para o estudo de características estruturais.

Os modelos da DFT adquiriram o caráter de teoria a partir da década de 1960, graças aos teoremas de Hohenberg e Kohn (1964). O primeiro teorema (de existência) apresenta a energia do estado fundamental de um sistema como um funcional da densidade; já o segundo teorema, baseado em um princípio variacional, proporciona o caminho para encontrar a densidade relacionada à menor energia do sistema.

A partir dos anos 1990, o refinamento das aproximações da DFT permitiu a realização de cálculos mais precisos em química quântica, apresentando um custo

computacional significativamente menor do que os métodos baseados na teoria de Hartree-Fock. Aplicações da DFT possibilitam obter, a partir da energia do estado fundamental eletrônico como uma função da posição dos núcleos atômicos, informações sobre a estrutura molecular, considerando também as forças que agem sobre os núcleos atômicos quando não se encontram em suas posições de equilíbrio (ARGAMAN; MAKOV, 2000). Na atualidade, a DFT permite calcular espectros vibracionais teóricos, possibilita o estudo da reatividade química e proporciona informações estruturais sobre biomoléculas (SEGALL, 1998).

A NBO, por sua vez, é uma abordagem desenvolvida a partir das contribuições de Frank Weinhold e Clark R. Landis (2001; 2005) e do trabalho seminal de Per-Olov Löwdin (1955) sobre o conceito de orbitais naturais. A partir de conceitos estruturais e de hibridizações localizadas do tipo Lewis e Pauling, bem como de estruturas naturais de ressonância, a NBO se apresenta como uma teoria da valência e das ligações químicas. Dessa maneira, permite estudar as energias intrínsecas das ligações e as energias de dissociação correspondentes, que são pertinentes para a investigação da reatividade (WEINHOLD; LANDIS, 2012).

A análise dos NBO, fundamentada nos orbitais naturais, relaciona soluções computacionais para a função de onda de Schrödinger com conceitos acerca de ligações químicas (WEINHOLD *et al*, 2016). Dessa maneira, escolhemos esse método uma vez que proporciona informações a respeito da localização dos orbitais atômicos naturais em uma molécula, do grau de deslocalização de seus elétrons e do balanço de cargas, bem como de outros aspectos relativos à sua estrutura eletrônica. Assim, o método de análise dos NBO possibilita obter uma transformação otimizada de uma função de onda em uma forma localizada, correspondente a elementos de um centro, correspondente a um par isolado, e de dois centros, correspondentes a uma ligação de acordo com a estrutura de Lewis, o que proporciona informações relevantes a respeito da natureza das ligações químicas entre metais de transição e ligantes em compostos de coordenação (VEKTARIENE, 2018).

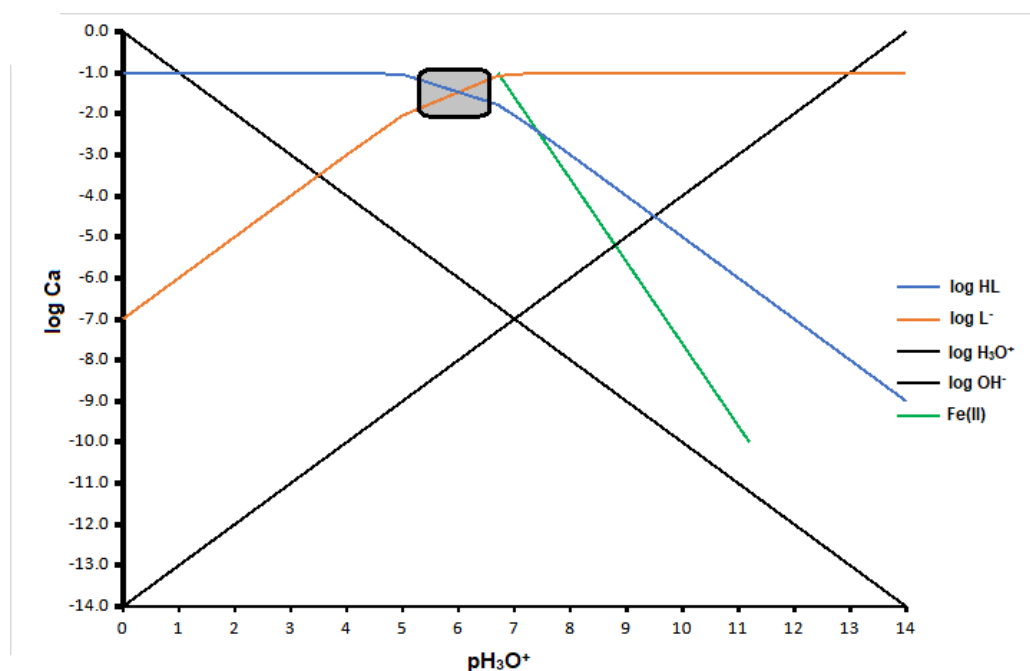
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO COMPOSTO

A síntese de $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ foi realizada de acordo com as orientações fornecidas pelo método gráfico para compostos de coordenação (ROSSOTTI; ROSSOTTI, 1961; RINGBOM, 1979; CABRAL, 2005; COSTA JR., 2012), que proporciona a visualização da faixa de pH_3O^+ mais adequada para a obtenção do produto desejado. Dessa maneira, o emprego de diagramas elaborados a partir dos valores logarítmicos das variáveis pertinentes proporciona uma visão panorâmica dos principais fatores que condicionam o processo de síntese e permite a definição das condições iniciais não muito distantes das ideais.

A determinação das condições ótimas para a síntese foi avaliada para diferentes concentrações de pH_3O^+ . O gráfico apresentado na Figura 3 indica a região de pH_3O^+ acima de 5 e abaixo de 7 (área hachurada) como a mais adequada para a síntese do composto. Dessa maneira, obtivemos o composto com o rendimento e grau de pureza adequados para a realização do nosso estudo.

Figura 3 – Método gráfico para a síntese do $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Para a realização da síntese, uma solução de 5 mmol de tri-hidrato de dietilditiocarbamato de sódio (Vetec, 99%) foi preparada em 50 mL de água deionizada, mantendo-a sob agitação por 20 minutos. A solução obtida apresentou um pH_3O^+ de aproximadamente 10. O pH_3O^+ foi ajustado para ficar em torno de 6,5 pela adição de ácido sulfúrico diluído (Vetec, 65%). A seguir, adicionaram-se lentamente 5 mmoles de sulfato de ferro(II) FeSO_4 (Vetec, 98%), sempre mantendo o pH_3O^+ em torno de 6,5, tanto com adição de ácido sulfúrico quanto com adição de hidróxido de sódio (Vetec, 99%). Todo o processo de síntese foi realizado com o auxílio de um potenciômetro Micronal B375 sob agitação constante, utilizando um agitador magnético à temperatura ambiente. Após mais 10 minutos de reação, mantendo sempre a agitação até a formação de um precipitado, o produto sólido foi filtrado sob pressão reduzida e lavado três vezes com água deionizada. Após a filtração, o sólido foi transferido para um dessecador a vácuo para mantê-lo seco, pois o contato com a água poderia alterar sua caracterização.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os espectros IV, entre 4000 e 370 cm^{-1} , foram obtidos em uma sala à temperatura ambiente mediante a colocação de uma quantidade mínima do pó cristalino de $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ na janela ATR. Utilizamos um espectrofotômetro Perkin-Elmer 400 FT-IR para a realização desse procedimento. Os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} e velocidade de registro de 0,2 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$. Foram feitas 120 varreduras no total.

Os espectros Raman da amostra sólida de $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ foram obtidos em uma sala à temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro Bruker modelo RFS 100/S com laser Nd:YAG de 1064 nm como fonte de excitação. Os parâmetros de registro para os espectros Raman foram: 200 registros, ganho de sinal de 1, resolução espectral de 4 cm^{-1} , configuração de abertura de 7,0 mm e potência do laser de 500 mW.

Para a espectroscopia UV-Vis, utilizamos um espectrofotômetro Varian Cary 5000 e efetuamos as medições das amostras em estado sólido, entre 250 e 1000 nm.

4.3 MODELAGEM COMPUTACIONAL

Para calcular os espectros teóricos do complexo $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com a função de base correspondente ao método do funcional híbrido B3LYP, introduzido por Axel Becke nos parâmetros Lee-Yang-Parr (MARSMAN *et al*, 2008; LEE, 1988), empregando o conjunto de bases 6-311G(d, p). Realizamos os cálculos utilizando o software Gaussian 09W (FRISCH *et al*, 2016) em um notebook Acer Aspire E5-573, Intel® Core(TM) i5-5200U (CPU de 2.20 GHz, dual-core), com 16 GB de memória RAM e sistema operacional Microsoft Windows 10 Pro. Outros softwares empregados neste trabalho foram o Avogadro 1.2.0 (HANWELL *et al*, 2012) e o HyperChem(TM) Professional 8.0.6 (HYPERCHEM, 2008).

Para a realização da análise teórica empregando o método dos orbitais naturais de ligação (NBO) para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, utilizamos o nível de teoria do funcional de densidade (DFT) para química quântica computacional, com a função de base correspondente ao método do funcional híbrido B3LYP e conjunto de bases 6-311G(d, p). A modelagem foi efetuada utilizando o software Gaussian 09W em um notebook Acer Aspire E5-573, Intel® Core(TM) i5-5200U (CPU de 2.20 GHz, dual-core), com 16 GB de memória RAM e sistema operacional Microsoft Windows 10 Pro.

4.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar (CHN), necessária para a determinação das porcentagens dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) na amostra, foi realizada em um analisador Thermo Electron, modelo Flash EA 112.

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Empregamos a linguagem de programação R (versão 4.2.2) (R CORE TEAM, 2022) para avaliar a concordância entre os dados calculados (teóricos) e os valores experimentais obtidos mediante técnicas espectroscópicas.

O coeficiente de correlação ρ de Pearson é uma medida que determina a relação entre duas variáveis quantitativas e o grau no qual essas variáveis coincidem linearmente. Pode, portanto, ser utilizado como teste estatístico para avaliar a concordância entre observações (dados experimentais) e previsões teóricas (FISHER, 1923; WALDMANN, 2019). Realizamos o cálculo do valor-p da análise de correlação de Pearson para avaliar a significância no valor de ρ . Valores de ρ próximos a 1 (acima de 0,9) indicam que há uma correlação positiva muito forte entre as variáveis (MUKAKA, 2012) e, quando o valor-p é menor do que 0,05, há significância estatística, o que indica que a correlação é relevante.

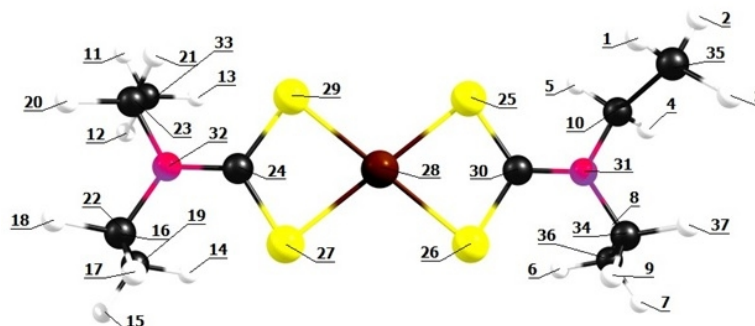
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

O composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ foi obtido, no processo de síntese, na forma de pó cristalino precipitado. Assim, para a obtenção e confirmação de sua estrutura geométrica, optamos pela abordagem computacional baseada na DFT em conjunto com o espectro experimental infravermelho e Raman do composto. Observamos um acordo entre os valores dos espectros teóricos e experimentais, o que confirma a estrutura geométrica proposta para o composto. Comparamos, ainda, os dados obtidos com os dados da literatura referentes ao estudo estrutural feito por difração de raios-X (ILEPERUMA; FELTHAM, 1975).

Para a modelagem estrutural do composto e otimização *ab initio* dos parâmetros geométricos, empregamos métodos semelhantes aos encontrados na literatura (COSTA *et al*, 2013 ; COSTA *et al*, 2012; COSTA *et al*, 2013b; TÉLLEZ SOTO *et al*, 2016; TÉLLEZ SOTO *et al*, 2016b). Após a proposta de um modelo estrutural para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, esboçado com o software editor molecular Avogadro 1.2.0 (HANWELL *et al*, 2012), empregamos o software HyperChem(TM) Professional 8.0.6 (HYPERCHEM, 2008) para a otimização dos parâmetros geométricos utilizando o método do gradiente conjugado de Polak-Ribiere e obtivemos, assim, as coordenadas para refinar a otimização com o software Gaussian 09W 9.5 (FRISCH *et al*, 2016). Na Figura 4, apresentamos a estrutura geométrica proposta para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, com os átomos constituintes rotulados numericamente.

Figura 4 – Estrutura geométrica proposta para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 1, apresentamos os valores experimentais para as distâncias interatômicas, obtidos por Ileperuma e Feltham (1975) por intermédio de difração de raios-X, bem como nossos valores teóricos encontrados a partir dos cálculos, utilizando a DFT com o emprego do procedimento B3LYP com conjunto de bases 6-311G (d, p) para a otimização da geometria e a determinação do estado eletrônico fundamental para o composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$. É importante observar que os valores experimentais para as distâncias entre os átomos nas ligações químicas foram obtidos por Ileperuma e Feltham (1975) a partir da estrutura cristalina, enquanto nossos cálculos foram feitos sobre a molécula isolada.

Tabela 1 – Distâncias interatômicas calculadas e experimentais para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$

Ligação	Valor calculado (Å)	Valor experimental (Å)
Fe28-S25	2,299	2,452
Fe28-S26	2,270	2,402
Fe28-S29	2,269	2,408
Fe28-S27	2,297	2,437
N32-C24	1,337	1,321
N31-C30	1,335	1,330
C24-S27	1,725	1,766
C24-S29	1,751	1,721
C30-S26	1,751	1,731
C30-S25	1,725	1,734

Fonte: Autoria própria.

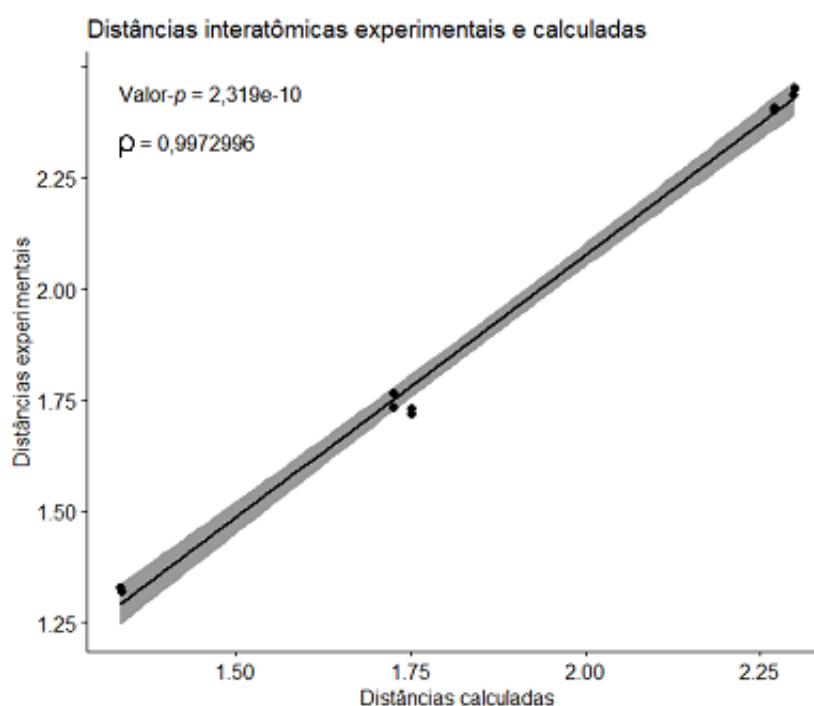
Na Tabela 2, apresentamos os ângulos experimentais (ILEPERUMA; FELTHAM, 1975) e teóricos para as ligações químicas do composto.

Tabela 2 – Ângulos calculados e experimentais para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$

Ligação	Valor calculado (°)	Valor experimental (°)
S29-Fe28-S25	101,420	102,3
S25-Fe28-S26	50,239	74,3
S27-Fe28-S26	101,368	98,3
S27-C24-S29	112,589	114,7
S26-C30-S25	112,742	115,7

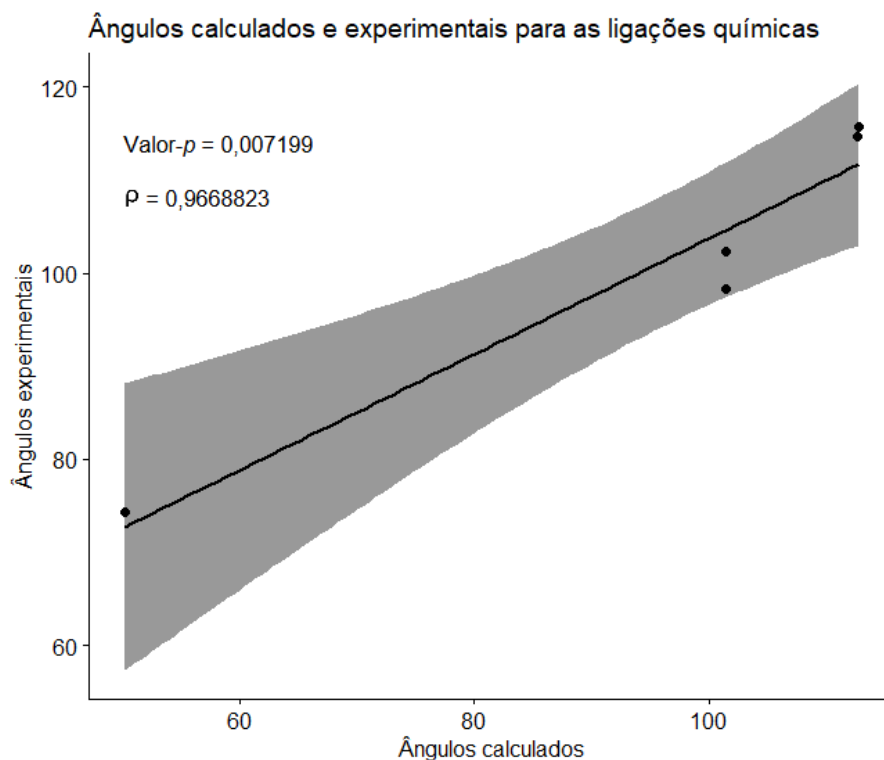
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5, apresentamos a comparação estatística entre os dados estruturais teóricos e experimentais para as distâncias interatômicas, que foram calculadas empregando o software R-4.2.2 (R CORE TEAM, 2022). Na Figura 6, mostramos a comparação estatística entre os dados teóricos e experimentais para os ângulos das ligações químicas do composto.

Figura 5 – Distâncias interatômicas experimentais e calculadas para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ 

Fonte: Autoria própria.

Figura 6 – Ângulos experimentais e calculados para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Da análise estatística realizada sobre os dados experimentais (ILEPERUMA; FELTHAM, 1975) e calculados por modelagem em química quântica computacional para as distâncias interatômicas, obtivemos um coeficiente de correlação linear ρ de Pearson de 0,9972996 e o valor- p correspondente de $2,319 \times 10^{-10}$. No que diz respeito aos ângulos entre as ligações químicas do composto, obtivemos um coeficiente de correlação linear ρ de Pearson de 0,9668823 e o valor- p correspondente de 0,007199.

Os resultados indicam excelente concordância entre os valores calculados e os dados experimentais, o que sugere a validade da estrutura geométrica proposta para o composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$.

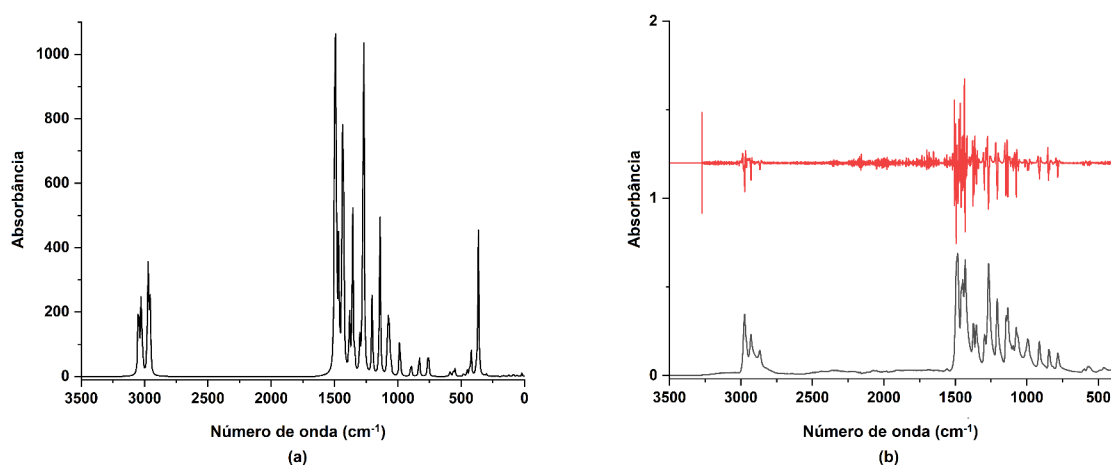
5.2 ESPECTROS VIBRACIONAIS

Para verificar a validade da estrutura geométrica proposta, além da comparação entre os dados calculados e experimentais para os ângulos das

ligações e as distâncias interatômicas, empregamos também os espectros vibracionais IV e Raman. Os espectros teóricos foram calculados utilizando a DFT com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases 6-311G(d, p). Empregamos ainda o fator de escala 0,9679 com o propósito de efetuar as correções adequadas de acordo com as frequências experimentais, isto é, para compensar os cálculos aproximados das estruturas eletrônicas e a não-harmonicidade da superfície de energia potencial (ANDERSSON; UVDAL, 2005).

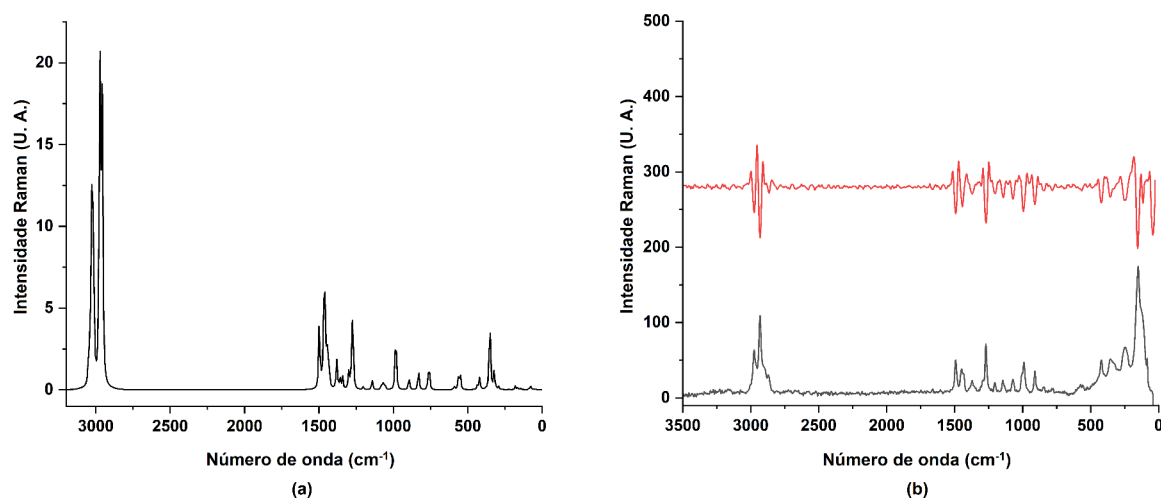
De posse da amostra sólida do composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, cuja síntese foi orientada pelo método gráfico, registramos os espectros experimentais utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer 400 FT-IR para o espectro IV e um espectrofotômetro Bruker modelo RFS 100/S para o espectro Raman. A diferença nas intensidades observada entre os espectros teóricos e experimentais decorre do fato de que os cálculos teóricos são feitos sobre a molécula isolada, enquanto os espectros experimentais são obtidos a partir de amostras sólidas, nas quais ocorre a perturbação do estado cristalino. Na Figura 7, apresentamos os espectros IV calculado, experimental e segunda derivada do experimental para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$. Na Figura 8, apresentamos os espectros Raman calculado, experimental e segunda derivada do experimental para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$.

Figura 7 – Espectros no infravermelho: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 - Espectros Raman: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

É pertinente observar que a utilização da segunda derivada, uma técnica da espectrofotometria derivada, produz uma transformação do espectro original por derivação (DONATO *et al*, 2010). O espectro da segunda derivada não proporciona uma quantidade maior de informações do que o espectro original, porém permite detectar pequenas características espectrais, de difícil identificação no espectro original. No caso específico do espectro da segunda derivada, obtêm-se bandas negativas cujos valores mínimos de absorção correspondentes ao mesmo comprimento de onda do máximo da banda do espectro original. Dessa maneira, é possível obter maior resolução espectral sem a necessidade de recorrer à deconvolução.

Na Tabela 3, apresentamos os dados referentes aos espectros vibracionais calculados e experimentais (com segundas derivadas) correspondentes ao composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, com as atribuições vibracionais correspondentes. As atribuições mais prováveis foram obtidas com o software VEDA4 (JAMRÓZ, 2004-2010), que proporciona a distribuição de energia potencial e a participação percentual das coordenadas internas em cada modo vibracional (JAMRÓZ, 2013). As células vazias correspondem a situações nas quais não se têm valores

experimentais. Para fazer as atribuições, escolhem-se os valores mais próximos possíveis, de acordo com a identificação das bandas nos gráficos espectrais.

Tabela 3 – Atribuição vibracional para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ (número de onda em cm^{-1} e fator de escala corrigido por 0,9679 para os dados calculados)

Calc.	FT-IR (exp.)	FT-IR (2ª der.)	Raman (exp.)	Raman (2ª der.)	Atribuições
3002	2974	2982	2974	2974	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2962	2960	2962	2966	2966	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2942	2929	2929	2932	2931	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2941	2867	2867	2872	2866	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1492	1491	1498	1493	1493	$\nu(\text{N}=\text{C})(30\%) + \delta(\text{HCN})(10\%) + \delta(\text{HCH})(35\%) + \tau(\text{HCNC})(13\%)$
1483	1485	1495			$\nu(\text{N}=\text{C})(33\%) + \delta(\text{HCH})(20\%)$
1464					$\delta(\text{HCH})(72\%)$
1463					$\delta(\text{HCH})(65\%) + \tau(\text{HCNC})(10\%)$
1461					$\delta(\text{HCH})(69\%) + \tau(\text{HCCN})(16\%)$
1459	1458	1460			$\delta(\text{HCH})(73\%) + \tau(\text{HCCN})(10\%)$
1457					$\delta(\text{HCH})(62\%)$
1453					$\delta(\text{HCH})(56\%) + \tau(\text{HCCN})(15\%)$
1450					$\delta(\text{HCH})(54\%) + \tau(\text{HCCN})(12\%)$
1446	1449		1449	1443	$\delta(\text{HCH})(62\%)$
1440					$\delta(\text{HCH})(79\%)$
1436		1436	1434		$\delta(\text{HCH})(71\%)$
1432	1431	1431			$\nu(\text{N}=\text{C})(24\%) + \delta(\text{HCN})(11\%) + \delta(\text{HCH})(36\%) + \tau(\text{HCNC})(10\%)$

1425	1420	1420			$\nu(\text{N-C})(19\%) + \delta(\text{HCC})(12\%) + \tau(\text{HCCN})(11\%)$
1377					$\delta(\text{HCH})(69\%)$
1376	1375	1376			$\delta(\text{HCH})(54\%)$
1373			1372	1371	$\delta(\text{HCH})(81\%)$
1370		1371			$\delta(\text{HCH})(52\%)$
1352	1353	1353			$\delta(\text{HCC})(10\%) + \tau(\text{HCCN})(34\%)$
1351	1345				$\tau(\text{HCNC})(40\%)$
1336		1340			$\delta(\text{HCC})(13\%) + \tau(\text{HCCN})(24\%)$
1335					$\delta(\text{HCH})(12\%) + \tau(\text{HCNC})(69\%)$
1295	1296	1298	1292		$\delta(\text{HCC})(60\%)$
1291					$\delta(\text{HCN})(63\%) + \tau(\text{HCNC})(10\%)$
1272		1271	1270	1270	$\nu(\text{N-C})(11\%) + \tau(\text{HCC})(41\%)$
1263	1268				$\nu(\text{N-C})(13\%) + \delta(\text{HCN})(33\%) + \tau(\text{HCNC})(15\%)$
1197	1207	1206	1204	1203	$\nu(\text{N-C})(22\%) + \tau(\text{HCNC})(10\%) + \tau(\text{HCCN})(15\%)$
1196					$\nu(\text{N-C})(24\%)$
1138	1145	1147	1146	1142	$\delta(\text{HCN})(18\%)$
1136	1133	1134			$\tau(\text{HCCN})(23\%) + \tau(\text{CCNC})(11\%)$
1081	1095				$\nu(\text{N-C})(10\%) + \delta(\text{HCN})(10\%) + \delta(\text{CCN})(10\%) + \tau(\text{HCCN})(34\%)$
1074	1074				$\nu(\text{C-C})(14\%) + \delta(\text{CCN})(10\%) + \tau(\text{HCCN})(30\%)$
1073	1069		1073	1072	$\nu(\text{N-C})(10\%) + \delta(\text{CCN})(13\%) + \tau(\text{HCCN})(23\%)$
1063					$\nu(\text{C-C})(16\%) + \delta(\text{CCN})(12\%) + \tau(\text{HCCN})(29\%)$

1052					$v(N-C)(17\%) + v(C-C)(21\%) + \delta(HCN)(18\%) + \tau(HCCN)(14\%)$
1050					$v(C-C)(27\%) + \tau(HCCN)(13\%)$
983	993	995	991	995	$v(N-C)(21\%) + v(C-C)(58\%)$
981		988			$v(C-C)(12\%) + v(S-C)(43\%)$
980					$v(C-C)(13\%) + v(S-C)(43)$
975		967			$v(N-C)(24\%) + v(C-C)(59\%)$
893	912	912	910	910	$v(N-C)(14\%) + v(C-C)(45\%)$
889					$v(C-C)(43\%) + v(N-C)(13\%)$
829	846	850		842	$v(N-C)(24\%) + v(C-C)(13\%) + \tau(HCNC)(10\%) + \tau(HCCN)(10\%)$
825					$v(N-C)(22\%) + v(C-C)(11\%)$
767	783	784		783	$\tau(HCNC)(46\%) + \tau(HCCN)(25\%)$
760		779			$v(N-C)(18\%) + \tau(HCNC)(37\%) + \tau(HCCN)(11\%)$
757					$\delta(HCC)(10\%) + \tau(HCCN)(63\%)$
753					$v(N-C)(22\%) + \tau(HCCN)(25\%)$
588					$\delta(CCN)(21\%) + op(CCCN)(13\%) + op(NSSC)(31\%)$
580		575	576		$\delta(CCN)(24\%) + op(CCCN)(11\%) + op(NSSC)(52\%)$
558		562	561	557	$v(N-C)(15\%) + v(S-C)(48\%)$
546					$v(N-C)(14\%) + v(S-C)(30\%) + op(NSSC)(30\%)$
478					$\delta(CCN)(29\%) + op(NSSC)(28\%)$
451		450			$v(S-C)(20\%) + \delta(CCN)(21\%) + \delta(CNC)(21\%)$
431		432			$\delta(CCN)(31\%) + op(NSSC)(16\%)$

419			422	422	$v(\text{S-C})(14\%) + \delta(\text{CNC})(28\%)$
417					$v(\text{S-C})(13\%) + \delta(\text{CNC})(21\%) + \tau(\text{HCCN})(10\%)$
379	393	393			$v(\text{S-C})(10\%) + \delta(\text{CNC})(19\%) + \delta(\text{CCN})(13\%)$
362					$v(\text{Fe-S})(55\%) + \delta(\text{SCS})(31\%)$
361			357	356	$v(\text{Fe-S})(30\%) + \delta(\text{SCS})(14\%) + \delta(\text{CSFe})(39\%)$
349					$\delta(\text{SCS})(60\%)$
323					$\delta(\text{SCS})(29\%) + \delta(\text{CCN})(30\%)$
312					$v(\text{Fe-S})(18\%) + \delta(\text{NCS})(33\%) + \delta(\text{CSFe})(15\%)$
300					$\delta(\text{CCN})(44\%)$
290					$\delta(\text{SCS})(30\%) + \delta(\text{CCN})(30\%) + \delta(\text{CSFe})(12\%)$
267					$\delta(\text{NCS})(26\%)$
236			245	251	$v(\text{Fe-S})(10\%) + \delta(\text{CSFe})(13\%) + \tau(\text{HCCN})(26\%)$
223					$\delta(\text{CNC})(10\%) + \tau(\text{HCCN})(48\%)$
219					$\tau(\text{HCCN})(70\%)$
202					$\delta(\text{NCS})(11\%) + \tau(\text{HCCN})(10\%)$
178					$v(\text{Fe-S})(33\%) + \delta(\text{CSFe})(23\%) + \tau(\text{SCSFe})(15\%) + \text{op}(\text{CCCN})(12\%)$
166					$v(\text{Fe-S})(18\%) + \delta(\text{NCS})(25\%)$
161					$\delta(\text{CSFe})(18\%) + \tau(\text{SCSFe})(36\%)$
143			151	155	$\delta(\text{CCN})(10\%) + \text{op}(\text{CCCN})(47\%)$
125			135		$\tau(\text{SCSFe})(11\%) + \text{op}(\text{CCCN})(38\%) + \text{op}(\text{SSSFe})(12\%)$

104				115	$\delta(\text{SFeS})(15\%) + \tau(\text{CNCS})(34\%) + \tau(\text{SCSFe})(10\%) + \text{op}(\text{SSSFe})(22\%)$
90					$\tau(\text{CCNC})(49\%)$
86			86		$\delta(\text{SFeS})(27\%) + \tau(\text{CCNC})(15\%) + \text{op}(\text{SSSFe})(22\%)$
78					$\tau(\text{CNCS})(27\%) + \tau(\text{CCNC})(44\%) + \tau(82.17\%)$
74					$\tau(\text{CNCS})(44\%) + \tau(\text{CCNC})(24\%)$
57					$\delta(\text{NCS})(10\%) + \delta(\text{SFeS})(14\%) + \tau(\text{CCNC})(24\%) + \tau(\text{SCSFe})(10\%)$
48					$\tau(\text{SCSFe})(60\%)$
39				42	$\delta(\text{SFeS})(11\%) + \tau(\text{CCNC})(33\%) + \text{op}(\text{SSSFe})(15\%)$
34					$\tau(\text{CNCS})(58\%) + \tau(\text{SCSFe})(11\%)$
19					$\tau(\text{SCSFe})(75\%)$

Fonte: Autoria própria

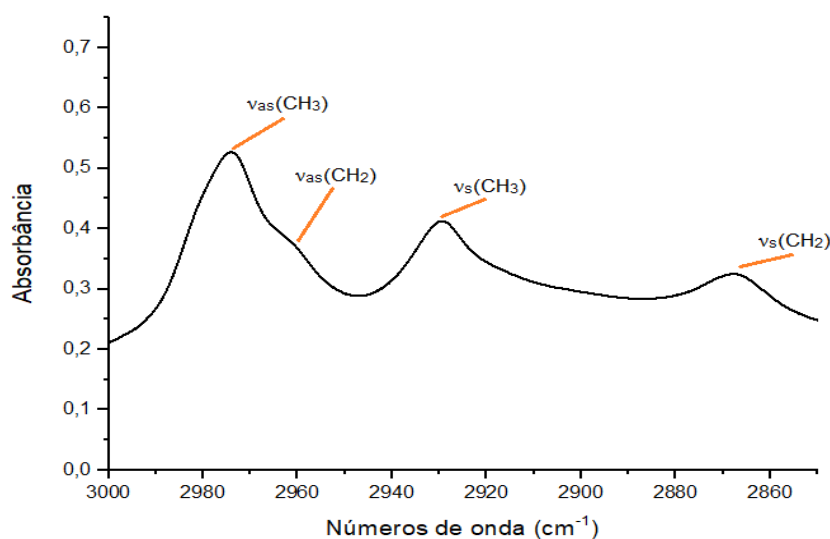
O software VEDA4 proporciona, entre parênteses, a participação percentual das coordenadas internas em cada modo vibracional. Por exemplo, para 983 cm^{-1} (calculado), temos $\nu(\text{N-C})(|21\%|) + \nu(\text{C-C})(58\%)$, o que deve ser interpretado da seguinte maneira: um estiramento $\nu(\text{N-C})$ que participa com 21% (em módulo) e um estiramento $\nu(\text{C-C})$ que participa com 58%.

Via de regra, assim como os programas de química quântica computacional para a realização de cálculos espectrais semi-empíricos (AM1, PM3 e outros), o software Gaussian, em suas diferentes versões, quando calcula números de onda elevados, fornece valores discordantes dos valores experimentais (a despeito das correções empregando fatores de escala adequados para o funcional empregado). No entanto, abaixo de 200 cm^{-1} até a região de baixa energia, a concordância espectral é excelente.

Na análise de espectros vibracionais de DTCs, três regiões demandam atenção. Na região de 1600 a 1450 cm^{-1} , temos os estiramentos do grupo C=N (NAKAMOTO, 1997). A seguir, a região próxima a 1000 cm^{-1} corresponde aos estiramentos C-S, que se apresentam como duplete quando o metal e o ligante se encontram coordenados de maneira monodentada e como singleto quando o modo de coordenação é bidentado. Finalmente, a coordenação do metal aparece na região entre 600 e 300 cm^{-1} e corresponde aos estiramentos S-Fe.

No que diz respeito às atribuições vibracionais para os estiramentos CH, temos 20 coordenadas de estiramento CH, das quais 12 correspondem aos 4 grupos CH_3 no composto e 8 correspondem aos grupos CH_2 da estrutura molecular. Como os grupos CH_3 e CH_2 são equivalentes em todas as partes da molécula, não há multiplicidade de bandas. As observações se limitam, portanto, aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e as vibrações simétricas correspondentes, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, formando assim um conjunto de 4 bandas que totalizam 20 estiramentos (CH), as quais se consideram como frequências (números de onda) de grupo. Tais bandas se localizam, no espectro IR experimental, em 2974 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} e 2867 cm^{-1} , conforme ilustrado na Figura 9.

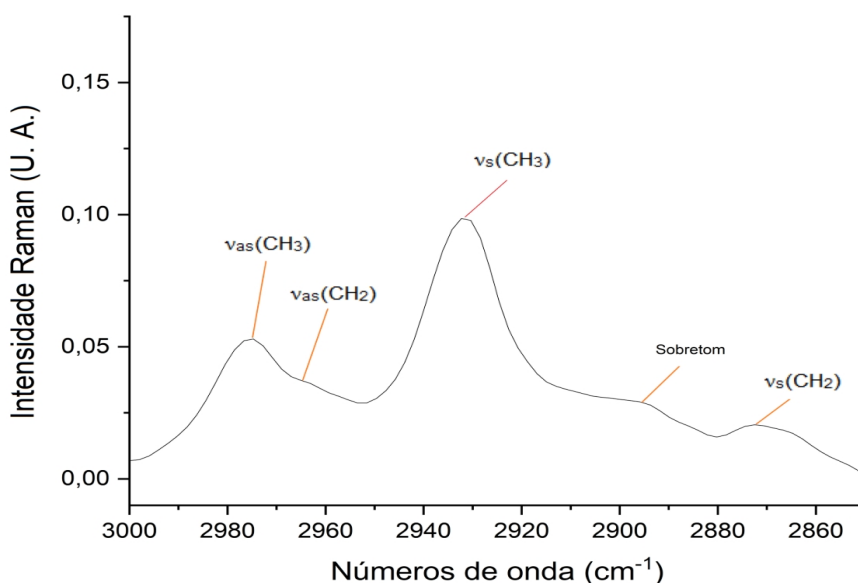
Figura 9 – Bandas correspondentes aos estiramentos CH no espectro IV experimental



Fonte: Autoria própria

Já no espectro Raman experimental, as quatro bandas correspondentes aos estiramentos (CH) se localizam em 2974 cm^{-1} , 2966 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} . A banda observada em 2896 cm^{-1} corresponde a um sobretom da banda observada em 1448 cm^{-1} . A Figura 10 apresenta as bandas dos estiramentos (CH) no espectro Raman experimental. A banda de sobretom localizada em 2896 cm^{-1} é ressonante com a banda localizada em 2872 cm^{-1} , que aparece com intensidade menor. Esse fenômeno é explicado pelo efeito de ressonância de Fermi (NAKAMOTO, 1997).

Figura 10 – Bandas correspondentes aos estiramentos CH no espectro Raman experimental



Fonte: Autoria própria

Por se tratar de um composto de coordenação, as bandas metal-ligante são as de maior interesse para este estudo. Procedemos, portanto, à sua descrição, a começar pelos estiramentos C=N. Na estrutura do composto, temos duas ligações C=N, tendo como centro de simetria o íon metálico Fe(II). No espectro vibracional, esperamos duas bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$, localizadas em 1429 cm^{-1} e em 1422 cm^{-1} (calculados), e em 1448 cm^{-1} (Raman experimental) e 1441 cm^{-1} (IV e Raman experimental).

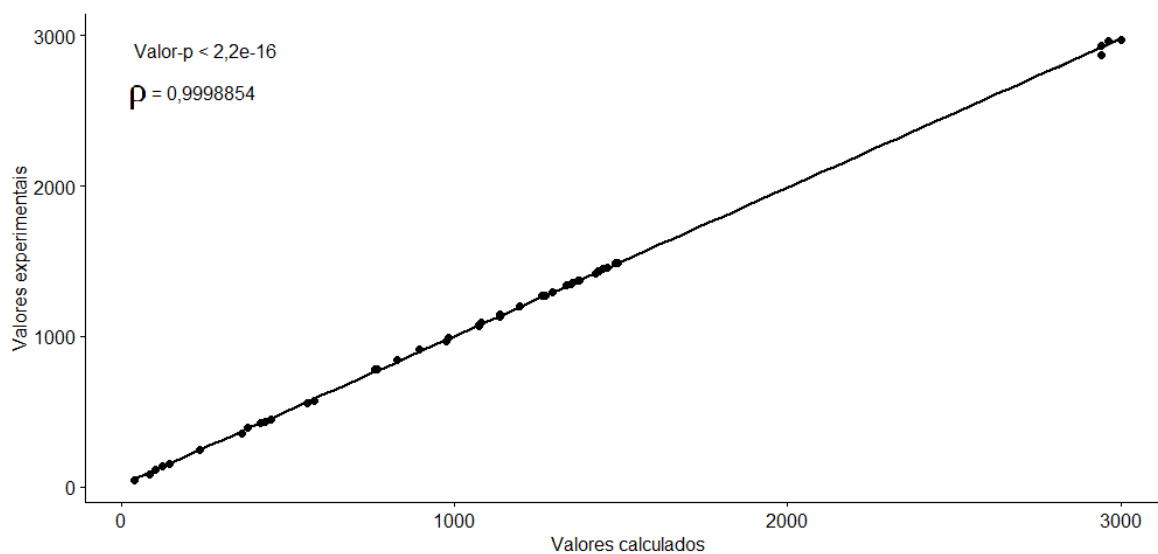
No que diz respeito aos estiramentos C-S, o composto apresenta dois carbonos ligados, cada um, a dois átomos de S. Localizamos as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C-S})$ em 545 cm^{-1} e 557 cm^{-1} (calculadas) e em 552 cm^{-1} (IV e Raman experimental) e 563 cm^{-1} (IV e Raman experimental). Este resultado pode ser explicado porque na região de baixa energia, as vibrações moleculares aparecem de maneira altamente acoplada. Dessa maneira, em cada modo normal, pode-se encontrar a participação de cinco ou mais coordenadas internas, que contribuem com diferentes proporções no movimento molecular.

Finalmente, quanto aos estiramentos Fe-S, o composto apresenta um átomo de Fe(II) central ligado a quatro átomos de enxofre. Localizamos as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{Fe-S})$ em 362 cm^{-1} , 360 cm^{-1} , 330 cm^{-1} e 312 cm^{-1} (calculadas) e em 359 cm^{-1} (Raman experimental) e 322 cm^{-1} (IV experimental).

A partir dos dados da Tabela 3, realizamos a comparação entre os dados calculados e os dados experimentais (IV e Raman) para os espectros do composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$. Quando há apenas um valor experimental correspondente a um valor calculado, deixamos como está. Quanto obtivemos valores experimentais de IV e de Raman correspondentes a um valor calculado, utilizamos a média aritmética entre os valores experimentais.

Dessa maneira, avaliamos a concordância entre os valores calculados e os valores experimentais para os espectros do composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$. Obtivemos um coeficiente de correlação linear ρ de Pearson de 0,9998854 e o valor- p correspondente menor do que $2,2 \times 10^{-16}$, o que indica concordância estatisticamente significativa entre os espectros calculados e os experimentais. Na Figura 11, apresentamos o gráfico da comparação entre os espectros calculados e os espectros experimentais. Os resultados da análise estatística indicam, ainda, que a estrutura geométrica proposta para o composto é corroborada pelos espectros vibracionais.

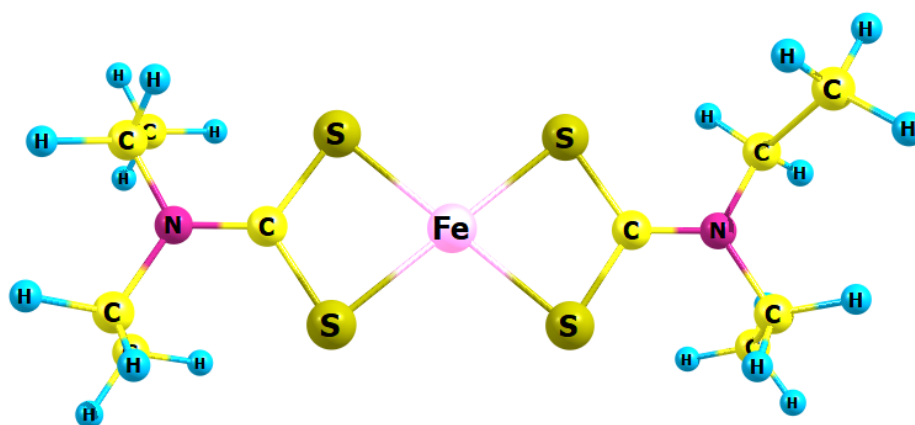
Figura 11 – Comparação entre os espectros calculados e os espectros experimentais para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 12, apresentamos a estrutura geométrica do composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ com os átomos devidamente rotulados.

Figura 12 – Estrutura geométrica para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria

5.3 ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO

Prosseguimos, agora, com os resultados e a discussão da análise NBO para o composto de coordenação [Fe(DDTC)₂].

Na análise NBO para as estruturas naturais de Lewis, dados dois átomos A e B, cada tipo de NBO A-B se decompõe em seus orbitais híbridos constituintes naturais (NHOs), h_A e h_B , de acordo com $\Psi_{AB} = c_A \cdot h_A + c_B \cdot h_B$. Os coeficientes de polarização c_A e c_B satisfazem a equação $|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$. Os híbridos de ligação h_A e h_B se assemelham à descrição clássica de hibridização de Pauling, porém tanto os detalhes da hibridização pelos NHOs quanto as polarizações são otimizadas numericamente pelo método para proporcionar a melhor descrição possível da densidade eletrônica.

Os NBOs de duas camadas de valência são definidos pelos híbridos de valência h_A e h_B , uma em fase do tipo Lewis, dada por $\Psi_{AB} = c_A \cdot h_A + c_B \cdot h_B$, e o NBO fora de fase (não ocupado) correspondente, que não é do tipo Lewis e é dado por $\Psi^*_{AB} = c_B \cdot h_A - c_A \cdot h_B$.

Quanto aos orbitais e às matrizes de densidade, o conjunto de NBOs do tipo Lewis costuma incluir um núcleo central CR e um par de valência solitária (LP), assim como orbitais de ligação de dois centros, BD. O conjunto de Lewis inclui ainda a valência não ocupada sem ligação, LP^* e a camada de valência extra dos orbitais de Rydberg, RY^* , assim como os antiligantes de valência BD^* que vêm a partir da equação $\Psi^*_{AB} = c_B \cdot h_A - c_A \cdot h_B$.

Dessa maneira, os NBOs constituem um conjunto de bases químicas do tipo Lewis e também orbitais que não correspondem ao tipo Lewis, sendo que cada membro se encontra relacionado ao diagrama da estrutura localizada de Lewis ou à sua capacidade de alteração química (WEINHOLD; LANDIS, 2005; WEINHOLD *et al*, 2016; GLENDENING *et al*, 2013; LANDIS; WEINHOLD, 2016).

Considerando a interação dos elétrons, as ligações Fe-S são formadas pelas seguintes interações: $\varphi_{S26F28} = 0,9158(sp^{11,82}d^{0,02})_{S26} + 0,4017(sp^{0,03}d^{1,12})_{Fe28}$ com polarização de 83,87% para o S26, 16,13% para o Fe28, e ocupação eletrônica de 1,94180 elétrons, caracterizando uma ligação simples; e $\varphi_{S27F28} =$

$0,9179(sp^{12,74}d^{0,02})_{S27} + 0,3963(sp^{0,03}d^{1,09})_{Fe28}$, com polarização de 84,25% para S27, 15,76% para Fe28 e ocupação eletrônica de 1,93724.

A análise mostra que a ligação N32-C24 apresenta características de ligação simples. No entanto, a ligação N31—C30 se mostra como ligação dupla. No espectro vibracional, o modo vibracional de estiramento N32-C24 apresenta deslocamento de 10 cm^{-1} , com número de onda menor do que a vibração de estiramento da ligação N31-C30. Com relação ao deslocamento eletrônico entre os átomos que formam os dois anéis quadrados planos com o átomo de Fe no centro, a ligação C24-S27 se mostra como ligação dupla. Entretanto, as demais ligações C-S se apresentam como ligações simples. No espectro vibracional, o modo de estiramento C24-S27 se localiza em 610 cm^{-1} (calculado). Já para os estiramentos C24-S29, C30-S26 e C30-S25, os valores de números de onda são 567 e 579 cm^{-1} respectivamente, sendo o segundo valor correspondente a uma vibração simétrica. A distribuição de valência dos átomos de C24 e C30 é concordante.

A ligação C30-N31, que se apresenta como ligação dupla, apresenta ocupação eletrônica total de 3,95 elétrons e as funções de onda para essa ligação são: $\varphi_{C30N31} = 0,6031(sp^{1,83}d^{0,00})_{C30} + 0,7961(sp^{1,62}d^{0,00})_{N31}$, com polarização de 36,62% sobre o átomo de C30 e de 63,38% sobre o átomo N31, e $\varphi_{C30N31} = 0,5186(sp^{1,00}d^{0,00})_{C30} + 0,8550(sp^{1,00}d^{0,00})_{N31}$, com polarização de 26,89% para o átomo de C30 e de 73,11% para N31, valores concordantes com a eletronegatividade dos átomos.

Quanto às transferências de cargas, as interações doadoras e aceptoras decorrem da análise da matriz de Fock, segundo a teoria da perturbação de segunda ordem (REED et al, 1985; REED et al, 1988). As interações mais representativas para o complexo $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, obtidas por intermédio dos cálculos de NBO/B3LYP, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Interações mais representativas para o complexo $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$

Orbital Doador	Orbital Aceptor	Energia (Kcal/mol)
95 (LP (3) S29)	477 (BD*(1) C24-N32)	10,18

94 (LP (2) S29)	479 (BD*(1) S26-Fe28)	11,06
81 (LP (2) S25)	482 (BD*(1) C30-N31)	12,23
94 (LP (2) S29)	475 (BD*(2) C24-S27)	46,35
84 (LP (2) S26)	483 (BD*(2) C30-N31)	47,22
82 (LP (3) S25)	483 (BD*(2) C30-N31)	51,19
95 (LP (3) S29)	479 (BD*(1) S26-Fe28)	64,12
81 (LP (2) S25)	481 (BD*(1) S27-Fe28)	67,48
96 (LP (1) N32)	475 (BD*(2) C24-S27)	107,23

Fonte: Autoria própria.

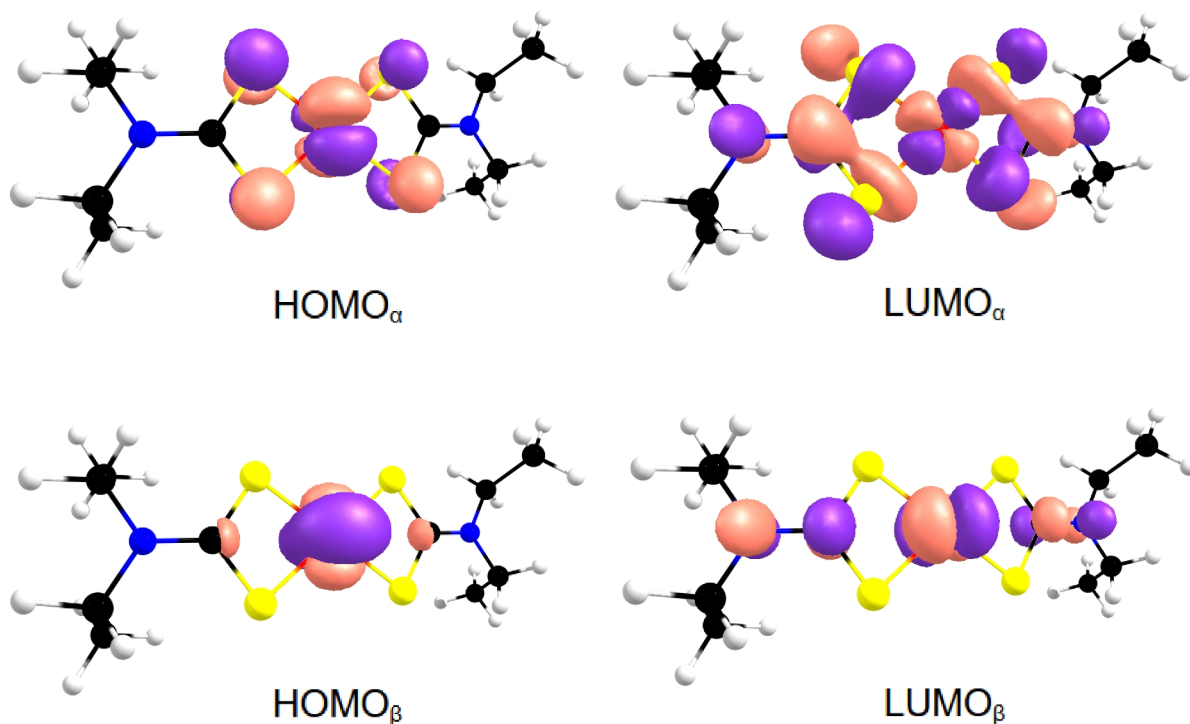
A partir dos dados da Tabela 4, observamos que as transições principais são de orbitais LP dos átomos de S para outros átomos ou ligações no composto. Conclui-se que o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ apresenta uma estrutura eletrônica dinâmica e que diversos estados excitados envolvem transições intraligantes.

5.4 ANÁLISE HOMO-LUMO

Os orbitais moleculares de fronteira, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, orbital molecular ocupado mais elevado) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular desocupado mais baixo) permitem estudar a reatividade química. O gap de energia corresponde à diferença de energia entre os estados de equilíbrio (abaixo do HOMO) e os estados excitados (acima do LUMO), entre os quais ocorrem as transições UV-Vis. Esse gap proporciona, portanto, uma medida da reatividade da molécula e da estabilidade cinética molecular (ZHANG; MUSGRAVE, 2007), uma vez que, quanto maior o gap, mais energia é necessária para a excitação eletrônica. Para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$, a energia do orbital HOMO_α é -5,075 eV e a energia do LUMO_α é -3,403 eV, com um gap de energia de 1,672 eV. A energia do orbital HOMO_β é -5,858 eV e a energia do LUMO_β é -5,328

eV, com um gap de energia de 0,529 eV. Os orbitais HOMO e LUMO do [Fe(DDTC)₂] são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Orbitais HOMO_α, LUMO_α, HOMO_β e LUMO_β para o composto [Fe(DDTC)₂]



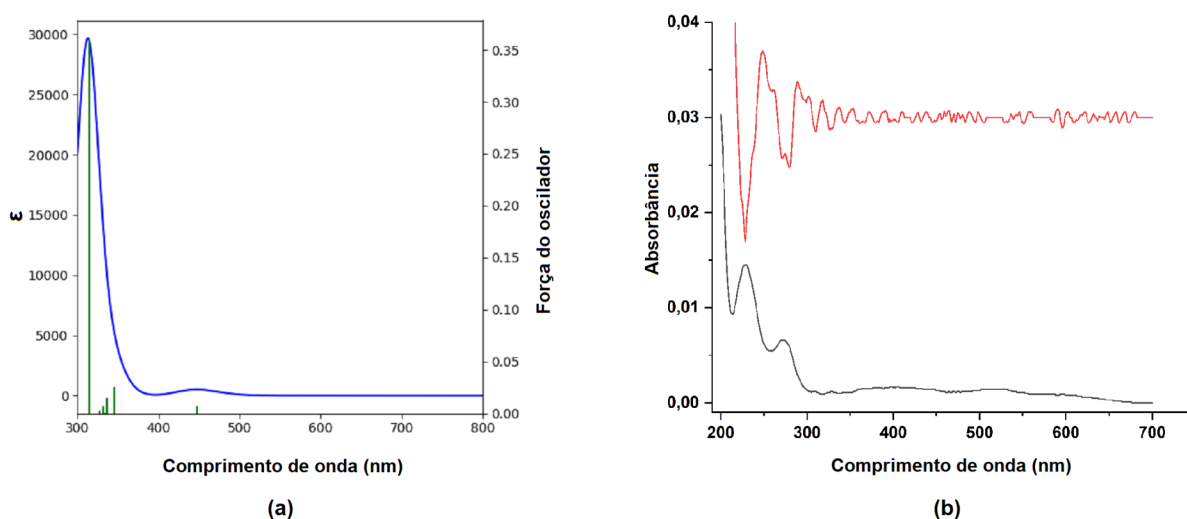
Fonte: Autoria própria.

Os gaps de energia revelam que o composto [Fe(DDTC)₂] apresenta alta estabilidade cinética (LANDIS; WEINHOLD, 2016; REED et al, 1985; REED et al, 1988; AIHARA, 1999). Observamos que o orbital HOMO_β, caracterizado como $d_{x^2-y^2}$ e centrado no átomo de Fe, não apresenta orbitais p nos átomos de S. Já o orbital LUMO_α apresenta uma composição mais complexa, com orbitais de ligação C-S e orbitais p_z centrados nos átomos de N.

5.4 ESPECTRO UV-VIS

Na análise espectroscópica eletrônica, as energias de transição e as intensidades do oscilador nos espectros UV-Vis para as estruturas geométricas otimizadas foram calculadas empregando o método Tempo Dependente (TD) com o funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G(d, p). A avaliação dos métodos teóricos empregou 100 estados eletrônicos triplete. Na Figura 14, apresentamos os espectros UV-Vis calculado, experimental e segunda derivada do experimental para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$.

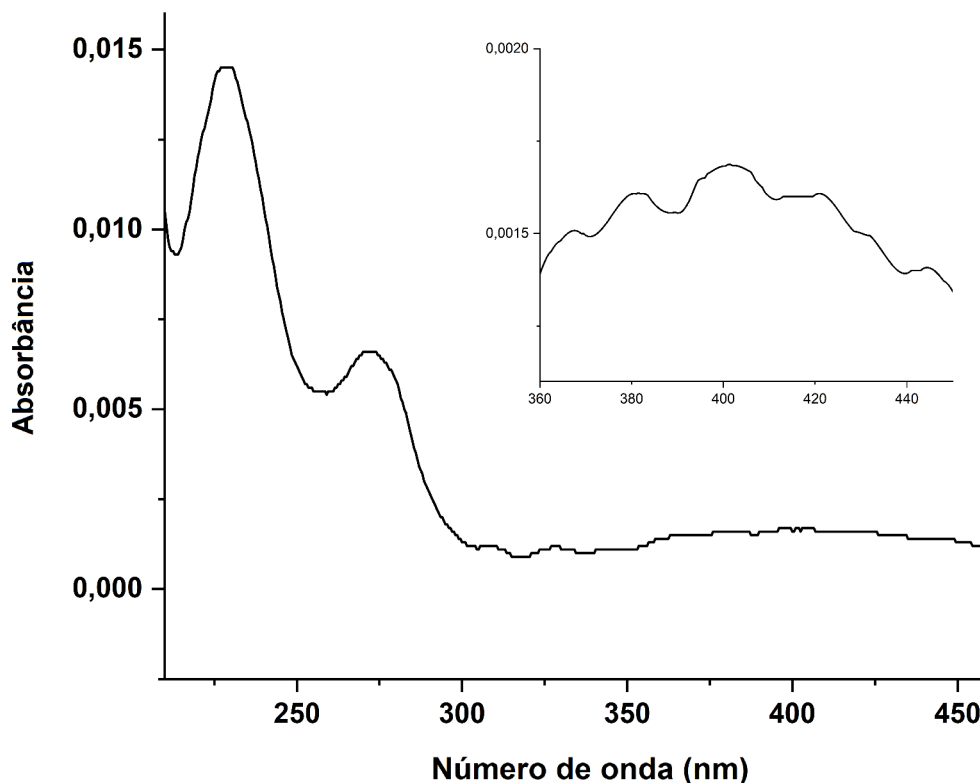
Figura 14 – Espectros Uv-Vis: (a) calculado; (b) experimental (preto) e segunda derivada do experimental (vermelho) para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria

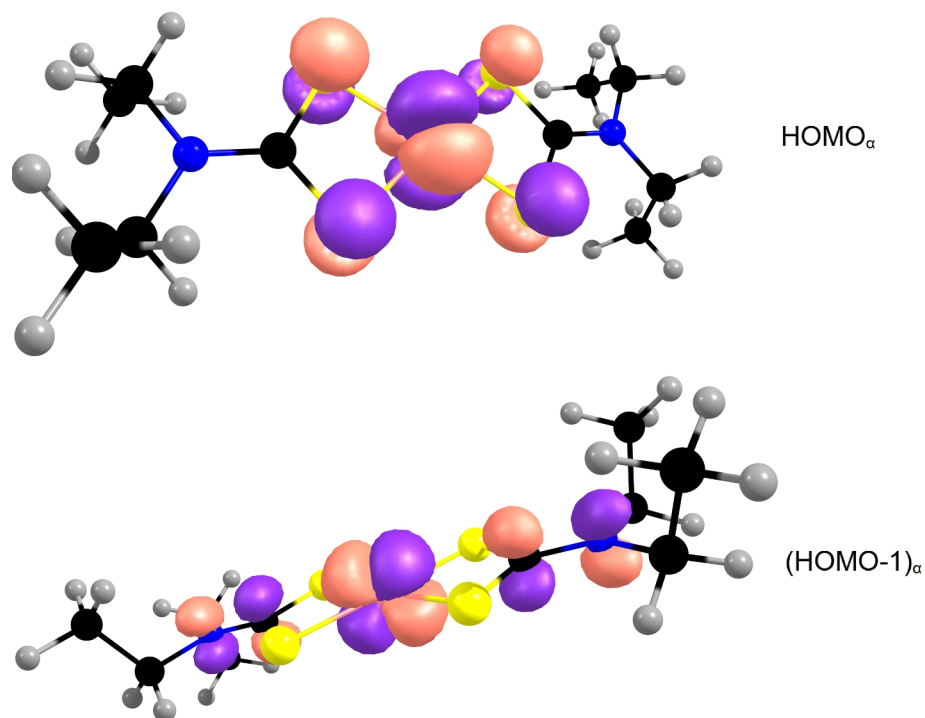
No espectro experimental, encontramos duas bandas mais intensas em 228 nm e em 272 nm, que se atribuem como bandas de transferência de cargas. Na região entre 350 nm a 750 nm, destacam-se as bandas de transição *d-d* Laporte proibidas (LAPORTE; MEGGERS, 1925), que ocorrem entre os orbitais *d* internos. Tais bandas foram localizadas em 444 nm, 380 nm e 367 nm (valores experimentais). Destacamos esta região na Figura 15.

Figura 15 – Espectro Uv-Vis experimental, região entre 150 e 460 nm



Fonte: Autoria própria.

A sequência orbital fundamental para compostos quadrados planos é $(d_{xz}d_{yz})^2(d_z^2)^2(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1$, com a configuração eletrônica dada pela regra de Hund (CARLIN, 1963). Se consideramos o cerne FeS_4 de simetria D_{4h} , a composição dos orbitais de ligação seria limitada. Assim, devemos também considerar as duas ligações N=C assim como as quatro ligações C-S. Isto altera a simetria para D_{2h} e também modifica a composição orbital para uma configuração mais adequada à descrição obtida por intermédio dos cálculos. Por exemplo, o orbital HOMO_α compreende os orbitais p dos átomos de S mais o orbital d_{yz} do átomo de Fe, e o orbital $(\text{HOMO}-1)_\alpha$ se caracteriza pela presença de um orbital d_{xz} centrado no átomo de Fe (com maior participação), mais os orbitais p dos átomos de C e N, conforme ilustrado na Figura 16. Nesta aproximação, o cerne estrutural apresenta simetria D_{2h} .

Figura 16 – Orbitais HOMO_α e $(\text{HOMO-1})_\alpha$ para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ 

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 5, apresentamos os dados espectrais calculados e experimentais para o UV-Vis, e as transições eletrônicas Metal-Ligante (M-L), Ligante-Ligante (L-L), Ligante-Metal (L-M) e Metal-Metal (*d-d*, M-M) para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$. A maior parte das transições eletrônicas são multiconfiguracionais e as maiores porcentagens indicam as transições predominantes.

Tabela 5 – Espectros UV-Vis e transições eletrônicas para o $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$

Calculado (nm)	Experimental (nm)	2ª Derivada (nm)	Força do oscilador	Transições
789			0.0000	$(\text{HOMO-1})_\beta \rightarrow (\text{LUMO}+2)_\beta$ (67%) M-L
690		685	0.0000	$(\text{HOMO-1})_\beta \rightarrow (\text{LUMO}+3)_\beta$ (76%) M-L

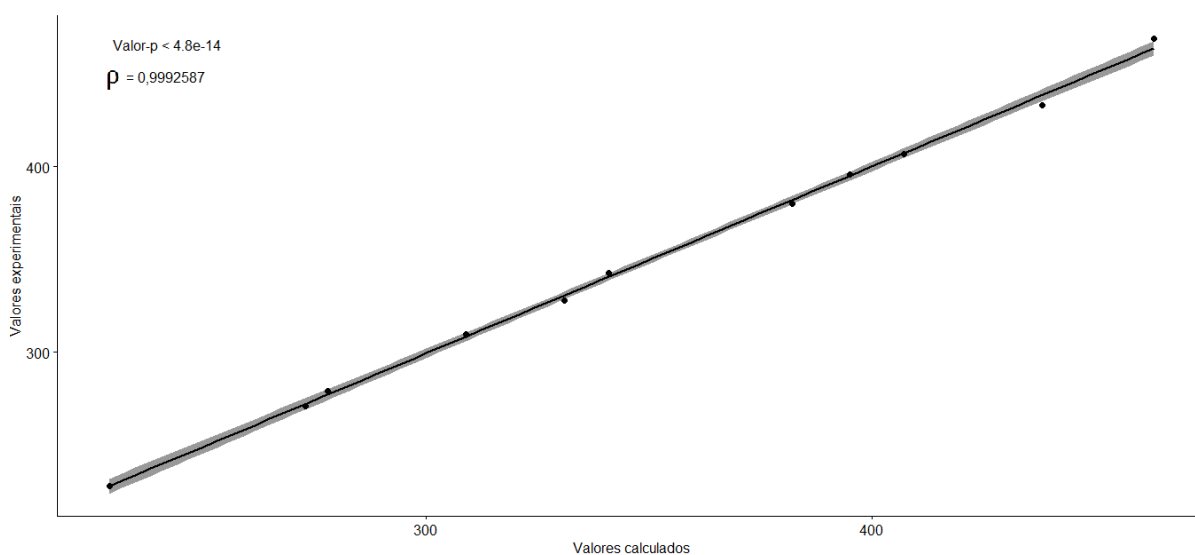
545		541	0.0000	(HOMO-2) _α → LUMO _α (41%) L-L
533		531	0.0001	HOMO _α → LUMO _α (70%) M-L
509		504	0.0000	Multiconfiguracional
480		483	0.0000	(HOMO-2) _α → LUMO _α (61%) M-L
447	444	447	0.0071	HOMO _β → LUMO _β (99%) M-M
381	380	381	0.0000	HOMO _β → (LUMO+1) _β (69%) M-M
370	367	364	0.0000	(HOMO-1) _β → LUMO _β (99%) M-M
346	343	343	0.0260	HOMO _α → (LUMO+1) _α (75%) M-L
336			0.0153	(HOMO-2) _α → (LUMO+1) _α (53%) M-L
331		328	0.0073	(HOMO-1) _α → (LUMO+1) _α (85%) M-L
314	310	310	0.3602	(HOMO-4) _α → LUMO _α (94%) L-L
280	279	280	0.0013	HOMO _α → (LUMO+2) _α (49%) M-L
272	272	271	0.3672	Multiconfiguracional (HOMO-2) _α → (LUMO+1) _α (34%)
228	228	228	0.0261	(HOMO-7) _α → (LUMO+2) _α (38%) L-L

Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores da Tabela 5, avaliamos a concordância entre os espectros calculado e experimental UV-Vis do composto [Fe(DDTC)₂]. Obtivemos um valor-*p*

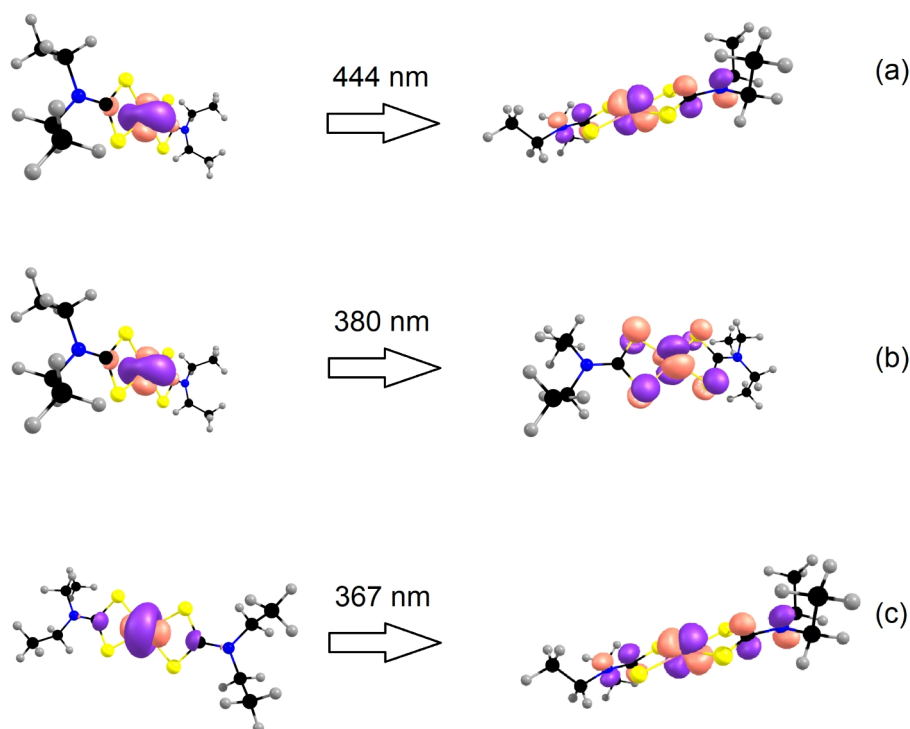
menor do que $4,809 \times 10^{-14}$ e um coeficiente de correlação linear ρ de Pearson de 0,9998754. Esses resultados indicam concordância estatisticamente significativa entre os espectros UV-Vis calculados e os experimentais. Na Figura 17, apresentamos o gráfico da comparação entre os espectros calculados e os espectros experimentais. A concordância encontrada corrobora as transferências de carga do tipo Ligante para Metal, que são de redução, as transferências de carga do tipo Metal para Ligante, que são de oxidação, assim como também as transições Laporte proibidas entre orbitais *d*. As transições *d-d* são ilustradas na Figura 18.

Figura 17 – Comparação entre os espectros UV-Vis calculados e experimentais para o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Transições *d-d* no espectro Uv-Vis do composto [Fe(DDTC)2]: (a) 444 nm (experimental), (b) 380 nm (experimental), (c) 367 nm (experimental)



Fonte: Autoria própria.

A banda observada em 444 nm é atribuída como $\text{HOMO}_\beta \rightarrow \text{LUMO}_\beta$ (99%). A banda em 380 nm é atribuída como $\text{HOMO}_\beta \rightarrow (\text{LUMO}+1)_\beta$ (69%) e a banda em 369 nm é atribuída como $(\text{HOMO}-1)_\beta \rightarrow \text{LUMO}_\beta$ (99%). A maior parte das bandas calculadas são multiconfiguracionais e as porcentagens indicam as transições principais.

6 CONCLUSÃO

Realizamos a síntese do composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ com o apoio do método gráfico para a devida identificação das zonas estratégicas, para garantir a qualidade do produto.

Fizemos um estudo teórico para a geometria do composto, empregando métodos de química quântica computacional e comparamos os parâmetros geométricos calculados com os dados experimentais obtidos pelos autores que realizaram a síntese original utilizando difração de raios-X. A comparação estatística dos dados calculados e dos dados empíricos permite concluir que obtivemos uma geometria estável para o composto.

Confirmamos a geometria proposta como a mais estável por intermédio de uma investigação espectroscópica vibracional. A concordância entre os resultados obtidos para os espectros IV e Raman teóricos, mediante técnicas de modelagem computacional, e os dados experimentais dos espectros mensurados em laboratório, possibilita concluir que a conformação geométrica sugerida para o composto está correta. Pode-se inferir, portanto, que o estudo Raman e IV do composto permite identificar complementaridades, embora não haja coincidência nos números de onda.

No que diz respeito às atribuições vibracionais para as bandas do espectro IV do composto, empregamos a DFT com o método B3LYP / 6-311G (d, p) e obtivemos a atribuição energeticamente mais provável para a estrutura do composto por intermédio dos resultados proporcionados pelo software VEDA 4, que permite conhecer como as coordenadas internas da molécula participam em cada modo vibracional. Apresentamos as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{CH})$ assim como as bandas dos estiramentos $\nu(\text{N}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ e $\nu(\text{Fe}-\text{S})$, as quais constituem o cerne estrutural estendido do composto. Concluimos que a estrutura proposta é a mais estável energeticamente e também a mais provável, resultado corroborado pela concordância estatisticamente significativa entre os cálculos teóricos e os espectros experimentais.

Realizamos a análise NBO e informamos a polarização das ligações em porcentagens sobre a participação dos átomos, assim como também a ocupação

eletrônica das ligações. Os processos de transferência de carga foram analisados no contexto das ligações químicas e também entre diferentes tipos de orbitais atômicos, inclusive os mais distantes do cerne estrutural. Observamos que as transições principais são de orbitais LP dos átomos de S para outros átomos ou ligações no composto. Conclui-se que o composto $[\text{Fe}(\text{DDTC})_2]$ apresenta uma estrutura eletrônica dinâmica e que diversos estados excitados envolvem transições intraligantes.

Na análise HOMO-LUMO, os gaps de energia revelam que o composto apresenta alta estabilidade cinética.

Embora o complexo pertença ao grupo de ponto C_1 , seu núcleo FeS_4 , estendido com as duas ligações $\text{N}=\text{C}$ e as quatro ligações $\text{C}-\text{S}$, pertence ao grupo de ponto D_{2h} , que proporciona uma base mais adequada para uma interpretação melhor do espectro UV-Vis.

A concordância entre os valores calculados e experimentais nos espectros UV-Vis do composto corrobora a existência de diversas transferências de carga do tipo Ligante para Metal e Metal para Ligante, assim como também de transições $d-d$ Laporte proibidas.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, R. C.; SHUKLA, Y.; MEHROTRA, N. K. Assessment of mutagenic potential of thiram. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, p. 523-525, 1997.

AIHARA, J. Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 37, p. 7487–7495, 1999.

AJIBADE, P. A.; ANDREW, F. P. Synthesis, characterization, and in vitro anticancer studies of chlorido(triphenylphosphine)ruthenium(II) dithiocarbamate complexes. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 196, n. 9, p. 832-838, 2021.

AJIBADE, P. A.; PACA, A. M. Tris(dithiocarbamato)iron(III) complexes as precursors for iron sulfide nanocrystals and iron sulfide-hydroxyethyl cellulose composite. **Journal of Sulfur Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 52-64, 2019.

ALAM, N.; MANDAL, S. K.; DEBNATH, S. C. Effect of Zinc Dithiocarbamates and Thiazole-Based Accelerators on the Vulcanization of Natural Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 1, p. 120-131, 2012.

AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 105, p. 3289-3302, 2019.

ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p). **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 12, p. 2937-2941, 2005.

ANDREW, F. P.; AJIBADE, P. A. Metal complexes of alkyl-aryl dithiocarbamates: Structural studies, anticancer potentials and applications as precursors for semiconductor nanocrystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 1155, p. 843-855, 2017.

ANDREW, F. P.; AJIBADE, P. A. Synthesis, characterization and anticancer studies of bis-(N-methyl-1-phenyldithiocarbamato) Cu(II), Zn(II), and Pt(II) complexes: single

crystal X-ray structure of the copper complex. **Journal of Coordination Chemistry**, p. 71, n. 16-18, p. 2776-2786, 2018.

ANDREW, F. P.; AJIBADE, P. A. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of Co(II, III) dithiocarbamate complexes. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 72, n. 5-7, p. 1171-1186, 2019.

ANH, N. T. **Frontier Orbitals: A Practical Manual**. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density Functional Theory: An introduction. **American Journal of Physics**, v. 68, n. 1, p. 69-79, 2000.

ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. **Atkins' Physical Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2018.

AYODELE, T. O.; AJIBADE, P. A. Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2019, ID 8260496, 2019.

BALA, V.; GUPTA, G.; SHARMA, V. L. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 1021-1032, 2014.

BERRY, D. J.; MARTIN DE ROSALES, R. T.; CHAROENPHUN, P.; BLOWER, P. J. Dithiocarbamate complexes as radiopharmaceuticals for medical imaging. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 1174-1183, 2012.

BJORGE, C.; BRUNBORG, G.; WIGER, R.; HOLME, J. A.; SCHOLZ, T.; DYBING, E.; SODERLUND, E. J. A comparative study of chemically induced DNA damage in isolated human and rat testicular cells. **Reproductive Toxicology**, v. 10, p. 509-519, 1996.

BREWTON, G. W.; HERSH, E. M.; RIOS, A.; MANSELL, P. W. A.; HOLLINGER, B.; REUBEN, J. M. A pilot study of diethyldithiocarbamate in patients with acquired immune deficiency syndrome (AIDS) and the AIDS-related complex. **Life Sciences**, v. 45, n. 26, p. 2509-2520, 1989.

BUENO, W. A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

BUNACIU, A. A.; ABOUL-ENEIN, H. Y.; HOANG, V. D. **Vibrational Spectroscopy Applications in Biomedical, Pharmaceutical and Food Sciences**. Amsterdam: Elsevier, 2020.

CABRAL, O. V. **Síntese e caracterização de compostos de aminoácidos com metais de transição empregando metodologia gráfica**. 2005. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2005.

CARLIN, R. L. Electronic spectra of transition metal complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 40, n. 3, p. 135-143, 1963.

CECCONI, S.; PARO, R.; ROSSI, G.; MACCHIARELLI, G. The effects of the endocrine disruptors dithiocarbamates on the mammalian ovary with particular regard to mancozeb. **Current Pharmaceutical Design**, v. 13, n. 29, p. 2989-3004, 2007.

COATES, J. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for infrared and Raman spectroscopy. **Applied Spectroscopy Review**, v. 33, p.267-425, 1998.

COSTA, A. C.; ONDAR, G. F.; VERSIANE, O.; RAMOS, J. M.; SANTOS, T. G.; MARTIN, A. A.; RANIERO, L.; BUSSI, G. G. A.; TÉLLEZ SOTO, C. A. DFT: B3LYP/6-311G (d,p) vibrational analysis of bis-(diethyldithiocarbamate)zinc (II) and natural bond orbitals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 105, p. 251-258, 2013.

COSTA, A. C.; RAMOS, J. M.; TÉLLEZ SOTO, C. A.; MARTIN, A. A.; RANIERO, L.; ONDAR, G. F.; VERSIANE, O.; MORAES, L. S. Fourier Transform Infrared and Raman spectra, DFT: B3LYP/6-311G(d, p) calculations and structural properties of bis(diethyldithiocarbamate)copper(II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 105, p. 259-266, 2013b.

COSTA JR., A. C. da. **Síntese de dietilditiocarbamato complexos de Co, Cu e Zn empregando metodologia gráfica e estudo estrutural por espectroscopia vibracional e UV-Visível**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2012.

COSTA JR., A. C.; VERSIANE, O.; ONDAR, G. F.; RAMOS, J. M.; FERREIRA, G. B.; MARTIN, A. A.; TÉLLEZ SOTO, C. A. An experimental and theoretical approach of spectroscopic and structural properties of the bis(diethyldithiocarbamate)-cobalt(II). **Journal of Molecular Structure**, v. 1029, p. 119-134, 2012.

CVEK, B.; DVORAK, Z. Targeting of Nuclear Factor- κ B and Proteasome by Dithiocarbamate Complexes with Metals. **Current Pharmaceutical Design**, v. 13, n. 30, p. 3155-3167, 2007.

CVEK, B.; MILACIC, V.; TARABA, J.; DOU, Q. P. Ni(II), Cu(II), and Zn(II) diethyldithiocarbamate compounds show various activities against the proteasome in breast cancer cells. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 51, n. 20, p. 6256-6258, 2008.

DALVI, R. R.; DEORAS, D. P. Metabolism of a dithiocarbamate fungicide thiram to carbon disulfide in the rat and its hepatotoxic implications. **Acta of Pharmacological Toxicology**, v. 58, p. 38-42, 1986.

DONATO, E. M.; CANEDO, N. A. P.; ADAMS, A. I. H. ; FRÖEHLICH, P. E.; BERGOLD, A. M. Espectrofotometria derivada: uma contribuição prática para o desenvolvimento de métodos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 31, n. 2, p. 125-130, 2010

DURIG, J. R.; SULLIVAN, J. F. Vibrational spectroscopy, Fourier transforms and analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 9, n. 4, p.104-106, 1990.

EDWARDS, I. R.; FERRY, D. G.; TEMPLE, W. A. Fungicides and related compounds. *In*: HAYES JR., W. J.; LAWS JR., E. R. (Eds.). **Handbook of Pesticide Toxicology**. New York: Academic Press, 1991. p. 1409-1470.

FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift Für Physik**, v. 48, n. 1-2, p. 73-79, 1928.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. **Introductory Raman Spectroscopy**. San Diego, CA: Academic Press, 1994.

FEYNMAN, R. **The Character of Physical Law**. Cambridge, MA: The MIT Press, 2001.

FISHER, R. A. Statistical Tests of Agreement Between Observation and Hypothesis. **Economica**, v. 8, p. 139-147, 1923.

FLEMING, I. **Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

FRANEKIC, J.; BRATULIC, N.; PAVLICA, M.; PAPES, D. Genotoxicity of dithiocarbamates and their metabolites. **Mutations Research**, v. 325, p. 65-74, 1994.

FREISER, H.; FERNANDO, Q. **Ionic equilibria in analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1963.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, M.; ISHIDA, T.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSELL, K.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian 09 Revision-D.01-SMP**. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

GEERLINGS, P. Historical Overview. *In*: SHUBIN, L. (Ed.). **Conceptual Density Functional Theory: Towards a New Chemical Reactivity Theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. p. 3-16.

GEORGIEVA, S.; TODOROV, P.; STANEVA, D.; GROZDANOV, P.; NIKOLOVA, I.; GRABCHEV, I. Metal–Peptide Complexes with Antimicrobial Potential for Cotton Fiber Protection. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 14, n. 2, 106, 2023.

GLENDENING, E. D. ; LANDIS, C. R. ; WEINHOLD, F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 16, p. 1429-1437, 2013.

HAN, M. S.; SHIN, K.-J.; KIM, Y.-H.; KIM, S.-H.; LEE, T.; KIM, E.; RYU, S. H.; SUH, P.-G. Thiram and Ziram Stimulate Non-Selective Cation Channel and Induce Apoptosis in PC12 Cells. **NeuroToxicology**, v. 24, n. 3, p. 425-434, 2003.

HANWELL, M. D. ; CURTIS, D. E. ; LONIE, D. C. ; VANDERMEERSCH, T. ; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v 4, p. 17, 2012.

HEMAVATI, E.; RAHIMAN, M. A. Toxicological effects of ziram, thiram, and dithane M-45 assessed by sperm shape abnormalities in mice. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 38, p. 393-398, 1993.

HOGARTH, G. Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 1202–1215, 2012.

HOGARTH, G.; ONWUDIWE, D.C. Copper Dithiocarbamates: Coordination Chemistry and Applications in Materials Science, Biosciences and Beyond. **Inorganics**, v. 9, n. 9, 70, 2021.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

HYPERCHEM. **Hyperchem(TM) Professional 8.0.6**. Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA. 2008.

ILEPERUMA, O. A.; FELTHAM, R. D. Crystal and Molecular Structure of Iron(II) Bis(diethyldithiocarbamate). **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 3042-3045, 1975.

IRFANDI, R.; RISWANDI, R.; RAYA, I.; AHMAD, A.; FUDHOLI, A.; JARRE, S.; SARI, D. R. T.; SANTI, S; WIJAYA, R. I.; PRIHANTONO, P. A New Complex Design of Fe (II) Isoleucine Dithiocarbamate as a Novel Anticancer and Antivirus against SARSCOV-2 (COVID-19). **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 23, n. 9, p 3113-3123, 2022.

IRFANDI, R.; RAYA, I.; AHMAD, A.; FUDHONI, A.; SANTI, S.; AZALEA, W. P.; SARI, D. R. T.; JARRE, S.; PUTRI, S. E.; KARTINA, D. Anticancer potential of Cu(II)prolinedithiocarbamate complex: design, synthesis, spectroscopy, molecular

docking, molecular dynamic, ADMET, and in-vitro studies. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, 2023.

JAMRÓZ, M. H. **Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4**. Warsaw, 2004-2010.

JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 114, p. 220-230, 2013.

KLESCHYOV, A. L.; MÜNDEL, T. Advanced Spin Trapping of Vascular Nitric Oxide Using Colloid Iron Diethyldithiocarbamate. *In*: CADENAS, E. & PACKER, L. (Eds.). **Methods in Enzymology Nitric Oxide, Part D**. Burlington: Elsevier Science, 2002. p. 42-51.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: Wiley, 2001.

LAKSHMANAN, P. ; ARULMOZHIB, R. ; THIRUMARANA, S.; CIATTINIC, S. Ni(II) dithiocarbamate: Synthesis, crystal structures, DFT studies and applications as precursors for nickel sulfide and nickel oxide nanoparticles. **Polyhedron**, v. 218, 115766, 2022.

LANDIS, C. R. & WEINHOLD, F. 18-electron rule and the 3c/4e hyperbonding saturation limit. **Journal of Computational Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 237-241, 2016.

LAPORTE, O.; MEGGERS, W. F. Some Rules of Spectral Structure. **Journal of the Optical Society of America**, v. 11, n. 5, p. 459-463, 1925.

LARKIN, P. J. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. Amsterdam: Elsevier, 2011.

LASCH, P.; KNEIPP, J. **Biomedical Vibrational Spectroscopy**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008.

LEE, C. ; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Switzerland: Springer, 2016.

LÖWDIN, P. -O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. **Physical Review**, v. 97, n. 6, p. 1474-1489, 1955.

MANAV, N.; MISHRA, A. K.; KAUSHIK, N. K. In vitro antitumour and antibacterial studies of some Pt(IV) dithiocarbamate complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 32-35, 2006.

MARSMAN, M. ; PAIER, J. ; STROPPIA, A.; KRESSE, G. Hybrid functionals applied to extended systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 6, 064201, 2008.

MAURYA, V. K.; PRASAD, L. B.; SINGH, A.; SHIV, K.; PRASAD, A. Synthesis, spectroscopic characterization, biological activity, and conducting properties of functionalized Ni(II) dithiocarbamate complexes with solvent extraction studies of the ligands. **Journal of Sulfur Chemistry**, 2022.

MENEZES, D. C.; LIMA, G. M. de. Aspectos Gerais da Química dos Ditiocarbamatos e de seus Complexos Metálicos e Interações dessas Espécies Químicas com Importantes Enzimas - Uma Breve Revisão. **Química Nova**, v. 44, n. 8, p. 1012-1019, 2021.

MILACIC, V.; DOU, Q. P. The tumor proteasome as a novel target for gold(III) complexes: Implications for breast cancer therapy. **Coordination Chemistry Review**, v. 253, p. 1649-1660, 2009.

MILOSEVIC, M. **Internal Reflection and ATR Spectroscopy**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.

MISHRA, V. K.; SRIVASTAVA, M. K.; RAIZADA, R. B. Testicular toxicity in rat to repeated oral administration of tetramethylthiuram disulfide (Thiram). **Industrial Journal of Experimental Biology**, v. 36, p. 390-394, 1998.

MUKAKA, M. M. A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

NAKAMOTO, N. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry (Volume A)**. New York: John Wiley, 1997.

NAUMANN, D. Vibrational Spectroscopy in Microbiology and Medical Diagnosis. In: LASCH, P.; KNEIPP, J. (Eds.). **Biomedical Vibrational Spectroscopy**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008. p. 1-8.

NISHIKIDA, K.; NISHIO, E.; HANNAH, R. W. **Selected Applications of Modern FT-IR Techniques**. New York: CRC Press, 1995.

NUTHO, B. ; WILASLUCK, P. ; DEETANYA, P. ; WANGKANONT, K. ; ARSAKHANT, P. ; SAEENG, R.; RUNGROTMONGKOL, T. Discovery of C-12 dithiocarbamate andrographolide analogues as inhibitors of SARS-CoV-2 main protease: In vitro and in silico studies. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, v. 20, p. 2784-2797, 2022.

ODULARU, A. T.; AJIBADE, P. A. Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2019, ID 8260496, 2019.

OLSZTYNSKA-JANUS, S.; GASIOR-GLOGOWSKA, M.; SZYMBORSKA-MALEK, K.; CZARNIK-MATUSEWICZ, B.; KOMOROWSKA, M. Specific Applications of Vibrational Spectroscopy in Biomedical Engineering. In: KOMOROWSKA, M. A.; OLSZTYNSKA-JANUS, S. (Eds.). **Biomedical Engineering, Trends, Research and Technologies**. Rijeka, Croatia, InTech, 2011. p. 91-120.

ONWUDIWE, D. C.; EKENNIA, A. C.; HOSTEN, E. Syntheses, characterization, and antimicrobial properties of nickel(II) dithiocarbamate complexes containing NiS₄ and NiS₂PN moieties. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 69, n. 16, p. 2454-2468, 2016.

OSMANIYE, D.; TÜRKES, C.; DEMIR, Y.; ÖZKAY, Y.; BEYDEMİR, Ş.; KAPLANCIKLI, Z. A. Design, synthesis, and biological activity of novel dithiocarbamate-methylsulfonyl hybrids as carbonic anhydrase inhibitors. **Archive der Pharmazie (Weinheim)**, v. 355, n. 8, e2200132, 2022.

PAL, S. K ; SINGH, B. ; YADAV, J. K. ; YADAV, C. L. ; DREW, M. G. B. ; SINGH, N. ; INDRA, A.; KUMAR, K. Homoleptic Ni(ii) dithiocarbamate complexes as pre-catalysts for the electrocatalytic oxygen evolution reaction. **Dalton Transactions**, v. 51, p. 13003-13014, 2022.

PANDEY, S. M.; SARASWAT, K.; KANT, R.; MISHRA, M. S. Microwave Assisted Green Synthesis and Entomological Characteristic Studies of Novel Chromium(III) complexes of dithiocarbamates derived from glycine, alanine, proline, Valine and Norvaline α -amino acid. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 10, 100711, 2022.

PERKAMPUS, H. -H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

R CORE TEAM. **R**: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>. 2022.

RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Preparation, characterization and thermal decomposition of sodium and potassium salts of dithiocarbamate. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 2, n. 1, p. 38-44, 2013.

REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 2, 735-746, 1985.

RINGBOM, A. **Formación de complejos em química analítica**. Editorial Alhambra, Madrid, 1979.

RONCONI, L. ; MARZANO, C. ; ZANELLO, P. ; CORSINI, M. ; MIOLO, G. ; MACCA, C. ; TREVISAN, A.; FREGONA, D. Gold(III) dithiocarbamate derivatives for the treatment of cancer: Solution chemistry, DNA binding, and homolytic properties. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 49, p. 1648-1657, 2006.

ROSSOTTI, F. J. C.; ROSSOTTI, H. **The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution**, McGraw-Hill, New York, 1961.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora Unesp, 1995.

SAMSURRIJAL, S. T.; SHARIFULDEN, N. S. A. N.; AZIZAN, N. S.; CHAU, D. Y. S.; NOOR, S. N. F. M. Identifying Bioglass and Liquid Exfoliation of Graphite/MWCNT Mixtures Through UV-Vis Spectroscopy. *In*: USMAN, J.; LIEW, Y. M.; AHMAD, M. Y.; IBRAHIM, F. (Eds.) **6th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2021**. BIOMED 2021. IFMBE Proceedings, vol 86. Berlin: Springer, 2022.

SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; VASINA, M.; FRANCIOSO, O.; GARCÍA-RAMOS, J.V. Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy of dithiocarbamate fungicides. **Vibrational Spectroscopy**, v. 17, n. 2, 133-144, 1998.

SATO, H.; MAEDA, Y.; ISHIGAKI, M.; ANDRIANA, B. B. Biomedical Applications of Raman Spectroscopy. *In*: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2001.

SEGALL, M. D.; PAYNE, M. C.; ELLIS, S. W.; TUCKER, G. T.; BOYES, R. N. First principles calculation of the activity of cytochrome P450. **Physical Review E**, v. 57, n. 4, p. 4618-4621, 1998.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004.

TÉLLEZ, C. A.; COSTA JR., A. C.; VERSIANE, O.; LEMMA, T.; MACHADO, N. C. F.; MONDRAGÓN, M. A.; MARTIN, A. A. Surface enhanced Raman scattering, natural bond orbitals and Mulliken atomic charge distribution in the normal modes of diethyldithiocarbamate cadmium (II) complex, [Cd(DDTC)₂]. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 146, p. 192-203, 2016.

TÉLLEZ, C. A.; COSTA JR., A.; MONDRAGÓN, M. A.; FERREIRA, G. B.; VERSIANE, O.; RANGEL, J. L.; LIMA, G. M.; MARTIN, A. A. Molecular structure, natural bond analysis, vibrational and electronic spectra, surface enhanced Raman scattering and Mulliken atomic charges of the normal modes of [Mn(DDTC)₂] complex. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 169, p. 95-107, 2016b.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic field. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542-548, 1927.

TINKLER, J. GOTT, D.; BOOTMAN, J. Risk assessment of dithiocarbamate accelerator residues in latex-based medical devices: genotoxicity considerations. **Food and Chemical Toxicology**, v. 36, p. 849-866, 1998.

TOPPING, R. J.; JONES, M. M. Optimal dithiocarbamate structure for immunomodulator action. **Medical Hypotheses**, v. 27, n. 1, p. 55–57, 1988.

TRAN, H. V.; TRAN, L. T.; NGUYEN, T. V.; NGUYEN, C. D. Silver triangular nanoplates – A multifunctional probe for development of a label-free colorimetric glucose biosensors. Application to glucose in foods and medical samples. **Materials Chemistry and Physics**, v. 293, 126912, 2023.

UCHIDE, N.; OHYAMA, K. Antiviral function of pyrrolidine dithiocarbamate against influenza virus: the inhibition of viral gene replication and transcription. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 52, n. 1, p. 8-10, 2003.

VANIN, A. F.; MORDVINTCEV, P. I.; HAUSCHILDT, S.; MÜLSCH, A. The relationship between l-arginine-dependent nitric oxide synthesis, nitrite release and dinitrosyl-iron complex formation by activated macrophages. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research**, v. 1177, n. 1, p. 37-42, 1993.

VEKTARIENE, A. The Transition Metal to Ligand Bonding Nature: A Quantum Chemical Study of pi-Allyl-Ruthenacycle Molecule. **Lithuanian Journal of Physics**, v. 58, n. 3, p. 232-245, 2018.

WALDMANN, P. On the Use of the Pearson Correlation Coefficient for Model Evaluation in Genome-Wide Prediction. **Frontiers in Genetics**, v. 10, 2019.

WEI, M. -X.; ZHOU, Y. -X.; LIN, M.; ZHANG, J.; SUN, X. Design, synthesis and biological evaluation of rhein-piperazine-dithiocarbamate hybrids as potential anticancer agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 241, 114651, 2022.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concept. **Chemical Education Research and Practice**, v. 2, p. 91-104, 2001.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. **Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. **Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals**. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.

WEINHOLD, F. ; LANDIS, C. R.; GLENDENING, E. D. What is NBO analysis and how is it useful? **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 399-440, 2016.

WILSON JR., E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. New York: McGraw-Hill, 1955.

WILTON-ELY, J. D. E. T.; SOLANKI, D.; HOGARTH, G. Multifunctional Dithiocarbamates as Ligands Towards the Rational Synthesis of Polymetallic Arrays: An Example Based on a Piperazine-Derived Dithiocarbamate Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 20, p. 4027-4030, 2005.

YILMAZ, V. T.; YACICILAR, T. K.; CESUR, H.; OZKANCA, R.; MARAS, F. Z. Metal Complexes of Phenylpiperazine-Based Dithiocarbamate Ligands. Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Thermal, and Antimicrobial Activity Studies. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 589-605, 2003.

YOSHIKAWA, Y.; ADACHI, Y.; SAKURAI, H. A new type of orally active anti-diabetic Zn(II)-dithiocarbamate complex. **Life Sciences**, v. 80, n. 8, p. 759-766, 2007.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n.8, p. 1554-1561, 2007.