

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rodrigo Cervo

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 3-
AMINO-2-((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA: ANÁLISE
ESTRUTURAL E ATIVIDADE ANTIBACTERIANA**

Dissertação de Mestrado

Santa Maria, RS, Brasil
2021

Rodrigo Cervo

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 3-AMINO-2-
((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA: ANÁLISE ESTRUTURAL E ATIVIDADE
ANTIBACTERIANA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roberta Cargnelutti

Santa Maria, RS, Brasil
2021

Cervo, Rodrigo

Compostos de coordenação contendo o ligante 3-amino-2
((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina: análise estrutural
e atividade antibacteriana / Rodrigo Cervo.- 2021.

131 p.; 30 cm

Orientadora: Roberta Cargnelutti

Coorientador: Ricardo Frederico Schumacher

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2021

1. Organosselênios 2. Selanos 3. Complexos metálicos
4. Staphylococcus aureus 5. Escherichia coli I.
Cargnelutti, Roberta II. Schumacher, Ricardo Frederico
III. Título.

Rodrigo Cervo

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 3-AMINO-2-
((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA: ANÁLISE ESTRUTURAL E ATIVIDADE
ANTIBACTERIANA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 03 de março de 2021:

Roberta Cargnelutti

Roberta Cargnelutti, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Sailer Santos dos Santos

Sailer Santos dos Santos, Dr. (UFSM)

Patrick T. Campos

Patrick Teixeira Campos, Dr. (IFSul, Pelotas)

Santa Maria, RS, Brasil
2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço:

- à minha família, especialmente minha mãe, minha madrinha e meu padrinho, pelo apoio incondicional ao qual fui presenteado, ao longo de toda a vida;

- aos professores Patrick, Sailer e Vânia, por terem, prontamente, aceito o convite de compor a banca;

- à professora Roberta, por todos os ensinamentos, e pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho sob sua supervisão;

- a todos os integrantes do LMI que, de alguma forma, contribuíram positivamente para o desenvolvimento deste trabalho;

- ao LABAC, em especial a Thaísa, pela realização dos testes de atividade antibacteriana;

- ao Andrei, pela disponibilidade de realizar os experimentos de RMN dos compostos apresentados neste trabalho;

- ao Ademir, pela atenção, e pela eficiência na parte burocrática;

- ao Giovanni, pela amizade, e pelos momentos inúteis e filosóficos;

- aos órgãos de fomento pelo apoio financeiro. Em especial ao CNPq pela bolsa de estudos.

RESUMO

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO O LIGANTE 3-AMINO-2-((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA: ANÁLISE ESTRUTURAL E ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

AUTOR: Rodrigo Cervo

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Roberta Cargnelutti

Este trabalho descreve a síntese, caracterização estrutural, e avaliação antibacteriana de oito compostos de coordenação inéditos (**1-8**), derivados de Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, e Zn^{II}, contendo como ligante a 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**). Dentre os complexos sintetizados, cinco (**1-3**, **6** e **7**) foram obtidos através de reações de interface por difusão direta entre as fases contendo o ligante **L** e os sais metálicos, e três (**4**, **5** e **8**) através de sistemas convencionais de reações *one-pot*, sob refluxo. Seis compostos (**1-3**, **5-7**) foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, e quatro (**3**, **5-7**) por difração de raios X em pó. Dois complexos (**6** e **8**) derivados de Zn^{II} foram caracterizados por espectroscopia de RMN 1D (¹H, ¹³C e ⁷⁷Se) e 2D COSY, HMQC/HSQC. Cinco complexos (**1-4** e **6**) foram avaliados por análise elementar. Todos foram caracterizados por espectroscopia FT-IR e espectroscopia UV-Vis em solução. Os oito complexos, bem como seus respectivos materiais de partida, foram submetidos a testes frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, a fim de avaliar a potencial ação antibacteriana dos mesmos através dos seus resultados de CIM (concentração inibitória mínima) e CBM (concentração bactericida mínima). Os compostos demonstraram comportamentos distintos, e ao mesmo tempo interessantes, sendo que, dos oito complexos sintetizados cinco apresentaram atividade antibacteriana. Tais resultados comprovam a importância do estudo desta classe de compostos, a fim de contribuir no avanço da síntese de novos complexos metálicos com propriedades antibacterianas.

Palavras-chave: Organosselênios. Selanos. Complexos metálicos. *Staphylococcus aureus*. *Escherichia coli*.

ABSTRACT

COORDINATION COMPOUNDS CONTAINING 3-AMINE-2-((PYRIDIN-2-YLMETHYL)SELANYL)PYRIDINE AS LIGAND: STRUCTURAL ANALYSIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY

AUTHOR: Rodrigo Cervo

ADVISOR: Prof. Dr. Roberta Cargnelutti

This work describes the synthesis, structural characterization, and antibacterial evaluation of eight new coordination compounds (**1-8**), derived from Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, and Zn^{II}, with 3-amine-2-((pyridin-2-ylmethyl)selanyl)pyridine (**L**) as ligand. Five complexes (**1-3**, **6** and **7**) were obtained by slow diffusion from overlaid solutions of **L** and different metallic salts, and three (**4**, **5** and **8**) by conventional one-pot reactions under reflux. Six products (**1-3**, **5-7**) were characterized by single-crystal X-ray diffraction and four (**3**, **5-7**) by X-ray powder diffraction. Two Zn^{II} complexes (**6** and **8**) were characterized by 1D (¹H, ¹³C and ⁷⁷Se) and 2D (COSY, HMQC/HSQC) NMR spectroscopy. Five compounds were evaluated by elementary analysis (**1-4** and **6**), and all of them were characterized by FT-IR and UV-Vis spectroscopies. The eight compounds and their respective starting materials were tested against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacterias, to evaluate their potential antibacterial action through their MIC (minimum inhibitory concentration) and MBC (minimum bactericidal concentration) results. The compounds have shown different yet interesting behaviors, and five out of the eight complexes presented antibacterial activity. Such results prove the interest in studying this class of compounds in order to contribute to the synthesis of new antibacterial metal complexes.

Keywords: Organoselenium. Selanes. Metal complexes. *Staphylococcus aureus*. *Escherichia coli*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Evolução do número de publicações envolvendo selênio, nos últimos 70 anos.	18
Figura 2	Estrutura do 1,2-difenildisselano.	18
Figura 3	Estrutura: (a) do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano e (b) do ligante 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina.	19
Figura 4	Estrutura: (a) do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano e (b) do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (L).	20
Figura 5	Estrutura: (a) cadeia em zigue-zague do polímero derivado de AgClO_4 e (b) unidade monomérica do polímero derivado de CuCl_2	24
Figura 6	Projeção estrutural do composto 1' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	26
Figura 7	Projeção estrutural do composto 2a' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	27
Figura 8	Projeção estrutural do composto 2b' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	27
Figura 9	Projeção estrutural do composto 2c' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	28
Figura 10	Projeção estrutural do composto 2c'' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	29
Figura 11	Projeção estrutural do composto 2d' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	29
Figura 12	Projeção estrutural do composto 3' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	30
Figura 13	Projeção estrutural do composto 4' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ' = (1-x, 1/2+y, 1-z); '' = (1-x, -1/2+y, 1-z).	30
Figura 14	Projeção estrutural do composto 5' . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos para maior clareza.	32
Figura 15	Projeção estrutural do complexo 1 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	59
Figura 16	Representação da geometria do átomo de Co^{II} no complexo 1 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.	60
Figura 17	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo 1 na direção cristalográfica [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. A molécula escura está acima do plano, e a clara abaixo do plano.	61
Figura 18	Projeção estrutural do complexo 2 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	62

Figura 19	Representação da geometria do átomo de Co^{II} no complexo 2 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.	62
Figura 20	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P2_1/n$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo 2 na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.	64
Figura 21	Projeção estrutural do complexo 3 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	65
Figura 22	Representação da geometria do átomo de Cu^{II} no complexo 3 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.	65
Figura 23	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $Pna2_1$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo 3 na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.	66
Figura 24	Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo 3	68
Figura 25	Projeção estrutural do complexo 5 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Operação de simetria utilizada: $' = (1-x, y, 1/2-z)$	69
Figura 26	Representação da geometria dos átomos de Cu^{I} no complexo 5 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: $' = (1-x, y, 1/2-z)$	70
Figura 27	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $C2/c$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo 5 na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.	71
Figura 28	Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo 5	72
Figura 29	Projeção estrutural do complexo 6 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.	73
Figura 30	Representação da geometria do átomo de Zn^{II} no complexo 6 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.	73
Figura 31	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo 6 na direção cristalográfica [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. A molécula escura está acima do plano, e a clara abaixo do plano.	75
Figura 32	Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo 6	76

Figura 33	Projeção estrutural do complexo 7 . Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Operações de simetria utilizadas: ' = (1/2-x, 3/2-y, 1-z); " = (x, 2-y, 1/2+z).	77
Figura 34	Representação da geometria dos átomos de Cu ^{II} no complexo 7 . Os átomos de hidrogênio e a molécula de água foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: ' = (1/2-x, 3/2-y, 1-z).	78
Figura 35	(a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial C ₂ /c e (b) Projeção da cela unitária do complexo 7 na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.	80
Figura 36	Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo 7	81
Figura 37	Espectro de FT-IR do ligante L	85
Figura 38	Espectro de FT-IR do complexo 1	86
Figura 39	Comparação dos espectros de FT-IR dos complexos 7 e 8 , com destaque nas três principais bandas atribuídas ao íon sulfato na região aproximada de 1000 cm ⁻¹ . As demais atribuições foram omitidas para maior clareza.	88
Figura 40	Espectro de RMN de ¹ H (600 MHz, CDCl ₃) do ligante L	89
Figura 41	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6	90
Figura 42	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8	91
Figura 43	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6	92
Figura 44	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6 , ampliação na região dos hidrogênios alifáticos.	93
Figura 45	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6 , ampliação na região dos hidrogênios aromáticos.	93
Figura 46	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8	94
Figura 47	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8 , ampliação na região dos hidrogênios alifáticos. Um fragmento da estrutura foi omitido para maior clareza.	94
Figura 48	RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8 . Ampliação na região dos hidrogênios aromáticos.	95
Figura 49	Espectro de RMN de ¹³ C (150 MHz, CDCl ₃) do ligante L	97
Figura 50	Espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6	97
Figura 51	Espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8	98
Figura 52	RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6	99
Figura 53	RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6 , ampliação na região dos hidrogênios/carbonos alifáticos.	99
Figura 54	RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6 , ampliação na região dos hidrogênios/carbonos aromáticos.	100
Figura 55	RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8	100

Figura 56	RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8 , ampliação na região dos hidrogênios/carbonos alifáticos. Fragmentos das estruturas foram omitidos para maior clareza.	101
Figura 57	RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8 . Ampliação na região dos hidrogênios/carbonos aromáticos.	101
Figura 58	Espectros de RMN: a) de ⁷⁷ Se (76 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano, b) de ⁷⁷ Se (114 MHz, CDCl ₃) do ligante L , c) de ⁷⁷ Se (76 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 6 , e d) de ⁷⁷ Se (76 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) do complexo 8	103
Figura 59	Espectros de UV-Vis em solução, do ligante L e dos complexos 1, 2, 4-8	104
Figura 60	Espectro de UV-Vis em solução do complexo 3	105
Figura 61	Espectros de UV-Vis do ligante L em função do tempo.	106
Figura 62	Espectros de UV-Vis em função do tempo dos complexos: a) 1 ; b) 2 ; c) 3 ; d) 4 ; e) 5 ; f) 6 ; g) 7 ; e h) 8	107
Figura 63	Ampliações (400 - 650 nm) dos espectros de UV-Vis em solução dos complexos 1 e 2	109
Figura 64	Ampliações (370 - 560 nm) dos espectros de UV-Vis em solução dos complexos: a) 4 e b) 5	109
Figura 65	Ampliação (380 - 600nm) do espectro de UV-Vis em solução do complexo 8	110
Figura 66	Representação dos 17 compostos aplicados no estudo das atividades antibacterianas.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condições de reação empregadas nas sínteses dos complexos 1-8	57
Tabela 2	Relação entre geometria e parâmetro τ_4 para espécies tetracoordenadas.	59
Tabela 3	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 1 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	60
Tabela 4	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 2 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	63
Tabela 5	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 3 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	66
Tabela 6	Tamanho médio dos cristalitos dos complexos 3, 5-7	67
Tabela 7	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 5 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	70
Tabela 8	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 6 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	74
Tabela 9	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 7 . O desvio padrão está representado entre parênteses.	79
Tabela 10	Sistemas cristalinos, grupos espaciais e geometrias dos centros metálicos dos complexos 1-3 e 5-7	82
Tabela 11	Ângulos das ligações Cl-M-Cl para os complexos 1, 3 e 6	83
Tabela 12	Principais bandas observadas (em cm^{-1}) nos espectros de FT-IR para o ligante L e os complexos 1-6	84
Tabela 13	Principais bandas observadas (em cm^{-1}) nos espectros de FT-IR para o ligante L e os complexos 7-8	87
Tabela 14	Valores de CIM e CBM dos 17 compostos.....	112
Tabela 15	Dados de coleta de intensidade de difração e refinamento dos complexos 1, 2 e 3	125
Tabela 16	Dados de coleta de intensidade de difração e refinamento dos complexos 5, 6 e 7	126

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Possibilidades de coordenação do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano.....	22
Esquema 2	Representação dos ligantes 2-((fenilsulfanil)metil)piridina (A), 2-((fenilselanil)metil)piridina (B), 2-((piridin-2-ilmetil)sulfanil)piridina (C), e seus complexos.	23
Esquema 3	Compostos de coordenação contendo o 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina.....	26
Esquema 4	Mecanismo proposto para a formação do composto 5' , via interação da ligação agóstica.	32
Esquema 5	Compostos de coordenação contendo o ligante 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano.	33
Esquema 6	Síntese da 2-(metanol)piridina.	41
Esquema 7	Síntese do cloridrato de 2-(clorometil)piridina.....	42
Esquema 8	Síntese do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano.	42
Esquema 9	Síntese do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (L). ...	44
Esquema 10	Síntese do complexo 1	45
Esquema 11	Síntese do complexo 2	46
Esquema 12	Síntese do complexo 3	47
Esquema 13	Síntese do complexo 4	47
Esquema 14	Síntese do complexo 5	48
Esquema 15	Síntese do complexo 6	49
Esquema 16	Síntese do complexo 7	50
Esquema 17	Síntese do complexo 8	51
Esquema 18	Representação dos complexos 1-6 , a partir do ligante L e de seus respectivos haletos metálicos.	54
Esquema 19	Representação dos complexos 7-8 , a partir do ligante L e de seus respectivos sulfatos metálicos.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
CIF	<i>Crystallographic Information File</i> , em português: Arquivo de informações cristalográficas
COSY	<i>Homonuclear COrrrelation SpectroscopY</i> , em português: Espectroscopia de correlação homonuclear
FT-IR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> , em português: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , em português: Largura a meia altura do pico.
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i> , em português: Ácido-Base Duros e Macios
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence</i> , em português: Coerência quântica múltipla heteronuclear
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Coherence</i> , em português: Coerência quântica única heteronuclear
L	3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina
PEG	Polietilenoglicol
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
t.a.	Temperatura ambiente
UFC	Unidades formadoras de colônias
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS GERAIS	21
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO 1,2-BIS(2-PIRIDINIL)DISSELANO ..	22
3.2	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: 2-((FENILSULFANIL)METIL)PIRIDINA, 2-((FENILSELANIL)METIL)PIRIDINA E 2-((PIRIDIN-2-ILMETIL)SULFANIL)PIRIDINA	23
3.3	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E COMPLEXOS DO LIGANTE 2- ((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA	25
3.4	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO 1,2-BIS(3-AMINOPIRIDIN-2-IL)DISSELANO	33
3.5	ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	34
4	METODOLOGIA	36
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1.1	Solventes e reagentes	36
4.1.2	Métodos de caracterização dos produtos	36
4.1.2.1	<i>Difração de raios X em monocristal</i>	36
4.1.2.2	<i>Difração de raios X em pó</i>	37
4.1.2.3	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> ..	37
4.1.2.4	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	38
4.1.2.5	<i>Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>	38
4.1.2.6	<i>Análise elementar (CHN)</i>	39
4.1.2.7	<i>Determinação do ponto de fusão</i>	39
4.2	ATIVIDADES ANTIBACTERIANAS	39
4.2.1	Cultivo das bactérias	39
4.2.2	Determinação da concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM)	40
4.3	PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE	41
4.3.1	Síntese dos materiais de partida	41
4.3.1.1	<i>Síntese da 2-(metanol)piridina (adaptado de MOELANDS et al, 2014)</i> ..	41
4.3.1.2	<i>Síntese do cloridrato de 2-(clorometil)piridina (adaptado de MOELANDS et al, 2014)</i>	42
4.3.1.3	<i>Síntese do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano (PEGLOW et al, 2017)</i> ..	42
4.3.1.4	<i>Síntese da 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (L) (PEGLOW et al, 2017)</i>	44
4.3.2	Síntese dos complexos metálicos	45
4.3.2.1	<i>Síntese do complexo 1 [CoCl₂L]</i>	45
4.3.2.2	<i>Síntese do complexo 2 [CoBr₂L]</i>	46
4.3.2.3	<i>Síntese do complexo 3 [CuCl₂L]</i>	47
4.3.2.4	<i>Síntese do complexo 4 [CoBr₂L]</i>	47
4.3.2.5	<i>Síntese do complexo 5 [Cu₂(μ-I)₂L₂]</i>	48
4.3.2.6	<i>Síntese do complexo 6 [ZnCl₂L]</i>	49
4.3.2.7	<i>Síntese do complexo 7 [Cu₂L₂(MeOH)₂(μ-SO₄)₂·H₂O</i>	50
4.3.2.8	<i>Síntese do complexo 8 [Cu₂L₂(μ-SO₄)₂]</i>	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	SÍNTESE DOS COMPLEXOS	53

5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (EM MONOCRISTAL E EM PÓ).....	58
5.2.1	Complexo 1	58
5.2.2	Complexo 2	61
5.2.3	Complexo 3	64
5.2.4	Complexo 5	68
5.2.5	Complexo 6	72
5.2.6	Complexo 7	77
5.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	83
5.4	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	89
5.5	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis).....	103
5.6	ESTUDO DAS ATIVIDADES ANTIBACTERIANAS.....	110
5.6.1	Discussão dos resultados	111
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	115
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	ANEXOS A – ESPECTROS DE RMN	121
	ANEXOS B – TABELAS DE DADOS DE COLETA DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO E REFINAMENTO	124
	ANEXOS C – ESPECTROS DE FT-IR	127

1 INTRODUÇÃO

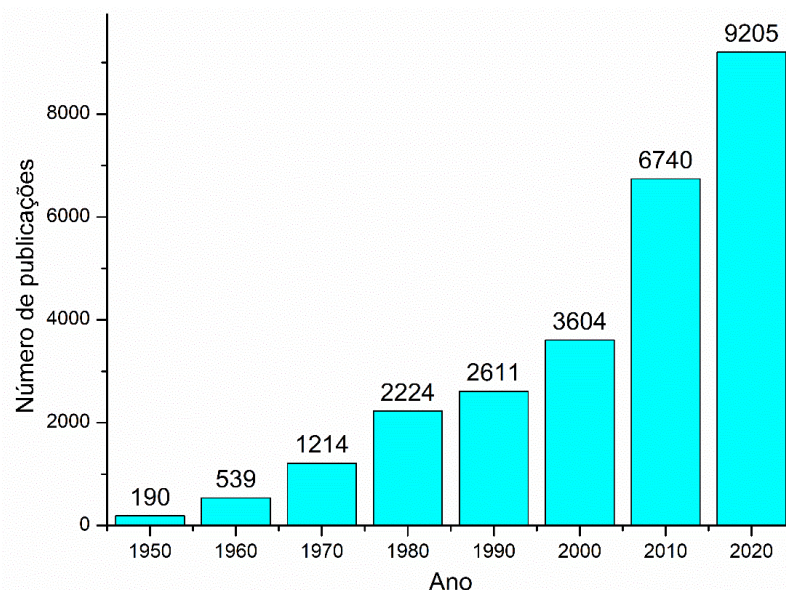
O selênio é o elemento de número atômico 34, sendo um não-metal, o terceiro elemento da família dos calcogênios, e foi descoberto em 1817 por Jöns Jacob Berzelius. Seu nome deriva da palavra grega *selene*, que significa lua, devido às similaridades do elemento com o seu companheiro de grupo previamente descoberto, o telúrio (do latim *tellus*, que significa terra) (MEYERS, 2011).

O selênio é um nutriente essencial em pequenas quantidades, e tóxico em altas concentrações, assim como muitos outros elementos. Além da importância biológica, o principal interesse moderno do selênio está associado à sua capacidade semicondutora. Fotocopiadoras xerográficas e impressoras a laser contêm cilindros revestidos de selênio, os quais atuam como isolantes no escuro e como condutores quando exposto à luz. Fotocelas de selênio foram amplamente empregadas como medidores de luz, porém a ascensão das câmeras digitais levou-as ao desuso (GRAY, MANN, 2009).

Um leque muito maior de possibilidades surge quando selênio é incorporado a moléculas orgânicas, tendo-se assim o estudo dos compostos organosselênio. Há mais de 150 anos esta classe de compostos é conhecida, e a partir de 1970 seu estudo cresceu drasticamente (Figura 1), quando a utilidade do elemento foi elucidada na química orgânica (BACK, 1999; SINGH, WIRTH, 2018; ARORA, 2021). A descoberta de um aminoácido e de uma enzima antioxidante, selenocisteína e glutathione peroxidase respectivamente, impulsionou a importância dos compostos organosselênio no ramo da bioquímica (FLOHE et al, 1973; NOGUEIRA, ROCHA, 2011; KEDARNATH, JAIN, 2013).

A partir de então, o estudo desses compostos gerou várias vertentes em diferentes áreas, as quais demonstram potenciais aplicações em estudos de síntese orgânica (BACK, 1999; SINGH, WIRTH, 2011; SINGH, WIRTH, 2018), em síntese de materiais semicondutores (FAN et al, 2007; MALIK et al, 2010), na química de coordenação (MOLTER, MOHR, 2010; GREENACRE et al, 2020), no ramo da catálise (SINGH, WIRTH, 2011; KUMAR et al, 2012; ARORA, 2021), e aplicações em sistemas biológicos (MUKHERJEE et al, 2010; CHUNG, ROY, WEBSTER, 2019).

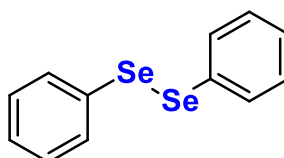
Figura 1 – Evolução do número de publicações envolvendo selênio, nos últimos 70 anos.



Fonte: Elaborada pelo autor. Dados obtidos através do *Scifinder*, utilizando “selenium” como palavra-chave, no dia 24 de novembro de 2020, às 20h.

Dentro da vasta gama de compostos organosselênio sendo explorada, diversos dos resultados reportados na literatura apresentam estudos focados em moléculas do tipo disselano (também conhecidos como disselenetos orgânicos). Além de serem os principais exemplares de organosselênios utilizados em laboratório, os disselanos são de grande excelência para a química de compostos orgânicos contendo selênio, tanto pelas suas propriedades farmacológicas, como pela sua vasta importância sintética (KRIEF et al, 1999; NOGUEIRA, ROCHA, 2011; WU et al, 2020). Um exemplo de molécula desta classe é o 1,2-difenildisselano (Figura 2), o qual é amplamente empregado na síntese de novos compostos organosselênios, e também no estudo de sistemas biológicos (BAN et al, 2021; ZHANG et al, 2021).

Figura 2 – Estrutura do 1,2-difenildisselano.

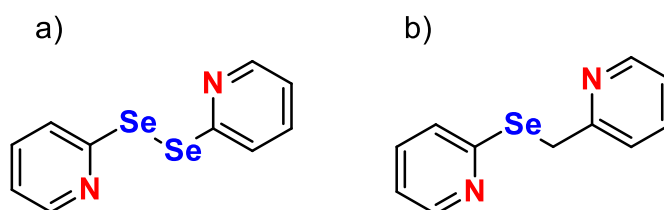


Fonte: Elaborada pelo autor.

Em termos de química de coordenação, destacam-se os disselanos derivados de anéis piridínicos. De acordo com a Teoria HSAB (Ácido-Base Duros e Macios) de Pearson, este tipo de ligante apresenta átomos doadores de densidade eletrônica de natureza macia (Se) e intermediária (N piridínico) em sua estrutura, o que possibilita diferentes formas de coordenação (KIENITZ et al, 1996; LAUBE et al, 2001). Compostos de coordenação envolvendo disselanos piridínicos, quando o centro metálico empregado for adequado, podem ser promissores em diferentes ramos de aplicações (KEDARNATH, JAIN, 2013; CARGNELUTTI et al, 2021).

Vários estudos de síntese e aplicações são reportados na literatura envolvendo o 1,2-bis(piridin-2-il)disselano (Figura 3a) como ligante na química de coordenação (KEDARNATH, JAIN, 2013; CARGNELUTTI et al, 2021). Em 2018, Delgado e colaboradores relataram a síntese de compostos inéditos utilizando o ligante 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (Figura 3b) na coordenação de diferentes centros metálicos, tais como Cu^{I} , Cu^{II} , Co^{II} e Pd^{II} . O composto derivado de cobalto demonstrou potencial aplicação como fotossensibilizador do TiO_2 na produção de gás H_2 a partir da fotólise da água utilizando luz visível (DELGADO, 2018). Embora os disselanos sejam bem estabelecidos na literatura, estudos envolvendo selanos são relativamente recentes, e potenciais aplicações para seus derivados de coordenação vêm sendo exploradas cada vez mais.

Figura 3 – Estrutura: (a) do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano e (b) do ligante 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina.

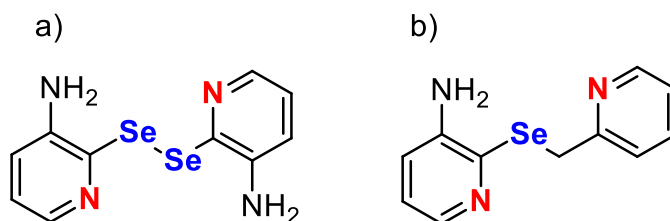


Fonte: Elaborada pelo autor.

Em 2017, Peglow e colaboradores reportaram a síntese de uma série de derivados de 1,2-bis(piridin-2-il)disselano. Dentre eles, o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano (Figura 4a), o qual demonstrou potencial capacidade de atuar contra o estresse oxidativo, e como inibidor da acetilcolinesterase. Os autores também reportaram a síntese de um derivado deste disselano, o 3-amino-2-((piridin-2-

ilmetil)selanil)piridina (**L**) (Figura 4b). Contudo, estudos quanto às propriedades biológicas deste último composto não foram reportados (PEGLOW et al, 2017).

Figura 4 – Estrutura: (a) do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano e (b) do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em 2020, Dias e colaboradores reportaram os primeiros exemplos de compostos de coordenação, derivados de Cu^I , Cu^{II} , Co^{II} , Zn^{II} e Ag^I , contendo o ligante 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano. Além de serem as estruturas pioneiras no ramo da química de coordenação envolvendo este disselano, os complexos tiveram suas atividades antibacterianas avaliadas frente a diferentes tipos de bactérias. Os resultados mostram que, especialmente os complexos derivados de Cu^{II} , Co^{II} e Zn^{II} , apresentam atividade antibacteriana superior as dos materiais de partida, inclusive do próprio disselano (DIAS et al, 2020).

Em posse das metodologias reportadas por Peglow e colaboradores, a síntese do ligante **L** se torna relativamente fácil. Dados na literatura mostram que seu precursor disselano, juntamente com seus derivados de coordenação, possuem potenciais aplicações em diferentes sistemas biológicos. Dessa forma, pode ser especulado que compostos de coordenação do ligante **L** também possam apresentar potenciais aplicações eminentes.

Motivado pela escassa quantidade de resultados na literatura para compostos de coordenação envolvendo ligantes selanos, e a ausência de qualquer estudo na área de coordenação e aplicações envolvendo o ligante **L**, este trabalho relata a síntese e caracterização dos primeiros derivados de coordenação a possuírem o ligante **L** na estrutura. Concomitantemente, este trabalho apresenta os resultados obtidos para a potencial aplicação do ligante e dos complexos sintetizados em sistemas antibacterianos, frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522).

2 OBJETIVOS GERAIS

Os principais objetivos deste trabalho são sintetizar, caracterizar estruturalmente e avaliar a atividade antibacteriana de novos compostos de coordenação derivados do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reproduzir a síntese do ligante **L** de acordo com procedimentos descritos na literatura.
- Sintetizar novos complexos derivados do ligante **L** utilizando diferentes centros metálicos, como Cu^I, Cu^{II}, Co^{II} e Zn^{II}.
- Caracterizar os complexos obtidos por técnicas de, quando aplicáveis, difração de raios X em monocristal ou em pó, espectroscopias FT-IR, UV-Vis em solução, RMN 1D e 2D, análise elementar e ponto de fusão.
- Avaliar as atividades antibacterianas do ligante **L**, dos sais metálicos empregados nas sínteses, e dos complexos sintetizados, frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522).

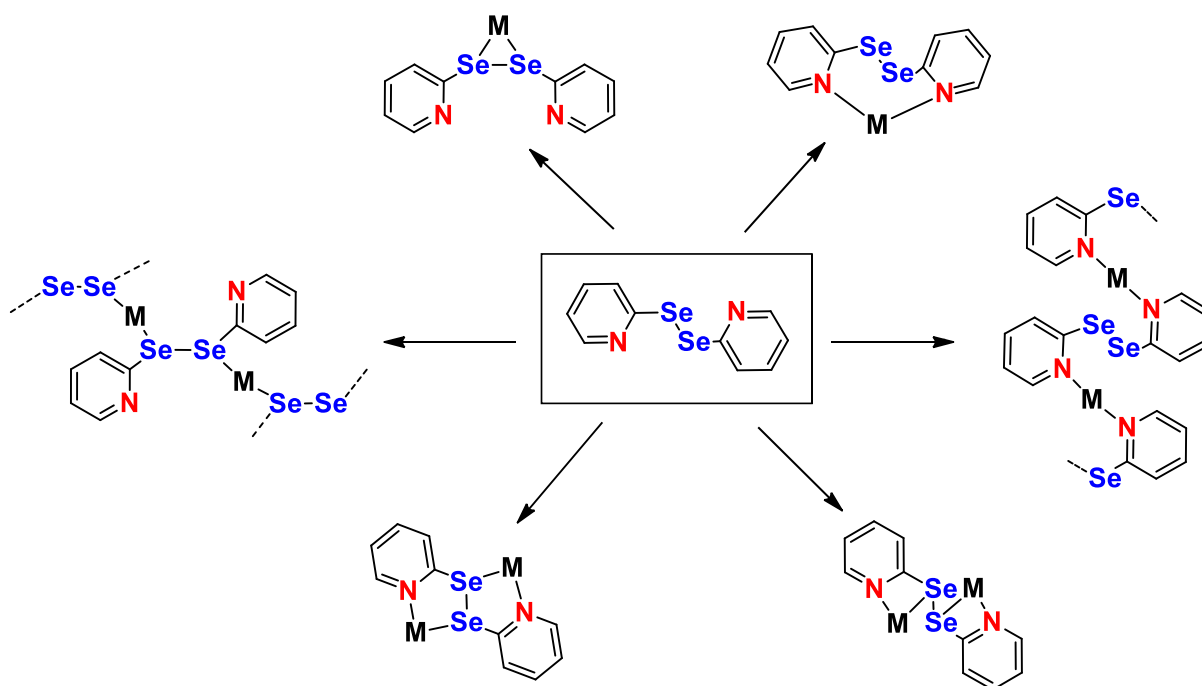
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, são descritos aspectos estruturais e propriedades de alguns compostos existentes na literatura, similares aos complexos reportados neste trabalho.

3.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO 1,2-BIS(2-PIRIDINIL)DISSELANO

O 1,2-bis(piridin-2-il)disselano pode se coordenar a diferentes centros metálicos, de diversas maneiras, devido a presença de átomos de natureza macia (Se) e natureza intermediária (N piridínico) em sua estrutura (KIENITZ et al, 1996; KEDARNATH, JAIN, 2013; CARGNELUTTI et al, 2021). Algumas possibilidades de coordenação para este ligante estão representadas no Esquema 1.

Esquema 1 – Possibilidades de coordenação do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano.



Fonte: Adaptado (KIENITZ et al, 1996).

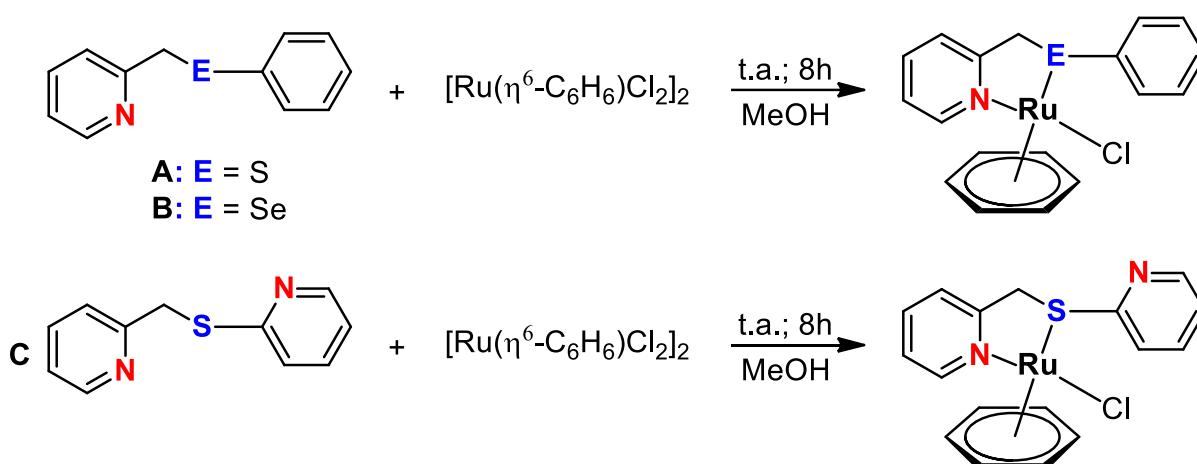
A presença de átomos de nitrogênio, doadores de densidade eletrônica, faz com que as propriedades destes complexos sejam diferenciadas em relação a simples ligantes fenilselênio, tanto em termos de estabilidade como na reatividade destes compostos de coordenação. A síntese e química de coordenação de compostos derivados do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano foi revisada por Kedarnath e Jain em 2013, e por Cargnelutti e colaboradores em 2021. Este tipo de ligante é

amplamente estudado, tanto pela sua versátil química de coordenação, como pela potencial aplicação dos seus produtos de coordenação como precursores na ciência de materiais (KEDARNATH, JAIN, 2013; CARGNELUTTI et al, 2021).

3.2 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: 2-((FENILSULFANIL)METIL)PIRIDINA, 2-((FENILSELANIL)METIL)PIRIDINA E 2-((PIRIDIN-2-ILMETIL)SULFANIL)PIRIDINA

Em 2013, Prakash e colaboradores reportaram a síntese de três compostos de coordenação meio-sanduíche de rutênio(II) envolvendo os ligantes 2-((fenilsulfanil)metil)piridina (**A**), 2-((fenilselanil)metil)piridina (**B**), e 2-((piridin-2-ilmetil)sulfanil)piridina (**C**). O Esquema 2 apresenta a estrutura destes três ligantes, e dos complexos formados (PRAKASH et al, 2013).

Esquema 2 – Representação dos ligantes 2-((fenilsulfanil)metil)piridina (**A**), 2-((fenilselanil)metil)piridina (**B**), 2-((piridin-2-ilmetil)sulfanil)piridina (**C**), e seus complexos.



Fonte: Adaptado (PRAKASH et al, 2013).

Os três complexos foram sintetizados a partir de reações diretas entre os ligantes e o derivado de rutênio(II), em MeOH e temperatura ambiente. O carbono alifático presente na estrutura destes ligantes é um ponto importante para moléculas deste perfil na química de coordenação, pois atua como um átomo espaçador, fornecendo maior flexibilidade ao ligante, o que favorece a sua organização espacial durante o processo de coordenação.

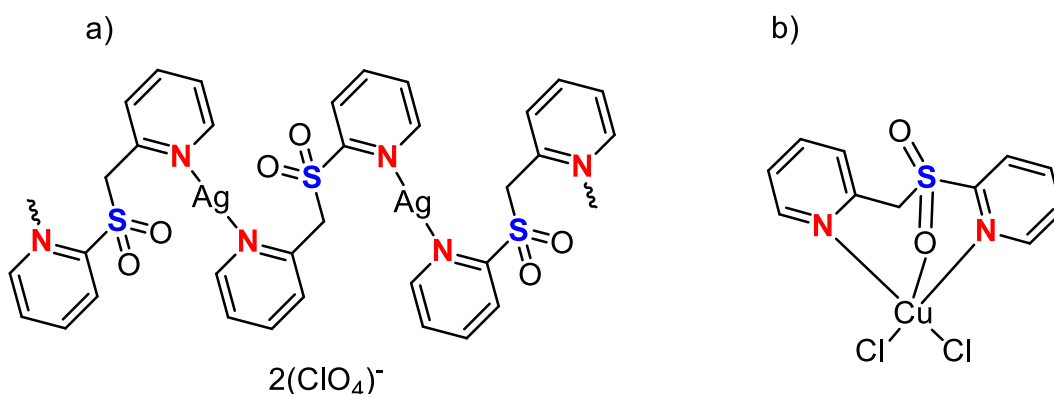
Os ligantes **A** e **B** possuem apenas um anel piridínico, e seus modos de coordenação são relativamente limitados, embora a formação de um anel de cinco membros auxilie na estabilização do complexo. O ligante **C**, por outro lado,

apresenta mais possibilidades de coordenação, uma vez que conta com dois anéis piridínicos em sua estrutura. Entretanto o mesmo modo de coordenação foi observado para os três ligantes (PRAKASH et al, 2013). Compostos similares derivados de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ e $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ contendo os ligantes **A**, **B** e **C** também foram reportados por Prakash, em 2012 (PRAKASH et al, 2012). Possivelmente, frente a centros metálicos mais duros, o ligante **C** poderia adotar outros modos de coordenação.

Prakash e colaboradores ainda relataram as propriedades catalíticas destes derivados de coordenação de Ru^{II} , Rh^{III} e Ir^{III} , com os ligantes **A**, **B** e **C**. Constatou-se que estes compostos são capazes de atuarem cataliticamente na redução de cetonas e na oxidação de álcoois. Além disto, os autores reportaram a maior eficiência catalítica dos derivados de selênio, em comparação aos derivados de enxofre (PRAKASH et al, 2012; PRAKASH et al, 2013).

Em 2019, Qin e colaboradores reportaram uma série de polímeros de coordenação derivados do ligante 2-((piridin-2-ilsulfona)metil)piridina (proveniente da oxidação do ligante **C**). Três diferentes polímeros de coordenação derivados de diferentes sais de Ag^{I} (AgClO_4 , AgCO_2CF_3 e $\text{AgCO}_2\text{C}_2\text{F}_5$) e dois derivados de Cu^{II} (CuCl_2 e $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram sintetizados (QIN et al, 2019). A Figura 5 exemplifica as estruturas derivadas de AgClO_4 (Figura 5a) e CuCl_2 (Figura 5b).

Figura 5 – Estrutura: (a) cadeia em zigue-zague do polímero derivado de AgClO_4 e (b) unidade monomérica do polímero derivado de CuCl_2 .



Fonte: Adaptado (QIN et al, 2019).

O interessante de ser observado é o diferente modo de coordenação que pode ser adotado por este ligante. Exemplificando de acordo com as estruturas

representadas, cátions macios de Ag^{I} foram capazes de se coordenarem a átomos de nitrogênio de diferentes unidades de ligante, uma vez que o enxofre não está disponível para coordenação. Já no caso do centro mais duro de Cu^{II} , o átomo de oxigênio acaba satisfazendo a esfera de coordenação do metal, através da coordenação do ligante em forma de pinça (QIN et al, 2019).

3.3 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E COMPLEXOS DO LIGANTE 2-((PIRIDIN-2-ILMETIL)SELANIL)PIRIDINA

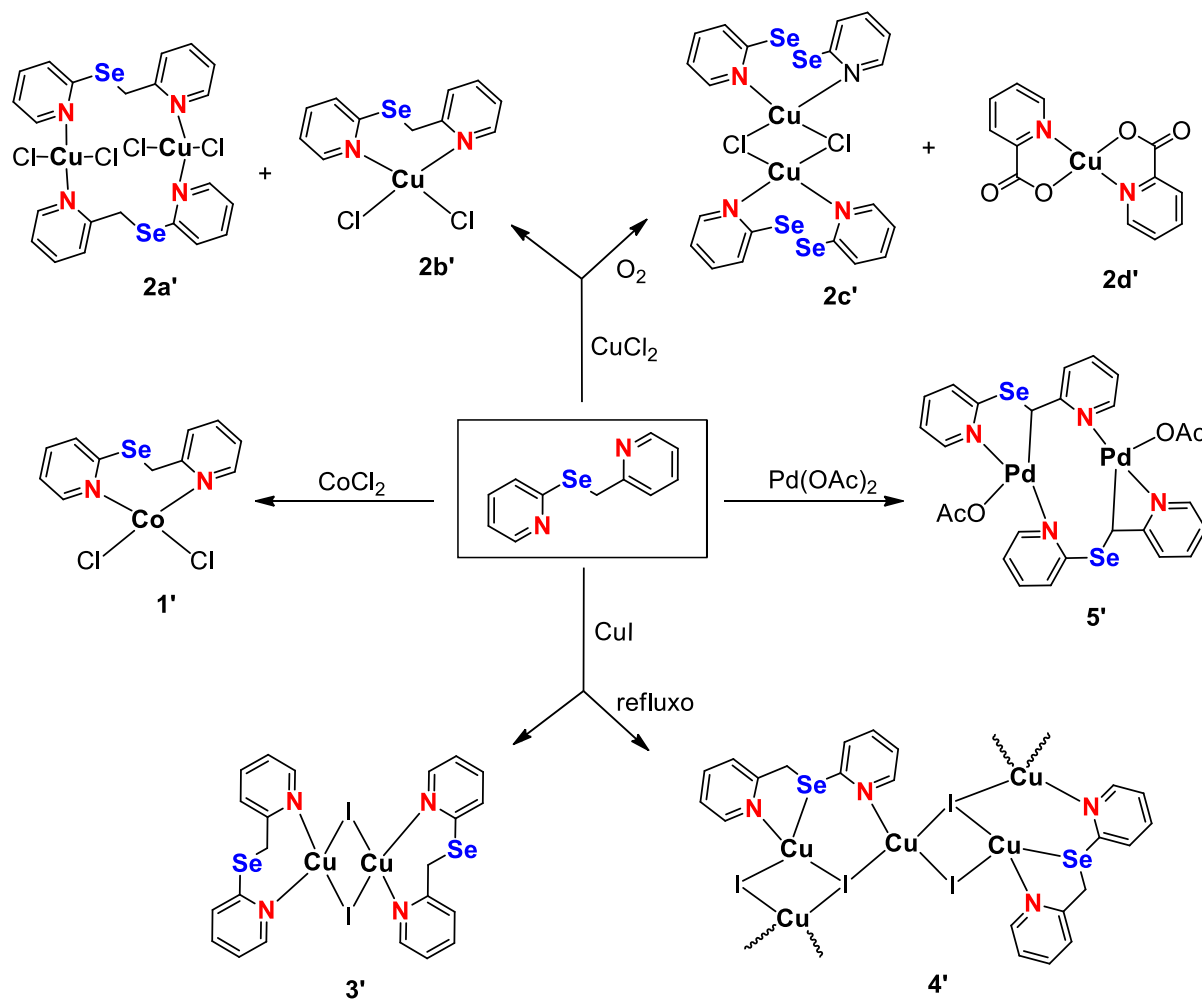
Em 2018, Cargnelutti e colaboradores reportaram a síntese dos primeiros complexos utilizando a 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina como ligante. O Esquema 3 representa as estruturas dos compostos obtidos (CARGNELUTTI et al, 2018).

Este ligante, por sua vez, apresentou diferenciados modos de coordenação frente a distintos centros metálicos (Cu^{I} , Cu^{II} , Co^{II} e Pd^{II}). Isto reforça a premissa inicial de que o ligante 2-((piridin-2-ilmetil)sulfanil)piridina, descrito na seção anterior, poderia adotar outros modos de coordenação frente a centros metálicos de diferentes naturezas.

O complexo **1'** foi obtido através de reações de interface entre soluções do ligante e CoCl_2 , em CH_2Cl_2 e MeOH, respectivamente. Através da difusão lenta das soluções, cristais azuis do produto foram formados, sendo posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal. A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 6. Nesta estrutura, o ligante atua como um ligante bidentado, através de ambos os átomos de nitrogênio, e o centro metálico de Co^{II} adota geometria tetraédrica distorcida (CARGNELUTTI et al, 2018).

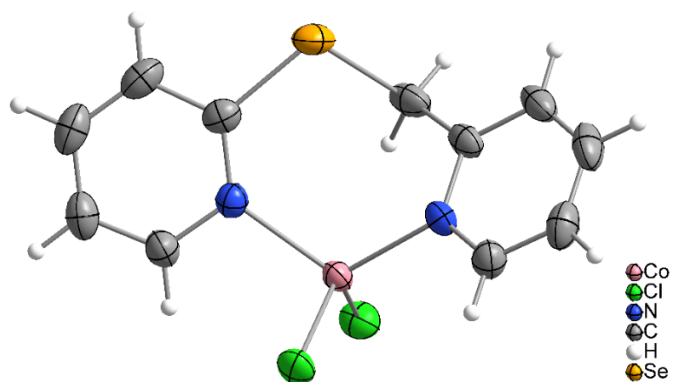
Os complexos **2a'** e **2b'** foram obtidos de maneira similar ao composto **1'**, porém substituindo-se CoCl_2 por CuCl_2 . Cristais verdes (**2a'**, rendimento de 80,2 %) e cristais amarelos (**2b'**, rendimento de 8,0 %) foram formados, sendo posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal (CARGNELUTTI et al, 2018).

Esquema 3 – Compostos de coordenação contendo o 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina.



Fonte: Adaptado (CARGNELUTTI et al, 2018).

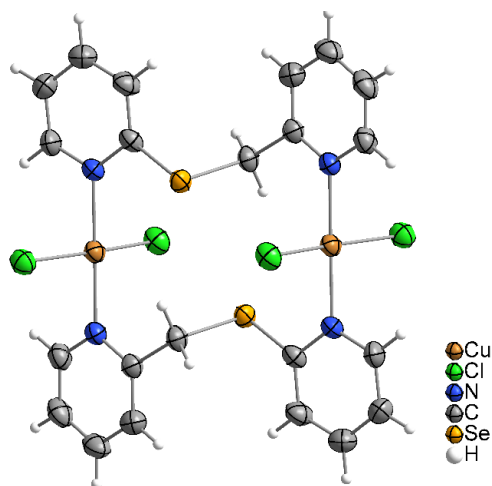
Figura 6 – Projeção estrutural do composto **1'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

No complexo dimérico **2a'**, o ligante atua como um ligante monodentado, onde cada átomo de nitrogênio coordena-se a um centro metálico de Cu^I, os quais adotam geometria quadrática distorcida (CARGNELUTTI et al, 2018). A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 7.

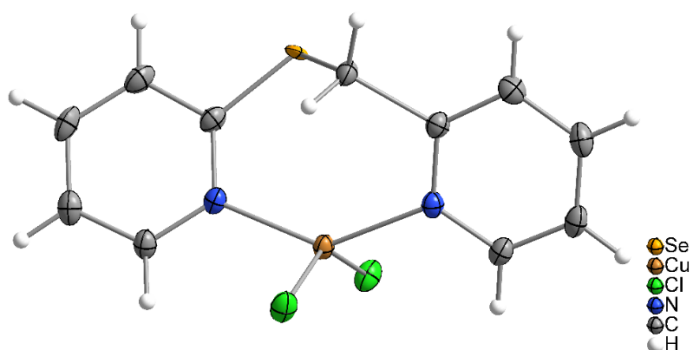
Figura 7 – Projeção estrutural do composto **2a'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

No complexo **2b'**, o ligante atua como um ligante bidentado através de ambos os átomos de nitrogênio, e o centro metálico de Cu^{II} adota geometria tetraédrica distorcida (CARGNELUTTI et al, 2018). A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Projeção estrutural do composto **2b'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



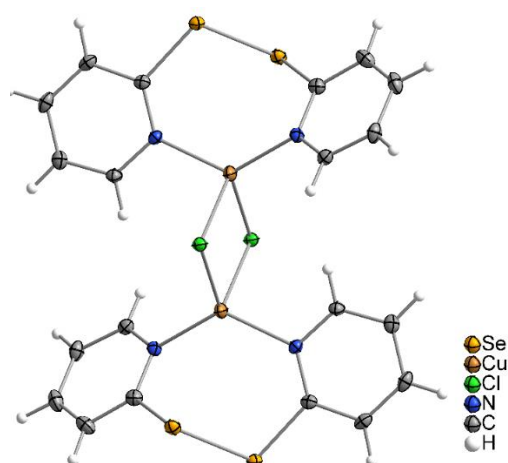
Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

Traços dos complexos **2c'** e **2d'** foram obtidos na solução-mãe dos complexos **2a'-b'**, como subprodutos de oxidação. Cristais de coloração laranja (**2c'**)

e cristais azuis (**2d'**) foram isolados e analisados por difração de raios X em monocristal. Na formação destes subprodutos, os átomos de cobre e selênio são reduzidos (**2c'**) e o carbono alquílico do ligante é oxidado, formando o grupamento carboxilato (**2d'**) (CARGNELUTTI et al, 2018).

No complexo dimérico **2c'**, proveniente da decomposição do ligante e redução do centro metálico, o 1,2-bis(piridin-2-il)disselano atua como um ligante bidentado através de ambos os átomos de nitrogênio. A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 9. Nesta estrutura, os centros metálicos de Cu^I são conectados por cloretos em ponte e adotam geometrias tetraédricas distorcidas (CARGNELUTTI et al, 2018).

Figura 9 – Projeção estrutural do composto **2c'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



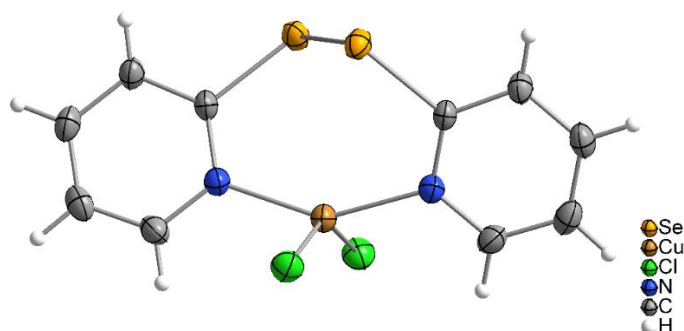
Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

O complexo **2c'** é diferente da estrutura monomérica **2c''** (Figura 10) reportada por Cargnelutti e colaboradores em 2015, a qual é formada através da reação direta do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano com CuCl₂ (CARGNELUTTI et al, 2015).

O complexo monomérico **2d'**, no qual o centro metálico de Cu^I adota geometria quadrática distorcida, já foi estabelecido na literatura por Wang e colaboradores, em 2012. Os autores sintetizaram este complexo através da reação entre Cu(CH₃COO)₂·H₂O e ácido picolínico, em uma mistura de água e metanol. Além disto, os autores reportaram que este complexo demonstra típica intercalação

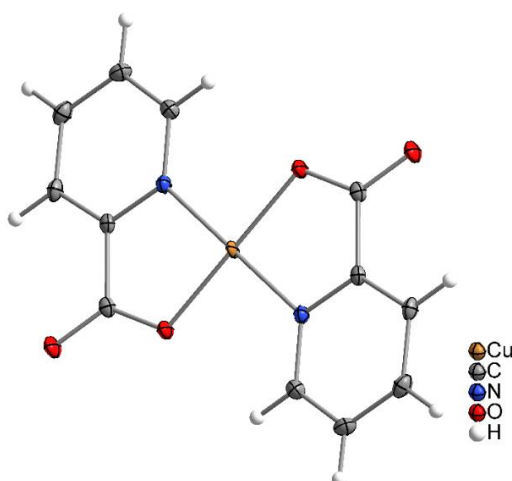
com DNA, devido a sua estrutura quase planar (WANG et al, 2012). A projeção estrutural do complexo **2d'** pode ser observada na Figura 11.

Figura 10 – Projeção estrutural do composto **2c''**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2015), utilizando o arquivo CIF.

Figura 11 – Projeção estrutural do composto **2d'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.

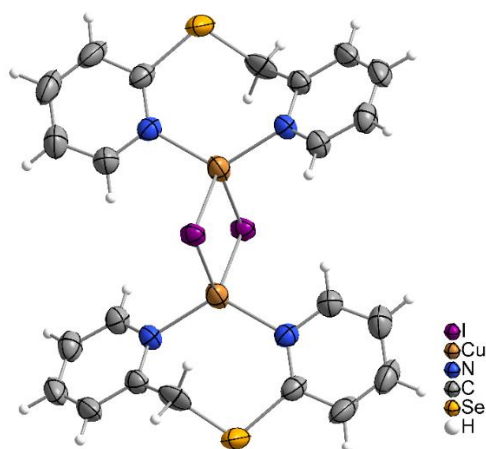


Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

O complexo **3'** foi obtido através de reações de interface entre o ligante e CuI, em CH₂Cl₂ e MeOH, respectivamente. Através da difusão lenta das soluções, cristais amarelos do produto foram formados, sendo posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal. A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 12. Nesta estrutura, o ligante atua como um ligante bidentado através de ambos os átomos de nitrogênio. Os centros metálicos de Cu^I são conectados por iodetos em ponte, e adotam geometrias tetraédricas distorcidas (CARGNELUTTI et al, 2018).

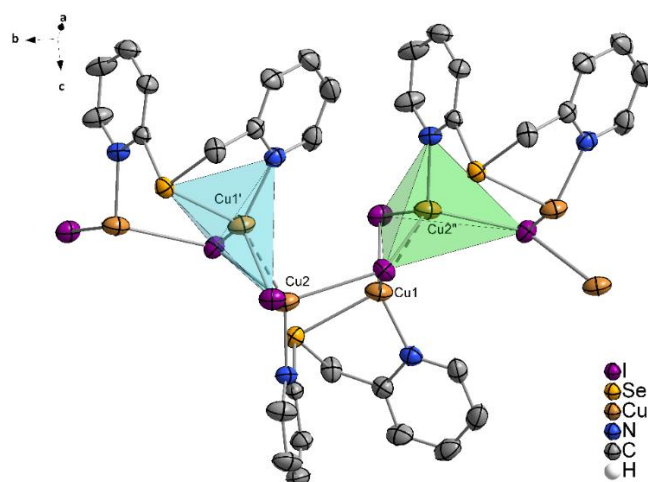
A mesma estequiometria dos materiais de partida empregados na síntese do complexo **3'**, foi utilizada na síntese do complexo **4'**, porém em condições de refluxo em metanol anidro, sob atmosfera de argônio. Cristais amarelos do produto polimérico foram obtidos na solução-mãe, sendo posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal (CARGNELUTTI et al, 2018). A projeção estrutural do composto **4'** pode ser observada na Figura 13.

Figura 12 – Projeção estrutural do composto **3'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

Figura 13 – Projeção estrutural do composto **4'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ' = (1-x, 1/2+y, 1-z); '' = (1-x, -1/2+y, 1-z).



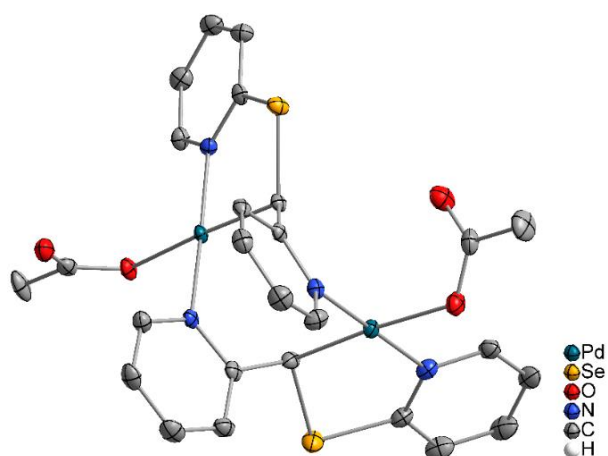
Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

Na estrutura **4'**, a cadeia polimérica unidimensional cresce ao longo do eixo cristalográfico *b*, e cada centro metálico de Cu^I adota geometria tetraédrica distorcida, com átomos de ligante coordenando-se de maneiras diferentes ao centro metálico. Por exemplo, o átomo Cu2'' é coordenado por dois μ₃-iodetos, um μ-iodeto e um átomo de nitrogênio proveniente do ligante (Figura 13, tetraedro verde). O átomo Cu1' é coordenado por um μ₃-iodeto, um μ-iodeto, um átomo de nitrogênio e um átomo de selênio proveniente do mesmo ligante (Figura 13, tetraedro azul). A distância observada entre os átomos de cobre para Cu1'...Cu2 e Cu1...Cu2'' é de 2,6232(9) Å, e pode ser interpretada como uma fraca interação de van de Waals, uma vez que é maior que a soma dos raios covalentes e menor que a soma dos raios de van der Waals (HU et al, 2014) . Entre os complexos **1'-5'**, a estrutura **4'** é a única em que o átomo macio de selênio se coordena ao centro metálico macio de Cu^I (CARGNELUTTI et al, 2018).

O complexo de paládio **5'** foi obtido através de reações de refluxo entre Pd(OAc)₂ e o ligante, em metanol. Cristais amarelos do produto foram obtidos da solução-mãe, sendo posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal. A projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 14. Nesta estrutura dimérica, os centros metálicos de Pd^{II} adotam geometrias quadráticas distorcidas. O ambiente de coordenação em torno de cada centro é construído por um átomo de oxigênio proveniente do ânion acetato, um átomo de nitrogênio proveniente de uma unidade de ligante, e dois átomos (um de nitrogênio e outro de carbono) provenientes de outra unidade de ligante (CARGNELUTTI et al, 2018).

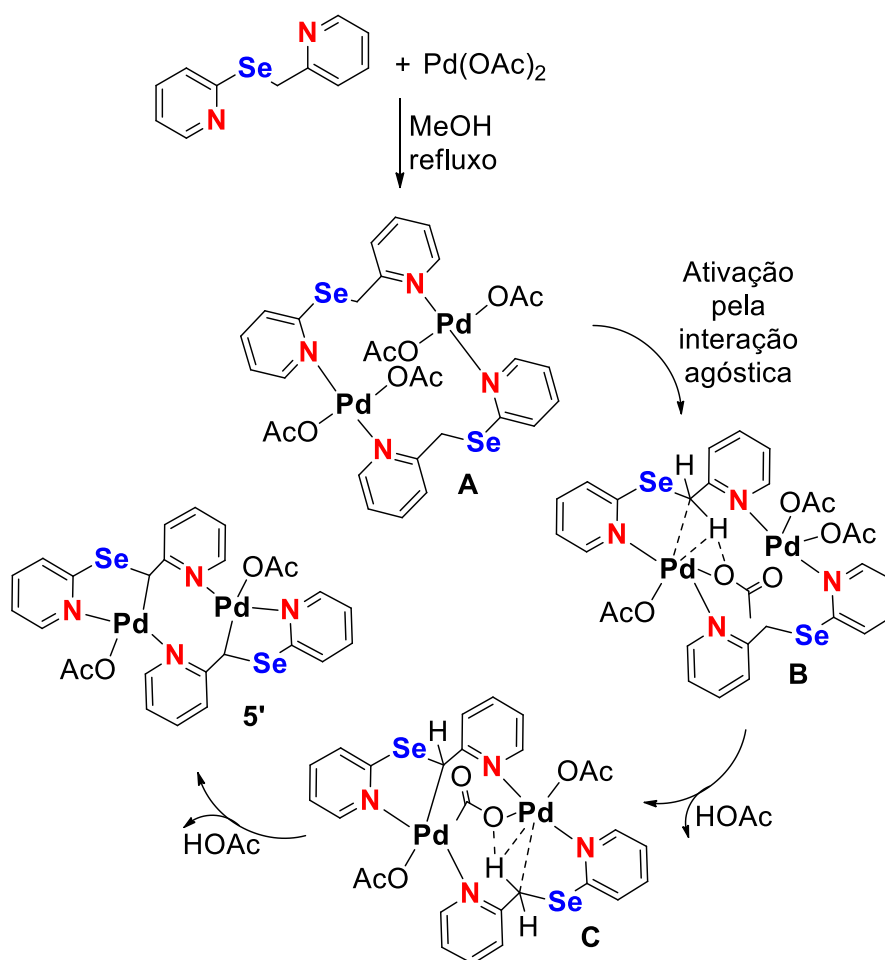
Na estrutura **5'**, dois anéis piridínicos, um proveniente de cada unidade de ligante, são paralelos um ao outro, separados por uma distância de 3,4690(2) Å. De acordo com a literatura, isto pode ser atribuído às interações de empilhamento π entre os anéis aromáticos (KOLAY et al, 2013). Este complexo possui uma ligação Pd-C, e baseando-se na literatura, os autores propuseram um mecanismo de formação dessa ligação, através de interações agósticas entre o Pd e a ligação C-H alifática. A formação do metalociclo é resultado da clivagem da ligação C-H com sucessiva eliminação de ácido acético, e formação da ligação Pd-C (CARGNELUTTI et al, 2018). O mecanismo proposto por Delgado e colaboradores pode ser observado no Esquema 4.

Figura 14 – Projeção estrutural do composto **5'**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018), utilizando o arquivo CIF.

Esquema 4 – Mecanismo proposto para a formação do composto **5'**, via interação da ligação agóstica.



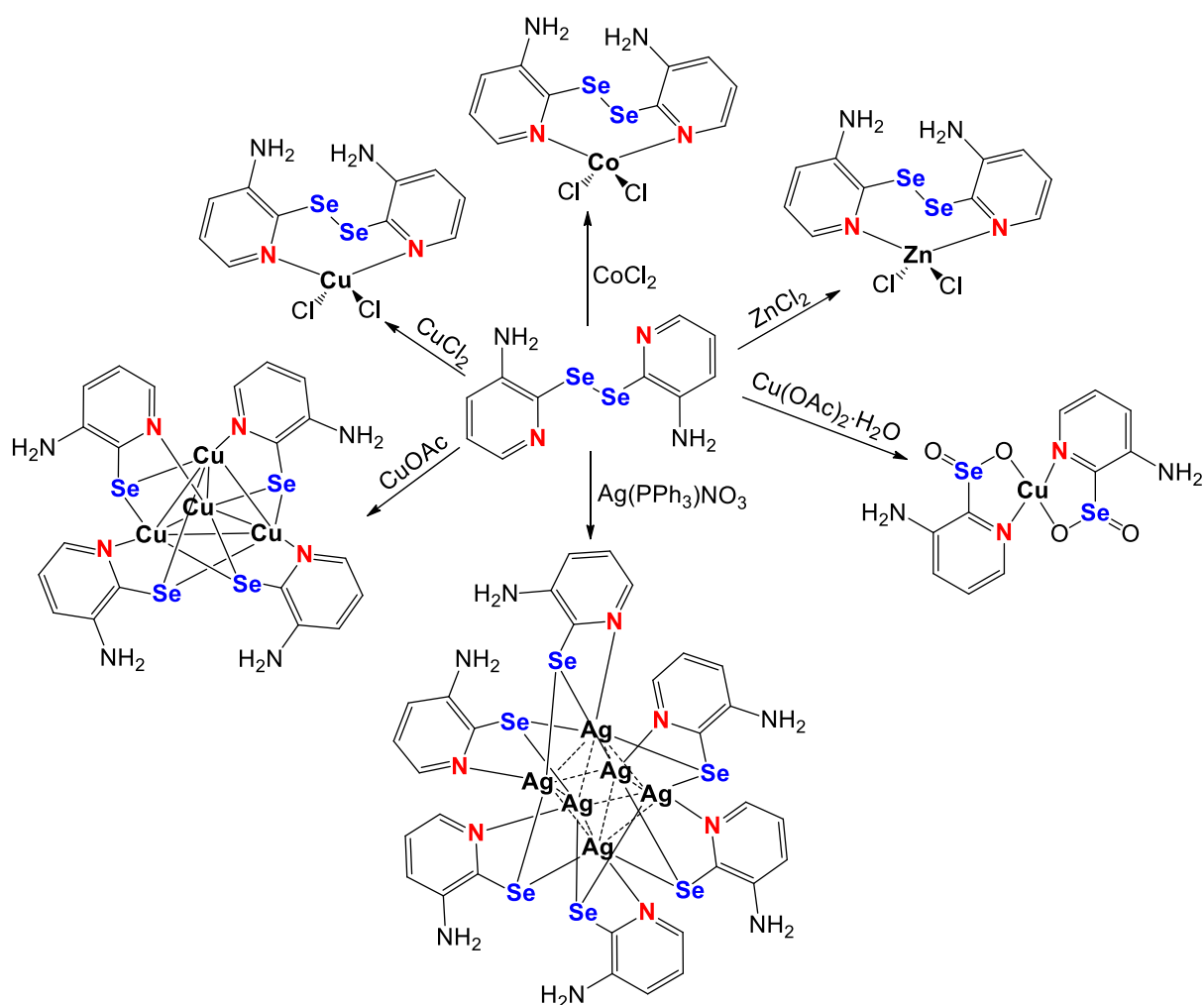
Fonte: Adaptada (CARGNELUTTI et al, 2018).

3.4 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO 1,2-BIS(3-AMINOPIRIDIN-2-IL)DISSELANO

O 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano também é um ligante versátil capaz de adotar diferentes modos de coordenação. O Esquema 5 representa as estruturas obtidas por Dias e colaboradores em 2020, empregando este disselano como ligante na coordenação de diferentes centros metálicos (DIAS et al, 2020).

Estes complexos são os únicos relatos da literatura de compostos de coordenação envolvendo o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano. As estruturas foram elucidadas por difração de raios X em monocristal, e foram demonstradas as tendências de coordenação dos átomos de nitrogênio aos centros de Cu^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , e dos átomos de selênio aos centros de Cu^{I} e Ag^{I} , estando de acordo com a Teoria HSAB de Pearson (DIAS et al, 2020).

Esquema 5 – Compostos de coordenação contendo o ligante 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano.



Fonte: Adaptado (DIAS et al, 2020).

Os compostos derivados de Cu^{II} , Co^{II} e Zn^{II} tiveram sua atividade antibacteriana avaliada frente as bactérias *Mycobacterium fortuitum* (ATCC 6841), *Mycobacterium massiliense* (ATCC 48898) e *Mycobacterium abscessus* (ATCC 19977). Os autores relatam que estes complexos apresentam atividade antibacteriana superior aos materiais de partida isolados, tanto dos sais metálicos empregados nas sínteses, quanto do ligante orgânico (DIAS et al, 2020). De tal forma que, a associação entre ligantes orgânicos e centros metálicos adequados pode maximizar potenciais propriedades de compostos derivados do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano (KEDARNATH, JAIN, 2013; CARGNELUTTI et al, 2021).

3.5 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O maior problema global, quanto ao tratamento de doenças infecciosas, são as superbactérias (bactérias multirresistentes). As contínuas manifestações de superbactérias Gram-positivas e Gram-negativas reduz drasticamente a eficiência dos antibióticos mais empregados, e contribui para a falha dos tratamentos terapêuticos convencionais. Portanto, é de suma importância a pesquisa voltada para a síntese de novos compostos com propriedades antibacterianas, a fim de ampliar o arsenal terapêutico disponível para o combate às superbactérias (MBAVENG et al, 2016; WAGNER et al, 2016; KHALAF-ALLA, 2020; XU et al, 2020).

A utilização de metais na síntese de novos compostos visando o combate às superbactérias vem ganhando destaque, devido às atividades biológicas intrínsecas descritas para determinados íons metálicos (WRIGHT, SUTHERLAND, 2007; MANSOURI-TORSHIZI et al, 2018). Estes, por sua vez, são capazes de inibir o crescimento de bactérias patogênicas, atuando através de diferentes mecanismos. São capazes de interromper a formação de biofilmes microbianos, apresentam sinergismo de atividade com diferentes compostos, são inibidores de vias metabólicas essenciais para o metabolismo bacteriano, induzem ao estresse oxidativo, e levam a danos de membrana e DNA nas bactérias (LEMIRE, HARRISON, TURNER, 2013).

Devido à importância do combate à resistência bacteriana para a saúde pública, é de suma importância a busca por novas opções terapêuticas através da química de coordenação. Atualmente, diferentes estudos vêm descrevendo a

síntese de compostos de coordenação utilizando ligantes com atividades antimicrobianas e íons metálicos com características biológicas.

Em 2020, Xu e colaboradores reportaram a síntese de materiais do tipo bases de Schiff, derivadas de fibras de celulose. Centros metálicos de Cu^{II} foram posteriormente incorporados às estruturas, e as mesmas tiveram sua atividade antibacteriana avaliada frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os resultados mostraram que a incorporação do metal às fibras de celulose, foi capaz de ampliar drasticamente a capacidade do material de aumentar a permeabilidade da membrana celular das bactérias, ocasionando a entrada do material ao citoplasma bacteriano, com posterior morte celular (XU et al, 2020).

Khalaf-Alla reportou, em 2020, uma série de compostos de coordenação derivados da *N*-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina. Complexos de Mn^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} e Rh^{III} foram reportados, e tiveram suas propriedades antioxidantes, antitumorais e antimicrobianas avaliadas contra o fungo *Candida albicans* e as bactérias *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, e *Streptococcus mutans*. Os resultados mostraram que apenas os derivados de Mn^{II} e Rh^{II} não apresentaram altas atividades contra células hepato-cancerígenas, e o derivado de Mn^{II} apresentou máxima capacidade antioxidante. Todos os compostos demonstraram atividades antimicrobianas, e os complexos de Cd^{II} e Rh^{III} demonstraram-se ainda mais eficientes que os próprios medicamentos adotados como padrões (gentamicina, ampicilina e nistatina) (KHALAF-ALLA, 2020).

A utilização da química de coordenação, para a síntese de novos compostos, vem fornecendo cada vez mais uma ampla gama de possibilidades de potenciais agentes antibacterianos a serem estudados (SIQUEIRA et al, 2018; ZOU et al, 2020).

4 METODOLOGIA

Nesta seção são descritas informações gerais, processos de síntese, caracterização, e aplicação dos materiais de partida e complexos sintetizados.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritas informações a respeito dos solventes e reagentes empregados na síntese dos complexos-alvo, bem como a descrição detalhada dos métodos de caracterização utilizados neste trabalho.

4.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes empregados nas reações descritas neste trabalho foram tratados para remoção de umidade, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura (PERRIN, ARMAREGO, 1988). O selênio elementar em pó (Aldrich) foi seco em estufa por 24 h antes do uso. O cloreto de tionila (Aldrich) foi previamente purificado através de uma destilação simples sob argônio. Os demais reagentes comerciais (Synth ou Aldrich) foram utilizados sem purificação prévia.

4.1.2 Métodos de caracterização dos produtos

Os complexos **1-3**, **5-7** foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X em monocristal, e os **3**, **5-7** por difração de raios X em pó. Os compostos **5** e **8** foram caracterizados por espectroscopias de RMN 1D (^1H , ^{13}C e ^{77}Se) e 2D (COSY; HMQC ou HSQC). Os análogos **1-4**, **6** foram caracterizados por análise elementar. Todas as estruturas foram caracterizadas por espectroscopia FT-IR, espectroscopia UV-Vis em solução, e de maneira complementar, tiveram seus pontos de fusão determinados.

4.1.2.1 Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos complexos **1-3**, **5-7** foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Venture, usando radiação de $\text{Ag K}\alpha$ (0,5594 Å) ou Bruker D8 Quest com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (1,54178 Å), pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através de métodos diretos, com o programa SHELXLE (HÜBSCHLE; SHELDRICK; DITTRICH, 2011). Os refinamentos foram realizados

utilizando o pacote de programas SHELX por meio de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides (SHELDRICK, 2015). Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND versão 4.6.0 (BRANDENBURG, 1997-2019).

4.1.2.2 Difração de raios X em pó

Os dados de difração de raios X em pó foram coletados em um equipamento Bruker D8 Advance, pertencente ao Departamento de Física da UFSM, equipado com um detector LynxEye, nas seguintes condições: radiação de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e filtro de níquel de 0,5 mm; incremento de $0,01^\circ$; tempo de contagem de 600 ms por passo e coletados de 4 a $60^\circ 2\theta$ com geometria $\theta - \theta$ em temperatura ambiente; modo de difração Bragg-Brentano; operando a 40 kV e 40 mA; com fenda de divergência (*divergence slit*) de $0,2^\circ$; segunda fenda de Soller (*second Soller slit*) de $2,5^\circ$ e fenda de recebimento (*receiving slit*) de 3 mm.

Os difratogramas teóricos foram gerados, bem como a indexação dos planos cristalográficos, utilizando o programa MERCURY versão 4.2.0 (CCDC, 2001-2019), a partir dos arquivos CIF oriundos das medidas de difração de raios X em monocristal. Parâmetros adotados para simulação dos difratogramas: radiação de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$); faixa de 4 a $60^\circ 2\theta$; *steps* de $0,01^\circ 2\theta$, incluindo hidrogênios e FWHM de $0,2 2\theta$. O cálculo do tamanho médio dos cristalitos, em nm, foi realizado com base na equação de Scherrer. Adotou-se $\lambda = 1,54056 \text{ nm}$ e $K = 0,9$. Os valores de θ e β (FWHM), ambos em radianos, foram determinados através dos dados cristalográficos experimentais, utilizando o programa OriginPro 2018, versão 9.5.1.195 (ORIGINLAB, 1991-2017).

4.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker VERTEX 70, pertencente ao Departamento de Química da UFSM. Os dados foram coletados em modo de refletância total atenuada utilizando

um acessório PLATINUM ATR, com cristal de diamante, acoplado ao espectrômetro. Todos os espectros foram gerados em janelas espectrais de 30 – 4000 cm^{-1} , e todas as medidas foram feitas de maneira direta, a partir de pequenas quantidades de amostra. Para apresentação dos espectros e posterior comparação com dados da literatura, os mesmos foram convertidos para o modo de transmitância.

Simbologia adotada para atribuição dos modos vibracionais na interpretação dos espectros: ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_a = estiramento assimétrico; δ = deformação; δ_{fp} = deformação fora do plano; $(\text{C-H})_{al}$ = vibrações de ligações C-H alifáticas; $(\text{C-H})_{ar}$ = vibrações de ligações C-H aromáticas.

4.1.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os dados espectrais de RMN 1D (^1H , ^{13}C e ^{77}Se) e 2D (COSY, HMQC e HSQC) dos complexos foram obtidos através dos espectrômetros Bruker Avance III HD, pertencentes ao Departamento de Química da UFSM. Os dados espectrais foram obtidos às frequências de 600 ou 400 MHz para ^1H , 150 ou 100 MHz para ^{13}C , e 114 ou 76 MHz para ^{77}Se . Para os núcleos de ^1H e ^{13}C , tetrametilsilano foi utilizado como padrão interno. Para o núcleo de ^{77}Se , 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano em DMSO- d_6 foi utilizado como padrão externo. O ligante **L** foi solubilizado em CDCl_3 , os complexos **6** e **8** em DMSO- d_6 , e as medidas foram realizadas a 298 K. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

Simbologia adotada para representação das multiplicidades dos sinais: s (singleto); br (singleto largo); d (duplete); t (triplete); q (quarteto); m (multiplete); dd (duplete de dupletos); ddd (duplete de duplete de dupletos); td (triplete de dupletos);

4.1.2.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os dados espectrais na região do ultravioleta e visível foram obtidos utilizando um espectrômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu, em solução aquosa 20 % DMSO, pertencente ao Departamento de Química da UFSM. Adotou-se concentração de aproximadamente 1 mM para o composto **5**, e 0,1 mM para os demais compostos. Excepcionalmente para observação das transições na região do visível, empregou-se a concentração de 2 mM nas soluções. A determinação da estabilidade dos complexos em solução foi realizada através de medidas em função do tempo,

coletadas de hora em hora durante 5 h. Todas as medidas foram realizadas na janela espectral de 200 – 800 nm.

Simbologias adotadas: λ (nm) = comprimento de onda em nanômetros; λ_{\max} (nm) = comprimento de onda referente à máxima absorção; ϵ_{\max} ($M^{-1}cm^{-1}$) = coeficiente de absorvidade molar do λ_{\max} .

4.1.2.6 Análise elementar (CHN)

A composição percentual para os elementos C, H e N foi determinada, em um analisador elementar Perkin-Elmer CHN 2400 localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) ou em um analisador elementar Heraeus vario EL III CHN (*Elementar Analysensysteme GmbH*) localizado no Instituto de Química da Freie Universität Berlin.

4.1.2.7 Determinação do ponto de fusão

Os pontos de fusão dos compostos foram determinados, em triplicatas, utilizando um fusiômetro digital MicroQuímica modelo MQAPF-301, que opera na faixa de 0 – 360 °C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da UFSM. Os resultados não foram corrigidos.

4.2 ATIVIDADES ANTIBACTERIANAS

Ao total, 17 compostos foram avaliados frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*: os complexos **1-8**, o ligante **L**, e os oito sais metálicos empregados nas respectivas rotas sintéticas de obtenção dos complexos-alvo. Os compostos foram solubilizados em uma solução aquosa 20 % DMSO, com aquecimento a 50 °C por 15 min. A concentração da solução de trabalho empregada foi de 0,5 ($mg \cdot mL^{-1}$).

4.2.1 Cultivo das bactérias

Para a realização dos testes foram utilizadas as cepas padrão, *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522). A bactéria *S. aureus* (ATCC 25923) foi cultivada em ágar *Brain Heart Infusion* (BHI) e a *Escherichia coli* (ATCC 25522) em ágar MacConkey. As placas foram incubadas a 36 °C por 24 h. Após 24 h, a solução de bactéria a ser utilizada nos testes foi

preparada em caldo Mueller Hinton, utilizando a densidade óptica (DO) de 0,05 para *S. aureus* (ATCC 25923) com aproximadamente $1,07 \cdot 10^8$ (UFC·mL⁻¹); e DO de 0,6 para a *E. coli* (ATCC 25522) com, aproximadamente $1 \cdot 10^6$ (UFC·mL⁻¹).

4.2.2 Determinação da concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM)

A avaliação da CIM foi realizada em placa de cultivo de 96 poços. Inicialmente foram adicionados 50 µL de caldo Mueller Hinton em todos os poços das linhas A - F da placa. Posteriormente, foi adicionado 50 µL do composto teste em triplicata, na linha A e B. A partir da linha B foi realizada a diluição seriada de base 2 dos compostos até a linha F. Após a diluição, foi adicionado 50 µL da solução de bactéria (*S. aureus* ou *E. coli*) e a placa foi incubada a 36 °C por 24 h. Após 24 h, com o auxílio de um multi-inoculador, foi realizado o *imprint* da placa de 96 poços em uma placa de Petri para determinação da CBM. Em seguida, foram adicionados 30 µL de resazurina 0,02 % na placa da CIM. Ambas as placas (CIM e CBM) foram incubadas a 36 °C por 24 h.

A resazurina é uma fenoxiazina fluorescente que pode sofrer redução irreversível à resorufina, através da respiração aeróbica de microrganismos. A resazurina é um corante azul, frequentemente utilizado para estimar a atividade biológica de um meio, e o produto da sua redução é o corante rosa, resorufina. De tal forma que, a respiração aeróbica de bactérias é capaz de reduzir a resazurina (azul) à resorufina (rosa), indicando assim, o crescimento da colônia bacteriana (DALLAN et al, 2020).

Após o período de 24 h de incubamento de ambas as placas (CIM e CBM), foram realizadas as leituras. Na leitura da CIM (placa de 96 poços), consideraram-se positivos (com crescimento bacteriano) os poços onde a resazurina foi reduzida à resorufina, resultando em mudança de cor (de azul para rosa). Na leitura da CBM (placa de Petri) foram considerados positivos os poços onde ocorreu crescimento de colônia bacteriana.

4.3 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

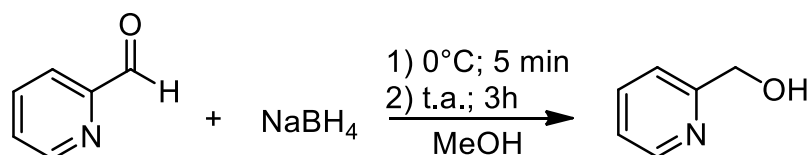
Nesta seção serão descritas as sínteses do ligante **L** e dos complexos obtidos, bem como o procedimento experimental referente à atividade antibacteriana.

4.3.1 Síntese dos materiais de partida

Nesta seção são descritas as sínteses dos precursores necessários para a obtenção do ligante **L**, bem como a síntese do mesmo.

4.3.1.1 Síntese da 2-(metanol)piridina (adaptado de MOELANDS et al, 2014)

Esquema 6 – Síntese da 2-(metanol)piridina.



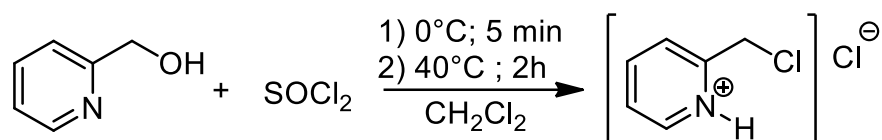
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 100 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio e resfriado a 0°C com banho de gelo, adicionou-se metanol anidro (35,0 mL) e piridin-2-ilaldeído (33,1 mmol; 3,20 mL). Posteriormente, adicionou-se o tetra-hidretoborato de sódio (33,1 mmol; 1,25 g). Após 5 min, conduziu-se a reação à temperatura ambiente por 3 h. Após o período reacional, reduziu-se o solvente no rotaevaporador, e ajustou-se o pH do meio para 5 utilizando uma solução 1,0 M de HCl. Adicionou-se solução saturada de cloreto de sódio e extraiu-se a mistura com diclorometano. Removeu-se a fase orgânica no rotaevaporador, e obteve-se o produto desejado.

C₆H₇NO: 109,13 g·mol⁻¹; óleo amarelado. Rendimento: 60,0 % (2,16 g) baseado no 2-piridinocarbaldeído.

4.3.1.2 Síntese do cloridrato de 2-(clorometil)piridina (adaptado de MOELANDS et al, 2014)

Esquema 7 – Síntese do cloridrato de 2-(clorometil)piridina.



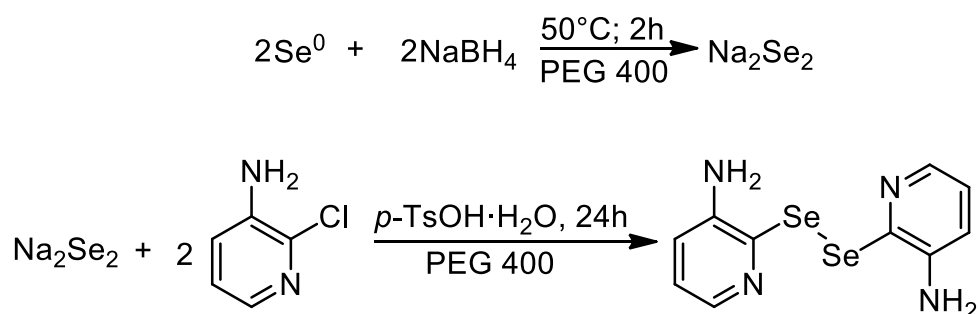
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 100 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio e resfriado a 0 °C com banho de gelo, adicionou-se diclorometano anidro (35,0 mL) e 2-(metanol)piridina (19,8 mmol; 2,16 g). Vagarosamente, adicionou-se cloreto de tionila (30,3 mmol; 2,20 mL). Após 5 min, conduziu-se a reação à temperatura de refluxo por 2 h. Posteriormente, removeu-se o solvente na linha de alto vácuo e obteve-se o produto desejado.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}$: 164,03 g·mol⁻¹; sólido esbranquiçado altamente higroscópico. Rendimento: 94,0 % (3,07 g) baseado na 2-(metanol)piridina.

4.3.1.3 Síntese do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano (PEGLOW et al, 2017)

Esquema 8 – Síntese do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 100 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio e aquecimento a 50 °C, adicionou-se PEG 400 (40,0 mL) e selênio elementar (12,7 mmol; 1,00 g). Posteriormente, adicionou-se tetra-hidretoborato de sódio (23,2 mmol; 0,878 g) e deixou-se reduzir o selênio por 2 h. Enquanto reduzia-se o selênio, preparou-se em

um béquer uma mistura de 3-amino-2-cloropiridina (10,6 mmol; 1,36 g), ácido *p*-toluenossulfônico monohidratado (21,1 mmol; 4,01 g) e PEG 400 (20,0 mL). Após a redução do selênio, adicionou-se esta mistura ao sistema reacional e reagiu-se por 24 h. Posteriormente, neutralizou-se o pH do meio com uma solução 1,00 M de bicarbonato de sódio e manteve-se o sistema em agitação sob atmosfera ambiente por 1 h. Adicionou-se 100 mL de água deionizada e extraiu-se a mistura aproximadamente 15 vezes, com 200 mL de acetato de etila (a cada extração o solvente orgânico foi removido no rotaevaporador, e foi coletado para posterior reutilização nas extrações seguintes). Removeu-se a fase orgânica no rotaevaporador, e lavou-se o produto com acetato de etila, a fim de remover os resquícios de PEG 400.

$C_{10}H_{10}N_4Se_2$: 344,13 g·mol⁻¹; sólido laranja. Rendimento: 70,0 % (1,28 g) baseado na 3-amino-2-cloropiridina. Ponto de fusão: 188 – 190 °C.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 7,74 (dd; *J* = 4,35 e 1,65 Hz; 2H); 7,06 (dd; *J* = 4,36 e 3,69 Hz; 2H); 7,00 (dd; *J* = 8,06 e 1,66 Hz; 2H); 5,77 (s, 4H); (Anexo A1).

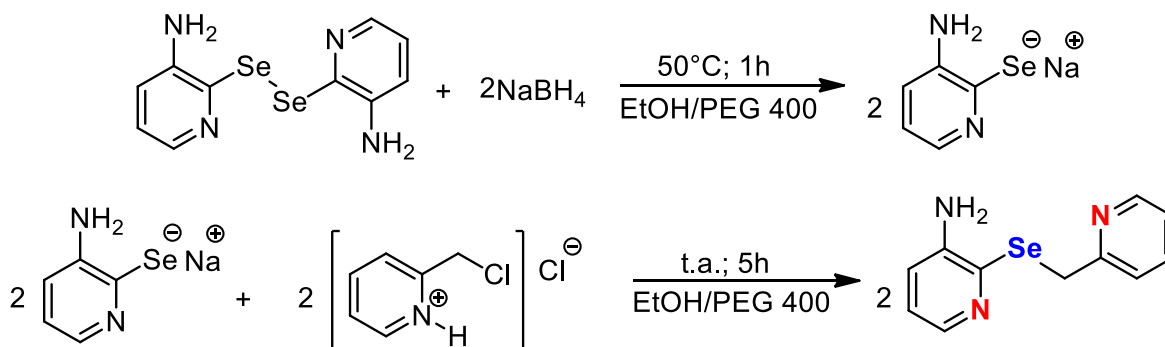
¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 146,1; 137,9; 136,3; 124,9; 121,3; (Anexo A2).

⁷⁷Se RMN (76 MHz, DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 438; (Anexo A3).

O deslocamento químico no espectro de ⁷⁷Se, para o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano em DMSO-*d*₆, foi atribuído utilizando uma solução de 1,2-difenildisselano em DMSO-*d*₆ (470 ppm) como um padrão externo (KARRI et al, 2020).

4.3.1.4 Síntese da 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (L) (PEGLOW et al, 2017)

Esquema 9 – Síntese do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (L).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 100 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio e aquecimento a 50 °C, adicionou-se PEG 400 (30,0 mL), etanol (9,00 mL) e 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano (2,00 mmol; 0,688 g). Adicionou-se tetra-hidretoborato de sódio (5,00 mmol; 0,189 g) e deixou-se reduzir o disselano por 1 h. Posteriormente, adicionou-se o cloridrato 2-(clorometil)piridina (4,50 mmol; 0,738 g) e reagiu-se à temperatura ambiente por 5 h. Após o período reacional, neutralizou-se o pH do meio com solução saturada de bicarbonato de sódio, adicionou-se 50 mL de água deionizada, e extraiu-se a mistura cinco vezes com acetato de etila (100 mL cada extração). Quando necessário, purificou-se o produto por coluna cromatográfica utilizando acetato de etila/hexano (45/55 %) como eluentes.

$C_{11}H_{11}N_3Se$: 264,19 g·mol⁻¹; Óleo laranja-amarelado que solidifica na geladeira. Rendimento: 80,0 % (0,845 g) baseado no disselano.

FT-IR (cm⁻¹): $\nu_a(NH_2) = 3412$; $\nu_s(NH_2) = 3288$; $\nu(C-H)_{ar} = 3050$; $\nu_a(C-H)_{al} = 3005$; $\nu_s(C-H)_{al} = 2927$; $\delta(NH_2) = 1608$; $\nu(C=C) = 1566$; $\nu(C=N) = 1421$; $\nu(C-NH_2) = 1310$; $\delta(C-H)_{ar} = 798, 773$; $\delta_{fp}(NH_2) = 662$; $\delta(C-Se-C) = 557$; $\delta(C-NH_2) = 441$; (Figura 37).

¹H RMN (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,48 (d, $J = 4,00$ Hz; 1H - H_k); 7,98 - 7,97 (m, 1H - H_e); 7,51 (td, $J = 7,64$ e 1,43 Hz; 1H - H_i); 7,26 (d, $J = 7,81$ Hz; 1H - H_h); 7,08 - 7,06 (m, 1H - H_j); 6,93 (dd, $J = 4,59$ e 3,30 Hz; 1H - H_d); 6,84 (dd, $J = 7,91$ e 1,26 Hz; 1H - H_c); 4,53 (s, 2H - H_f, H_g); 3,89 (br, 2H - H_a, H_b); (Figura 40).

^{13}C RMN (150 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 159,4$ (C7); 149,3 (C11); 143,1 (C5); 140,1 (C1); 139,8 (C4); 136,5 (C9); 123,2 (C8); 122,2 (C10); 121,7 (C2); 120,7 (C3); 31,4 (C6); (Figura 49).

^{77}Se RMN (114 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 330$; (Anexo A4).

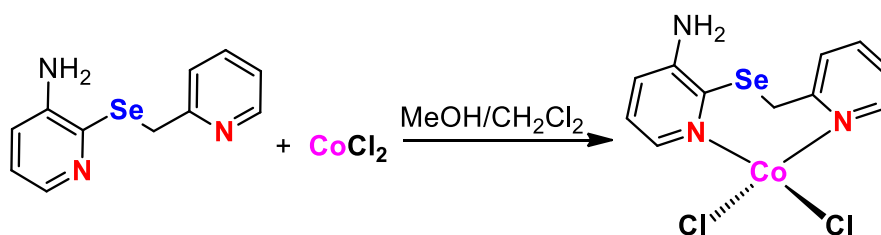
UV-Vis [$\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (80/20 %)]: λ_{max} (nm) = 268,2; ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 4874 (Figura 59).

4.3.2 Síntese dos complexos metálicos

Nesta seção são descritas as sínteses dos compostos de coordenação.

4.3.2.1 Síntese do complexo 1 [CoCl_2L]

Esquema 10 – Síntese do complexo 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um tubo de ensaio, solubilizou-se o ligante **L** (0,100 mmol; 26,4 mg) em diclorometano (2,00 mL). Em outro tubo de ensaio, solubilizou-se CoCl_2 (0,100 mmol; 13,0 mg) em metanol (2,00 mL). À solução do ligante, adicionou-se 0,50 mL de metanol, a fim de formar a interface inicial. Posteriormente, adicionou-se lentamente a solução do sal metálico sobre a solução do ligante, e armazenou-se o tubo de ensaio protegido da luz. Após um dia, cristais verdes foram obtidos.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{CoN}_3\text{Se}$: 394,02 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sólido verde escuro cristalino. Rendimento cristalino: 74,0 % (0,0291 g) baseado no CoCl_2 . Ponto de fusão: 218 – 220 °C.

Análise elementar: teórica (%): C: 33,53; H: 2,81; N: 10,66;

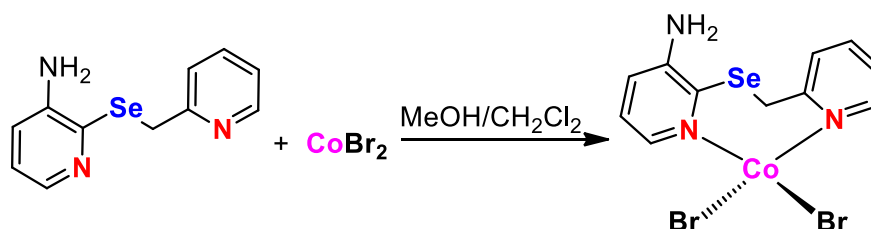
experimental (%): C: 33,29; H: 2,88; N: 10,54.

FT-IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{a}}(\text{NH}_2) = 3437$; $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) = 3334$; $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3065$; $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})_{\text{al}} = 3005$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{al}} = 2942$; $\delta(\text{NH}_2) = 1615$; $\nu(\text{C=C}) = 1565$; $\nu(\text{C=N}) = 1427$; $\nu(\text{C-NH}_2) = 1323$; $\delta(\text{C-H})_{\text{ar}} = 789$; $\delta(\text{C-Se-C}) = 584$; $\delta(\text{C-NH}_2) = 417$; $\nu(\text{Co-Cl}) = 336, 313$; $\nu(\text{Co-N}) = 275, 239$; (Figura 38).

UV-Vis [H₂O/DMSO (80/20 %)]: λ_{\max} (nm) = 268,0; ϵ_{\max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 5575 (Figura 59).

4.3.2.2 Síntese do complexo **2** [CoBr₂L]

Esquema 11 – Síntese do complexo **2**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um tubo de ensaio, solubilizou-se o ligante **L** (0,100 mmol; 26,4 mg) em diclorometano (2,00 mL). Em outro tubo de ensaio, solubilizou-se CoBr₂ (0,100 mmol; 21,9 mg) em metanol (2,00 mL). À solução do ligante, adicionou-se 0,50 mL de metanol, a fim de formar a interface inicial. Posteriormente, adicionou-se lentamente a solução do sal metálico sobre a solução do ligante, e armazenou-se o tubo de ensaio protegido da luz. Após um dia, cristais verdes foram obtidos.

C₁₁H₁₁Br₂CoN₃Se: 482,93 g·mol⁻¹. Sólido verde escuro cristalino. Rendimento cristalino: 74,0 % (0,0357 g) baseado no CoBr₂. Ponto de fusão: 218 – 220 °C.

Análise elementar: teórica (%): C: 27,36; H: 2,30; N: 8,70;

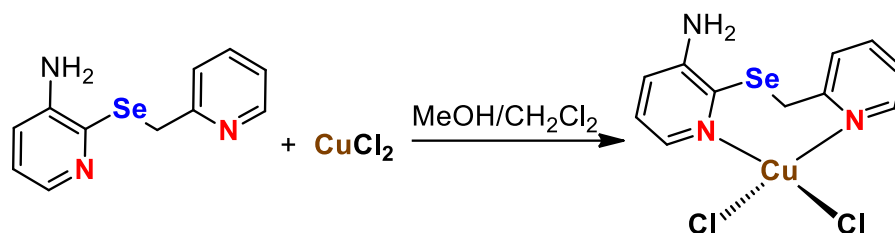
experimental (%): C: 27,50; H: 2,25; N: 8,67.

FT-IR (cm⁻¹): $\nu_a(\text{NH}_2)$ = 3396; $\nu_s(\text{NH}_2)$ = 3314; $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ = 3066; $\nu_a(\text{C-H})_{\text{al}}$ = 3002; $\nu_s(\text{C-H})_{\text{al}}$ = 2952; $\delta(\text{NH}_2)$ = 1612; $\nu(\text{C=C})$ = 1563; $\nu(\text{C=N})$ = 1438; $\nu(\text{C-NH}_2)$ = 1326; $\delta(\text{C-H})_{\text{ar}}$ = 795; $\delta(\text{C-Se-C})$ = 586; $\delta(\text{C-NH}_2)$ = 420; $\nu(\text{Co-Br})$ = 341, 327; $\nu(\text{Co-N})$ = 275, 255; (Anexo C1).

UV-Vis [H₂O/DMSO (80/20 %)]: λ_{\max} (nm) = 268,0; ϵ_{\max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 5650 (Figura 59).

4.3.2.3 Síntese do complexo **3** [CuCl₂L]

Esquema 12 – Síntese do complexo **3**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um tubo de ensaio, solubilizou-se o ligante **L** (0,100 mmol; 26,4 mg) em diclorometano (2,00 mL). Em outro tubo de ensaio, solubilizou-se CuCl₂ (0,100 mmol; 13,4 mg) em metanol (2,00 mL). À solução do ligante, adicionou-se 0,50 mL de metanol, a fim de formar a interface inicial. Posteriormente, adicionou-se lentamente a solução do sal metálico sobre a solução do ligante, e armazenou-se o tubo de ensaio protegido da luz. Após um dia, cristais marrons foram obtidos.

C₁₁H₁₁Cl₂CuN₃Se: 398,63 g·mol⁻¹. Sólido marrom escuro cristalino. Rendimento cristalino: 86,0 % (0,0343 g) baseado no CuCl₂. Ponto de fusão: 126 – 128 °C.

Análise elementar: teórica (%): C: 33,14; H: 2,78; N: 10,54;

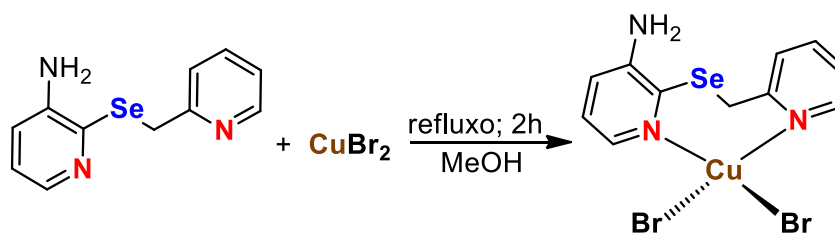
experimental (%): C: 33,05; H: 2,80; N: 10,44.

FT-IR (cm⁻¹): ν_a(NH₂) = 3344; ν_s(NH₂) = 3280; ν(C-H)_{ar} = 3064; ν_a(C-H)_{al} = 3020; ν_s(C-H)_{al} = 2943; δ(NH₂) = 1620; ν(C=C) = 1567; ν(C=N) = 1434; ν(C-NH₂) = 1324; δ(C-H)_{ar} = 802; δ(C-Se-C) = 565; δ(C-NH₂) = 433; ν(Cu-Cl) = 312, 295; ν(Cu-N) = 250, 233; (Anexo C2).

UV-Vis [H₂O/DMSO (80/20 %)]: λ_{max} (nm) = 268,0; ε_{max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 6200 (Figura 60).

4.3.2.4 Síntese do complexo **4** [CoBr₂L]

Esquema 13 – Síntese do complexo **4**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 50 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera ambiente, adicionou-se metanol (6,00 mL), brometo de cobre(II) (0,200 mmol; 44,8 mg) e o ligante **L** (0,200 mmol; 52,8 mg). Conduziu-se a reação à temperatura de refluxo por 2 h. Durante o período reacional, formou-se o produto na forma de um precipitado. Após o término da reação, filtrou-se o precipitado para posterior caracterização.

$C_{11}H_{11}Br_2CuN_3Se$: 487,54 g·mol⁻¹. Sólido marrom-avermelhado obtido durante a reação. Rendimento de precipitado: 48,0 % (0,0468 g) baseado no $CuBr_2$. Ponto de fusão: 138 – 140 °C.

Análise elementar: teórica (%): C: 27,10; H: 2,27; N: 8,62;

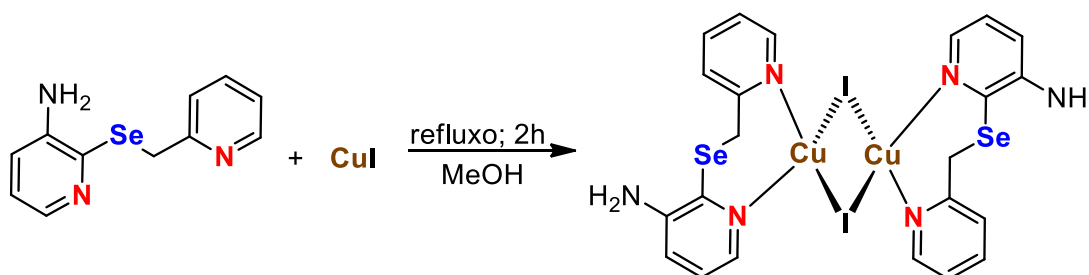
experimental (%): C: 27,44; H: 2,36; N: 8,60.

FT-IR (cm⁻¹): $\nu_a(NH_2) = 3353$; $\nu_s(NH_2) = 3279$; $\nu(C-H)_{ar} = 3073$; $\nu_a(C-H)_{al} = 3020$; $\nu_s(C-H)_{al} = 2935$; $\delta(NH_2) = 1616$; $\nu(C=C) = 1567$; $\nu(C=N) = 1434$; $\nu(C-NH_2) = 1322$; $\delta(C-H)_{ar} = 800$; $\delta(C-Se-C) = 563$; $\delta(C-NH_2) = 432$; $\nu(Cu-Br) = 330, 293$; $\nu(Cu-N) = 257, 235$; (Anexo C3).

UV-Vis [$H_2O/DMSO$ (80/20 %)]: λ_{max} (nm) = 267,6; ϵ_{max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 3989 (Figura 59).

4.3.2.5 Síntese do complexo **5** [$Cu_2(\mu-I)_2L_2$]

Esquema 14 – Síntese do complexo **5**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um balão de duas bocas de 50 mL, munido de sistema para agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera ambiente, adicionou-se metanol (6,00 mL), iodeto de cobre(I) (0,200 mmol, 38,0 mg) e o ligante **L** (0,200 mmol; 52,8 mg). Conduziu-se a reação à temperatura de refluxo por 2 h. Durante o período reacional, formou-se o produto na forma de um precipitado. Após o término da reação, filtrou-se o precipitado para posterior caracterização. Armazenou-se o

filtrado em um tubo de ensaio protegido da luz, para cristalização do produto em solução. Após um dia, traços do produto foram obtidos na forma cristalina.

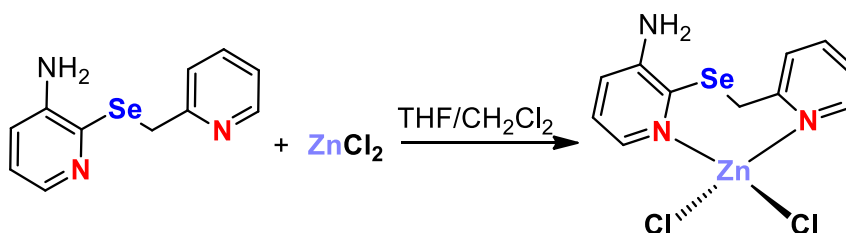
$C_{22}H_{22}Cu_2I_2N_6Se_2$: 909,27 g·mol⁻¹. Sólido amarelo-alaranjado obtido durante a reação. Traços cristalinos obtidos da solução-mãe Após um dia. Rendimento de precipitado: 71,0 % (0,0646 g) baseado no CuI. Ponto de fusão: 172 – 174 °C.

FT-IR (cm⁻¹): $\nu_a(NH_2) = 3408$; $\nu_s(NH_2) = 3304$; $\nu(C-H)_{ar} = 3064$; $\nu_a(C-H)_{al} = 3016$; $\nu_s(C-H)_{al} = 2984$; $\delta(NH_2) = 1615$; $\nu(C=C) = 1565$; $\nu(C=N) = 1401$; $\nu(C-NH_2) = 1313$; $\delta(C-H)_{ar} = 829$; $\delta(C-Se-C) = 556$; $\delta(C-NH_2) = 449$; $\nu(Cu-I) = 359, 315$; $\nu(Cu-N) = 291$; (Anexo C4).

UV-Vis [H₂O/DMSO (80/20 %)]: λ_{max} (nm) = 268,6; ϵ_{max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 605,4 (Figura 59).

4.3.2.6 Síntese do complexo **6** [ZnCl₂L]

Esquema 15 – Síntese do complexo **6**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um tubo de ensaio, solubilizou-se o ligante **L** (0,100 mmol; 26,4 mg) em diclorometano (2,00 mL). Em outro tubo de ensaio, solubilizou-se ZnCl₂ (0,100 mmol; 13,6 mg) em tetraidrofurano (2,00 mL). À solução do ligante, adicionou-se 0,50 mL de tetraidrofurano, a fim de formar a interface inicial. Posteriormente, adicionou-se lentamente a solução do sal metálico sobre a solução do ligante, e armazenou-se o tubo de ensaio protegido da luz. Após um dia, cristais amarelos foram obtidos.

$C_{11}H_{11}Cl_2ZnN_3Se$: 400,47 g·mol⁻¹. Sólido amarelo cristalino. Rendimento cristalino: 92,0 % (0,0368 g) baseado no ZnCl₂. Ponto de fusão: 215 – 217 °C.

Análise elementar: teórica (%): C: 32,99; H: 2,77; N: 10,49;
experimental (%): C: 32,52; H: 2,76; N: 10,32.

FT-IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{a}}(\text{NH}_2) = 3438$; $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) = 3335$; $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3068$; $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})_{\text{al}} = 3033$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{al}} = 3007$; $\delta(\text{NH}_2) = 1615$; $\nu(\text{C=C}) = 1567$; $\nu(\text{C=N}) = 1430$; $\nu(\text{C-NH}_2) = 1315$; $\delta(\text{C-H})_{\text{ar}} = 791$; $\delta(\text{C-Se-C}) = 584$; $\delta(\text{C-NH}_2) = 416$; $\nu(\text{Zn-Cl}) = 314, 300$; $\nu(\text{Zn-N}) = 275$; (Anexo C5).

^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 8,48$ (ddd, $J = 4,00$; 1,75 e 0,89 Hz; 1H - H_k); 7,86 (dd, $J = 4,21$ e 1,92 Hz; 1H - H_e); 7,69 (td, $J = 7,67$ e 1,84 Hz; 1H - H_i); 7,39 (d, $J = 7,83$; 1H - H_h); 7,22 (ddd, $J = 4,89$; 1,47 e 1,13 Hz; 1H - H_j); 6,99 - 6,93 (m, 2H - H_c, H_d); 5,04 (br, 2H - H_a, H_b); 4,51 (s, 2H - H_f, H_g); (Figura 41).

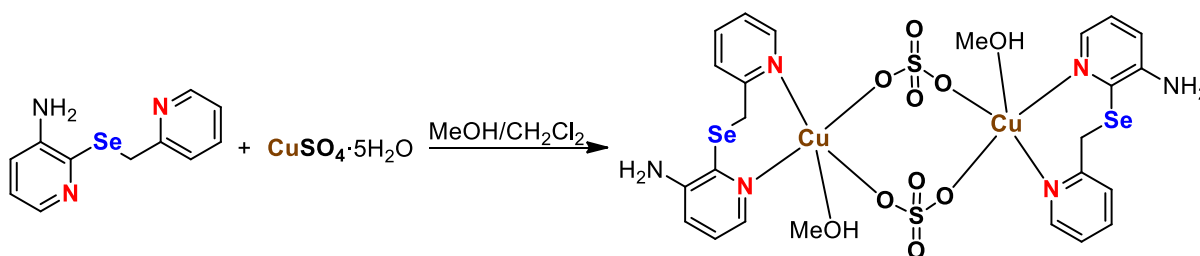
^{13}C RMN (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 159,8$ (C_7); 149,5 (C_{11}); 144,1 (C_5); 139,3 (C_1); 138,5 (C_4); 137,4 (C_9); 123,6 (C_8); 122,4 (C_{10}); 122,0 (C_2); 120,2 (C_3); 30,4 (C_6); (Figura 50).

^{77}Se RMN (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{ppm}) = 353$; (Anexo A5).

UV-Vis [$\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (80/20 %)]: λ_{max} (nm) = 268,4; ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 5456 (Figura 59).

4.3.2.7 Síntese do complexo **7** [$\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-SO}_4)_2$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$

Esquema 16 – Síntese do complexo **7**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um tubo de ensaio, solubilizou-se o ligante **L** (0,100 mmol; 26,4 mg) em diclorometano (2,00 mL). Em outro tubo de ensaio, solubilizou-se sulfato de cobre(II) penta-hidratado (0,100 mmol; 25,0 mg) em metanol (2,00 mL). À solução do ligante, adicionou-se 0,50 mL de metanol, a fim de formar a interface inicial. Posteriormente, adicionou-se lentamente a solução do sal metálico sobre a solução do ligante, e armazenou-se o tubo de ensaio protegido da luz. Após um dia, cristais verdes foram obtidos.

7,82; 1H – H_h); 7,18 (ddd, $J = 4,86; 1,40$ e $1,13$ Hz; 1H – H_i); 6,95 - 6,89 (m, 2H – H_c, H_d); 5,02 (br, 2H – H_a, H_b); 4,47 (s, 2H – H_f, H_g); (Figura 42).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 159,2 (C7); 149,0 (C11); 143,4 (C5); 138,9 (C1); 138,0 (C4); 136,6 (C9); 122,9 (C8); 121,8 (C10); 121,4 (C2); 119,5 (C3); 29,9 (C6); (Figura 51).

⁷⁷Se RMN (76 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 332; (Anexo A6).

UV-Vis [H₂O/DMSO (80/20 %)]: λ_{\max} (nm) = 268,2; ϵ_{\max} (M⁻¹·cm⁻¹) = 5392 (Figura 59).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão reportadas, inicialmente, as caracterizações estruturais dos oito complexos sintetizados. Posteriormente, serão apresentados os resultados referentes aos testes das atividades dos materiais de partida e dos compostos obtidos frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522).

Derivada do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano, a molécula 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**), reportada por Peglow e colaboradores em 2017, apresenta grande potencial como ligante na química de coordenação. Todavia, nada se sabe a respeito de complexos contendo esta molécula como ligante, ou até mesmo estudos quanto a potenciais aplicações da mesma.

5.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

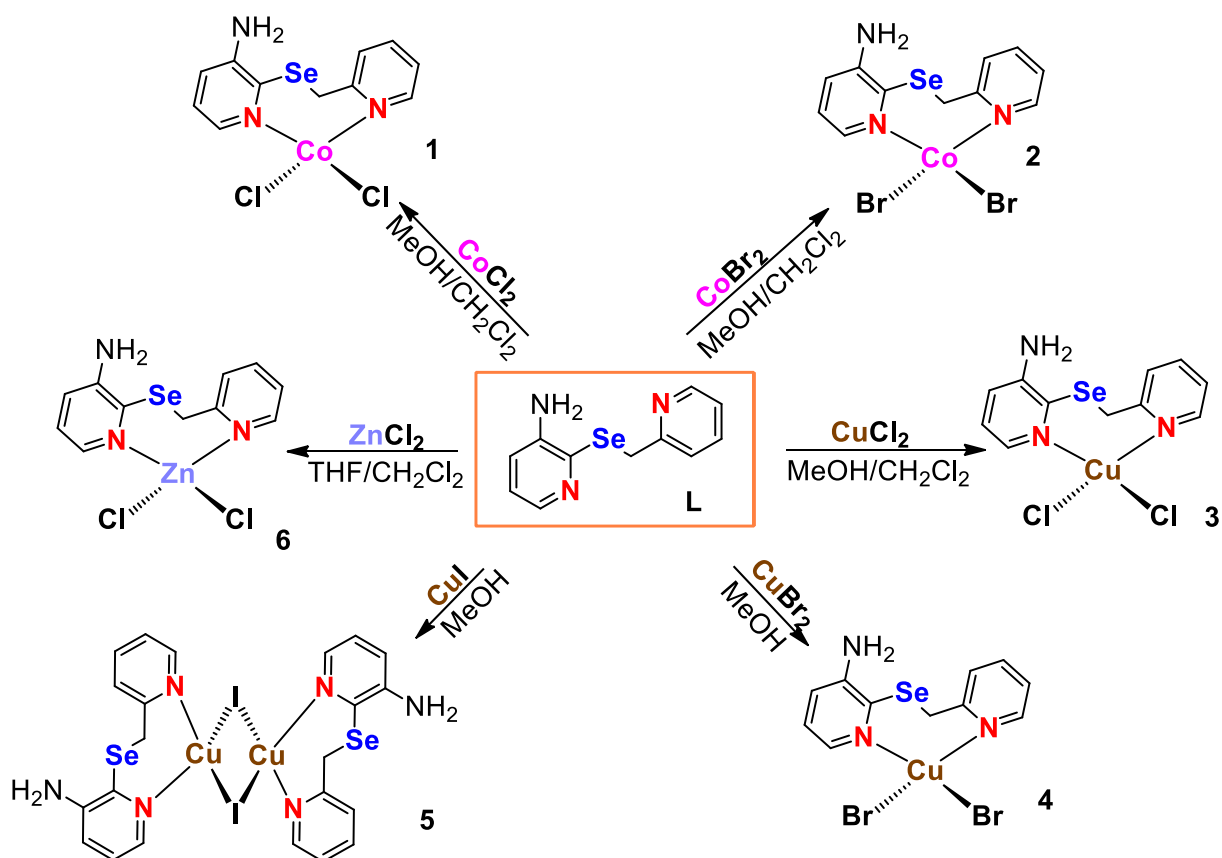
Levando em conta a versatilidade e a variedade de estruturas já reportadas na literatura com derivados do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano, especialmente do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano, e a ausência de quaisquer derivados de coordenação da 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**), oito novos complexos derivados do ligante **L** foram sintetizados. Dentre estes, seis complexos derivados de haletos metálicos (Esquema 18) e dois complexos derivados de sulfatos metálicos (Esquema 19). Os complexos **1-3**, **6** e **7** foram sintetizados através de reações de interface entre o ligante **L** e os sais de interesse, enquanto os análogos **4**, **5** e **8** foram obtidos através de reações convencionais em balão.

Neste trabalho, adotou-se como estratégia de síntese o sistema de reação em interface através da técnica de sobreposição de solventes, utilizando dois solventes diferentes contendo os materiais de partida solubilizados. Esta técnica é amplamente empregada como estratégia de recristalização, visando a obtenção de monocristais aptos a serem caracterizados por difração de raios X em monocristal, e pode ser adaptada para reações de complexação (CUNHA, 2008; SPINGLER et al, 2012).

As reações de interface são geralmente realizadas em um tubo de vidro com diâmetro interno pequeno (comumente um tubo de ensaio), e basicamente consistem na difusão lenta entre duas soluções: entre um solvente de menor

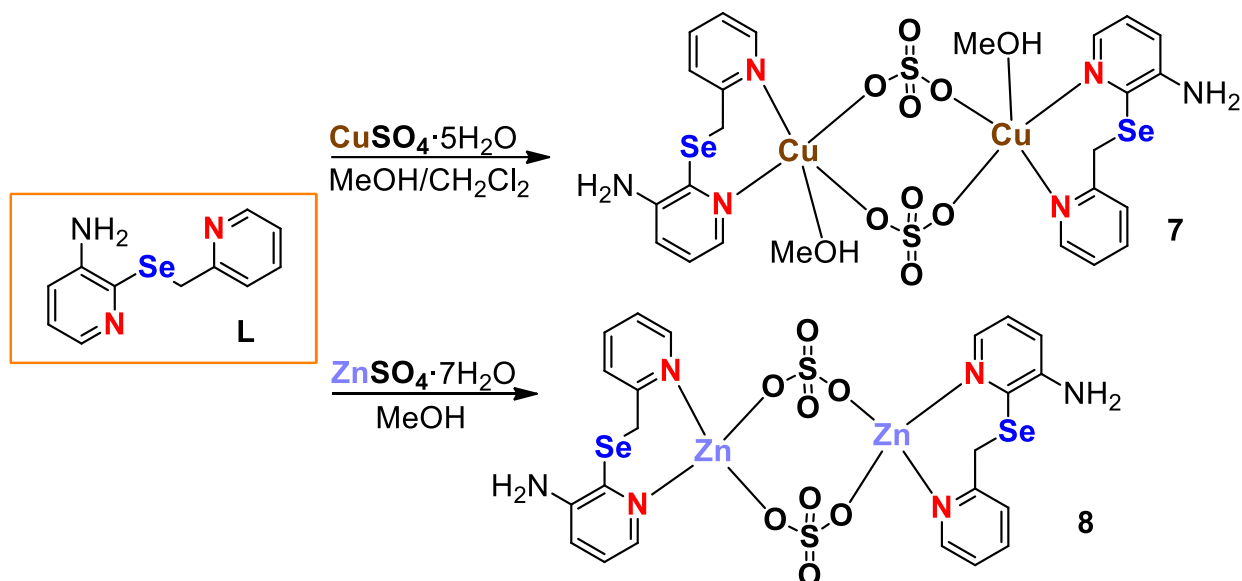
polaridade contendo um dos materiais de partida (1° solução), e outro solvente de maior polaridade contendo o segundo material de partida (2° solução). Os materiais de partida devem ser totalmente solúveis nos solventes selecionados, caso contrário a presença de partículas em suspensão pode levar a formação de cristais geminados. Se necessário, as soluções devem ser previamente filtradas. É importante tomar cuidado durante a sobreposição das soluções, pois uma perturbação na interface pode levar na formação imediata de precipitado. Usualmente, adiciona-se ao tubo a solução do solvente mais denso e cuidadosamente, com auxílio de uma pipeta, realiza-se a sobreposição da solução do solvente menos denso, de maneira a formar uma dupla camada de solventes. Posteriormente, o tubo é selado e através da lenta difusão entre as soluções, cristais serão formados na interface da reação (CUNHA, 2008; SPINGLER et al, 2012).

Esquema 18 – Representação dos complexos 1-6, a partir do ligante L e de seus respectivos haletos metálicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esquema 19 – Representação dos complexos **7-8**, a partir do ligante **L** e de seus respectivos sulfatos metálicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da lenta difusão de líquidos, ocorreu a reação entre os materiais de partida e, conseqüentemente, a formação dos produtos. Concomitantemente, as reações convencionais em balão, do tipo *one-pot*, foram realizadas através da reação direta entre o ligante e o sal de interesse em MeOH , com sistema de refluxo sob atmosfera aberta, durante 2 h. O precipitado referente ao produto em questão foi filtrado após o período reacional, e lavado com CH_2Cl_2 .

Boa parte dos estudos envolvendo a complexação do 1,2-bis(piridin-2-il)diselano e seus derivados, também de ligantes estruturalmente similares ao ligante **L**, utilizam dos solventes MeOH , CH_2Cl_2 , e THF em reações por interface ou balão (PRAKASH et al, 2013; CARGNELUTTI et al, 2015; CHAUDHARI et al, 2017; CARGNELUTTI et al, 2018; CHAUHAN et al, 2018; DIAS et al, 2020). Certamente não são os únicos solventes empregados, porém são relativamente comuns, já que possuem boa capacidade de solubilização de diversos ligantes orgânicos e sais metálicos, além de serem bem voláteis e fáceis de serem removidos a alto vácuo.

Com base na literatura, empregou-se combinações de $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ nas reações de interface de síntese dos compostos **1-3** e **7**, THF/ CH_2Cl_2 para o análogo **6**, e MeOH nas reações de balão para obtenção dos produtos **4,5** e **8**. Para todas as reações de interface, foram testadas as diferentes combinações entre MeOH ,

CH₂Cl₂ e THF. Entretanto, as condições adotadas neste trabalho foram as que levaram a formação de monocristais, com qualidade adequada para estudos por difração de raios X em monocristal. O MeOH é essencial para a formação do produto **7**, e o THF foi empregado na obtenção do análogo **6**, devido a solubilidade do ZnCl₂ neste solvente.

Os complexos **4**, **5** e **8** são obtidos através de reações de balão, devido a baixa solubilidade dos respectivos sais metálicos. Por este mesmo motivo, adotou-se temperatura de refluxo nas reações. Tentativas de recristalização dos precipitados foram realizadas em sistemas de DMF ou DMSO, com éter etílico ou isopropanol (os precipitados possuem baixa solubilidade, sendo solúveis majoritariamente em DMSO). Entretanto, monocristais não foram obtidos, exceto da própria solução-mãe (MeOH) do composto **5**.

Todos os produtos foram obtidos na estequiometria de 1:1 (ligante/sal metálico). Devida à própria natureza 1:1 dos complexos (proporção ligante/metálico na estrutura), um leve excesso do ligante ou do sal metálico não foi necessário para a formação dos mesmos, e não interferiu na estrutura do complexo a ser formado. Nenhum processo de purificação adicional foi empregado para obtenção dos compostos. Os produtos apenas foram lavados com CH₂Cl₂ logo após serem filtrados, a fim de remover resquícios dos materiais de partida. Para as reações de interface, em um período de 24 h os produtos foram obtidos, e para as reações em balão adotou-se 2 h de tempo reacional, similar ao adotado por Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2018). Adicionalmente, observou-se variação de coloração nos sistemas reacionais durante esse período de tempo, e nenhuma mudança visual foi constatada após 2 h.

A Tabela 1 apresenta as condições reacionais empregadas nas sínteses dos complexos **1-8**, juntamente com o rendimento reacional dos mesmos. De maneira geral, os rendimentos são bons, variando entre 74 e 92 %. Os produtos **4** e **8** possuem os menores valores, de aproximadamente 50 %. Nestes casos, acredita-se que outras espécies possam ter se formado em solução, porém as mesmas não foram isoladas.

O mesmo modo de coordenação do ligante **L**, através de ambos os nitrogênios piridínicos, foi observado para os oito complexos. De acordo com a

Teoria HSAB de Pearson, esperava-se maior participação do selênio na coordenação do centro metálico de Cu^I, na estrutura do complexo **5**. Cargnelutti e colaboradores reportam a estrutura polimérica do composto **4'** (Figura 13) derivada do ligante 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina, onde há a coordenação do selênio ao centro de Cu^I (CARGNELUTTI et al, 2018). Acredita-se que é possível promover a participação do átomo de selênio do ligante **L** na coordenação de centros metálicos, se outras condições reacionais forem exploradas. A mesma ideia pode ser aplicada ao grupamento amino, onde diferentes estratégias de síntese devem ser utilizadas para promover a coordenação deste nitrogênio.

Tabela 1 – Condições de reação empregadas nas sínteses dos complexos **1-8**.

Ligante (L)* + Sal metálico* → Produto					
Produto	Sal metálico	Solvente(s)	Temperatura	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	CoCl ₂	MeOH/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	74,0
2	CoBr ₂	MeOH/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	74,0
3	CuCl ₂	MeOH/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	86,0
4	CuBr ₂	MeOH	refluxo	2	48,0
5	CuI	MeOH	refluxo	2	71,0
6	ZnCl ₂	THF/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	96,0
7	CuSO ₄ ·5H ₂ O	MeOH/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	86,0
8	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	MeOH	refluxo	2	47,0

*Todas as reações foram conduzidas em uma relação estequiométrica ligante **L** / sal metálico de 1:1.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os rendimentos dos complexos **1** e **2** foram idênticos, o que indica não haver muita influência dos haletos quando a reatividade dos sais de cobalto(II). Já para os haletos de cobre(II), observa-se diferenças mais consideráveis. Acredita-se que o principal fator associado aos rendimentos inferiores dos compostos **4** e **5** em relação ao **3**, seja a formação de outras espécies em solução, considerando as condições reacionais as quais estes complexos foram obtidos. Além disto, os íons brometo aparentam exercer maior influência na reatividade do sal, uma vez que ambos os produtos **4** e **5** são precipitados obtidos às mesmas condições, e o derivado de CuI apresenta rendimento superior ao análogo CuBr₂.

O complexo **6** apresentou o maior rendimento dentre as oito estruturas. Em contrapartida, o análogo **8** apresentou o menor. Sendo ambos os complexos derivados de zinco(II), a troca dos íons cloreto por sulfato pode estar diretamente associada a diferente reatividade dos sais metálicos, além da possível formação de outras espécies em solução para o composto **8** e, considerando as diferentes condições reacionais, isto também pode ser associado ao rendimento inferior do complexo **8** em relação ao **7**. Para os três complexos derivados de cloretos metálicos (**1**, **3** e **6**), observa-se que o rendimento reacional cresce no sentido $\text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}} < \text{Zn}^{\text{II}}$, o que sugere uma maior afinidade do ligante **L** ao centro de metálico de zinco(II), nesta situação.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (EM MONOCRISTAL E EM PÓ)

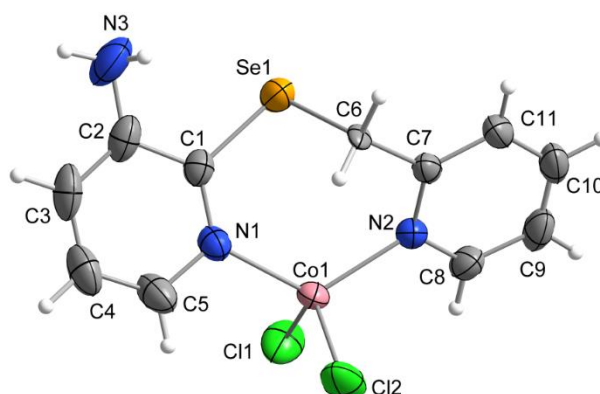
Dentre as estruturas caracterizadas, apenas os compostos **4** e **8** não tiveram suas estruturas elucidadas por difração de raios X em monocristal, pois os mesmos foram obtidos somente na forma de precipitado. Os demais compostos tiveram suas estruturas elucidadas por esta técnica, e os resultados serão descritos ao longo desta seção.

Todos os compostos foram submetidos à difração de raios X em pó. Resultados satisfatórios foram obtidos para os compostos **3**, **5-7**, e os dados referentes a esta técnica serão apresentados ao decorrer desta seção. Para as estruturas **1**, **2**, **4** e **8**, os resultados práticos foram insuficientes em termos de intensidade e resolução dos espectros, mesmo após modificações de parâmetros como tempo de medida e emprego de rotações por minuto.

5.2.1 Complexo 1

O composto **1** foi sintetizado através da reação de interface do ligante **L**, em CH_2Cl_2 , com CoCl_2 , em MeOH. O produto foi obtido na forma de cristais verdes, os quais foram posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal. Os dados cristalográficos obtidos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se ao centro metálico de Co^{II} , através de ambos os átomos de nitrogênio piridínicos. A esfera de coordenação do metal é satisfeita por íons cloreto. A projeção estrutural do composto **1** pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 – Projeção estrutural do complexo 1. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para complexos tetracoordenados, muitas geometrias observadas podem ser difíceis de serem descritas, pois podem não serem próximas nem de uma geometria tetraédrica, nem de uma quadrática. Neste contexto, o parâmetro τ_4 pode ser utilizado para quantificar a geometria de espécies tetracoordenadas com precisão (YANG et al, 2007). Reportado por Yang e colaboradores, o parâmetro τ_4 trata-se de uma fórmula simples que pode ser calculada utilizando ângulos de ligação da esfera de coordenação do metal, e é descrito como:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$

onde α e β são os dois maiores ângulos θ das espécies tetracoordenadas. A Tabela 2 traz os valores de τ_4 observados pelos autores em associação às geometrias atribuídas. Os valores de τ_4 variam de 1,00 para a geometria tetraédrica perfeita até 0,00 para a geometria quadrática perfeita. Geometrias intermediárias como pirâmide de base triangular e gangorra, variam entre 0,00 e 1,00 (YANG et al, 2007).

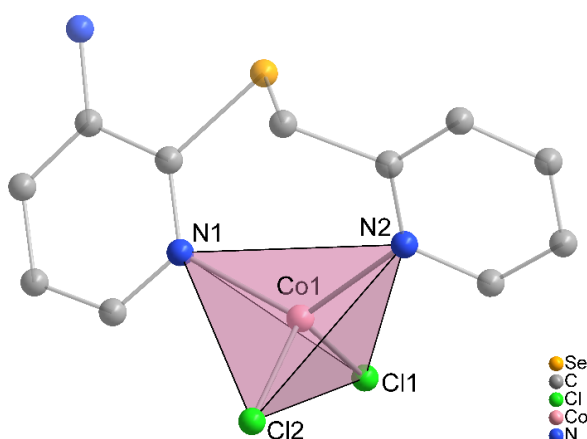
Tabela 2 – Relação entre geometria e parâmetro τ_4 para espécies tetracoordenadas.

Geometria	Parâmetro τ_4
Tetraédrica	1,00
Pirâmide de base triangular	0,85
Gangorra	0,64 – 0,07
Quadrática	0,00

Fonte: Adaptada (YANG et al, 2007).

Para o composto **1**, o centro metálico de Co^{II} adota uma geometria de pirâmide de base triangular distorcida, a qual é confirmada pelo valor de $\tau_4 = 0,87$ (YANG et al, 2007). Os ângulos utilizados para a determinação do parâmetro τ_4 desta estrutura estão descritos na Tabela 3, e a representação de sua geometria de coordenação é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Representação da geometria do átomo de Co^{II} no complexo **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para melhor compreensão do ambiente de coordenação do centro metálico nesta estrutura, alguns comprimentos e ângulos de ligação do complexo **1** podem ser observados na Tabela 3.

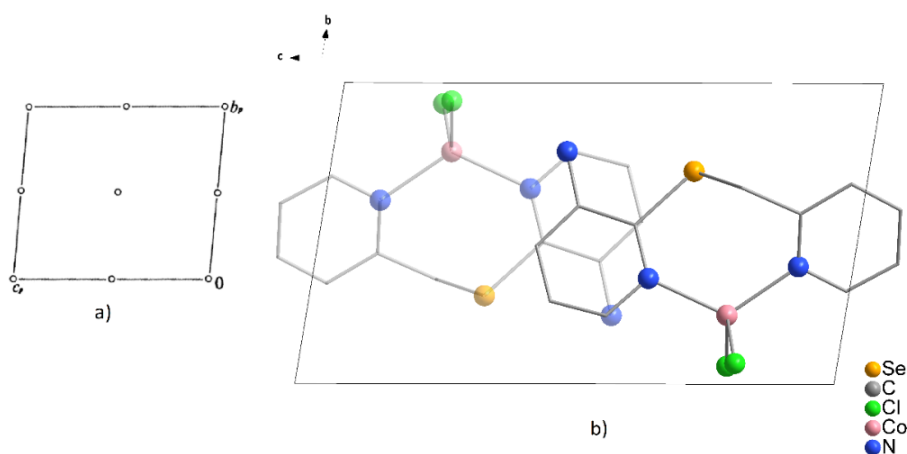
Tabela 3 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **1**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Co1-N1	2,050(4)	N1-Co1-N2	120,72(15)
Co1-N2	2,036(3)	N1-Co1-Cl1	105,00(12)
Co1-Cl1	2,2309(14)	N1-Co1-Cl2	104,97(13)
Co1-Cl2	2,2314(15)	N2-Co1-Cl1	105,74(12)
C1-Se1	1,913(5)	N2-Co1-Cl2	104,46(11)
C6-C7	1,616(5)	Cl1-Co1-Cl2	116,70(7)
Se1-C6	1,982(3)	C1-Se1-C6	97,38(17)
		Se1-C6-C7	106,7(2)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O composto **1** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 17a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$, e a Figura 17b representa a projeção da cela unitária na direção cristalográfica [100].

Figura 17 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **1** na direção cristalográfica [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. A molécula escura está acima do plano, e a clara abaixo do plano.



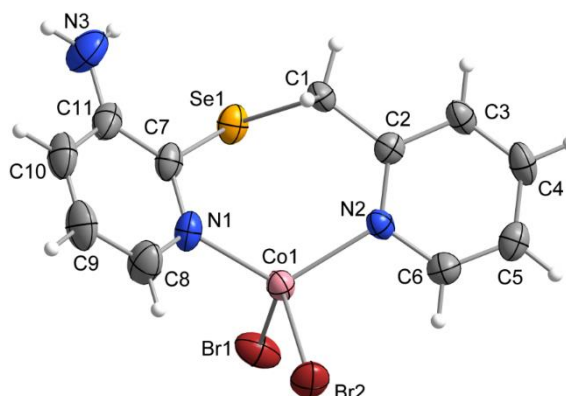
Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 17a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

5.2.2 Complexo 2

O composto **2** foi obtido de maneira análoga ao composto **1**, porém utilizando CoBr_2 . O produto foi obtido na forma de cristais verdes, os quais foram posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal.

Os dados cristalográficos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se ao centro metálico de Co^{II} , através de ambos os átomos de nitrogênio piridínicos. Íons brometo satisfazem a esfera de coordenação do metal. A projeção estrutural do composto **2** pode ser observada na Figura 18.

Figura 18 – Projeção estrutural do complexo **2**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.

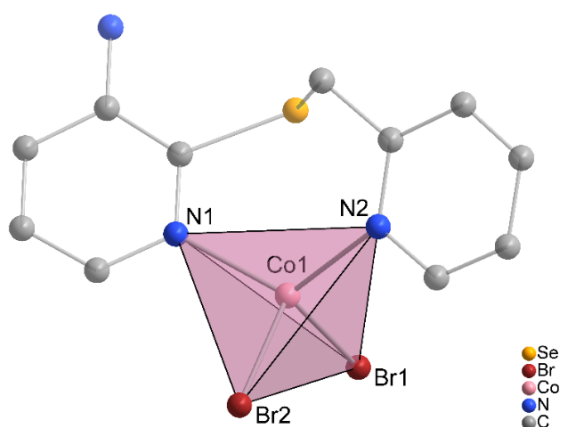


Fonte: Elaborada pelo autor.

No complexo **2**, o centro metálico de Co^{II} adota uma geometria de pirâmide de base triangular distorcida, a qual é confirmada pelo valor de $\tau_4 = 0,90$. Os ângulos utilizados para a determinação do parâmetro τ_4 deste composto estão descritos na Tabela 4, e a representação de sua geometria é evidenciada de acordo com a Figura 19.

A fim de auxiliar na compreensão do ambiente de coordenação do centro metálico desta estrutura, alguns comprimentos e ângulos de ligação do complexo **2** estão apresentados na Tabela 4.

Figura 19 – Representação da geometria do átomo de Co^{II} no complexo **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **2**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Co1-N1	2,027(5)	N1-Co1-N2	117,75(19)
Co1-N2	2,059(4)	N1-Co1-Br1	114,58(14)
Co1-Br1	2,3866(10)	N1-Co1-Br2	103,04(14)
Co1-Br2	2,4224(9)	N2-Co1-Br1	109,13(13)
C7-Se1	1,929(6)	N2-Co1-Br2	103,08(12)
C1-C2	1,522(7)	Br1-Co1-Br2	107,97(3)
Se1-C1	1,976(5)	C1-Se1-C7	97,1(2)
		Se1-C1-C2	112,2(3)

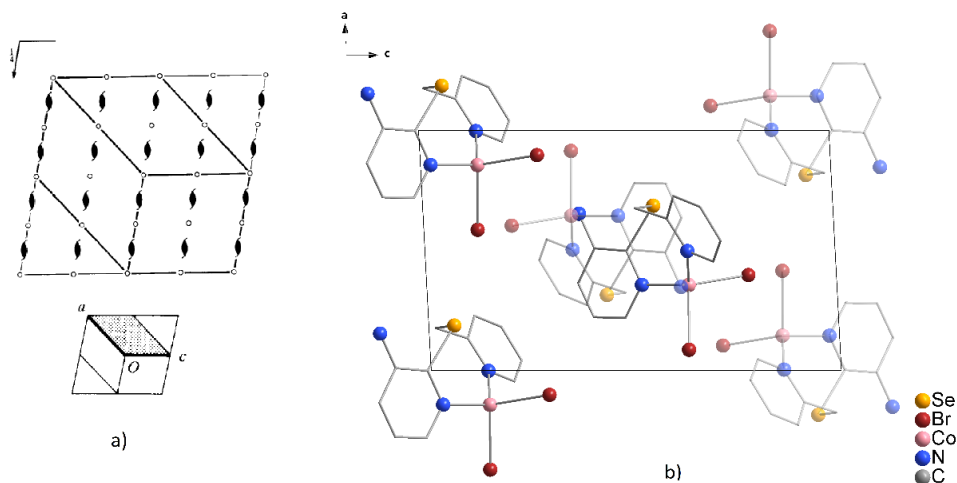
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os comprimentos e ângulos de ligação dos complexos **1** e **2** são similares entre si, de tal forma que as principais variações se dão nas ligações e ângulos envolvendo os diferentes halogênios. Ambos são estruturalmente similares ao composto **1'** (Figura 6) reportada por Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2018).

Os comprimentos de ligação Co-N, bem como o ângulo N-Co-N, são muito similares para as três estruturas. Entretanto, observa-se uma variação mais considerável nos comprimentos Co-Cl entre a estrutura **1'** [2,2319(8) e 2,2462(7)] Å e o produto **1** [2,2309(14) e 2,2314(15)] Å, embora sejam os mesmos halogênios. De maneira geral, todos os ângulos envolvendo as ligações N-Co-Cl apresentam uma pequena diferença, para os três compostos. As diferenças mais apreciáveis estão nos ângulos entre os halogênios, com valores de Cl-Co-Cl 116,70(7)° para **1**, Cl-Co-Cl 121,26(3)° para **1'** e Br-Co-Br 107,97(3)° para **2**.

O composto **2** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 20a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/n$, e a Figura 20b representa a projeção da cela unitária deste complexo na direção cristalográfica [010].

Figura 20 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P2_1/n$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **2** na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.



Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 20a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

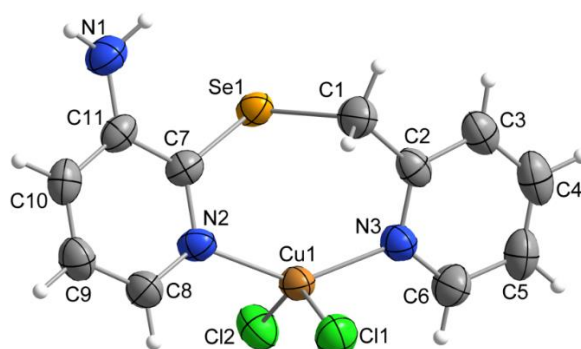
5.2.3 Complexo 3

O complexo **3** foi sintetizado através da mesma metodologia que os análogos de cobalto, porém empregando CuCl_2 . Cristais marrons do produto foram obtidos, e posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal.

Os dados cristalográficos obtidos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se ao centro metálico de Cu^{II} , através de ambos os átomos de nitrogênio piridínicos. A esfera de coordenação do metal é satisfeita por íons cloreto. A projeção estrutural do composto **3** pode ser observada na Figura 21.

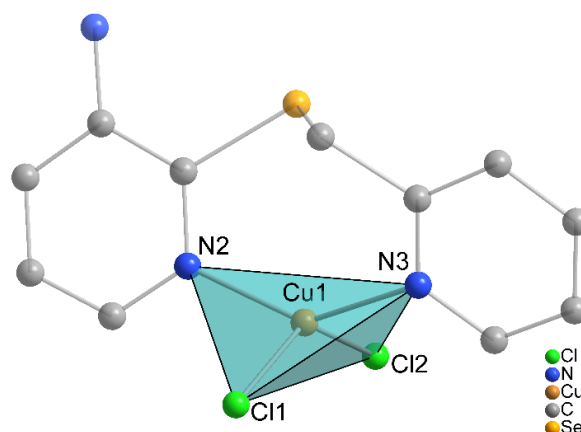
Nesta estrutura, o centro metálico de Cu^{II} adota uma geometria de gangorra distorcida, a qual é confirmada pelo valor de $\tau_4 = 0,60$. Os ângulos utilizados para a determinação do parâmetro τ_4 deste composto estão descritos na Tabela 5, e a representação de sua geometria é evidenciada na Figura 22.

Figura 21 – Projeção estrutural do complexo **3**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Representação da geometria do átomo de Cu^{II} no complexo **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo **3** podem ser observados na Tabela 5.

Os comprimentos e ângulos de ligação deste produto são muito similares ao análogo previamente descrito por Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2018), o composto **2b'** (Figura 8). Uma pequena variação é observada quanto às ligações N-Cu-Cl. A diferença mais apreciável entre as duas estruturas são os ângulos entre os halogênios: Cl-Cu-Cl 141,84(3)° para **2b'** e Cl-Cu-Cl 136,048(2)° para **3**

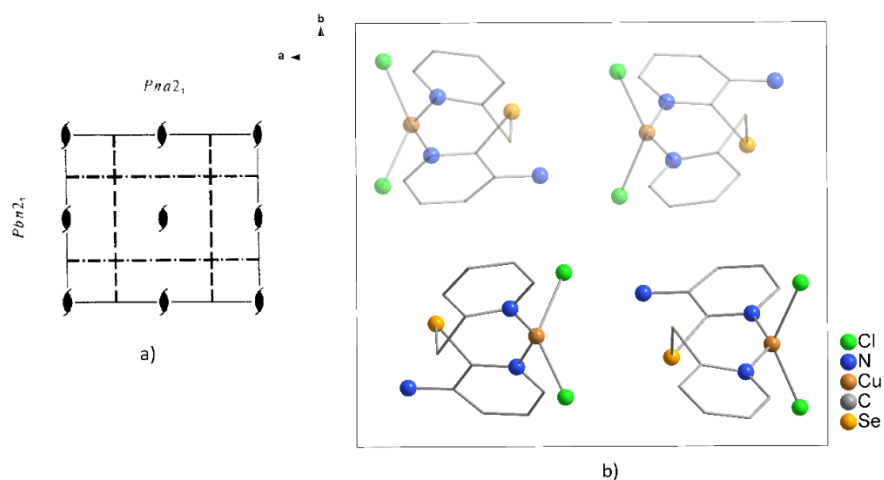
Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **3**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N2	1,9733(1)	N2-Cu1-N3	139,534(2)
Cu1-N3	1,9780(1)	N2-Cu1-Cl1	96,497(2)
Cu1-Cl1	2,2282(1)	N2-Cu1-Cl2	98,471(1)
Cu1-Cl2	2,2392(1)	N3-Cu1-Cl1	96,821(1)
C7-Se1	1,8979(1)	N3-Cu1-Cl2	97,932(2)
C1-C2	1,6306(4)	Cl1-Cu1-Cl2	136,048(2)
Se1-C1	2,1197(1)	C1-Se1-C7	101,762(2)
		Se1-C1-C2	102,305(2)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este complexo cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pna2_1$ (N° 33 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 23a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial $Pna2_1$, e a Figura 23b representa a projeção da cela unitária do complexo **3** na direção cristalográfica [001].

Figura 23 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $Pna2_1$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **3** na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.



Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 23a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

De maneira complementar, os dados de difração de raios X em pó do composto **3** mostram a similaridade entre os dados experimentais obtidos, e os dados teóricos gerados através da estrutura cristalina elucidada por difração de raios X em monocristal. A Figura 24 apresenta a comparação entre os difratogramas teórico e experimental do complexo **3**, juntamente com a indexação dos principais planos cristalográficos. O leve deslocamento observado nos sinais, bem como o alargamento dos picos podem ser ocasionados por diferentes fatores. Tais como condições de cristal imperfeitas, tensões, estruturas mosaico; condições ambientais, como vibração térmica atômica; e condições instrumentais, como tamanho do feixe de raios X, divergência de feixe, e resolução do detector (HE, 2018).

Embora diferentes fatores possam estar associados, comumente, picos alargados podem estar relacionados ao alargamento de partícula ocasionado por cristalitos menores do que, aproximadamente, 100 nm (HE, 2018). De tal forma que, é estabelecida uma relação inversa entre o alargamento do sinal e o tamanho do cristalito, descrita pela equação de Scherrer (LANGFORD, WILSON, 1978). Possivelmente, o alargamento e deslocamento dos sinais observados no difratograma experimental da Figura 24, podem ser provenientes do pequeno tamanho de cristalito do composto **3**, se comparado aos análogos dos demais complexos (HE, 2018).

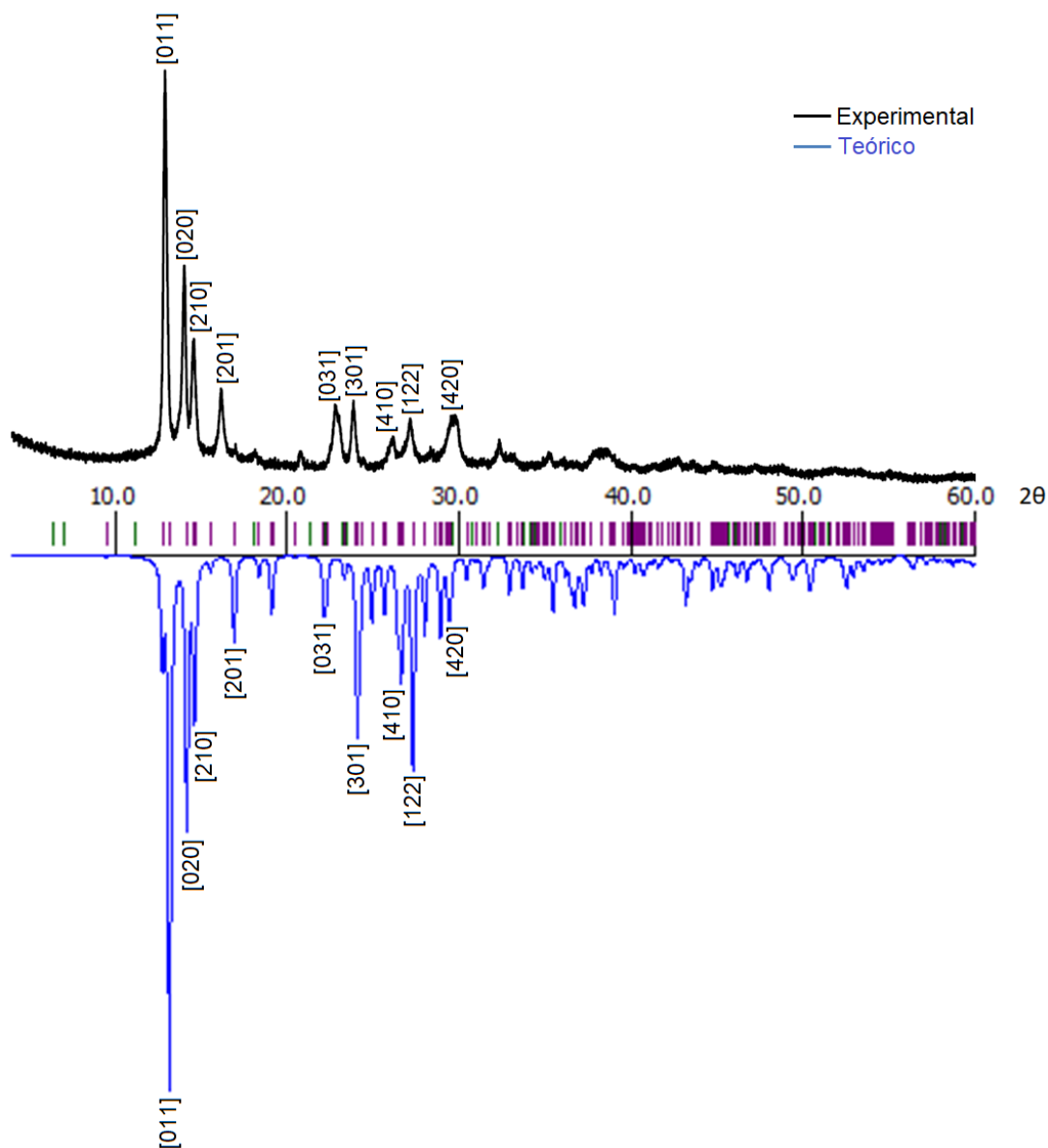
O tamanho médio dos cristalitos, para os complexos caracterizados por difração de raios X em pó, pode ser calculado conforme descrito na seção 4.1.2.2. A Tabela 6 apresenta os valores dos tamanhos médios dos cristalitos (em nm) dos compostos **3**, **5-7**. Nota-se que o complexo **3** apresenta o menor tamanho médio de cristalito, se comparado aos análogos **5-7**, e isto pode ser um fator associado ao alargamento de picos no seu difratograma.

Tabela 6 – Tamanho médio dos cristalitos dos complexos **3**, **5-7**.

Complexo	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
3	183
5	618
6	478
7	435

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24 – Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo **3**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

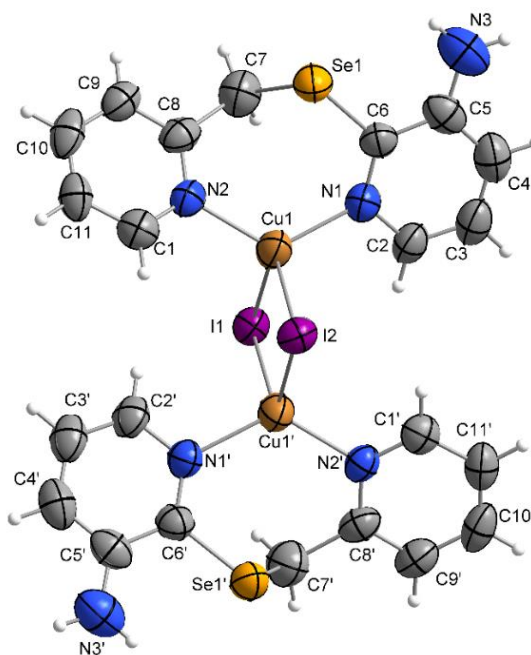
5.2.4 Complexo 5

O complexo **5** foi obtido através de reações sob refluxo, utilizando MeOH como solvente, e Cul como material de partida de cobre(I). O produto ocorre majoritariamente na forma de um precipitado amarelado. Traços de cristais amarelos foram obtidos da solução-mãe, e posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal.

Os dados cristalográficos obtidos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se a um centro metálico de Cu^I, através de ambos os átomos de nitrogênio piridínicos. Analogamente, outra unidade **L** coordena-se a um segundo centro de Cu^I, e ambos os centros metálicos têm suas esferas de coordenação satisfeitas por íons iodeto em ponte. A projeção estrutural do composto **5** pode ser observada na Figura 25.

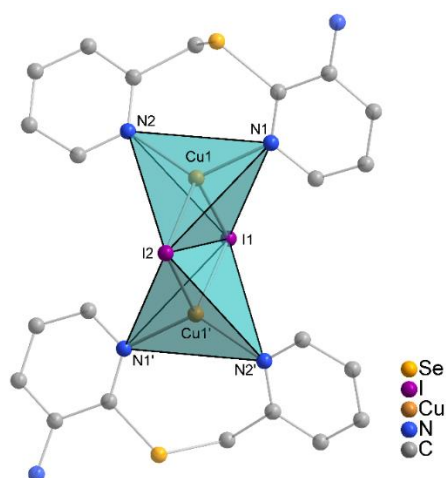
Nesta estrutura, os centros metálicos de Cu^I adotam geometrias de pirâmide de base triangular distorcidas, as quais são confirmadas pelos valores de $\tau_4 = 0,91$. Os ângulos utilizados para a determinação dos parâmetros τ_4 do complexo **5** estão descritos na Tabela 7, e a representação das suas geometrias é evidenciada na Figura 26.

Figura 25 – Projeção estrutural do complexo **5**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Operação de simetria utilizada: $' = (1-x, y, 1/2-z)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 – Representação da geometria dos átomos de Cu^I no complexo **5**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: $\bar{1} = (1-x, y, 1/2-z)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os comprimentos e ângulos de ligação do complexo **5** são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **5**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

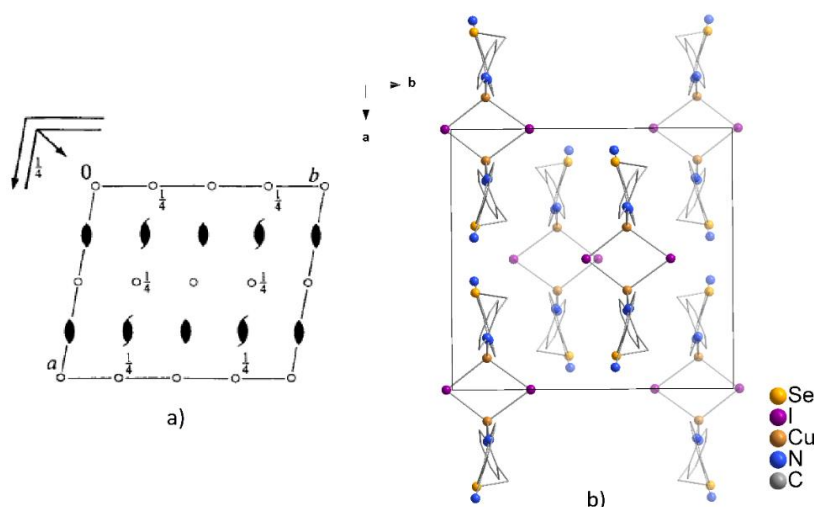
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N1	2,063(12)	N1-Cu1-N2	122,8(5)
Cu1-N2	2,043(11)	N1-Cu1-I1	102,3(3)
Cu1-I1	2,778(3)	N1-Cu1-I2	107,8(3)
Cu1-I2	2,656(2)	N2-Cu1-I1	107,6(3)
C6-Se1	1,899(15)	N2-Cu1-I2	108,8(3)
C7-C8	1,672(17)	I1-Cu1-I2	106,29(8)
Se1-C7	2,013(8)	C6-Se1-C7	99,5(5)
		Se1-C7-C8	103,9(6)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este produto é muito similar a estrutura **3'** (Figura 12), descrita por Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2018). Todos os aspectos envolvendo os centros metálicos ou os iodetos são muito similares. Basicamente, apenas o ângulo entre os nitrogênios apresenta uma certa variação de N-Cu-N 120,69(12)° para a estrutura **3'** e de N-Cu-N 122,8(5)° para o complexo **5**.

Este composto cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (N° 15 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 27a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial $C2/c$, e a Figura 27b representa a projeção da cela unitária na direção cristalográfica $[001]$.

Figura 27 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $C2/c$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **5** na direção cristalográfica $[001]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.

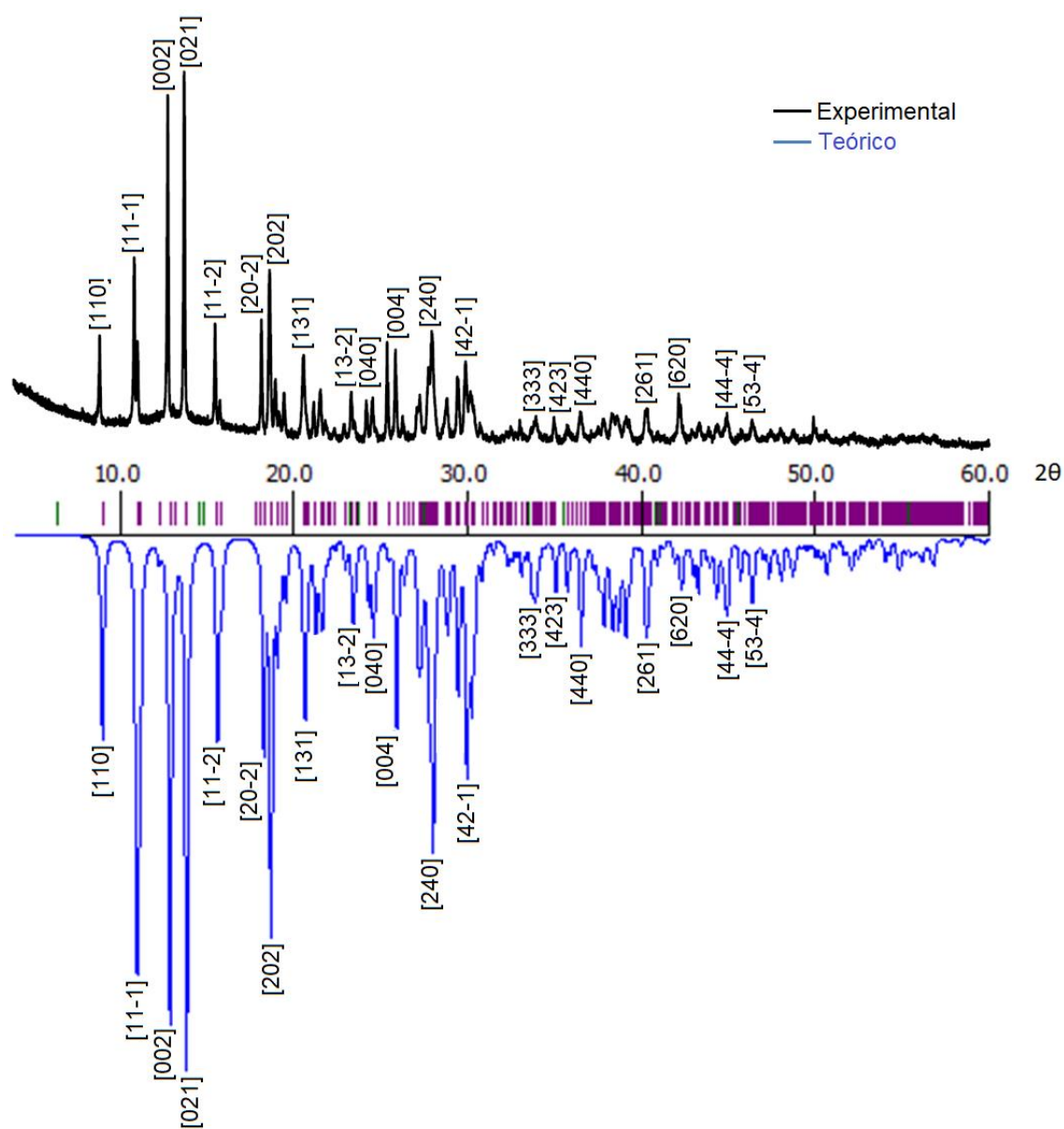


Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 27a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

Adicionalmente, os dados de difração de raios X em pó para o composto **5** são similares aos dados teóricos gerados através da estrutura cristalina determinada por difração de raios X em monocristal. A Figura 28 apresenta a comparação entre os difratogramas teórico e experimental do complexo **5**, bem como a indexação dos principais planos cristalográficos.

Especialmente para este produto, a difração de raios X em pó é de grande importância na sua comprovação estrutural, pois o difratograma teórico foi gerado através das informações obtidas de um único monocristal, enquanto o difratograma experimental foi registrado através do precipitado. De tal forma que, esta análise é capaz de suportar a mesma estrutura para o produto na forma de monocristais e na forma de precipitado. Embora os monocristais sejam obtidos apenas como traços da solução-mãe, há evidência que corroborem para que os mesmos sejam o composto **5**, e não um possível subproduto reacional.

Figura 28 – Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo **5**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.5 Complexo 6

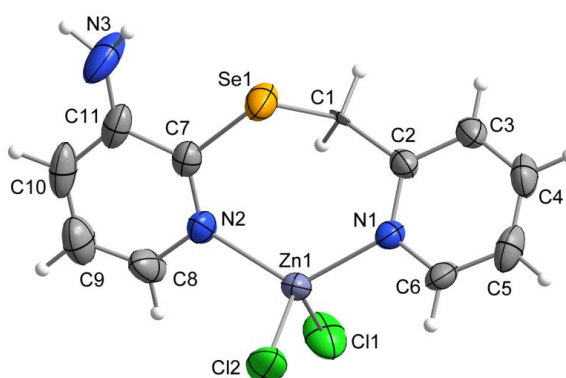
O complexo **6** foi sintetizado através de reações de interface entre o ligante **L** e ZnCl_2 , utilizando THF e CH_2Cl_2 . O produto é obtido na forma de cristais amarelos, os quais são posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal.

Os dados cristalográficos obtidos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se ao centro metálico de Zn^{II} , através de ambos os

átomos de nitrogênio piridínicos. Íons cloreto satisfazem a esfera de coordenação do metal, e a projeção estrutural deste composto pode ser observada na Figura 29.

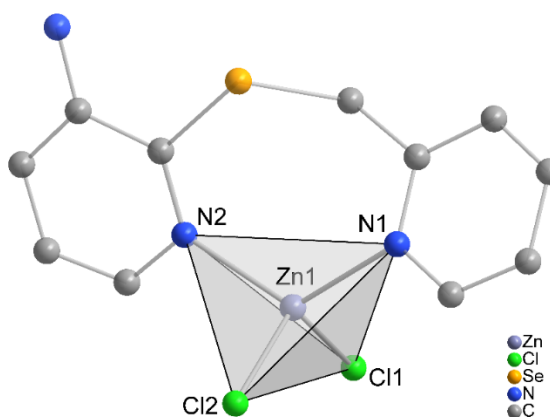
Neste complexo, o centro metálico de Zn^{II} adota uma geometria de pirâmide de base triangular distorcida, a qual é confirmada pelo valor de $\tau_4 = 0,87$. Os ângulos utilizados para a determinação do parâmetro τ_4 do complexo **6** estão descritos na Tabela 8, e a representação de sua geometria é evidenciada na Figura 30.

Figura 29 – Projeção estrutural do complexo **6**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30 – Representação da geometria do átomo de Zn^{II} no complexo **6**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para melhor compreensão do ambiente de coordenação do centro metálico nesta estrutura, alguns comprimentos e ângulos de ligação do complexo **6** podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **6**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

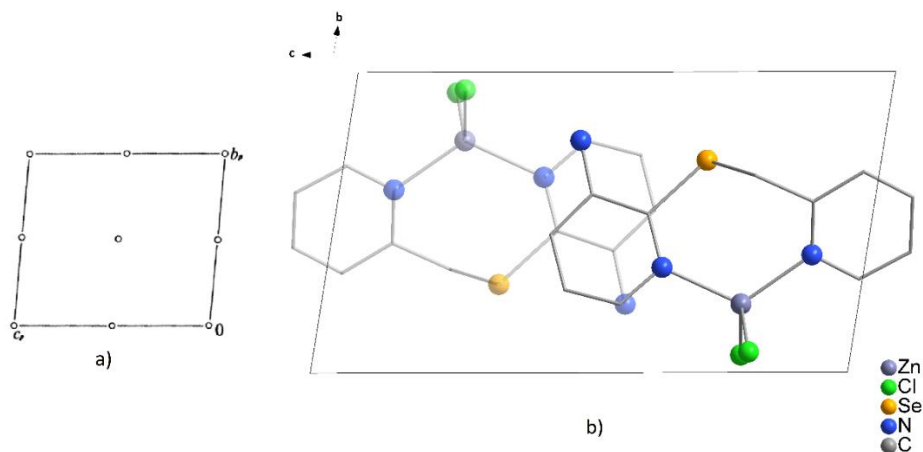
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Zn1-N1	2,0399(1)	N1-Zn1-N2	120,569(5)
Zn1-N2	2,0577(2)	N1-Zn1-Cl1	105,036(3)
Zn1-Cl1	2,2284(1)	N1-Zn1-Cl2	106,025(3)
Zn1-Cl2	2,2256(2)	N2-Zn1-Cl1	104,441(3)
C7-Se1	1,9169(1)	N2-Zn1-Cl2	104,987(3)
C1-C2	1,5938(1)	Cl1-Zn1-Cl2	116,477(2)
Se1-C1	1,9534(1)	C1-Se1-C7	97,825(3)
		Se1-C1-C2	108,140(4)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este complexo é estruturalmente similar ao reportado por Dias e colaboradores, formado pela coordenação do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano ao centro de Zn^{II}, representado no Esquema 5 (DIAS et al, 2020). Pequenas variações nos comprimentos das ligações Zn-N e Zn-Cl são observadas, com os valores de Zn-N [2,067(3) e 2,040(3)] Å e Zn-Cl [2,2586(1) e 2,2721(1)] Å para o reportado pelos autores, e de Zn-N [2,0577(2) e 2,0399(1)] Å e Zn-Cl [2,2284(1) e 2,2256(2)] Å para o produto **6**. O ângulo referente a Cl-Zn-Cl é o que apresenta uma variação mais considerável, descrito como Cl-Zn-Cl 108,60(4)° para a estrutura dos autores, e Cl-Zn-Cl 116,477(2)° para **6**.

O composto **6** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 31a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$, e a Figura 31b representa a projeção da cela unitária na direção cristalográfica [100].

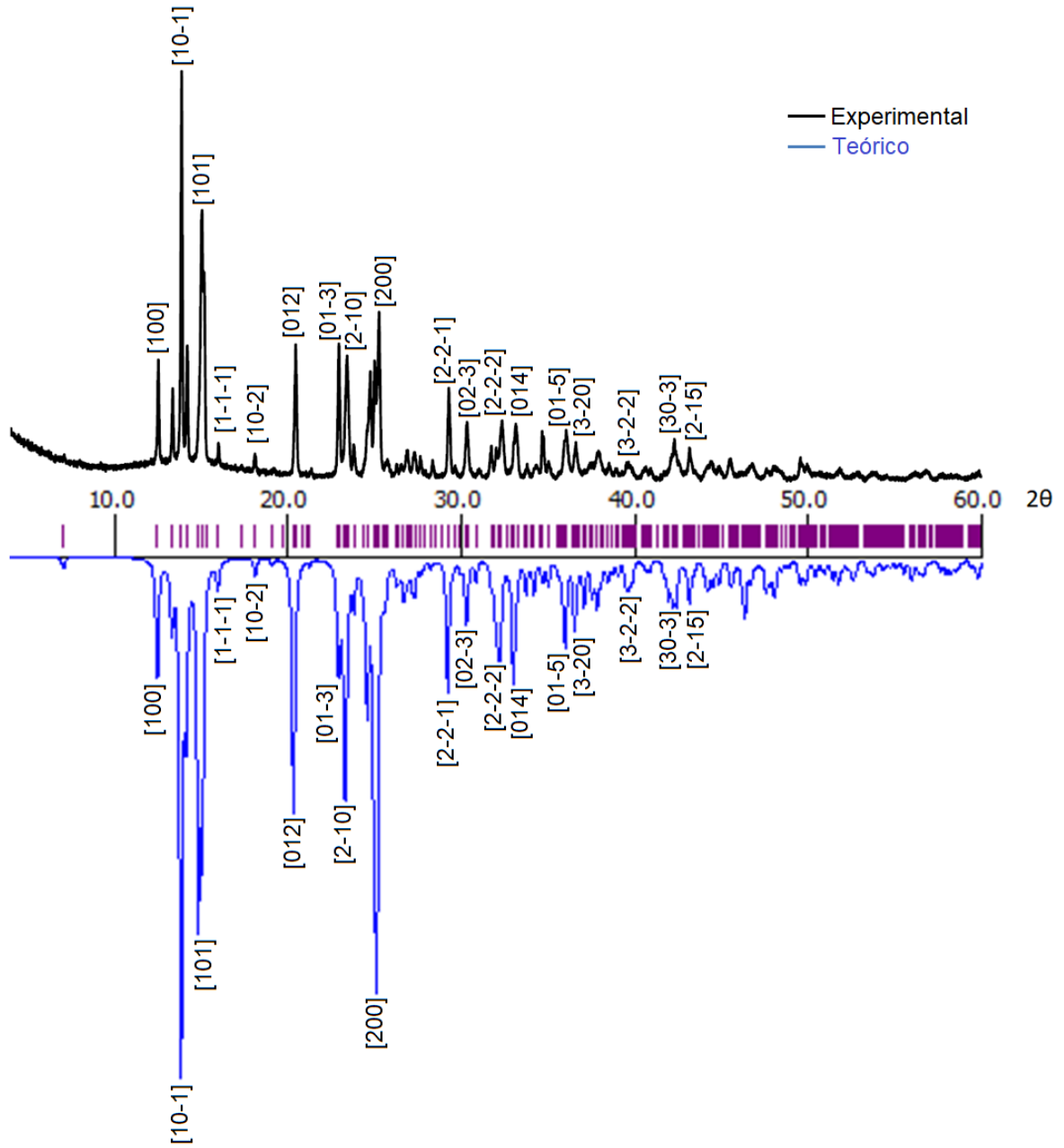
Figura 31 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **6** na direção cristalográfica [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. A molécula escura está acima do plano, e a clara abaixo do plano.



Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 31a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

Complementarmente, os dados de difração de raios X em pó do composto **6** estão de acordo com os dados teóricos gerados através da estrutura cristalina elucidada por difração de raios X em monocristal. A Figura 32 apresenta a comparação entre os difratogramas teórico e experimental do complexo **6**, assim como a indexação dos principais planos cristalográficos.

Figura 32 – Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo **6**.



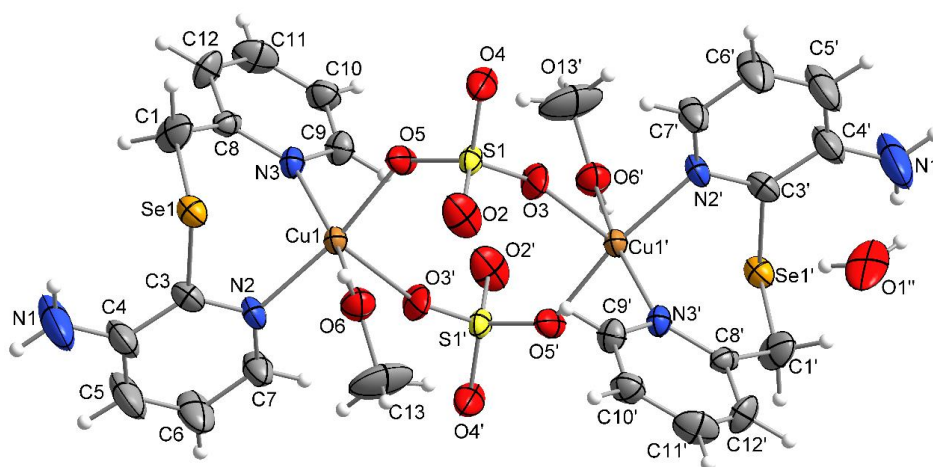
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.6 Complexo 7

O complexo **7** foi sintetizado através de reações de interface entre o ligante **L** e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, utilizando THF e MeOH. O produto é obtido na forma de cristais verdes, os quais foram posteriormente caracterizados por difração de raios X em monocristal.

Os dados cristalográficos obtidos mostram que o ligante **L** atua como um ligante bidentado e coordena-se a um centro metálico de Cu^{II} , através de ambos os átomos de nitrogênio piridínicos. Analogamente, outra unidade **L** coordena-se a um segundo centro de Cu^{II} , e ambos os centros metálicos tem suas esferas de coordenação satisfeitas por íons sulfato em ponte e moléculas de metanol. Há também a presença de uma molécula de água de cristalização. A projeção estrutural do composto **7** pode ser observada na Figura 33.

Figura 33 – Projeção estrutural do complexo **7**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50 % de probabilidade ocupacional. Operações de simetria utilizadas: ' = $(1/2-x, 3/2-y, 1-z)$; '' = $(x, 2-y, 1/2+z)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

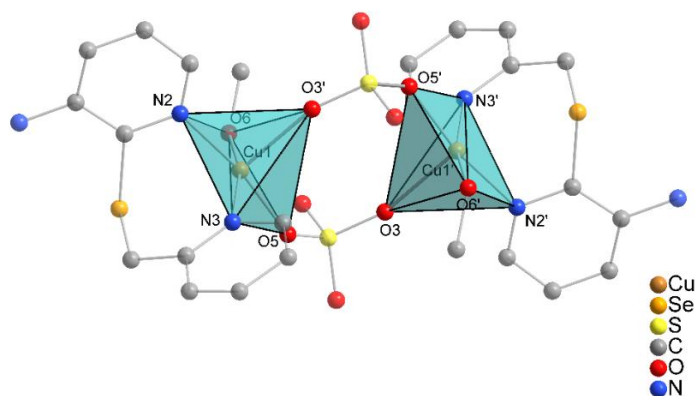
De maneira similar ao parâmetro τ_4 reportado por Yang e colaboradores, o parâmetro τ_5 pode ser utilizado para quantificar com precisão a geometria de espécies pentacoordenadas, apenas conhecendo os ângulos de ligação da esfera de coordenação do centro metálico. Matematicamente, o parâmetro τ_5 é descrito como:

$$\tau_5 = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ}$$

onde α e β são os dois maiores ângulos θ das espécies pentacoordenadas. Os valores de τ_5 variam de 1,00 para a geometria bipirâmide trigonal perfeita até 0,00 para a geometria pirâmide de base quadrada perfeita (ADDISON et al, 1984).

Na estrutura do composto **7**, os centros metálicos de Cu^{II} adotam geometrias de pirâmide de base quadrada distorcidas, as quais são confirmadas pelos valores de $\tau_5 = 0,11$ (ADDISON et al, 1984). Os ângulos utilizados para a determinação dos parâmetros τ_5 deste complexo estão descritos na Tabela 9, e a representação das suas geometrias é evidenciada na Figura 34.

Figura 34 – Representação da geometria dos átomos de Cu^{II} no complexo **7**. Os átomos de hidrogênio e a molécula de água foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: ' = (1/2-x, 3/2-y, 1-z).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de contribuir na compreensão do ambiente de coordenação dos centros metálicos do composto **7**, alguns comprimentos e ângulos de ligação podem ser observados na Tabela 9.

O ambiente de coordenação neste complexo é similar ao reportado por Delgado e colaboradores (DELGADO et al, 2010). Os autores reportam a obtenção do complexo $[\text{Cu}_2(2\text{-dps})_2(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-SO}_4)_2]$, onde 2-dps equivale ao di(piridin-2-il)sulfano, cuja esfera de coordenação dos centros de Cu^{II} são similares ao produto **7**.

Uma pequena variação nos comprimentos das ligação Cu-N [2,006(3) e 1,995(3)] Å, em relação às Cu-N [2,0584(1) e 1,9992(2)] Å do complexo **7**, pode ser observada. Variações mais consideráveis estão associadas às ligações envolvendo metal e oxigênio. Na literatura, as ligações Cu-O(sulfato) são reportadas como

1,952(3) Å, enquanto no composto **7** são atribuídas como 1,9459(2) Å e 2,1867(2) Å. Já a ligação Cu-O(metanol) do produto é de 2,0604(2) Å, enquanto a ligação Cu-O(água) é descrita como 2,298(3) Å. Os ângulos de ligação envolvendo o centro de Cu^{II}, diferentemente das ligações, são todos muito similares e apresentam apenas pequenas variações.

Tabela 9 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **7**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

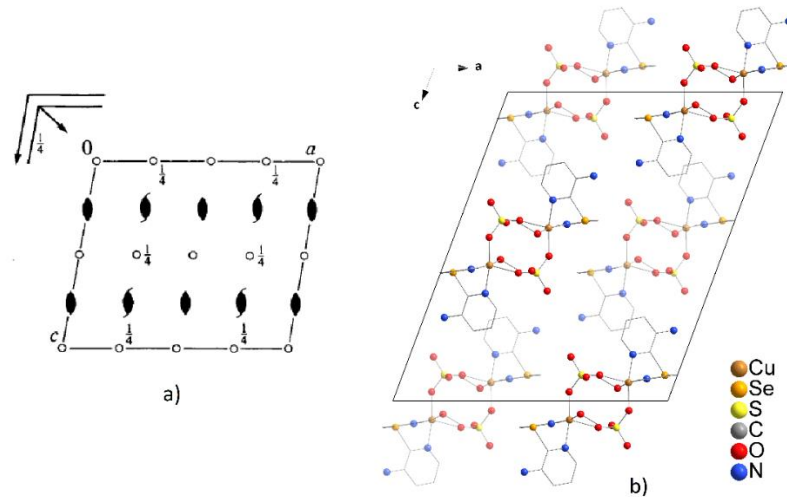
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N2	1,9992(2)	N2-Cu1-N3	89,570(3)
Cu1-N3	2,0584(1)	N2-Cu1-O3'	90,397(3)
Cu1-O3'	2,1867(2)	N2-Cu1-O5	170,370(4)
Cu1-O5	1,9459(2)	N2-Cu1-O6	90,109(3)
Cu1-O6	2,0604(2)	N3-Cu1-O3'	102,180(4)
C1-Se1	1,9771(2)	N3-Cu1-O5	86,903(3)
C1-C8	1,4552(1)	N3-Cu1-O6	163,918(4)
Se1-C3	1,9106(1)	O3'-Cu1-O5	99,104(3)
		O3'-Cu1-O6	93,900(3)
		O5-Cu1-O6	90,806(3)
		C1-Se1-C3	96,950(4)
		Se1-C1-C8	120,245(4)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O composto **7** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/c (N° 15 - *International Tables for Crystallography* - HAHN, 2005). A Figura 35a apresenta os operadores de simetria contidos no grupo espacial C2/c, e a Figura 35b representa a projeção da cela unitária na direção cristalográfica [010].

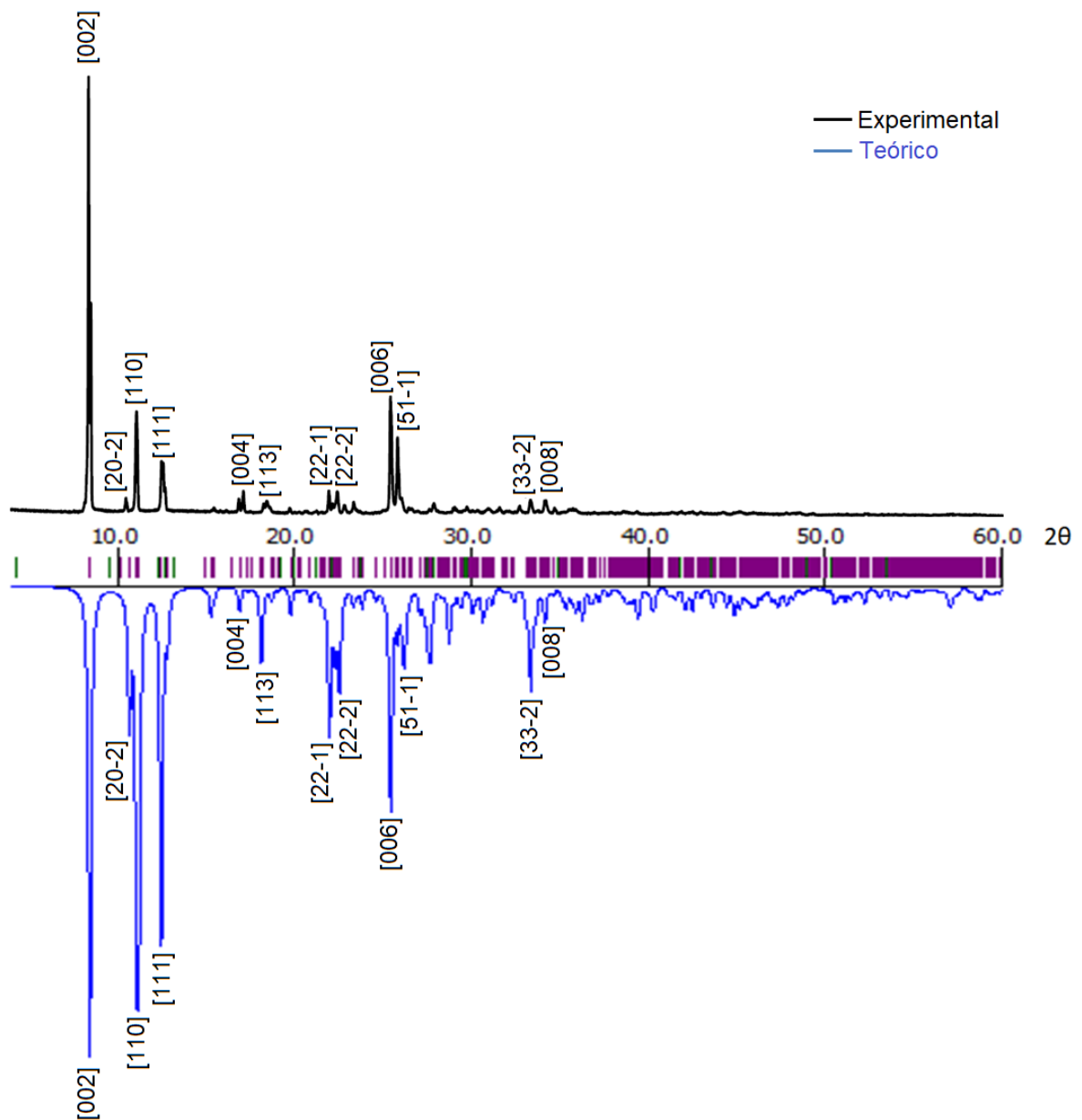
De maneira complementar, os dados de difração de raios X em pó do composto **7** mostram a similaridade entre os dados experimentais obtidos, e os dados teóricos gerados através da estrutura cristalina determinada por difração de raios X em monocristal. A Figura 36 apresenta a comparação entre os difratogramas teórico e experimental do complexo **7**, juntamente com a indexação dos principais planos cristalográficos.

Figura 35 – (a) Representação dos operadores de simetria referentes ao grupo espacial $C2/c$ e (b) Projeção da cela unitária do complexo **7** na direção cristalográfica $[010]$. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água foram omitidos para maior clareza. As moléculas escuras estão acima do plano, e as claras abaixo do plano.



Fonte: Elaborada pelo autor. A figura 35a foi retirada da *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2005).

Figura 36 – Comparação entre os difratogramas de pó, teórico e experimental, do complexo 7.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 10 reúne as informações a respeito dos tipos de sistemas cristalinos e grupos espaciais adotados pelos seis complexos caracterizados por difração de raios X em monocristal, bem como a geometria de seus centros metálicos.

Tabela 10 – Sistemas cristalinos, grupos espaciais e geometrias dos centros metálicos dos complexos **1-3** e **5-7**.

Complexo*	Centro metálico	Ligantes inorgânicos	Sistema Cristalino	Grupo espacial	Geometria do centro metálico#
1	Co ^{II}	Cl ⁻	triclínico	$P\bar{1}$	Pirâmide de base triangular
2	Co ^{II}	Br ⁻	monoclínico	$P2_1/n$	Pirâmide de base triangular
3	Cu ^{II}	Cl ⁻	ortorrômbico	$Pna2_1$	Gangorra
5	Cu ^I	I ⁻	monoclínico	$C2/c$	Pirâmide de base triangular
6	Zn ^{II}	Cl ⁻	triclínico	$P\bar{1}$	Pirâmide de base triangular
7	Cu ^{II}	SO ₄ ²⁻	monoclínico	$C2/c$	Pirâmide de base quadrada

* Em todos os complexos o ligante **L** adota o modo de coordenação bidentado, através de ambos os nitrogênios piridínicos. #Todas as geometrias são distorcidas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os complexos **1** e **2** a mesma geometria é observada para os centros metálicos de Co^{II}, embora os haletos possuam tamanhos diferentes. O complexo **1** cristaliza no sistema triclínico e grupo espacial $P\bar{1}$, assim como o composto **1'** (Figura 6), reportado por Cargnelutti e colaboradores, no qual o ligante 2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina apresenta o mesmo modo de coordenação do ligante **L**, ao centro metálico de Co^{II} (CARGNELUTTI et al, 2018). Esta mesma constatação pode ser observada para o composto **6**.

Dentre os três compostos derivados de cloretos metálicos (**1**, **3** e **6**), o complexo **3** cristaliza em um sistema de maior simetria, ortorrômbico, diferentemente dos análogos **1** e **6**, que adotam sistema triclínico. Adicionalmente, o exemplar **3** é o único complexo monomérico que adota uma geometria diferente de pirâmide de base triangular distorcida, (determinada pelo cálculo do parâmetro τ_4). O complexo **3'** (Figura 12) reportado por Cargnelutti e colaboradores, também derivado de CuCl₂, cristaliza no sistema triclínico e grupo espacial $P\bar{1}$, um ambiente cristalino relativamente de menor simetria do que o composto **3**. Isto pode estar associado a disponibilidade dos materiais de partida em solução, pois o produto **3** é o produto majoritário descrito neste trabalho (74,0% de rendimento), enquanto os autores

reportam o produto **3'** como um subproduto reacional, com 8,0% de rendimento (CARGNELUTTI et al, 2018).

Analisando os complexos **1**, **3** e **6**, percebe-se que a principal variação estrutural são os centros metálicos, pois o modo de coordenação do ligante **L** e dos ligantes cloreto são presentes aos três compostos. Possivelmente, as espécies Cu^{2+} e Cl^- possuem raios iônicos adequados para a formação de um ambiente de coordenação diferente, em relação aos análogos **1** e **6**. Uma evidência experimental que pode estar associada a esta observação são os ângulos Cl-M-Cl (M = Co, Cu ou Zn), os quais estão representados na Tabela 11. Enquanto estes ângulos são muito próximos para os complexos **1** e **6**, o composto **3** apresenta um ângulo relativamente maior, que pode estar associado a diferente geometria adotada pelo centro de Cu^{II} na sua estrutura.

Tabela 11 – Ângulos das ligações Cl-M-Cl para os complexos **1**, **3** e **6**.

Complexo	Ângulos de ligação (°)
1	Cl-Co-Cl: 116,70(9)
3	Cl-Cu-Cl: 136,048(02)
6	Cl-Zn-Cl: 116,477(2)

* Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A técnica de FT-IR foi aplicada aos oito complexos, e ao longo desta seção serão apresentados os resultados obtidos.

A formação dos complexos **1-6** foi confirmada pelas típicas absorções atribuídas aos modos de estiramento M-N e M-X (M = Co, Cu, Zn; X = Cl, Br, I), e as absorções referentes aos modos de estiramento N-H do ligante **L**. De acordo com a literatura, para compostos de coordenação onde o centro metálico adota geometria tetraédrica, realizando duas ligações M-X (M = metal de transição; X = Cl, Br, I) e duas ligações M-N (M = metal de transição) com átomos de nitrogênio provenientes de anéis piridínicos, bandas características são esperadas nas regiões de $350 - 300 \text{ cm}^{-1}$ e $250 - 200 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009).

Os complexos **1-6** apresentam bandas referentes aos estiramentos M-X no intervalo de 359 a 293 cm^{-1} , e bandas referentes aos estiramentos M-N entre 291 a 233 cm^{-1} (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009). Além disto, para todos os complexos, é evidente a variação do número de onda das absorções referentes às ligações N-H, quando comparadas ao ligante não coordenado.

A fim de demonstrar a coordenação do ligante **L** aos respectivos centros metálicos, a Tabela 12 traz a comparação entre as principais absorções referentes a **L**, e aos compostos **1-6**, evidenciando a variação em número de onda dos principais modos vibracionais. As atribuições completas referentes às principais absorções destes compostos podem ser analisadas na seção 4.3.2.

Tabela 12 – Principais bandas observadas (em cm^{-1}) nos espectros de FT-IR para o ligante **L** e os complexos **1-6**.

Atribuições	L	1 (M= Co; X = Cl)	2 (M = Co; X = Br)	3 (M = Cu; X = Cl)	4 (M = Cu; X = Br)	5 (M = Cu; X = I)	6 (M = Zn; X = Cl)
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3412	3437	3396	3344	3353	3408	3438
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3288	3334	3314	3280	3279	3304	3335
$\delta(\text{NH}_2)$	1608	1615	1612	1620	1616	1615	1615
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1566	1565	1563	1567	1567	1565	1567
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1421	1427	1438	1434	1434	1401	1430
$\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$	1310	1323	1326	1324	1322	1313	1315
$\delta(\text{C}-\text{NH}_2)$	441	417	420	433	432	449	416
$\nu(\text{M}-\text{X})$	-	336, 313	341, 327	312, 295	330, 293	359, 315	314, 300
$\nu(\text{M}-\text{N})$	-	275, 239	275, 255	250, 233	257, 235	291	275

ν = estiramento; ν_a = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação.

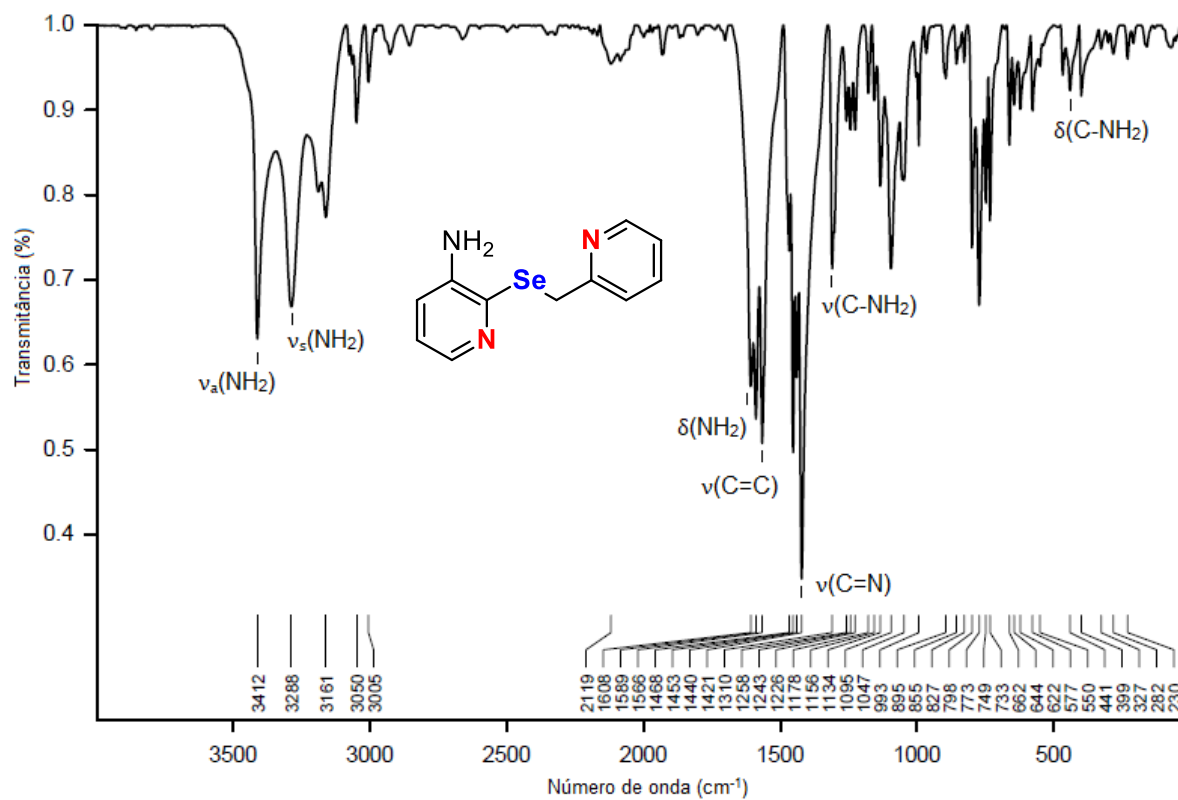
Fonte: Elaborada pelo autor, com atribuições feitas por comparativo à literatura (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009).

Como o composto **4** foi obtido apenas na forma de precipitado, não foi possível sua caracterização por difração de raios X em monocristal. Devido a semelhança entre os materiais de partida em relação aos produtos previamente caracterizados, e os dados obtidos por FT-IR, pode-se sugerir uma possível estrutura molecular para este complexo. Além disso, a análise elementar realizada para o complexo **4** está de acordo com a estrutura prevista.

Análise elementar do composto 4 :	Teórica (%): C: 27,10; H: 2,27; N: 8,62;
	Experimental (%): C: 27,44; H: 2,36; N: 8,60.

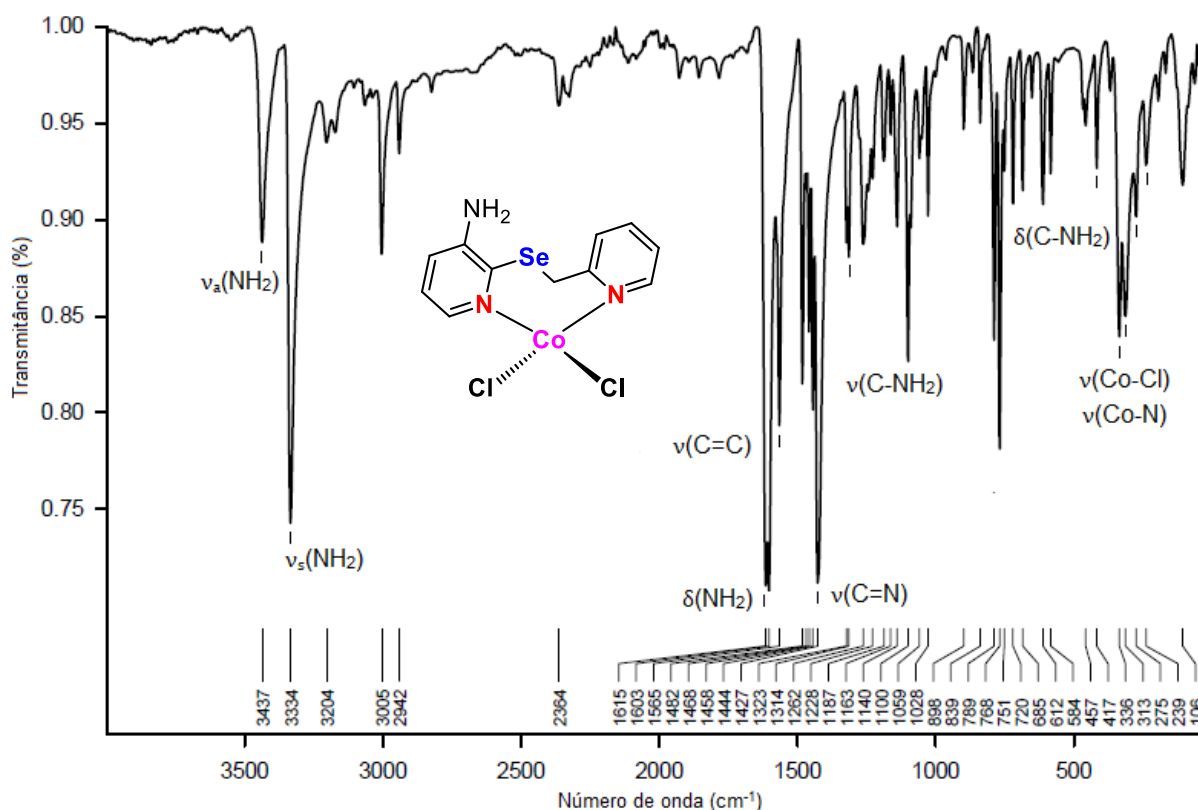
A fim de exemplificação, os espectros de FT-IR do ligante **L** e do complexo **1** estão representados nas Figuras 37-38. Os demais espectros encontram-se nos Anexos C.

Figura 37 – Espectro de FT-IR do ligante **L**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 – Espectro de FT-IR do complexo 1.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os complexos **7** e **8** apresentam as bandas típicas referentes à presença do ânion sulfato. De acordo com a literatura, o íon sulfato apresenta duas absorções características na FT-IR: uma absorção muito intensa na região de 1130 – 1080 cm^{-1} e uma menos intensa na região de 680 – 580 cm^{-1} . Complexos, em geral, que possuem íons sulfato em sua estrutura apresentam absorções intensas ou muito intensas na região de 1200 – 950 cm^{-1} (incluindo íons sulfato quelatos ou em ponte) referentes a estiramentos SO_4 , e absorções médias ou intensas na região de 650 – 550 cm^{-1} , referentes à deformações SO_4 (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009).

Os grupamentos OH provenientes de moléculas de água de cristalização demonstram bandas de estiramento na região de 3600 – 3100 cm^{-1} , no estado sólido, e absorções de deformação na região de 1630 – 1600 cm^{-1} . Moléculas de metanol presentes em complexos de coordenação também apresentam bandas de estiramento OH na região de 4000 – 3000 cm^{-1} . De maneira geral, as bandas de estiramento OH são características em espectros de FT-IR, devido ao alargamento

típico dos sinais nas respectivas regiões de absorção da ligação O-H (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009).

Para o complexo **7**, o característico alargamento de banda, proveniente das moléculas de metanol e de água de cristalização, é observado na região de 3500 – 2900 cm^{-1} . Além disto, para ambos os compostos **7** e **8**, bandas típicas referentes aos modos vibracionais dos íons sulfato são observadas nas regiões de 1200 – 900 cm^{-1} e de 700 – 500 cm^{-1} (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009). A Tabela 11 traz a comparação entre as principais bandas e regiões espectrais características referentes a **L**, e aos complexos **7-8**. A atribuição completa pode ser analisada na seção 4.3.2, e os espectros estão representados nos Anexos C.

Tabela 13 – Principais bandas observadas (em cm^{-1}) nos espectros de FT-IR para o ligante **L** e os complexos **7-8**.

Atribuições	L	7	8
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3412	3382	3359
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3288	3318	3329
$\delta(\text{NH}_2)$	1608	1628	1654
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1566	1567	1570
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1421	1430	1442
$\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$	1310	1334	1331
$\delta(\text{C}-\text{NH}_2)$	441	426	418
*(O-H)	-	3500-2900	-
#(SO ₄)	-	1200-900	1200-900
#(SO ₄)	-	700-500	700-500

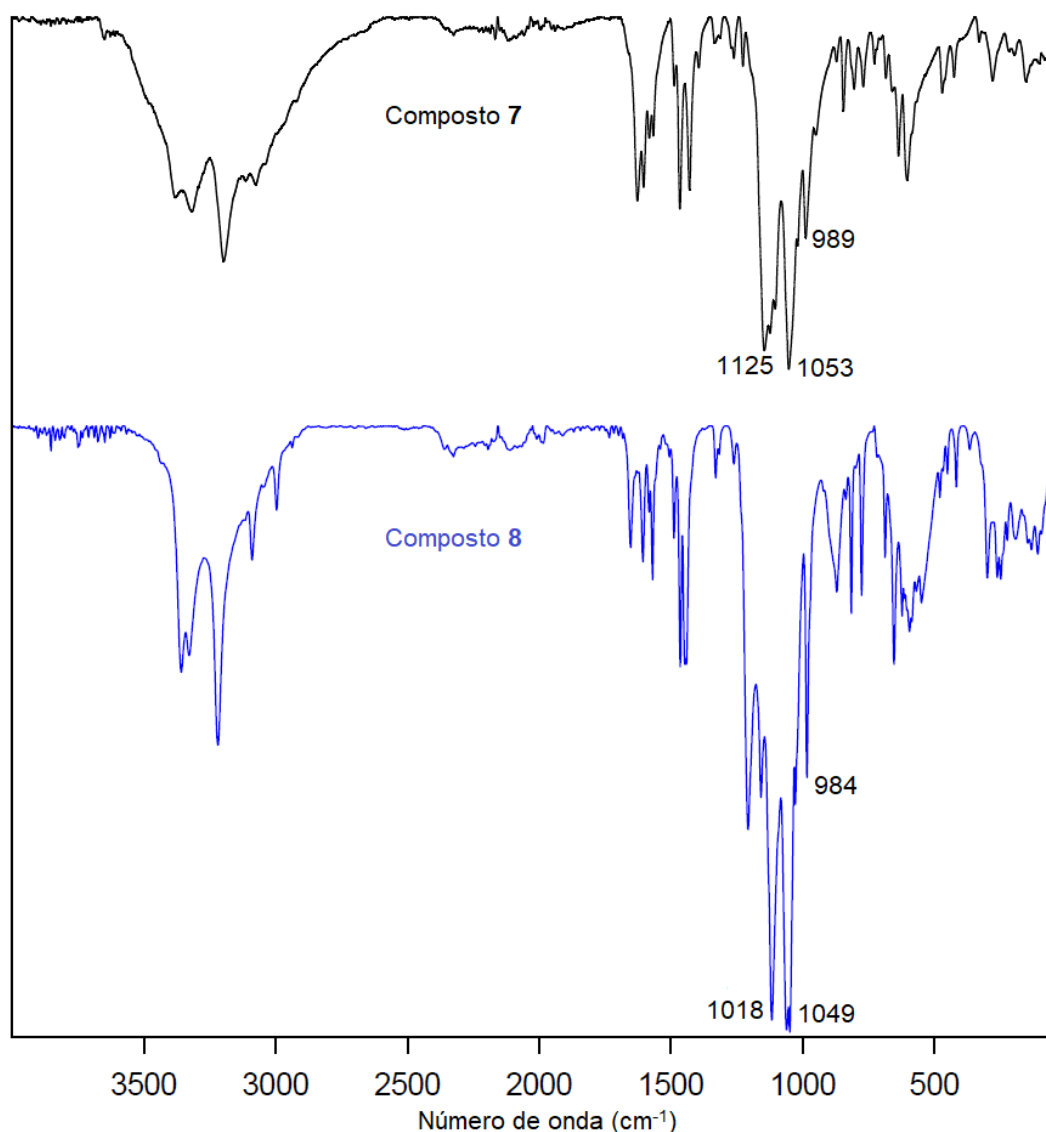
ν = estiramento; ν_a = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação; * = região de alargamento de banda proveniente de ligações O-H; # = regiões de absorções características do ânion sulfato.

Fonte: Elaborada pelo autor, com atribuições feitas por comparativo à literatura (SOCRATES, 2001; NAKAMOTO, 2009).

Em complexos onde o ânion sulfato atua como ligante, pode ser um tanto quanto difícil diferenciar um sulfato em ponte de um sulfato quelato, pois ambos os modos de coordenação apresentam o mesmo perfil vibracional na região de 1200 – 900 cm^{-1} . Entretanto, estudos mostram que complexos contendo o ânion sulfato quelato tendem a apresentar números de onda maiores para os modos vibracionais característicos por volta de 1000 cm^{-1} , em comparação ao sulfato em ponte (ESKENAZI, RASKOVAN, LEVITUS, 1966; NAKAMOTO, 2009).

A similaridade entre os espectros dos complexos **7** e **8** suportam a possível estrutura dimérica do composto **8**. A Figura 39 apresenta a comparação dos espectros de FT-IR dos complexos **7** e **8**, com ênfase nas bandas atribuídas aos modos vibracionais característicos referentes ao ânion sulfato, em aproximadamente 1000 cm^{-1} . Uma vez que os números de onda registrados para estas absorções foram muito similares, sugere-se que o complexo **8** apresente o mesmo modo de coordenação ao ânion sulfato (em ponte).

Figura 39 – Comparação dos espectros de FT-IR dos complexos **7** e **8**, com destaque nas três principais bandas atribuídas ao íon sulfato na região aproximada de 1000 cm^{-1} . As demais atribuições foram omitidas para maior clareza.



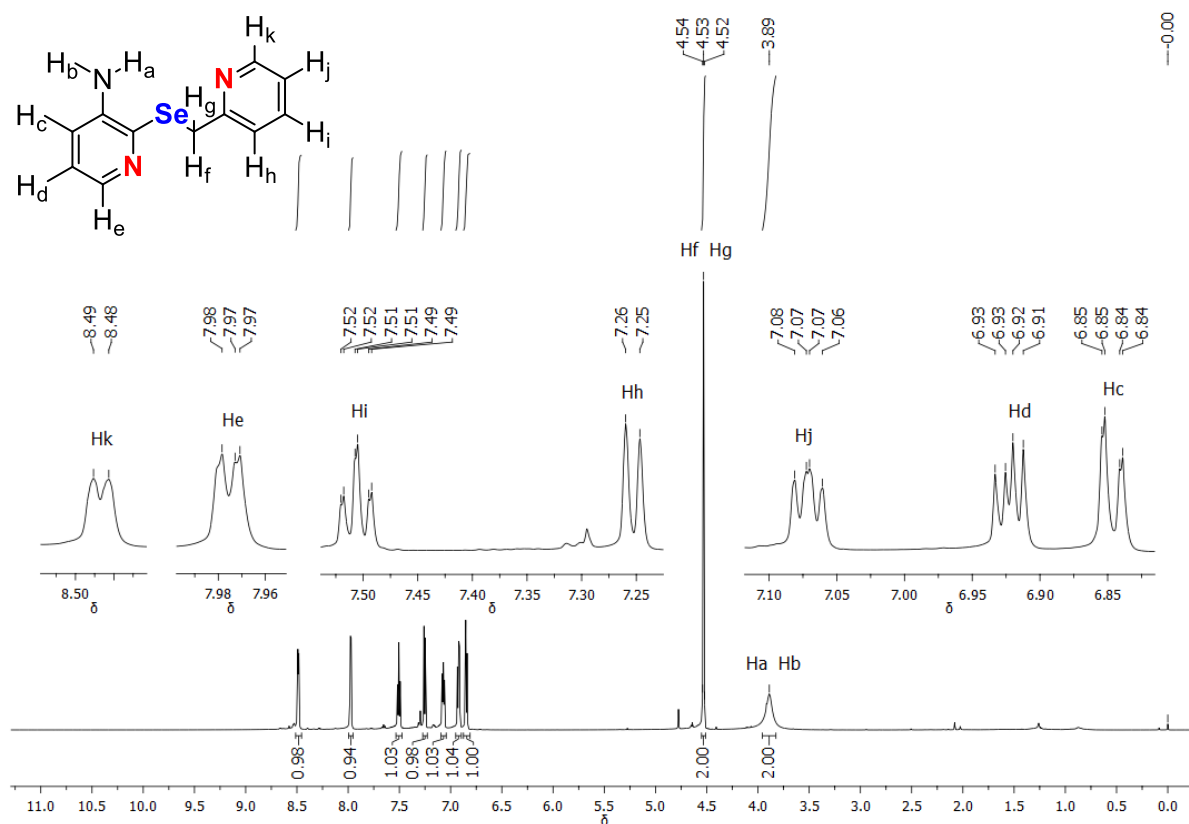
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Para os compostos de Zn^{II}, **6** e **8**, bem como para o ligante **L** e o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano, foram feitas análises de RMN 1D de ¹H, ¹³C e ⁷⁷Se. Complementarmente, para os dois complexos, foram realizados os experimentos de RMN 2D: COSY e HMQC (complexo **6**)/HSQC (complexo **8**). Os dados espectrais referentes às análises para o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano encontram-se nos Anexos A1-A3, e os demais serão apresentados ao longo desta seção.

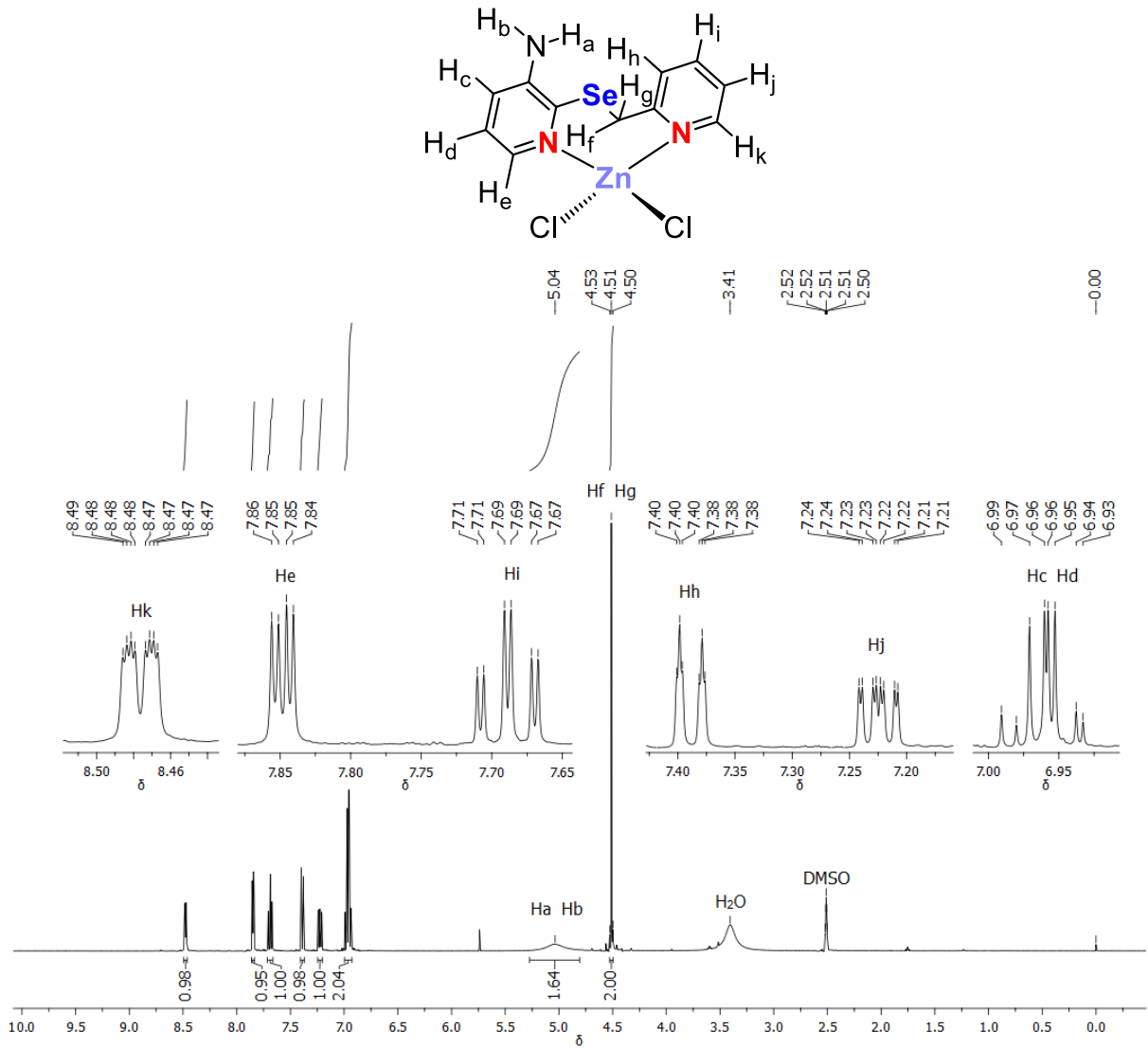
O espectro de RMN de ¹H (600 MHz, CDCl₃) do ligante **L** está representado na Figura 40. Para os complexos **6** e **8**, os dados espectrais referentes ao núcleo de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) estão apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Concomitantemente, os espectros apresentam as atribuições dos hidrogênios para as respectivas estruturas, com base em dados da literatura (SILVERSTEIN et al, 2005) e confirmados por experimentos de RMN 2D COSY.

Figura 40 – Espectro de RMN de ¹H (600 MHz, CDCl₃) do ligante **L**.

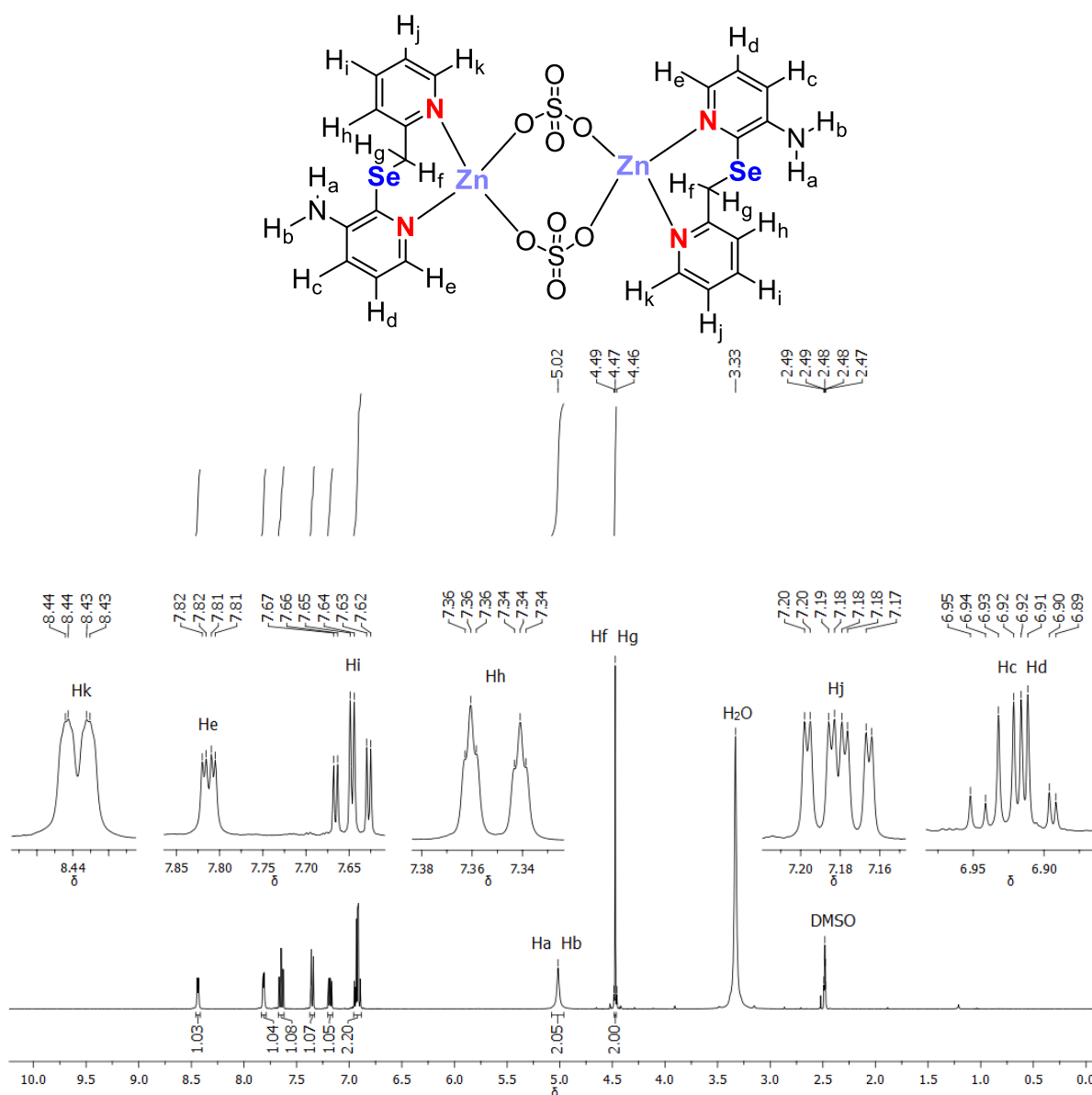


Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo **6**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo **8**.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um sinal característico para estes tipos de compostos, presente nos três espectros, é o singlete com bandas satélite, referentes aos hidrogênios H_f e H_g . Isto se deve ao acoplamento entre os núcleos de ^1H e ^{77}Se (^{77}Se : abundância natural = 7,63 % e spin = $\frac{1}{2}$, BRUKER, 2012), resultando em um singlete genuíno centrado a meio de um pequeno duplete.

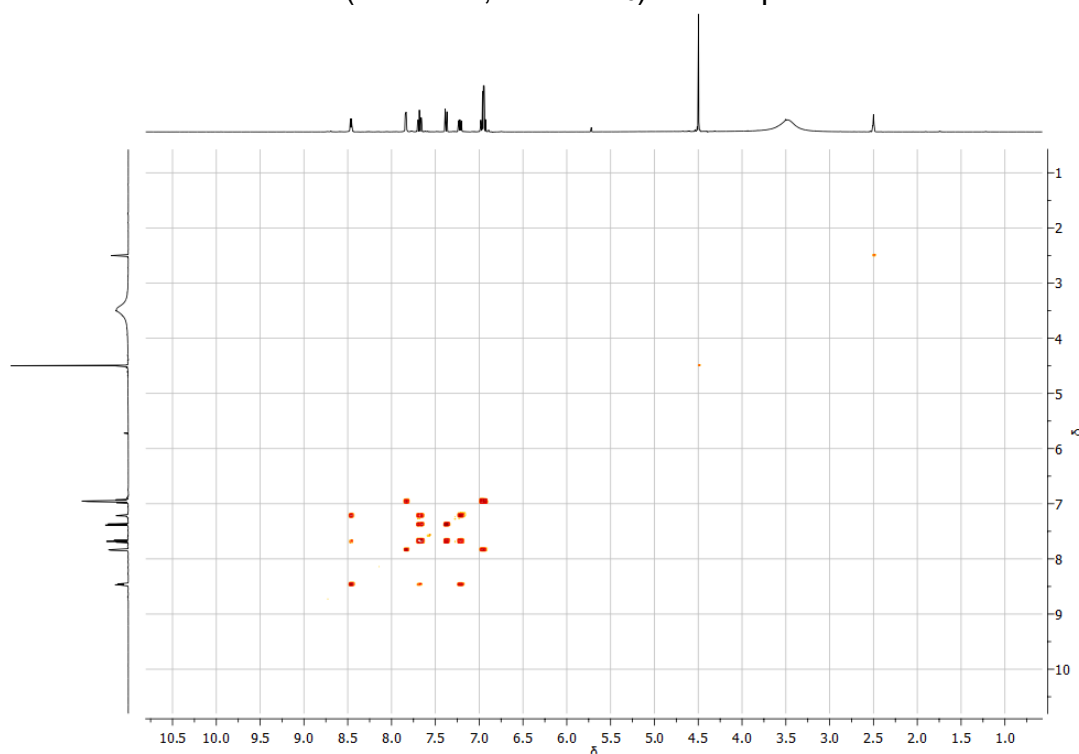
Além da coordenação de **L**, as variações de deslocamento químico também podem ser atribuídas às diferentes interações entre os compostos e os respectivos solventes deuterados utilizados nas medidas (SILVERSTEIN et al, 2005). Esta diferença é especialmente observada para os hidrogênios ligados ao nitrogênio (H_a e

H_b), nos quais as ligações de hidrogênio entre os complexos e o DMSO-*d*₆ provocam o deslocamento deste sinal em aproximadamente 1,00 ppm.

De modo geral, as multiplicidades dos sinais seguem um mesmo perfil. Contudo, observaram-se diferenças nas resoluções dos espectros. Isto pode ser averiguado nas ampliações de diferentes sinais como, por exemplo, nos hidrogênios H_i e H_k. Os sinais referentes aos espectros dos complexos estão mais resolvidos, de modo que H_i é descrito como um tripleto de dupletos genuíno (Figuras 41 e 42), enquanto o espectro do ligante apresenta um tripleto com dupletos pouco definidos (Figura 40). Já H_k, é atribuído como um duplete de dupletos de dupletos (ddd) para o complexo **6** (Figura 41), um duplete de dupletos (dd) para **8** (Figura 42) e apenas um duplete (d) para **L** (Figura 40). Pode se observar que a resolução espectral decresce no sentido dos compostos **6** > **8** > **L**.

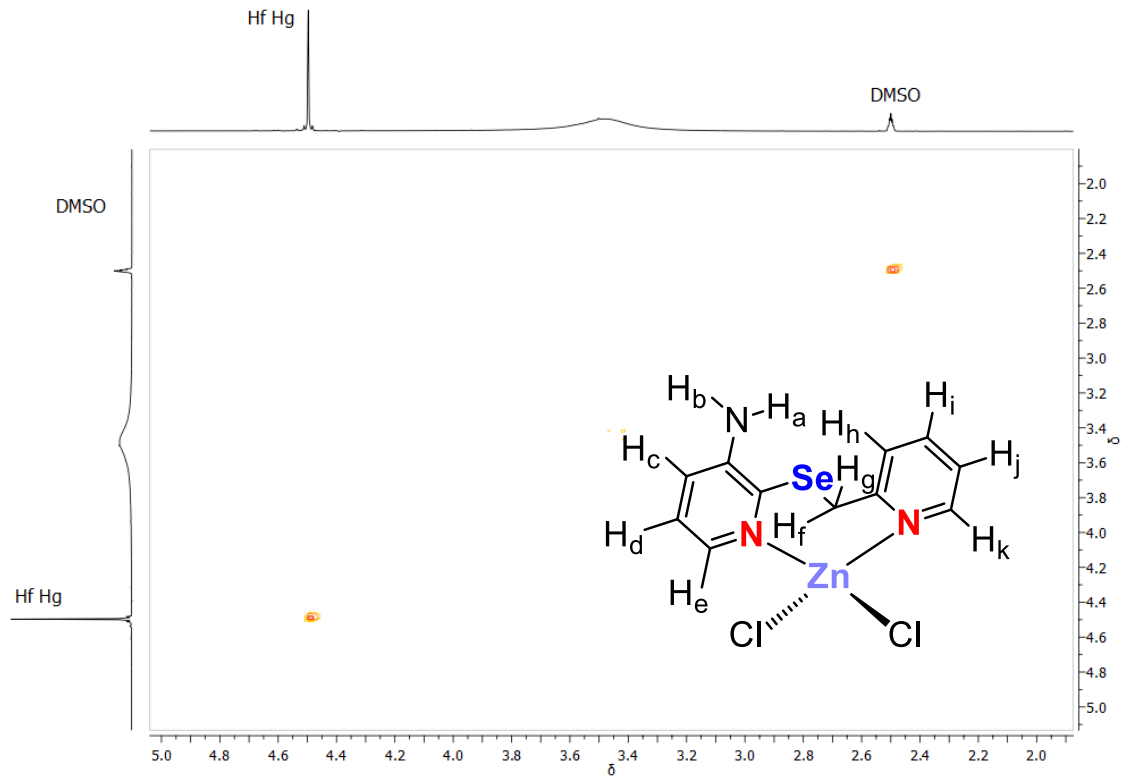
A fim de enriquecer a compreensão dos resultados, comprovar a atribuição proposta para os hidrogênios e compreender os acoplamentos existentes entre os mesmos, experimentos de RMN 2D COSY foram realizados para os complexos **6** (Figuras 43-45) e **8** (Figuras 46-48). Os dados referentes a estes experimentos estão representados nas figuras abaixo.

Figura 43 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO-*d*₆) do complexo **6**.



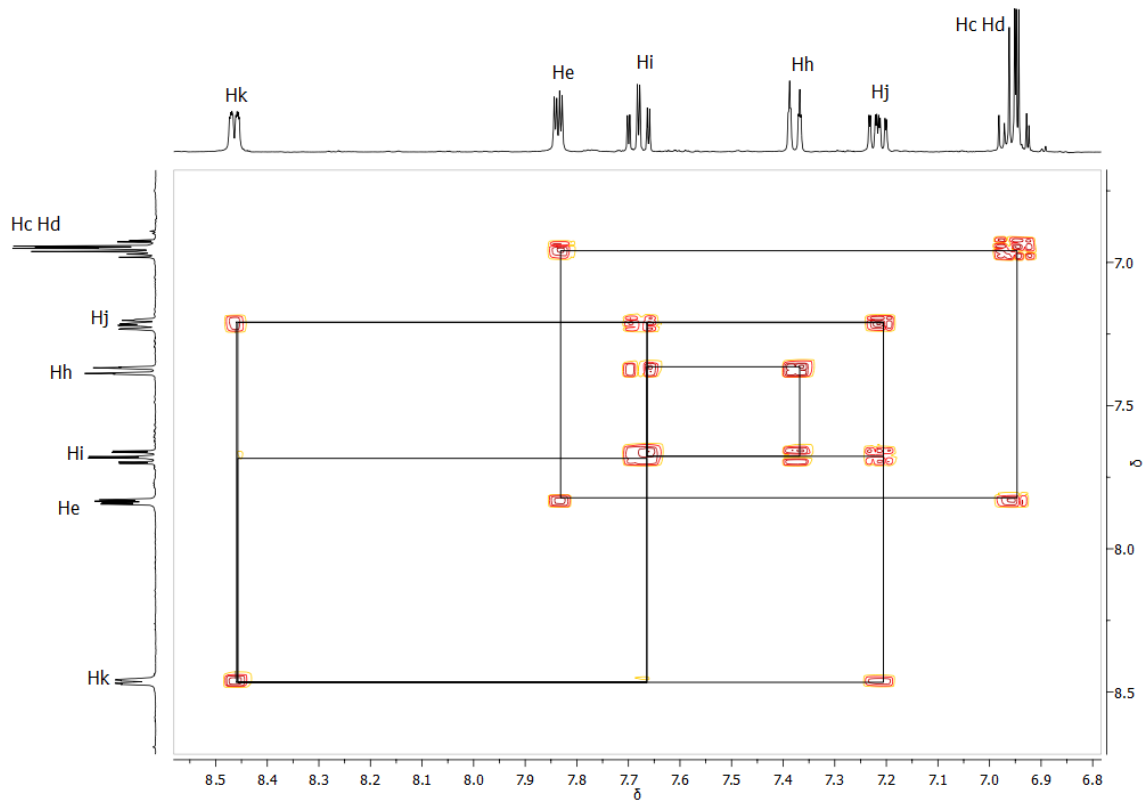
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **6**, ampliação na região dos hidrogênios alifáticos.



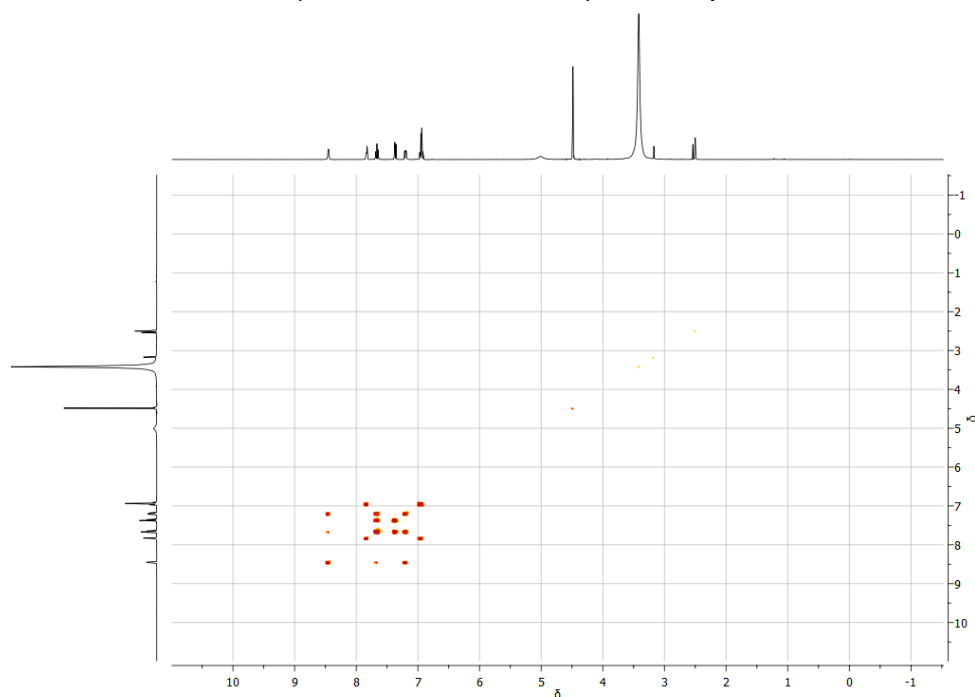
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **6**, ampliação na região dos hidrogênios aromáticos.



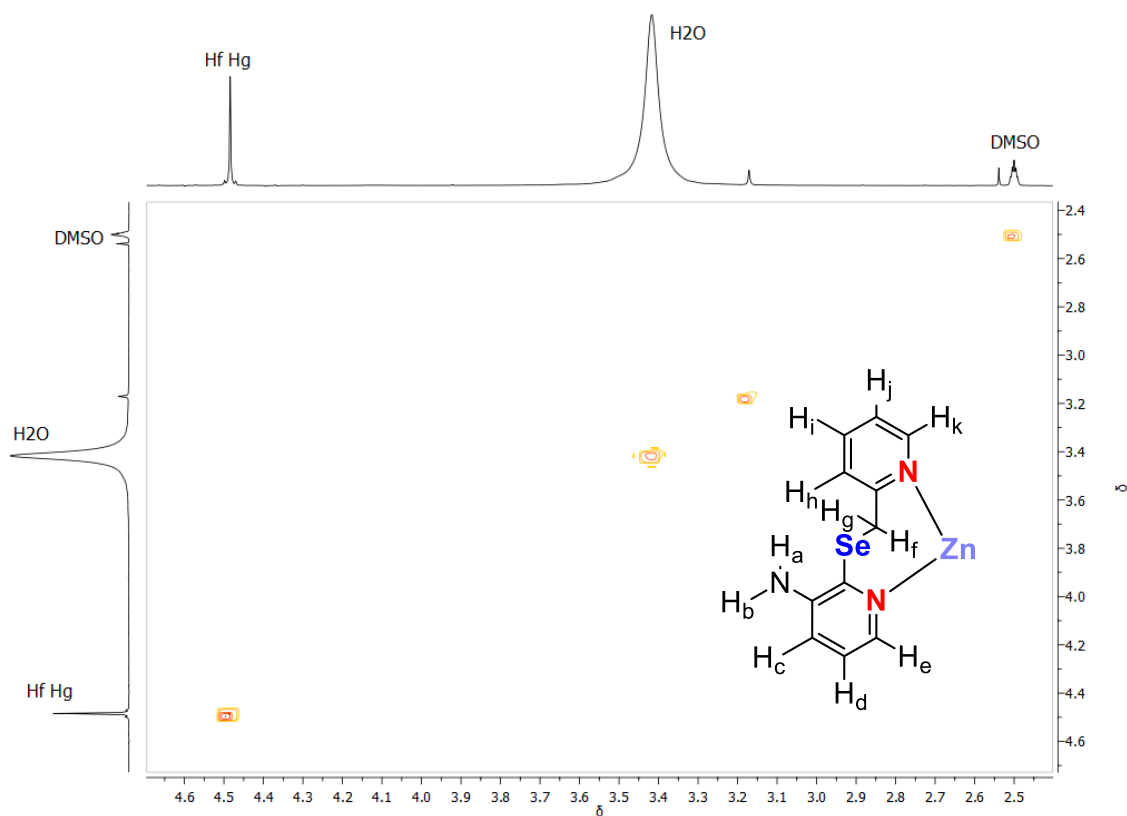
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**.



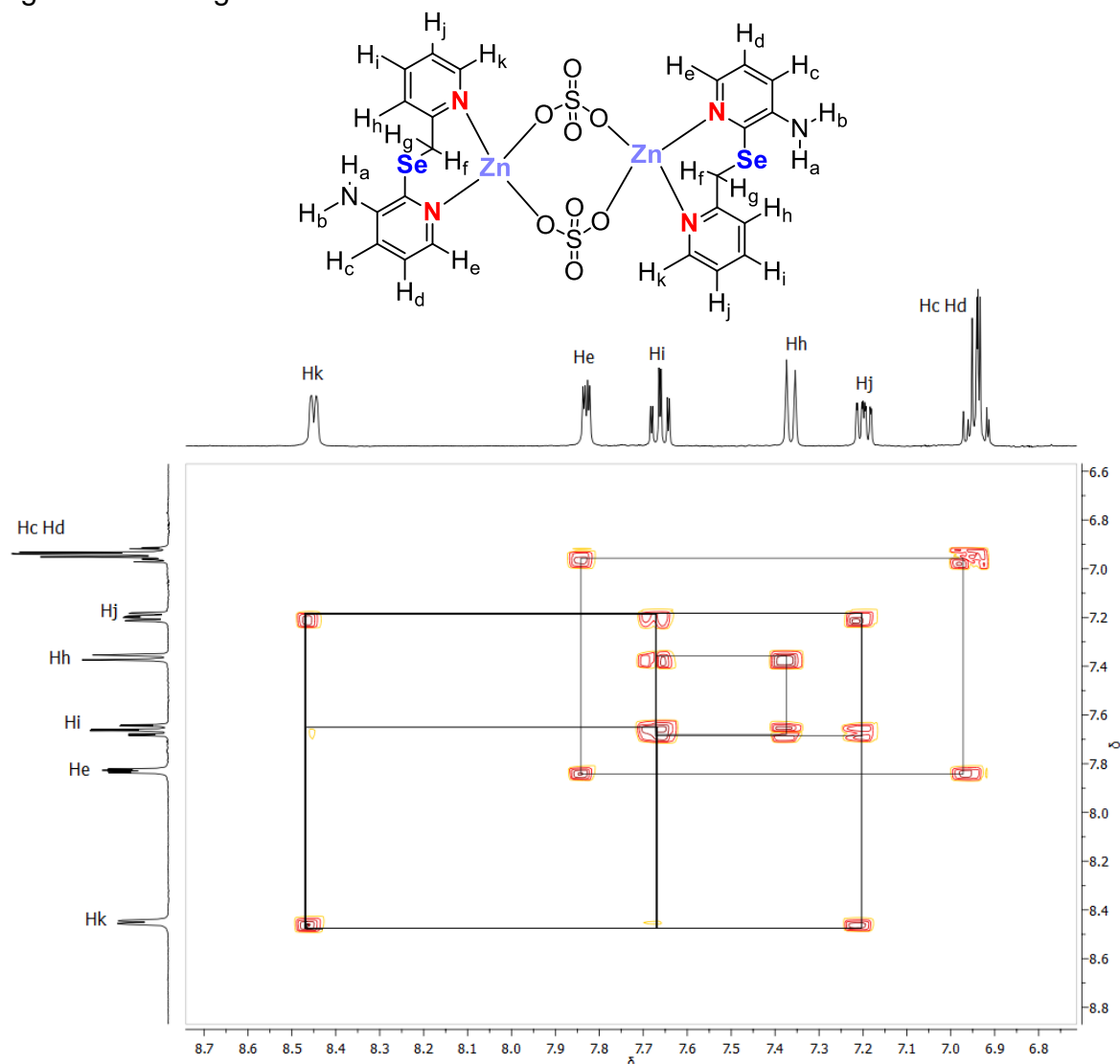
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**, ampliação na região dos hidrogênios alifáticos. Um fragmento da estrutura foi omitido para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 – RMN 2D COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**. Ampliação na região dos hidrogênios aromáticos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

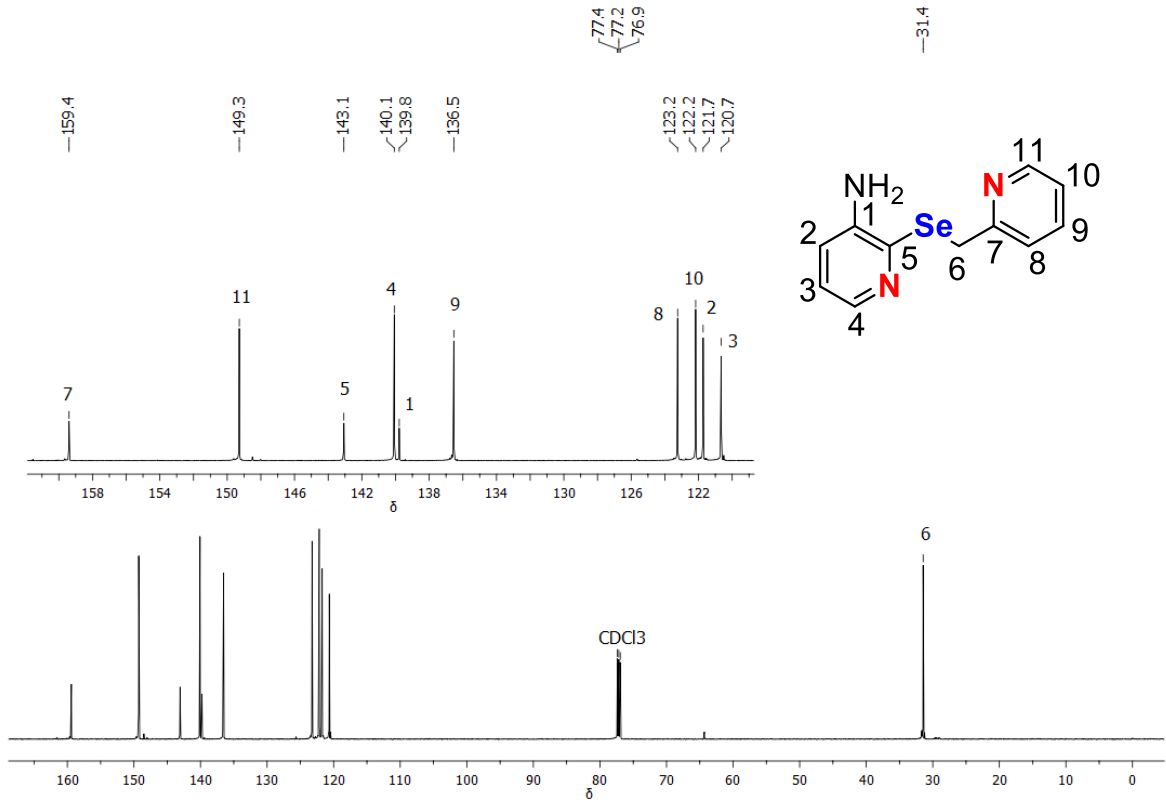
O espectro de ¹H do composto **6** (Figura 41) demonstra mais claramente as interações do hidrogênio H_k com os hidrogênios H_h, H_i e H_j. Peglow e colaboradores também reportam estas interações para o 1,2-bis(piridin-2-il)disselano e o ligante **L** (PEGLOW et al, 2017). A multiplicidade observada para H_k caracteriza estes acoplamentos, de curta distância com H_j e de longa distância com H_h e H_i, e é descrita como um duplete de dupletos de dupletos (ddd). O acoplamento a curta distância de H_k com H_j também é evidenciado nos experimentos de RMN 2D COSY (Figuras 45 e 48).

Os hidrogênios H_c, H_e e H_i apresentam os sinais de multiplicidade mais características dentre os hidrogênios aromáticos registrados. Embora, a coordenação do ligante acarrete na união dos sinais dos hidrogênios H_c e H_d, descritos como multipletos nos seus respectivos complexos (Figuras 41 e 42), o espectro do ligante (Figura 40) demonstra H_c como um duplete de dupletos (dd), resultante dos acoplamentos de curta distância com H_d e longa distância com H_e. Analogamente, H_e é descrito como um dd (acoplamentos de curta distância com H_d e longa distância com H_c), e H_i e como um tripleto de dupletos genuíno (acoplamentos de curta distância com H_h e H_j e longa distância com H_k), sendo ambos mais resolvidos nos espectros dos complexos. Todos os acoplamentos de curta distância, que descrevem estas características multiplicidades, são confirmados pelos experimentos COSY de ambos os complexos (Figura 45 e 48).

O sinal referente a H_d, em meta a um nitrogênio piridínico, é descrito como um dd proveniente dos seus dois acoplamentos diferentes, um com H_c e outro com H_e (Figura 40). De maneira similar, o hidrogênio H_j analogamente situado em meta a um nitrogênio piridínico, é descrito com um ddd. Neste ambiente, H_j realiza dois acoplamentos diferentes de curta distância, com H_i e H_k, e um acoplamento de longa distância com H_h. Os experimentos COSY de ambos os complexos comprovam as interações de curta distância de H_j com H_i e H_k (Figuras 45 e 48). Por fim, H_h é descrito com um duplete caracterizado pelo seu acoplamento com H_i, confirmado pelos experimentos COSY (Figuras 45 e 48). Peglow e colaboradores também relatam estes acoplamentos observados para os hidrogênios em meta aos nitrogênios piridínicos, tanto do 1,2-bis(piridin-2-il)disselano como do ligante **L** (PEGLOW et al, 2017).

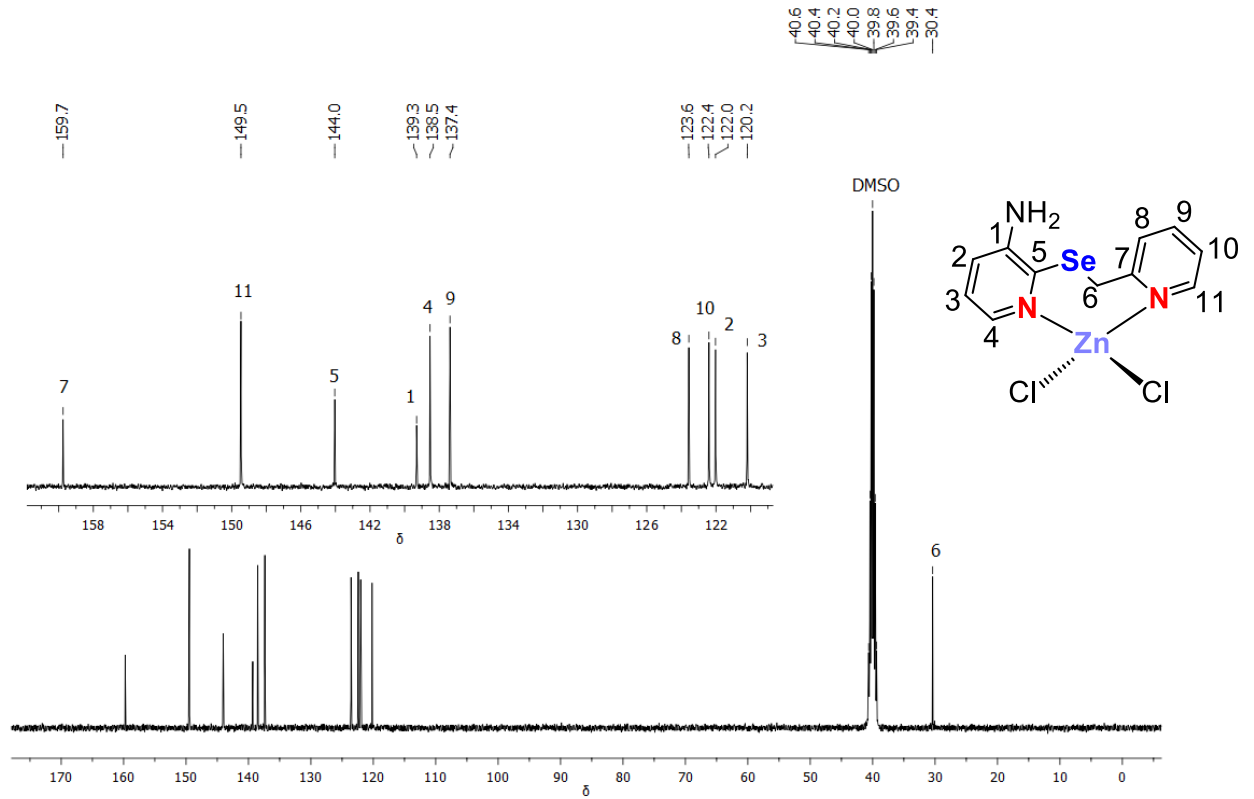
Referentes aos núcleos de ¹³C, as Figuras 49-51 apresentam os espectros de ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do ligante **L**, e dos compostos **6** e **8** (ambos a 100 MHz, DMSO-*d*₆), respectivamente. De maneira análoga aos núcleos de ¹H, as atribuições dos carbonos foram realizadas com base em dados da literatura (SILVERSTEIN et al, 2005), e confirmados por experimentos de RMN 2D HMQC (**6**) / HSQC (**8**).

Figura 49 – Espectro de RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do ligante L.



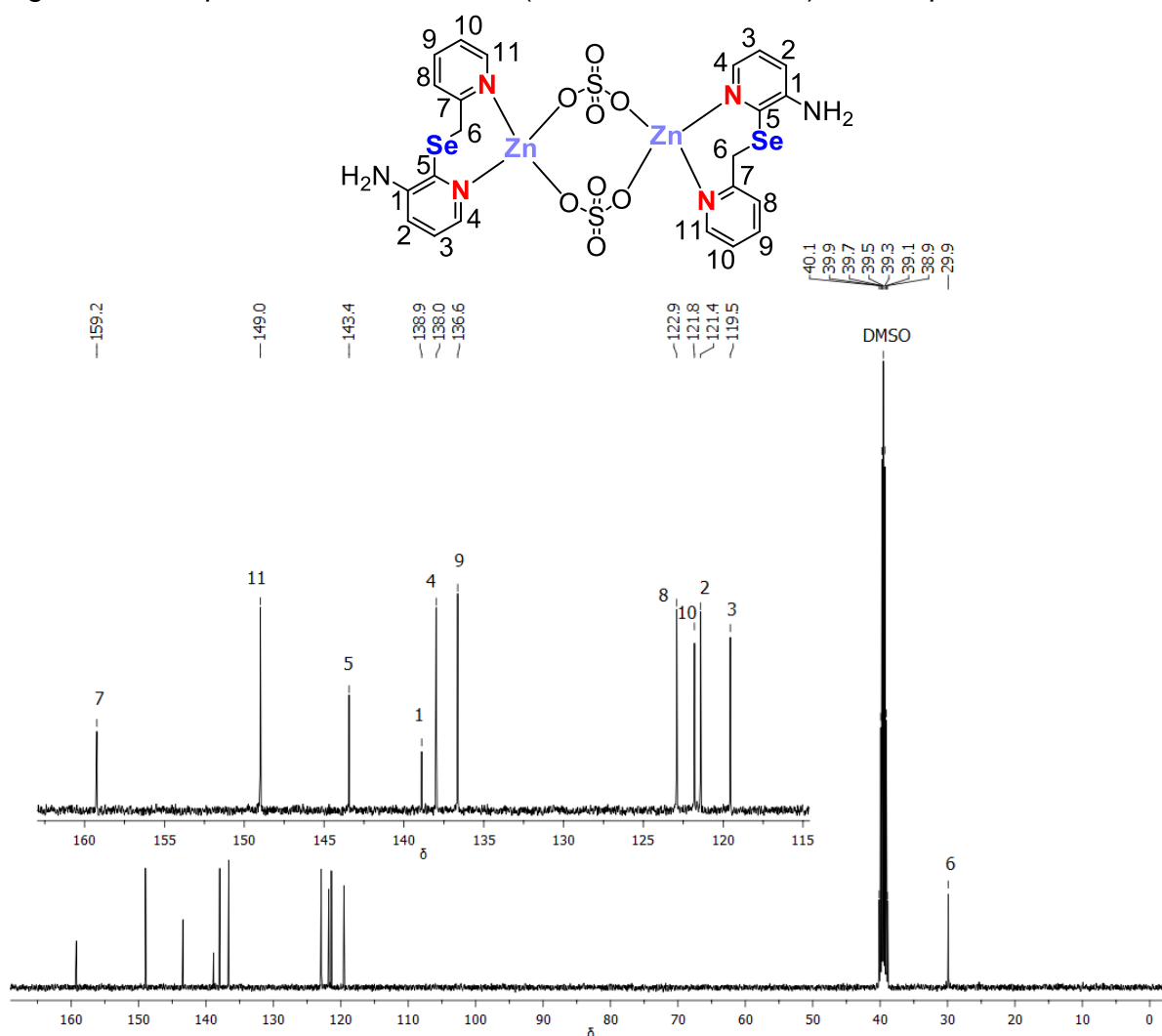
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do complexo 6.



Fonte: Elaborada pelo autor.

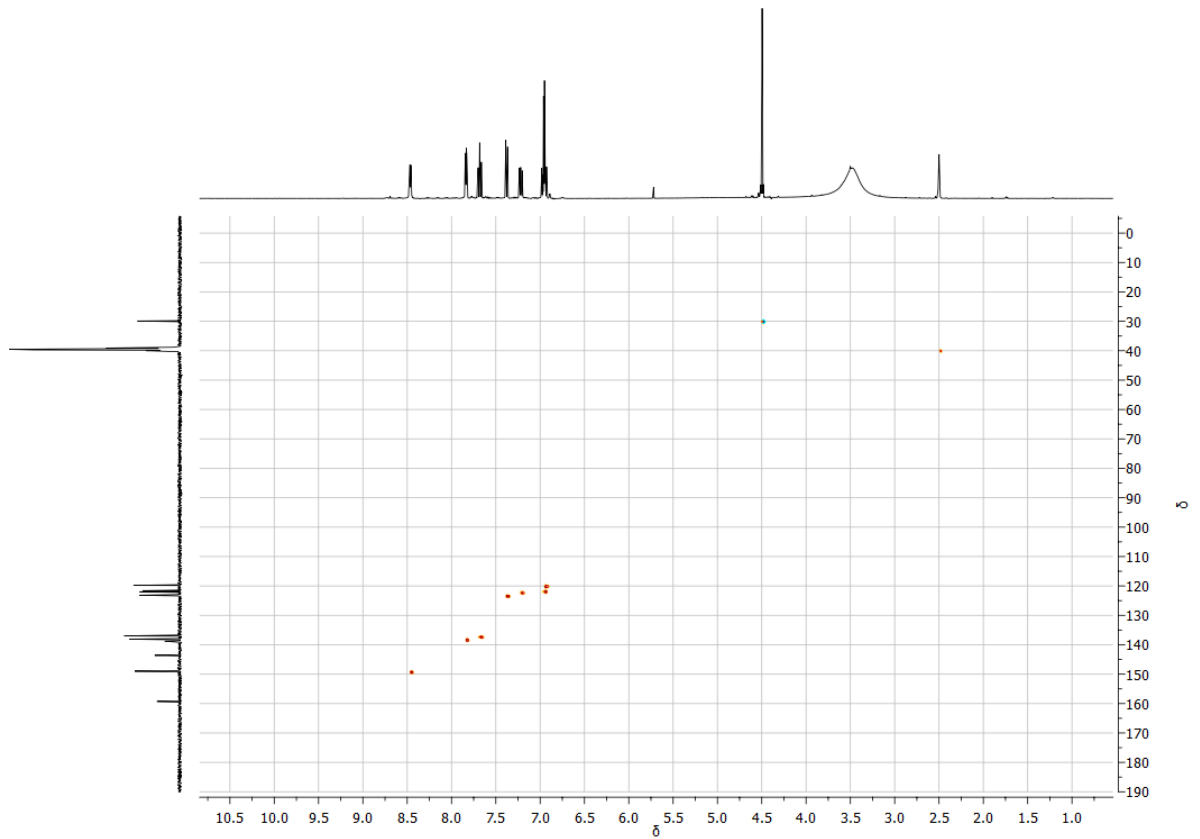
Figura 51 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo **8**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

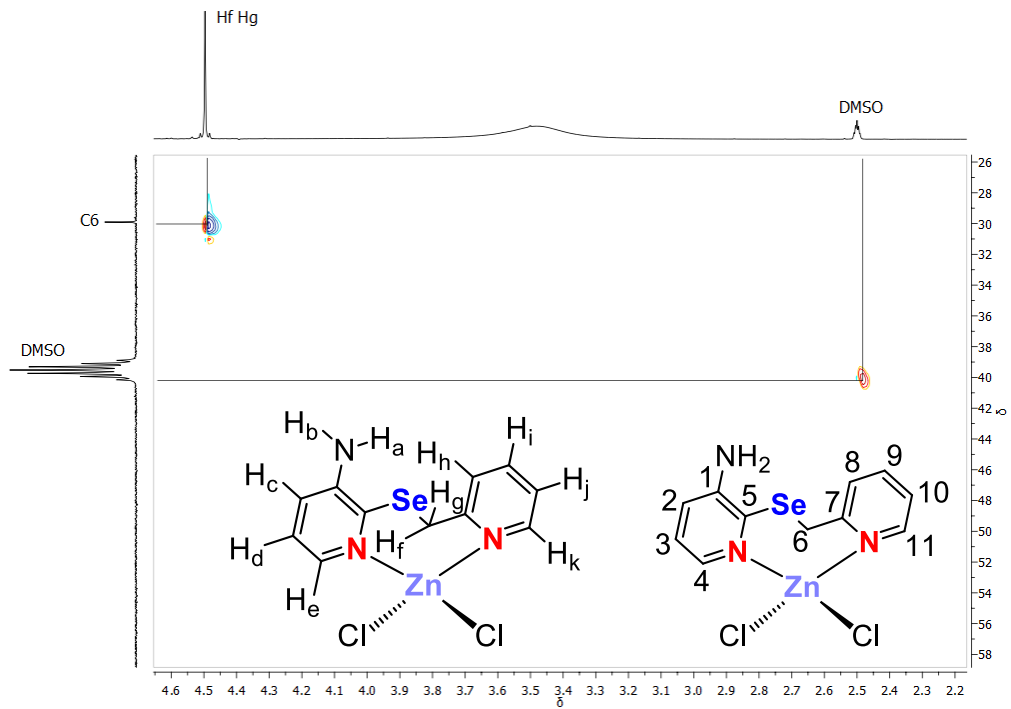
Em posse dos dados obtidos através dos experimentos de RMN 2D COSY de ambos os complexos, a atribuição dos átomos de hidrogênio foi feita com grande acurácia. Partindo do mesmo princípio, experimentos de RMN 2D HMQC/HSQC foram realizados, a fim de compreender a conectividade entre os átomos de hidrogênio e de carbono nas estruturas. Inicialmente, ambos os complexos foram submetidos a experimentos HMQC. Entretanto, o sinal de água presente no complexo **8** tornou este experimento inviável. De modo alternativo, o mesmo foi submetido a análises por HSQC, e os dados obtidos demonstraram grande similaridade para com o composto **6**. Os resultados referentes a estes experimentos estão apresentados nas Figuras 52-54 (complexo **6**) e Figuras 55-57 (complexo **8**).

Figura 52 – RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **6**.



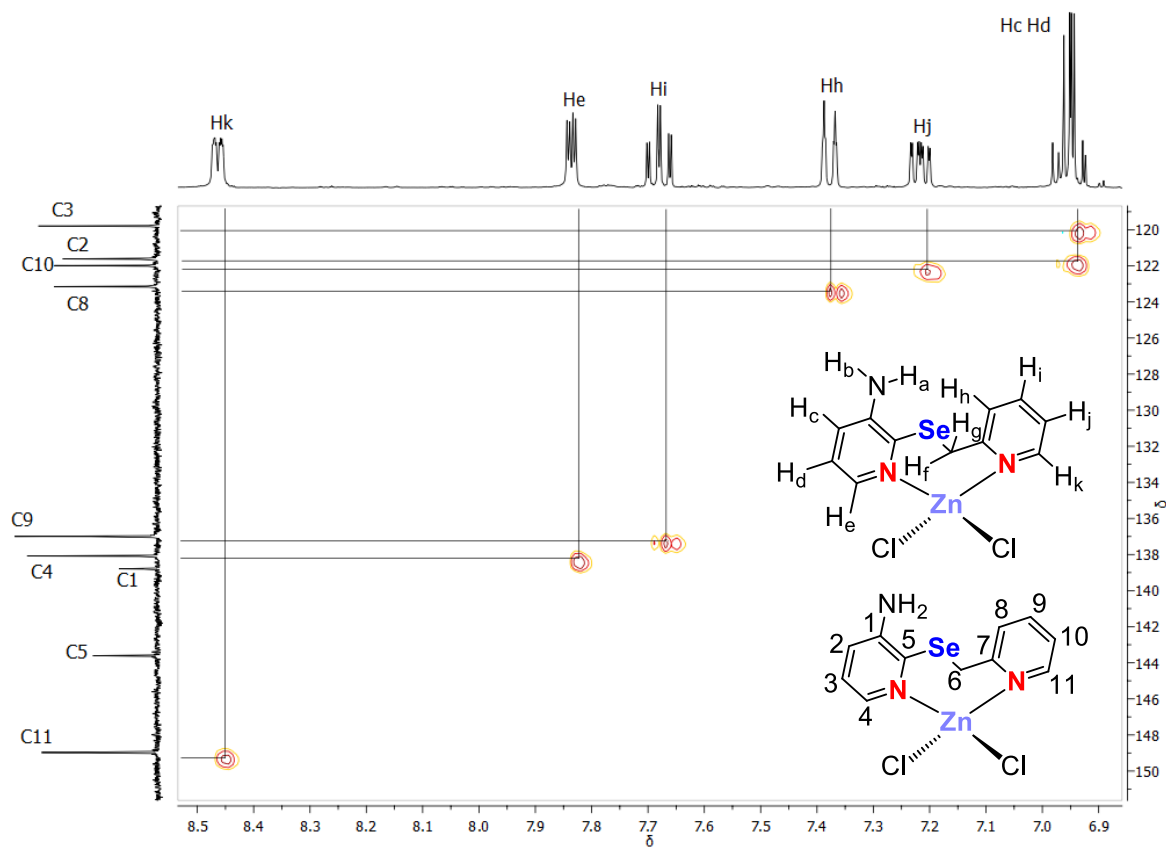
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 – RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **6**, ampliação na região dos hidrogênios/carbonos alifáticos.



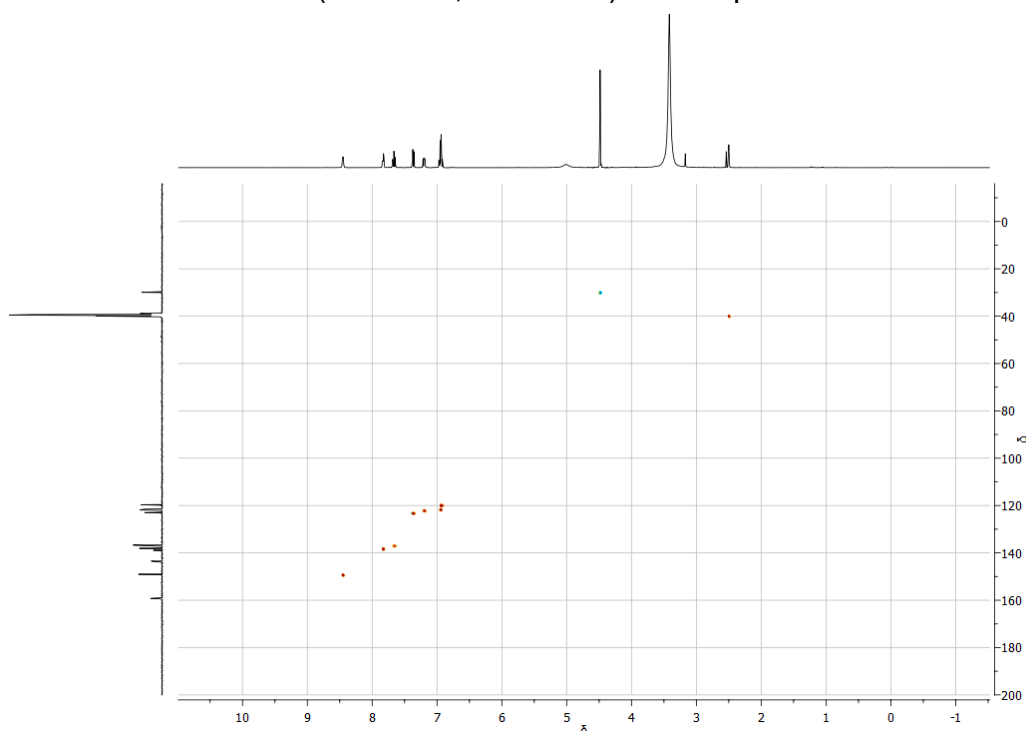
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 – RMN 2D HMQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **6**, ampliação na região dos hidrogênios/carbonos aromáticos.



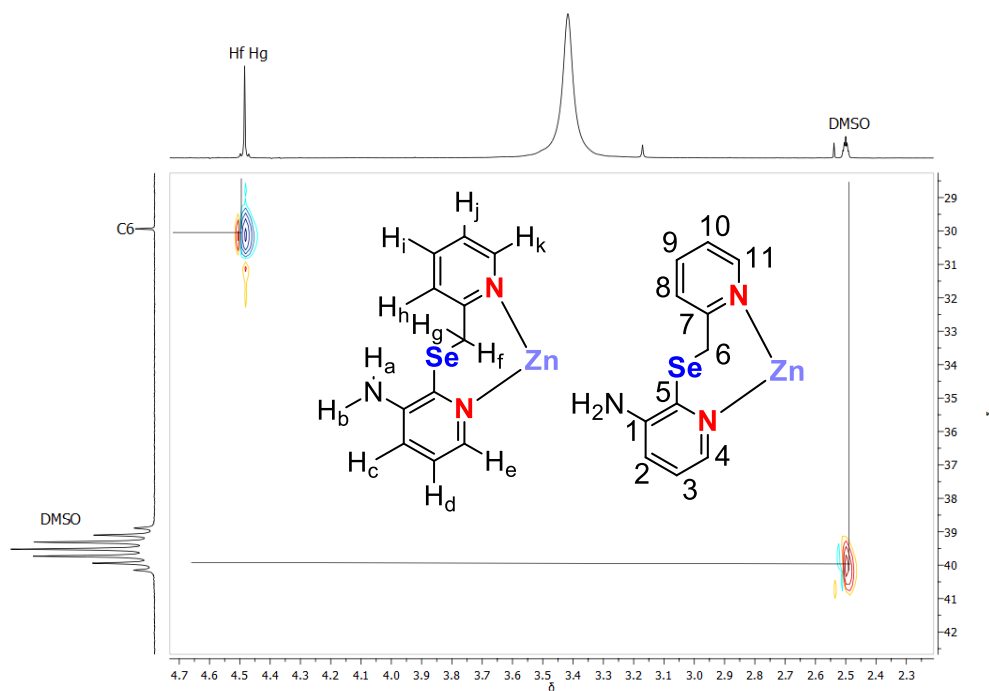
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 55 – RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**.



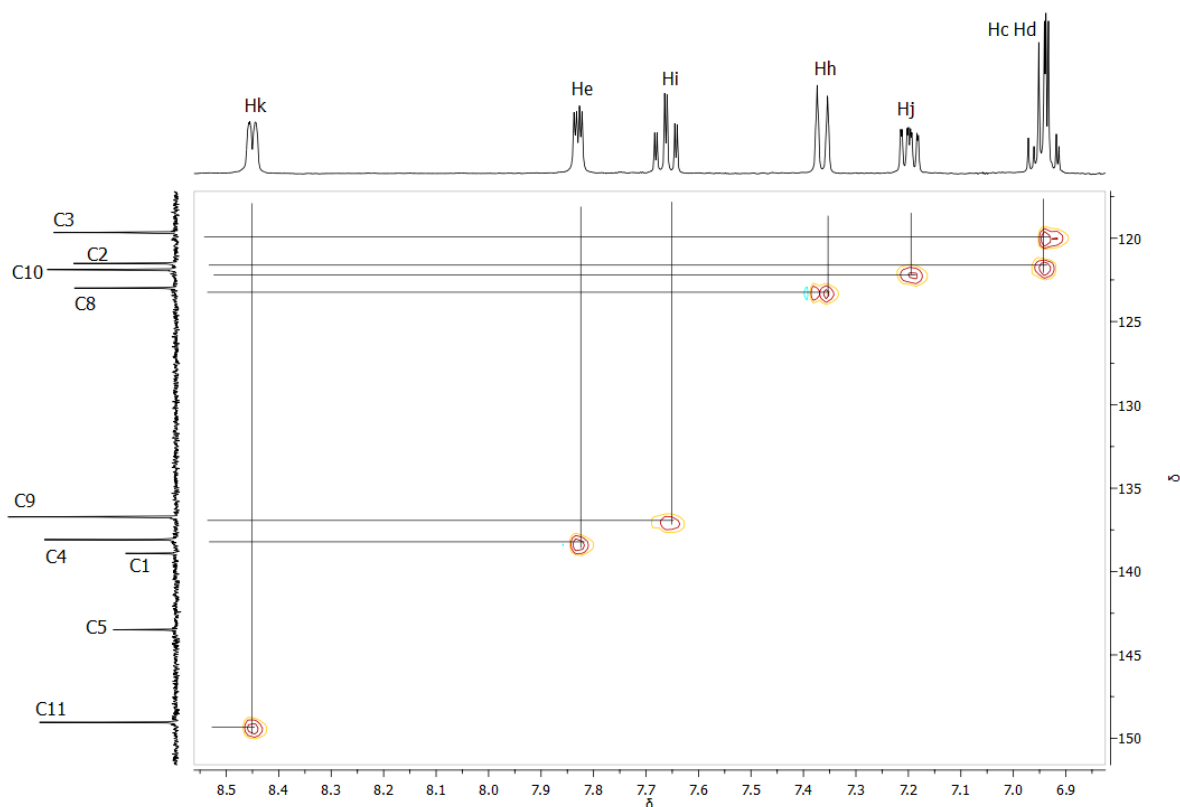
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 56 – RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**, ampliação na região dos hidrogênios/carbonos alifáticos. Fragmentos das estruturas foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 57 – RMN 2D HSQC (400 MHz, DMSO- d_6) do complexo **8**. Ampliação na região dos hidrogênios/carbonos aromáticos.



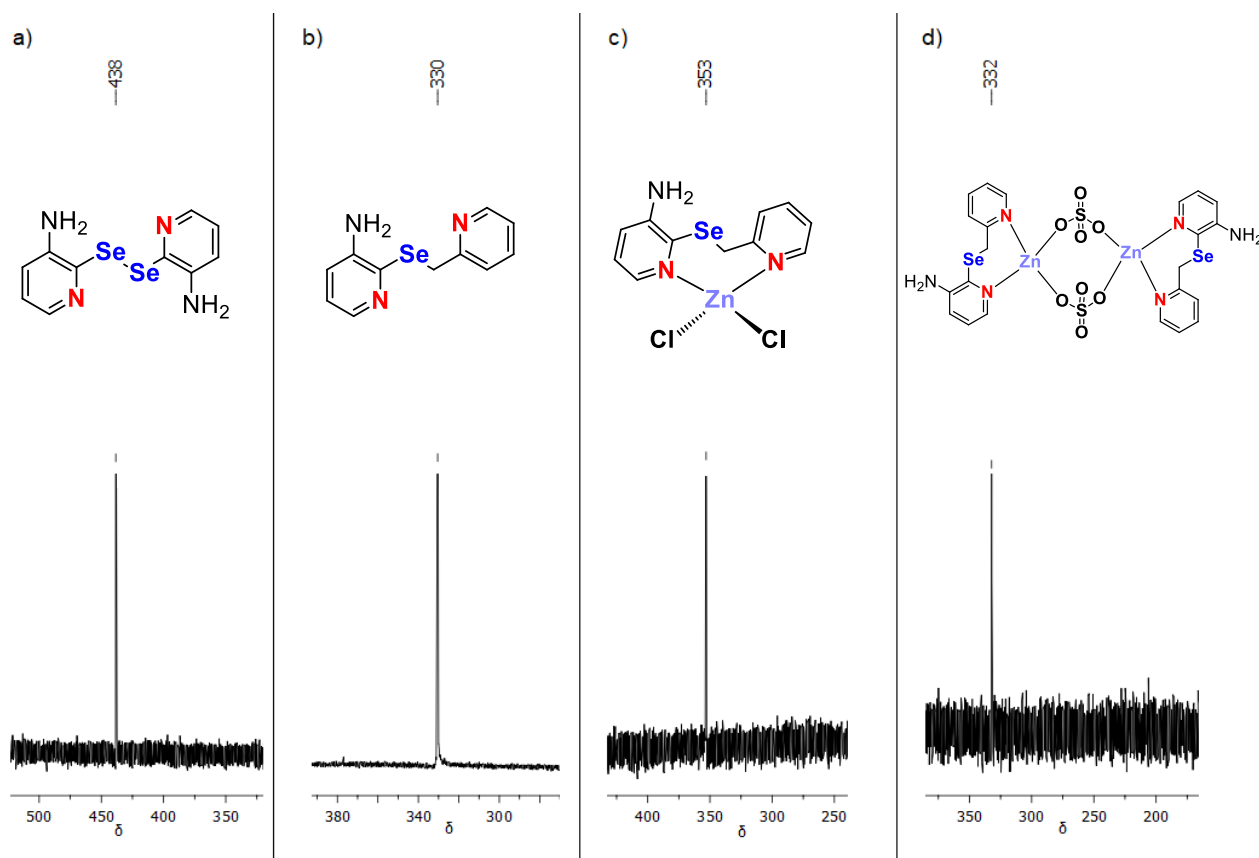
Fonte: Elaborada pelo autor.

Ambos os experimentos, HMQC e HSQC, demonstraram coerência nos dados fornecidos e foram de fundamental importância para atribuição dos átomos de carbono, especialmente os carbonos hidrogenados. Tratando-se dos carbonos não hidrogenados, o sinal referente a C1 situa-se muito próximo do carbono hidrogenado C4 (Figuras 54 e 57), o que poderia ocasionar um certo conflito nas atribuições, uma vez que ambos os carbonos estão próximos ao sinal referente ao hidrogênio H_e. Entretanto, é conhecido que carbonos não hidrogenados possuem tempo de relaxação maior e, conseqüentemente, produzem sinais menos intensos no espectro de ¹³C (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2001). De tal forma que, a conectividade de C4 ao hidrogênio H_e é suportada, e C1 é atribuído como um carbono não hidrogenado.

Os espectros de RMN de ⁷⁷Se confirmam a presença do ligante **L** nas estruturas dos complexos **6** e **8**. A Figura 58 apresenta os dados de RMN de ⁷⁷Se para o 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano (Figura 58a), o ligante **L** (Figura 58b), o complexo **6** (Figura 58c) e o complexo **8** (Figura 58d). De acordo com os deslocamentos químicos observados, é possível afirmar a presença de uma única espécie de selênio na estrutura dos complexos, que por sua vez condiz com a estrutura do ligante. Os respectivos espectros de ⁷⁷Se encontram-se nos Anexos A3-A6.

Em contraste ao composto **7**, o complexo **8** não possui moléculas de metanol integrantes da esfera de coordenação dos centros metálicos de Zn^{II}. A ausência de qualquer sinal indicando hidrogênios metálicos ou provenientes de ligações O-H no espectro de RMN de ¹H (Figura 42), e a ausência do sinal referente ao carbono proveniente de moléculas de metanol no espectro de RMN de ¹³C (Figura 51), suportam ao composto **8** uma estrutura relativamente diferente do composto **7**.

Figura 58 – Espectros de RMN: a) de ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano, b) de ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3) do ligante **L**, c) de ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo **6**, e d) de ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do complexo **8**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

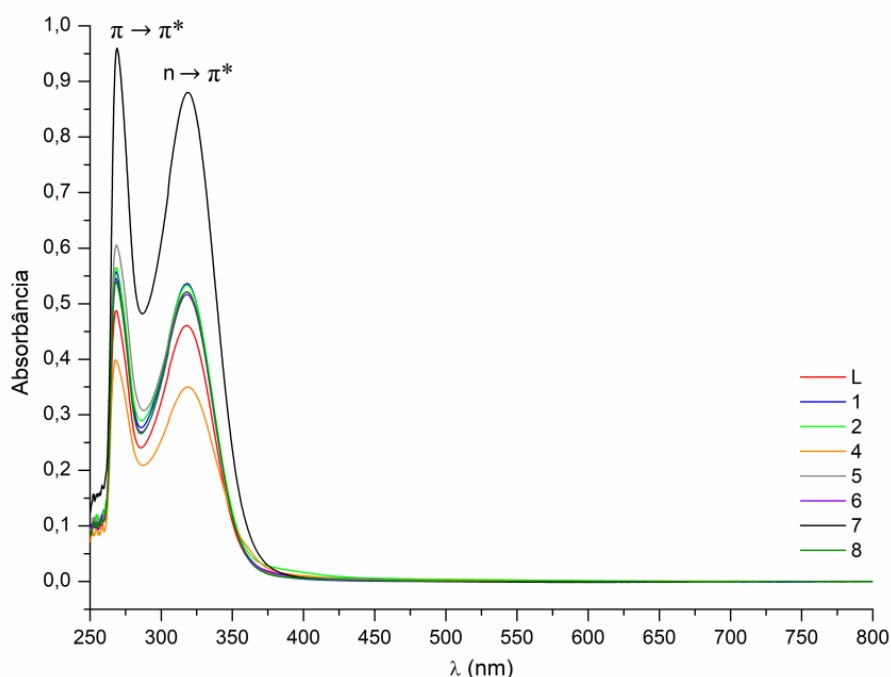
Através da espectroscopia UV-Vis em solução foi possível realizar a caracterização das transições eletrônicas, envolvendo os orbitais de fronteira (principalmente), do ligante **L** e dos complexos **1-8**. Os compostos foram solubilizados em soluções aquosas 20 % DMSO, por ser o meio empregado nos estudos da atividade antibacteriana destas espécies.

Para todos os compostos utilizou-se a concentração de 0,1 mM, exceto para o composto **5**. Devido a menor solubilidade deste complexo no meio, e a baixa absorção registrada à concentração de 0,1 mM, empregou-se concentração de aproximadamente 1 mM. Exclusivamente para observação de transições menos intensas na região do visível, utilizou-se soluções de concentração 2 mM. Todas as medidas foram realizadas em um intervalo de 200 – 800 nm, e os resultados obtidos serão apresentados ao longo desta seção.

De acordo com os resultados experimentais, o ligante **L** e os complexos **1-8** (exceto o **3**) demonstram o mesmo perfil de absorção em solução, apresentando as mesmas transições eletrônicas características. A Figura 59 representa os espectros de UV-Vis em solução do ligante **L** e dos complexos **1-8** (exceto **3**), com suas principais transições eletrônicas. Levando em conta a natureza do ligante, as bandas em torno de 270 nm e 320 nm podem ser atribuídas às transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2001; PATTANAYAK et al, 2013; FEKRI et al, 2017; FONTANA et al, 2018).

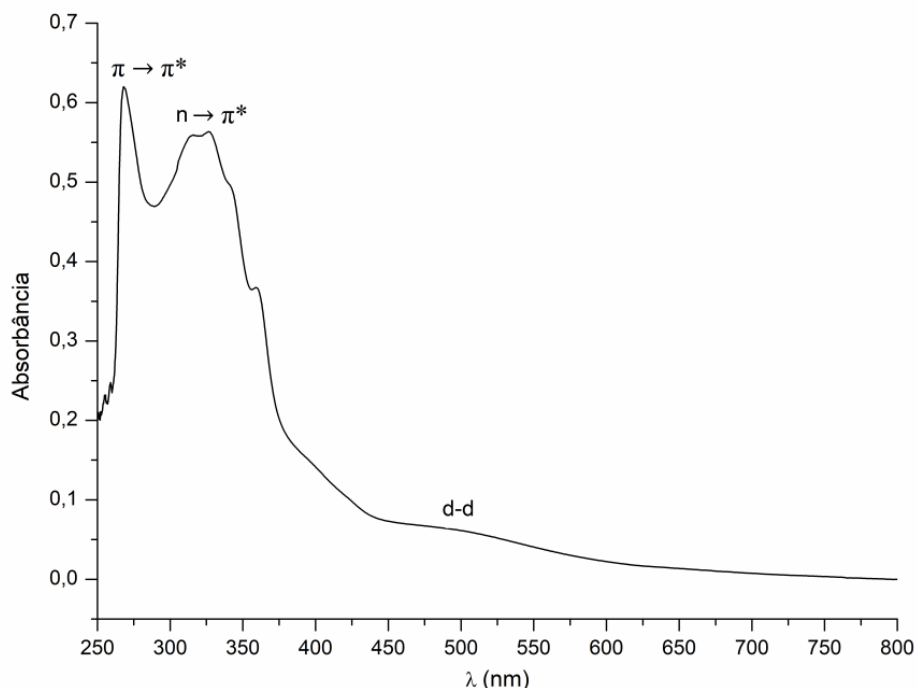
O complexo **3** demonstrou um comportamento em solução diferente do ligante e dos demais compostos. A Figura 60 representa o espectro de UV-Vis em solução do complexo **3**. As mesmas transições eletrônicas características foram observadas para este composto. Entretanto, o perfil espectral demonstrou ser relativamente diferente, e um ombro é observado no intervalo de 440 – 600 nm, o qual pode ser associado a transições de campo ligante do tipo $d-d$ (FEKRI et al, 2017; FONTANA et al, 2018). Para todos os complexos, a complexação do ligante não provocou deslocamento considerável nos valores de comprimento de onda.

Figura 59 – Espectros de UV-Vis em solução, do ligante **L** e dos complexos **1, 2, 4-8**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

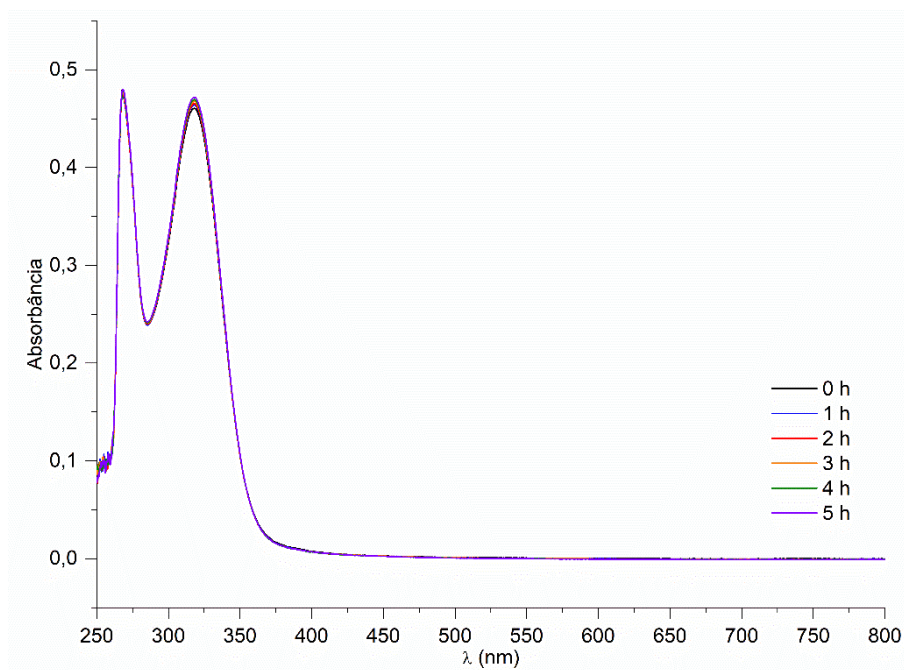
Figura 60 – Espectro de UV-Vis em solução do complexo **3**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

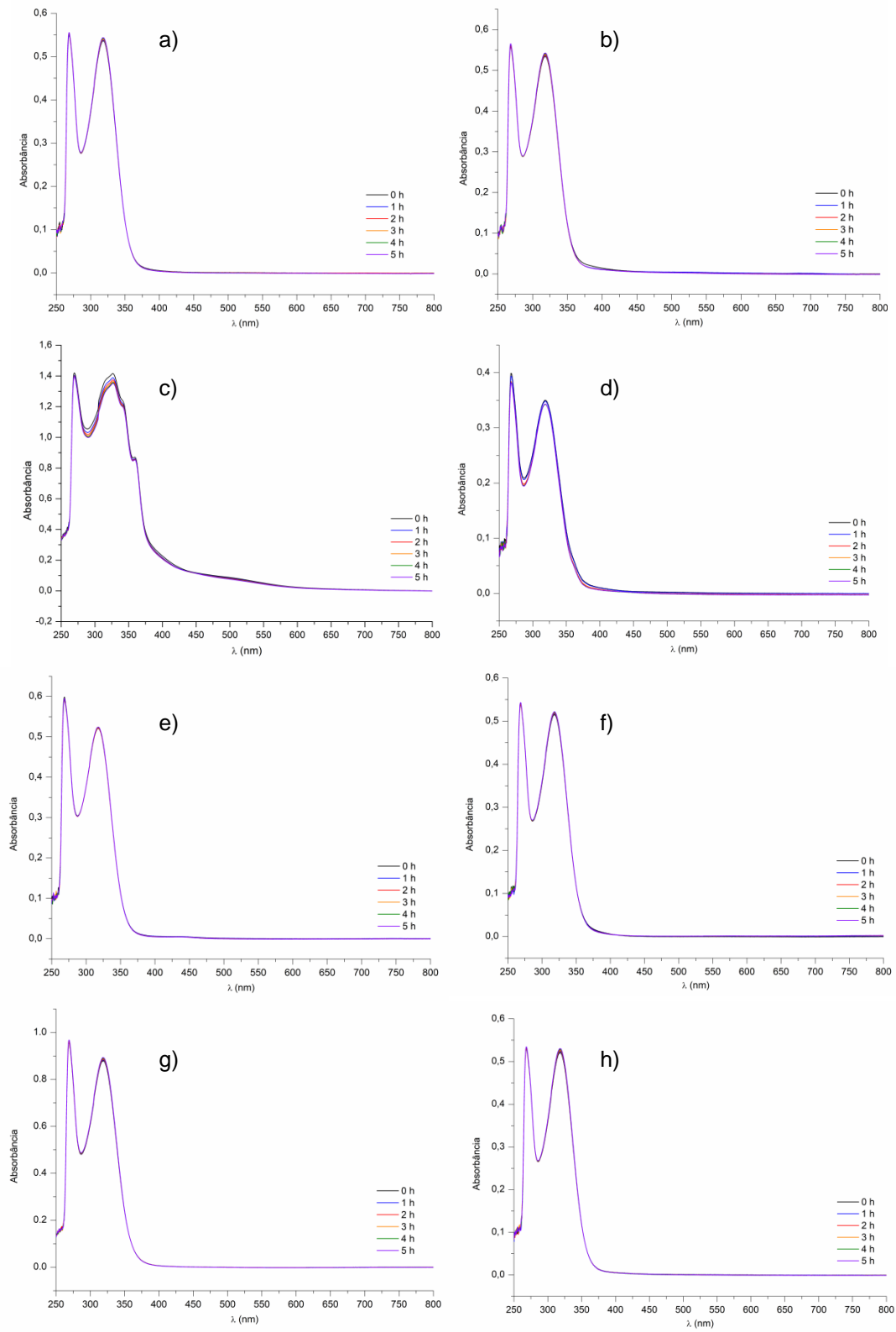
A determinação da estabilidade dos compostos em solução foi realizada através de medidas de absorvância em função do tempo. Medidas das soluções foram realizadas a cada 1 h, durante 5 h. Quanto menor a variação nos máximos de absorvância em função do tempo, mais estável será o composto. Os resultados coletados para o ligante **L** estão representados na Figura 61. De acordo com os dados obtidos, o mesmo permanece estável em solução dentro do tempo especulado, pois a variação de absorvância observada foi mínima.

Concomitantemente, a Figura 62 apresenta a coleta de dados em função do tempo referente aos oito complexos. O comportamento estável em solução pode ser observado para todos os complexos. Apenas o composto **3** (Figura 62c) apresentou um perfil relativamente diferente dos demais, esboçando uma certa variação nos máximos de absorvância. Assim como o espectro de absorvância deste composto mostrou-se diferente dos demais, sua estabilidade em solução também demonstrou ser relativamente menor, em comparação aos demais complexos.

Figura 61 – Espectros de UV-Vis do ligante **L** em função do tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 – Espectros de UV-Vis em função do tempo dos complexos: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6; g) 7; e h) 8.



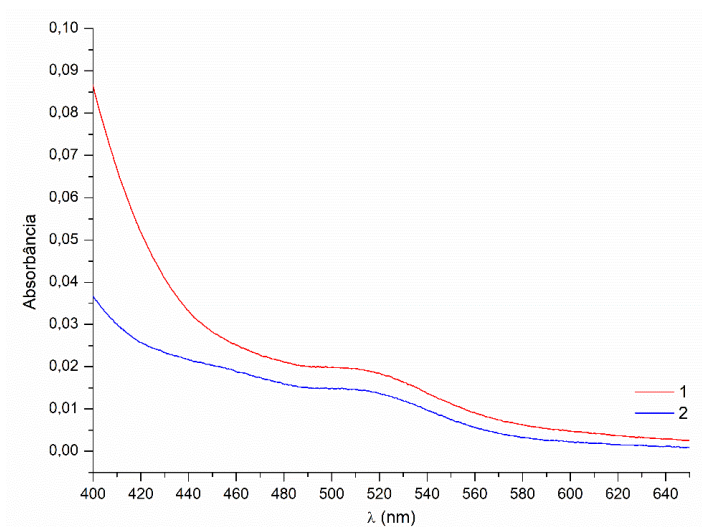
Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao fato do ligante **L** e da maioria dos complexos sintetizados neste trabalho serem coloridos, investigou-se a presença de possíveis transições eletrônicas pouco intensas na região do visível, empregando soluções aproximadamente 2 mM. De modo a facilitar a visualização dos resultados, os espectros serão apresentados no formato de ampliações nas regiões aproximadas de 400 - 700 nm.

Em concentrações de 0,1 mM o composto **3** (Figura 60) já demonstrou transições eletrônicas na região do visível, as quais foram atribuídas como possíveis transições *d-d*. Em soluções mais concentradas, os complexos **1**, **2**, **4**, **5** e **8** também demonstraram indícios de transições eletrônicas na região do visível. Para os demais compostos, dentro das condições experimentais adotadas, não foi possível observar tais transições.

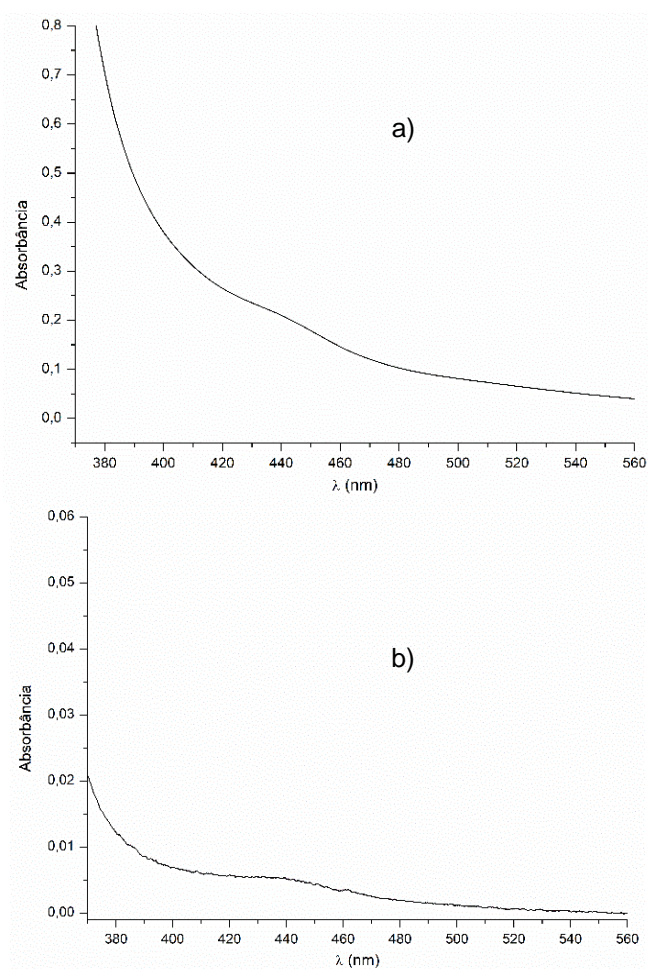
Os complexos **1** e **2** (Figura 63) apresentaram o mesmo perfil de absorção, com transições eletrônicas possivelmente do tipo *d-d* (FEKRI et al, 2017; FONTANA et al, 2018). Para os complexos **4** (Figura 64a) e **5** (Figura 64b), sutis deformações nos espectros foram observadas. Acredita-se que além das transições eletrônicas do tipo *d-d* atribuídas ao complexo **4**, transições do tipo TCML (transferência de carga do metal para o ligante) possam ser atribuídas ao complexo **5**, uma vez que o centro metálico diamagnético de Cu^I possui baixo estado de oxidação, e o ligante é um bom π acceptor (SURYANTI et al, 2020; WU et al, 2021). De maneira similar, o composto **8** (Figura 65) também apresentou uma leve deformação espectral, atribuída a prováveis transições TCML (SURYANTI et al, 2020; WU et al, 2021).

Figura 63 – Ampliações (400 - 650 nm) dos espectros de UV-Vis em solução dos complexos **1** e **2**.



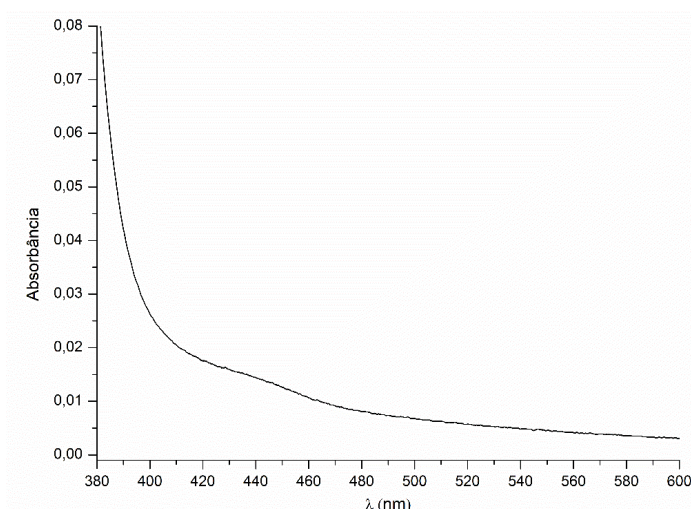
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64 – Ampliações (370 - 560 nm) dos espectros de UV-Vis em solução dos complexos: a) **4** e b) **5**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 65 – Ampliação (380 - 600nm) do espectro de UV-Vis em solução do complexo **8**.



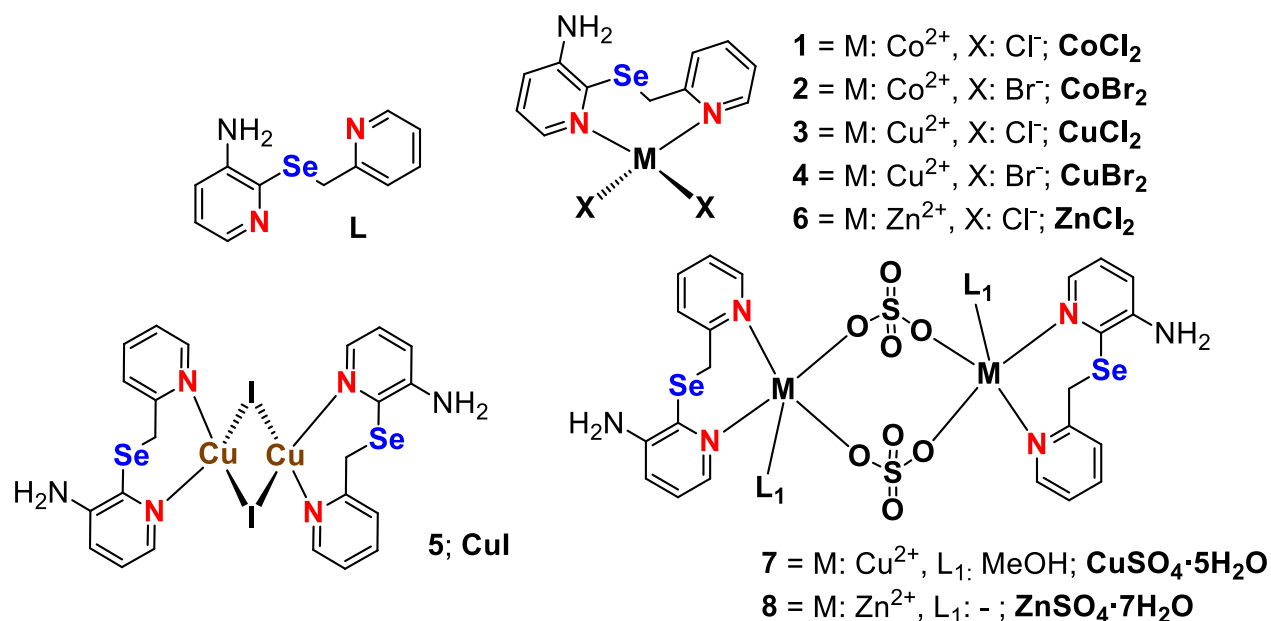
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.6 ESTUDO DAS ATIVIDADES ANTIBACTERIANAS

Para os oito complexos sintetizados, bem como para os materiais de partida empregados na síntese dos mesmos, foi realizado o estudo da atividade antibacteriana, frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522). Desta forma, 17 compostos (Figura 66) tiveram suas atividades antibacterianas avaliadas.

Staphylococcus aureus (*S. aureus*) são exemplos de bactérias Gram-positivas, enquanto as *Escherichia coli* (*E. coli*) são exemplares de bactérias Gram-negativas. As bactérias são chamadas Gram-positivas, porque se coloram com o corante de Gram (desenvolvido por Hans Peter Gram em 1882), têm uma camada espessa de peptidoglicanos na parte externa da sua membrana plasmática, mas não apresentam uma membrana externa. Já as bactérias Gram-negativas têm uma membrana externa composta de uma dupla camada lipídica, na qual se encontram inseridos lipopolissacarídeos e proteínas chamadas porinas que proveem canais transmembrana para que compostos de baixo peso molecular e íons possam se difundir através dessa membrana externa (NELSON, COX, 2014). Devido a esta diferenciação na envoltura celular das bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, é esperado que as bactérias *S. aureus* e *E. coli* sejam suscetíveis ou seletivas aos diferentes compostos a serem testados.

Figura 66 – Representação dos 17 compostos aplicados no estudo das atividades antibacterianas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os compostos que apresentaram atividade antibacteriana e bactericida frente às bactérias *S. aureus* ou *E. coli*, foram determinadas a sua concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM). CIM foi definida como a mínima concentração em que o composto consegue inibir o crescimento bacteriano visível, e a CBM foi considerada como a mínima concentração em que o composto é capaz de ocasionar a morte bacteriana.

5.6.1 Discussão dos resultados

Como esperado para o comportamento entre bactérias Gram-positivas e Gram negativas (*S. aureus* e *E. coli*, respectivamente), a suscetibilidade de ambas aos compostos testados foi bem diferente. A *S. aureus* sofreu ação de três dos complexos testados, e quatro sais metálicos. Em contrapartida, A *E. coli* se mostrou mais resistente, e apenas os complexos **1** e **6** foram capazes de inibir ou exterminar suas colônias. Dentre os compostos ativos, todos demonstraram ação inibitória e bactericida às mesmas concentrações, e nenhum foi capaz de exercer efeito sobre as duas bactérias. Além disto, entre os comparativos sal-complexo, distintas combinações foram observadas. Para fins de discussão dos resultados obtidos, a

Tabela 14 traz a comparação entre os valores de CIM e CBM dos 17 compostos avaliados.

Inicialmente, verificou-se que o ligante **L** não apresentou nenhum tipo de atividade. Em sua forma não complexada, o mesmo não demonstrou progresso efetivo nos testes frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli*, pois nenhum valor de CIM ou CBM foi observado a partir da solução de trabalho (0,5 mg/mL). De tal forma que, a utilização da química de coordenação se faz muito importante, de fato, para o âmbito de síntese e aplicação de novos compostos voltados para estes tipos de aplicações.

Tabela 14 – Valores de CIM e CBM dos 17 compostos.

Composto	<i>S. aureus</i> (CIM*)	<i>E. coli</i> (CIM*)	<i>S. aureus</i> (CBM#)	<i>E. coli</i> (CBM#)
L	-	-	-	-
CoCl ₂	0,125	-	0,125	-
1	-	0,170	-	0,170
CoBr ₂	0,170	-	0,170	-
2	-	-	-	-
CuCl ₂	-	-	-	-
3	0,170	-	0,170	-
CuBr ₂	-	-	-	-
4	0,062	-	0,062	-
CuI	-	-	-	-
5	-	-	-	-
ZnCl ₂	0,031	-	0,031	-
6	-	0,170	-	0,170
CuSO ₄ ·5H ₂ O	-	-	-	-
7	-	-	-	-
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,016	-	0,016	-
8	0,170	-	0,170	-

*CIM: concentração inibitória mínima aproximada, em mg/mL, #CBM: concentração bactericida mínima aproximada, em mg/mL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os estudos referentes ao complexo **5** e o seu sal de origem, CuI , mostraram que ambos não exerceram nenhum tipo de atividade, partindo das soluções de trabalho nas concentrações de 0,5 mg/mL. Analogamente, o composto **7** e o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ não foram ativos, às mesmas condições. Os complexos **5** e **7** formados a partir de materiais de partida não ativos, também não exerceram tal efeito.

Entretanto, materiais de partida inativos não necessariamente levaram à formação de compostos inativos. Os sais CuCl_2 e CuBr_2 não exerceram atividade, mas seus complexos derivados, **3** e **4** respectivamente, sim. O complexo **3** demonstrou ação inibitória e bactericida, frente à bactéria *S. aureus*, na concentração de 0,170 mg/mL. Concomitantemente, o complexo **4** demonstrou o mesmo comportamento frente a *S. aureus*, nas concentrações aproximadas de (0,062; 0,170; e 0,125) mg/mL. Ambos demonstraram ação frente à mesma bactéria (*S. aureus*), sendo o complexo **4** o exemplar de maior eficiência dentre os complexos ativos, em termos de CIM/CBM, sendo somente inferior aos sais de zinco.

O comportamento oposto também foi observado. O CoBr_2 , por si só, demonstrou ação inibitória e bactericida, frente a bactéria *S. aureus*, na concentração de 0,170 mg/mL. Contudo, o composto derivado deste sal (complexo **2**) não demonstrou ação frente a nenhuma das bactérias. Diferentemente dos complexos **3** e **4**, a associação do CoBr_2 com o ligante **L** não levou a um sinergismo favorável para a aplicação deste composto com agente antibacteriano. Entretanto, este comportamento foi observado apenas nesta situação.

Os sais CoCl_2 e ZnCl_2 levaram a formação dos complexos **1** e **6**, respectivamente. Nestes casos, tanto os sais como os complexos foram ativos, porém, o mais intrigante é a seletividade observada. O CoCl_2 demonstrou ação inibitória e bactericida, frente a bactéria *S. aureus*, nas concentrações de (0,125 e 0,170) mg/mL, enquanto o ZnCl_2 demonstrou o mesmo comportamento, à mesma bactéria, nas concentrações de (0,170; 0,125; 0,0625 e 0,031) mg/mL. Em contrapartida, os complexos **1** e **6** demonstram ação inibitória e bactericida frente a *E. coli*, às concentrações de 0,170 mg/mL. Este tipo de comportamento sugere a presença de diferentes maneiras de interação entre os sais, complexos e bactérias,

através de diferentes mecanismos de ação, o que pode estar associado à seletividade no comportamento destes quatro compostos.

Um último cenário mostrou a similaridade entre o par sal-complexo, para o composto **8** e o $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ambos foram ativos frente à bactéria *S. aureus*, sendo que o complexo demonstrou ação inibitória e bactericida à concentração de 0,170 mg/mL, e o sal às concentrações de (0,170; 0,125; 0,062 e 0,031) mg/mL. Entretanto, os valores de CIM/CBM para o sal foram superiores, o que sugere um sinergismo não tão favorável entre a associação do ligante **L** e do sal.

Por fim, observou-se a maior eficiência dos sais de zinco (ZnCl_2 e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) frente a *S. aureus*. O complexo **8** também demonstrou ação frente a esta mesma bactéria, porém com valores de CIM/CBM inferiores ao seu respectivo sal metálico. Dentre os complexos ativos, o composto **4** se mostrou mais eficiente (frente a *S. aureus*), pois apresentou os menores valores de CIM/CBM (0,062 mg/mL para o mesmo, e 0,170 mg/mL para os demais). Os complexos **1** e **6** foram os únicos compostos a exercerem efeito antibacteriano e bactericida perante a *E. coli*.

O composto **4** apresentou a maior eficiência dentre os complexos ativos, e observou-se grande afinidade dos sais/complexos derivados de zinco(II) mediante aos testes executados. Estas evidências estão de acordo com inúmeros estudos da literatura, que demonstram a importância de metais e compostos de coordenação em sistemas biológicos, especialmente derivados de cobre e zinco (WRIGHT, SUTHERLAND, 2007; MANSOURI-TORSHIZI et al, 2018; DIAS et al, 2020; KHALAF-ALLA, 2020; XU et al, 2020). Referente aos complexos avaliados neste trabalho, o centro metálico de cobre(II) e os íons brometo, juntamente com o ligante **L**, demonstraram maior efeito sinérgico metal-ligantes. Efeito este, que pode estar associado a maior eficiência do complexo **4** em relação aos seus análogos, frente à bactéria *S. aureus*.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Considerando os objetivos inicialmente propostos, e analisando os resultados obtidos, é possível concluir que:

- Foram sintetizados e caracterizados novos compostos de coordenação derivados do ligante 3-amino-2-((piridin-2-ilmetil)selanil)piridina (**L**). Os mesmos também tiveram suas atividades antibacterianas avaliadas.

- Foi possível realizar a síntese e caracterização do ligante **L**, de acordo com a literatura, com elevado grau de pureza. Além disto, o rendimento reacional de síntese do 1,2-bis(3-aminopiridin-2-il)disselano foi aperfeiçoado através do extensivo procedimento de extração adotado. Os oito exemplares inéditos de compostos de coordenação contendo o ligante **L** na estrutura foram sintetizados (**1-8**), partindo de diferentes centros metálicos (Cu^I, Cu^{II}, Co^{II} e Zn^{II}). Os oito complexos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de FT-IR e UV-Vis em solução. Complementarmente, tiveram seus pontos de fusão determinados.

- Apenas os complexos **4** e **8** não foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, pois os mesmos não foram obtidos na forma de monocristais. Os compostos **3**, **5-7** apresentaram resultados apreciáveis frente a difração de raios X em pó e, portanto, tiveram seus difratogramas registrados. Esta técnica foi de grande importância para suportar a mesma estrutura aos cristais e ao precipitado do composto **5**. Os compostos **6** e **8** (centros metálicos de Zn^{II}) foram devidamente caracterizados por espectroscopias de RMN 1D (¹H, ¹³C e ⁷⁷Se) e 2D (COSY; HMQC ou HSQC). Os compostos **1-4** e **6** foram caracterizados por análise elementar.

- A análise elementar do composto **4**, as técnicas de espectroscopia de RMN 1D e 2D do composto **8**, e a espectroscopia FT-IR de ambos os complexos, foram de grande importância para auxiliar na compreensão destas estruturas, uma vez que não foram caracterizadas por difração de raios X em monocristal. A espectroscopia UV-Vis mostrou que os complexos permanecem estáveis na solução aquosa 20 % DMSO, o que é uma informação importante para a procedência dos estudos das atividades antibacterianas dos mesmos.

- Foi avaliada a atividade antibacteriana do ligante **L**, dos sais metálicos empregados nas sínteses, e dos oito complexos sintetizados, frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25522). Cinco complexos (**1**, **3**, **4**, **6**, **8**) demonstraram ação antibacteriana. O composto **4** (derivado de CuBr_2) demonstrou maior eficiência, pois apresentou os menores valores de CIM/CBM (0,062 mg/mL) para a *Staphylococcus aureus*. Os complexos **1** e **6** foram os únicos compostos ativos frente a *Escherichia coli*. Comportamentos distintos foram observados como resultados dos testes das atividades do ligante **L**, dos sais e dos complexos. Tal diversidade comportamental de resultados vale a pena ser explorada, a fim de melhorar pontos fracos e maximizar pontos fortes, contribuindo no avanço da síntese de novos compostos com propriedades antibacterianas.

Como perspectivas futuras, pretende-se:

- Investigar alternativas para obtenção de monocristais dos complexos **4** e **8**, e fazer a caracterização dos complexos **5**, **7** e **8** por análise elementar.
- Explorar diferentes estratégias e metodologias de síntese para promover a participação do átomo de selênio e do nitrogênio da amina na coordenação de centros metálicos. Complementarmente, avaliar a utilização de diferentes sais metálicos para a síntese de novos complexos com o ligante **L**.
- Funcionalizar o ligante **L**, por exemplo, através da formação de bases de Schiff e da oxidação do selênio, para posteriores estudos em química de coordenação.
- Compreender o mecanismo de interação dos complexos com as bactérias, a fim de focar estudos em estratégias capazes de desenvolver complexos mais eficientes, em termos de atividades antibacterianas e bactericidas.
- Analisar outras aplicações dos complexos **1-8**, em diferentes sistemas biológicos, em meios de atividade catalítica, e potenciais aplicações dos mesmos como sensibilizadores de TiO_2 , na produção de gás hidrogênio através da fotólise da água.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISON, A. W.; et al. **Dalton Transactions**. 1349, 1984.
- ARORA, A.; et al. **Dalton Transactions**. No prelo, 2021.
- BACK, T.G.; **Organoselenium Chemistry: A Practical Approach**. Oxford University Press, Oxford, NY, 1999.
- BAN, Yong-Liang; et al. **Journal of Organic Chemistry**. 86, 5274, 2021.
- BRANDENBURG, K. **Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization**. ver. 4.6.0; Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1997-2019.
- BRUKER. **nmR tables**. 2012.
Disponível em: <http://kodu.ut.ee/~laurit/AK2/NMR_tables_Bruker2012.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2021.
- CARGNELUTTI, R.; et al. **Coordination Chemistry Reviews**. 426, 213537, 2021.
- CARGNELUTTI, R.; et al. **New Journal of Chemistry**. 42, 17185, 2018.
- CARGNELUTTI, R.; et al. **Polyhedron**. 96, 33, 2015.
- CCDC. **The Cambridge Crystallographic Data Centre: Mercury**. ver 4.2.0; 2001-2019.
- CHAUDHARI, K. R.; et al. **Inorganica Chimica Acta**. 467, 221, 2017.
- CHAUHAN, R. S.; et al. **Inorganica Chimica Acta**. 478, 125, 2018.
- CHUNG, S.; ROY, A. K.; WEBSTER, T. J. **International Journal of Nanomedicine**. 9995, 2019.
- CUNHA, S. **Química Nova**, 31, 906, 2008.
- DALLAN, E.; et al. **JGR Biogeosciences**. 125, 2020.
- DELGADO, C. P. **Sínteses e caracterização de complexos metálicos (Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) derivados do ligante 2-(2-piridilselanometil)piridina**. 2018. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.
- DELGADO, S.; et al. **Dalton Transactions**. 39, 2280, 2010.
- DIAS, R. de S.; et al. **Applied Organometallic Chemistry**. 34, 2020.
- ESKENAZI, R.; RASKOVAN, J.; LEVITUS, R. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. 28, 521, 1966.
- FAN, D.; et al. **Coordination Chemistry Reviews**. 251, 1878, 2007.
- FEKRI, R.; et al. **Polyhedron**. 128, 175, 2017.
- FLOHE, L.; GUNZLER, E. A.; SCHOCK, H. H. **FEBS letters**. 32, 132, 1973.

- FONTANA, L. A.; et al. **Applied Organometallic Chemistry**. 33, 2018.
- GRAY, T.; MANN, N. **The Elements: A Visual Explorations of Every Known Atom in the Universe**. Black Dog & Leventhal Publishers, Inc., 2009.
- GREENACRE, V. K; et al. **Coordination Chemistry Reviews**. 424, 213512, 2020.
- HAHN, T. **International Tables for Crystallography**. 5. ed. The International Union of Crystallography - Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, 2005.
- HE, B. B. **Two-Dimensional X-ray Diffraction**. 2. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- HÜBSCHLE, C. B.; SHELDRIK, G. M.; DITTRICH, B. **Journal of Applied Crystallography**. 44, 1281, 2011.
- HU, Sheng-Zhi; et al. **Zeitschrift für Kristallographie**. 229, 517, 2014.
- KARRI, R.; et al. **Chemical Communications**. 56, 9280, 2020.
- KEDARNATH, G.; JAIN, V.K. **Coordination Chemistry Reviews**. 257, 1409, 2013.
- KHALAF-ALLA, P. A. **Applied Organometallic Chemistry**. 34, 2020.
- KIENITZ, C. O.; THÖNE, C.; JONES, P.G. **Inorganic Chemistry**. 35, 3990, 1996.
- KOLAY, S.; et al. **Dalton Transactions**. 42, 10828, 2013.
- KRIEF, A.; et al. **Angewandte Chemie International Edition**. 38, 2245, 1999.
- KUMAR, A.; RAO, G.K.; SALEEM, F.; SINGH, A.K. **Dalton Transactions**. 41, 11949, 2012.
- LANGFORD J. I.; WILSON A. J. C. **Journal of Applied Crystallography**. 11, 102, 1978.
- LAUBE, J.; JÄGER, S.; THÖNE, C. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 1983, 2001.
- LEMIRE J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. **Nature Reviews, Microbiology**. 2013, 11, 371-383.
- MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIAN, P. **Chemical Reviews**. 110, 4417, 2010.
- MANSOURI-TORSHIZI, H.; et al. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**. 37, 4419, 2019.
- MBAVENG, A. T.; et al. **BMC Pharmacology and Toxicology**. 17, 3, 2016.
- MEYERS, F. **Chemistry International: The News Magazine of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)** - vol. 33, no. 5. PA: Cadmus Communications, 2011.
- MOELANDS, M. A. H.; et al. **Dalton Transactions**. 43, 6769, 2014.
- MOLTER, A.; MOHR, F. **Coordination Chemistry Reviews**. 254, 19, 2010.

- MUKHERJEE, A. J.; et al. **Chemical Reviews**. 110, 4357, 2010.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B**. 6. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- NOGUEIRA, C.W.; ROCHA, J. B. T. **Archives of Toxicology**. 85, 1313, 2011.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Artmed Editora LTDA, 2014.
- ORIGINLAB. **OriginLab Corporation**: OriginPro 2018. ver 9.5.1.195; 1991-2017.
- PATTANAYAK, P.; et al. **Polyhedron**. 51, 275, 2013.
- PAVIA, D. L.; LAMBPAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 3. ed. Thomson Learning, Inc., 2001.
- PEGLOW, T. J.; et al. **Tetrahedron Letters**. 58, 3734, 2017.
- PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3. ed. Pergamon Press, 1988.
- PRAKASH, O.; et al. **Organometallics**. 31, 3379, 2012.
- PRAKASH, O.; et al. **Dalton Transactions**. 42, 8736, 2013.
- QIN, Z.; et al. **Dalton Transactions**. 48, 6730, 2019.
- SHELDRICK, G. M. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**. 71, 3, 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- SINGH F. V.; WIRTH, T. **Organic Letters**. 13, 6504, 2011.
- SINGH F. V.; WIRTH T. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd. 2018.
- SIQUEIRA, F. S.; et al. **Biofouling**. 34, 893, 2018.
- SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- SPINGLER, B.; et al. **CrystEngComm**. 14, 751, 2012.
- SURYANTI, V.; et al. **Molekul**. 15, 191, 2020.
- WAGNER, S.; et al. **Journal of Medicinal Chemistry**. 59, 5929, 2016.
- WANG, Q.; et al. **Inorganica Chimica Acta**. 383, 230, 2012.
- WRIGHT G. D.; SUTHERLAND, A. D. **TRENDS in Molecular Medicine**. 13, 261, 2007.
- WU, Q.; et al. **ACS Macro Letters**. 9, 1547, 2020.

WU, Y.; et al. **RSC Advances**. 11, 4138, 2021.

XU, Y.; et al. **Carbohydrate Polymers**. 230, 115671, 2020.

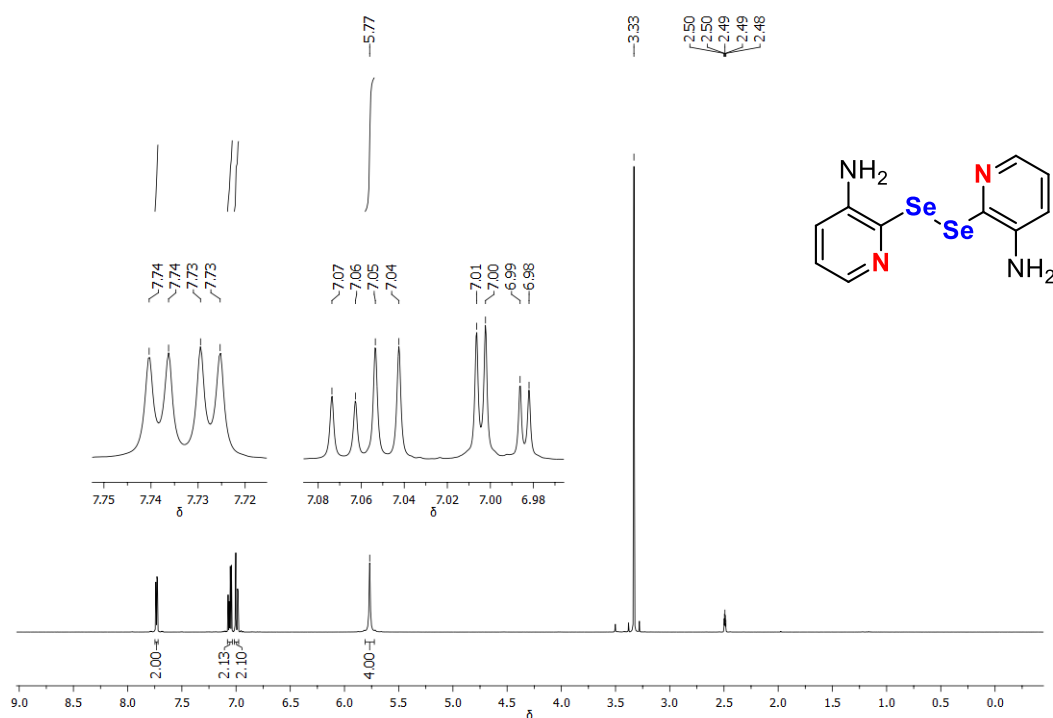
YANG, L.; POWELL, R. D.; HOUSER, R. P. **Dalton Transactions**. 955, 2007.

ZHANG, C.; et al. **Pharmacological Research**. 165, 105457, 2021.

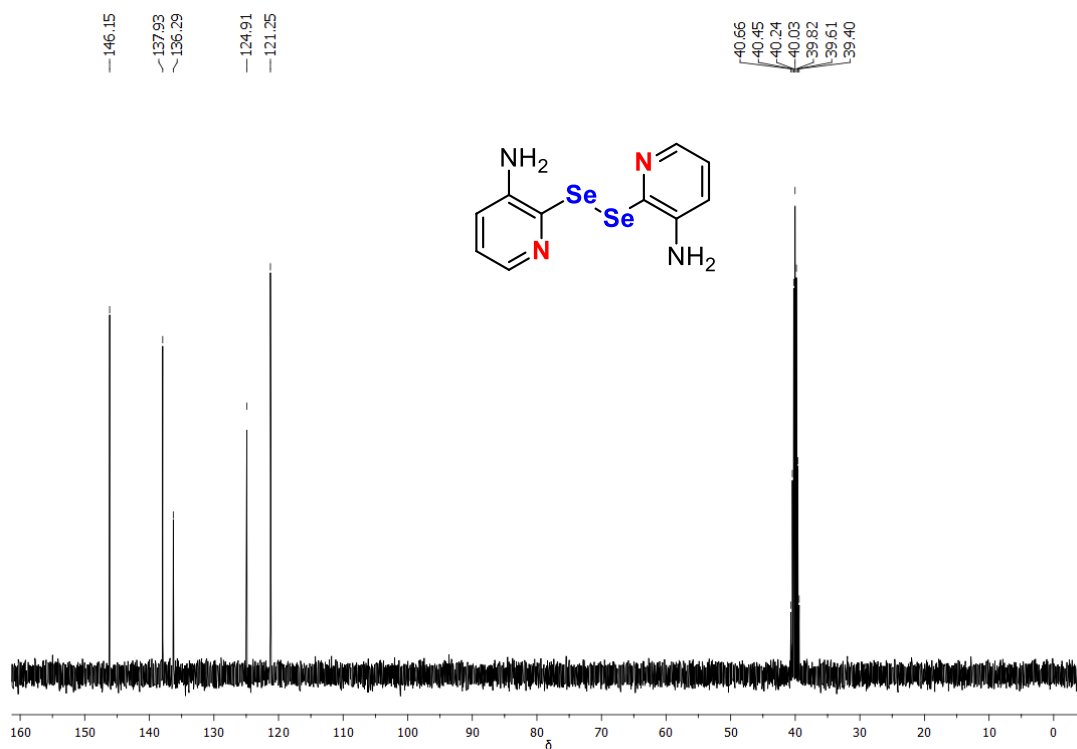
ZOU, Yu-Long; et al. **Journal of Molecular Structure**. 1205, 127584, 2020.

ANEXOS A – ESPECTROS DE RMN

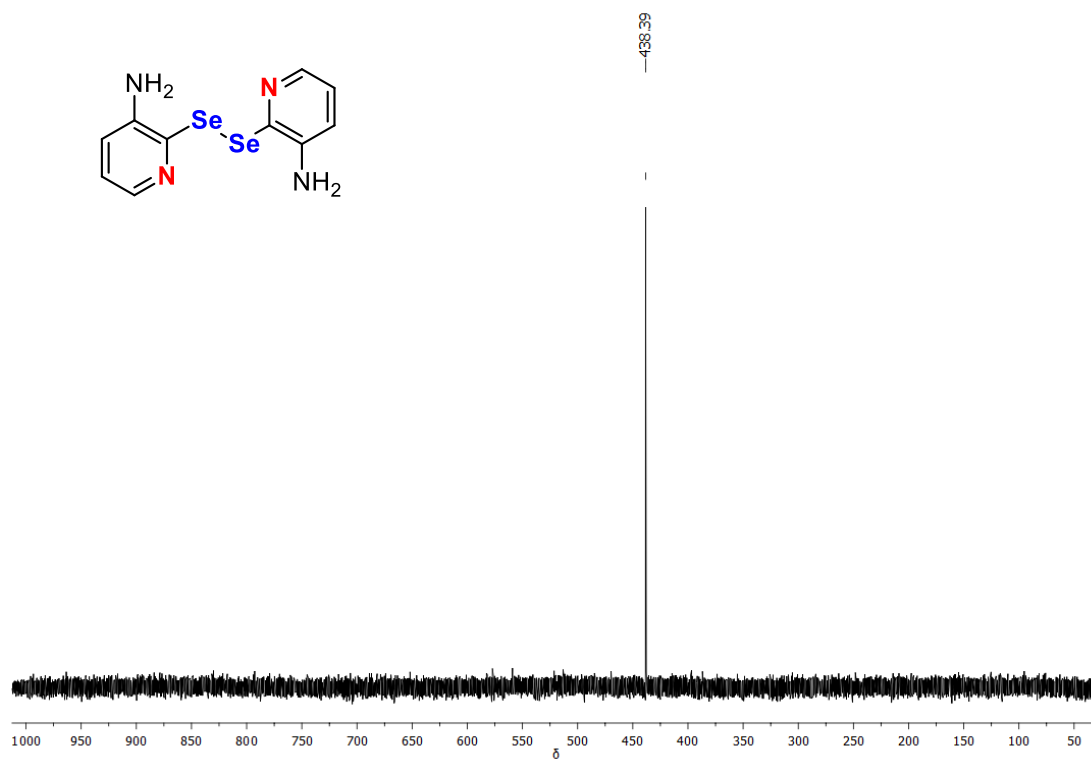
ANEXO A1 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) DO 1,2-BIS(3-AMINOPYRIDIN-2-IL)DISSELANO.



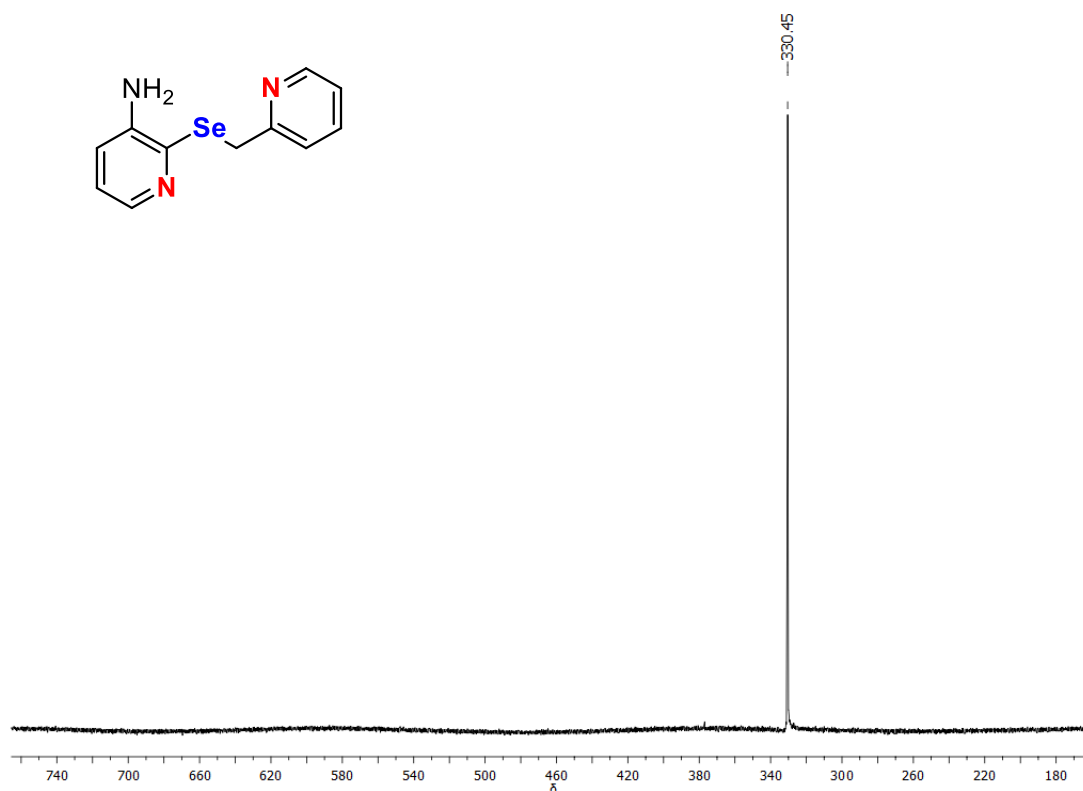
ANEXO A2 – ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) DO 1,2-BIS(3-AMINOPYRIDIN-2-IL)DISSELANO.



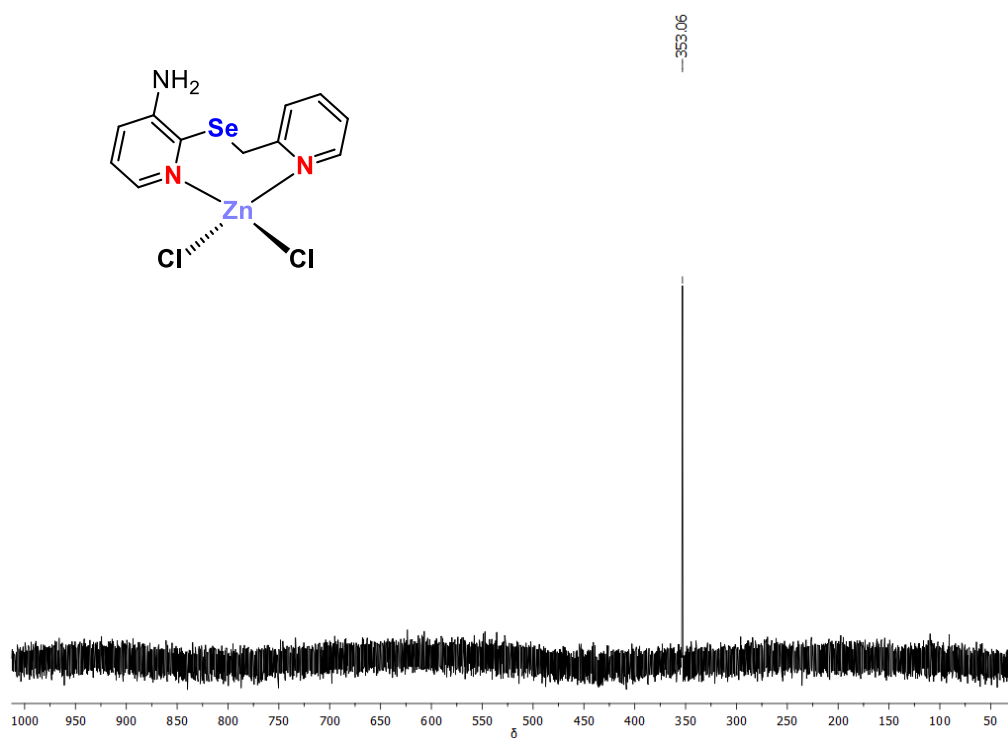
ANEXO A3 – ESPECTRO DE RMN DE ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) DO 1,2-BIS(3-AMINOPYRIDIN-2-IL)DISSELANO.



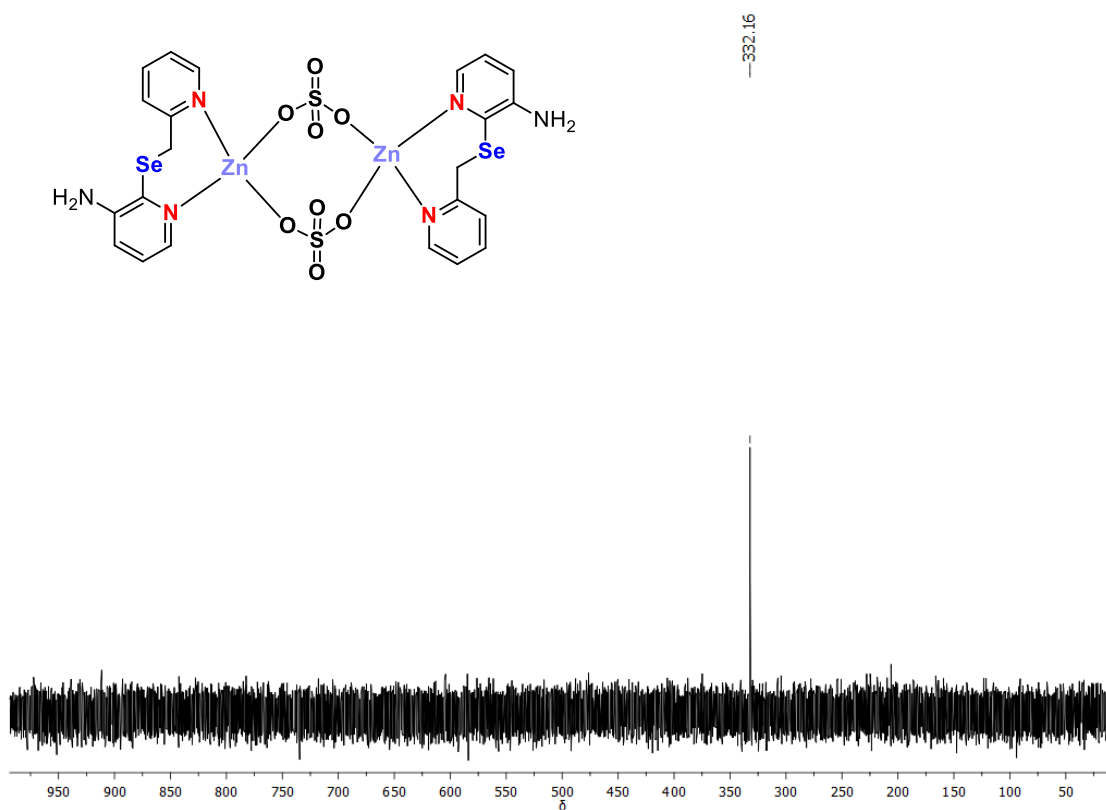
ANEXO A4 – ESPECTRO DE RMN ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3) DO LIGANTE L.



ANEXO A5 – ESPECTRO DE RMN DE ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) DO COMPLEXO 6.



ANEXO A6 – ESPECTRO DE RMN DE ^{77}Se (76 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) DO COMPLEXO 8.



ANEXOS B – TABELAS DE DADOS DE COLETA DE INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO E REFINAMENTO

Tabela 15 – Dados de coleta de intensidade de difração e refinamento dos complexos **1**, **2** e **3**.

	1	2	3
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ CoN ₃ Se	C ₁₁ H ₁₁ Br ₂ CoN ₃ Se	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ CuN ₃ Se
Massa molar (g·mol ⁻¹)	394,02	482,94	398,63
Temperatura (K)	296(2)	295,82	295(2)
Radiação; λ (Å)	Ag Kα; 0,56086	Ag Kα; 0,56086	Ag Kα; 0,56086
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Ortorrômico, <i>Pna</i> 2 ₁
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	7,6910(4)	8,3309(6)	13,8873(8)
b (Å)	7,7691(4)	12,1666(9)	12,4918(7)
c (Å)	12,7167(6)	14,2649(12)	7,9670(4)
α (°)	97,9940(10)	90	90
β (°)	91,522(2)	93,019(3)	90
γ (°)	112,2890(10)	90	90
Volume (Å ³)	693,63(6)	1443,87(19)	1382,09(13)
Z; densidade calculada (g·cm ⁻³)	2; 1,887	4; 2,222	4; 1,916
Coeficiente de abs. Linear (mm ⁻¹)	2,219	4,907	2,413
<i>F</i> (000)	386	916	780
Tamanho do cristal (mm)	0,390 x 0,191 x 0,117	0,161 x 0,076 x 0,048	0,433 x 0,245 x 0,124
Região de varredura angular θ (°)	2,416 a 23,639	2,256 a 23,701	2,393 a 23,640
Região de varredura dos índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Núm. de refl. coletados	55881	19972	41077
Núm. de refl. independentes [R(int)]	4226 [0,0427]	4433 [0,1132]	4120 [0,0578]
Integralidade da medida (%)	99,8	99,6	99,8
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,651 e 0,745	0,594 e 0,745	0,563 e 0,745
Dados/restrições/parâmetros	4226 / 3 / 171	4433 / 0 / 163	4120 / 188 / 172
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,087	0,910	1,080
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0556 wR ₂ = 0,1700	R ₁ = 0,0492 wR ₂ = 0,0978	R ₁ = 0,0364 wR ₂ = 0,0791
Índices <i>R</i> (todos os dados)'	R ₁ = 0,0661 wR ₂ = 0,1784	R ₁ = 0,1198 wR ₂ = 0,1227	R ₁ = 0,0508 wR ₂ = 0,0843
Densidade elet. Residual (e Å ⁻³)	1,699 e -1,379	0,535 e -0,571	0,397 e -0,448

'R = |F₀ - F_c| / |F₀|; wR₂ = [w(F₀² - F_c²)² / (wF₀²)]^{-1/2}

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16 – Dados de coleta de intensidade de difração e refinamento dos complexos **5**, **6** e **7**.

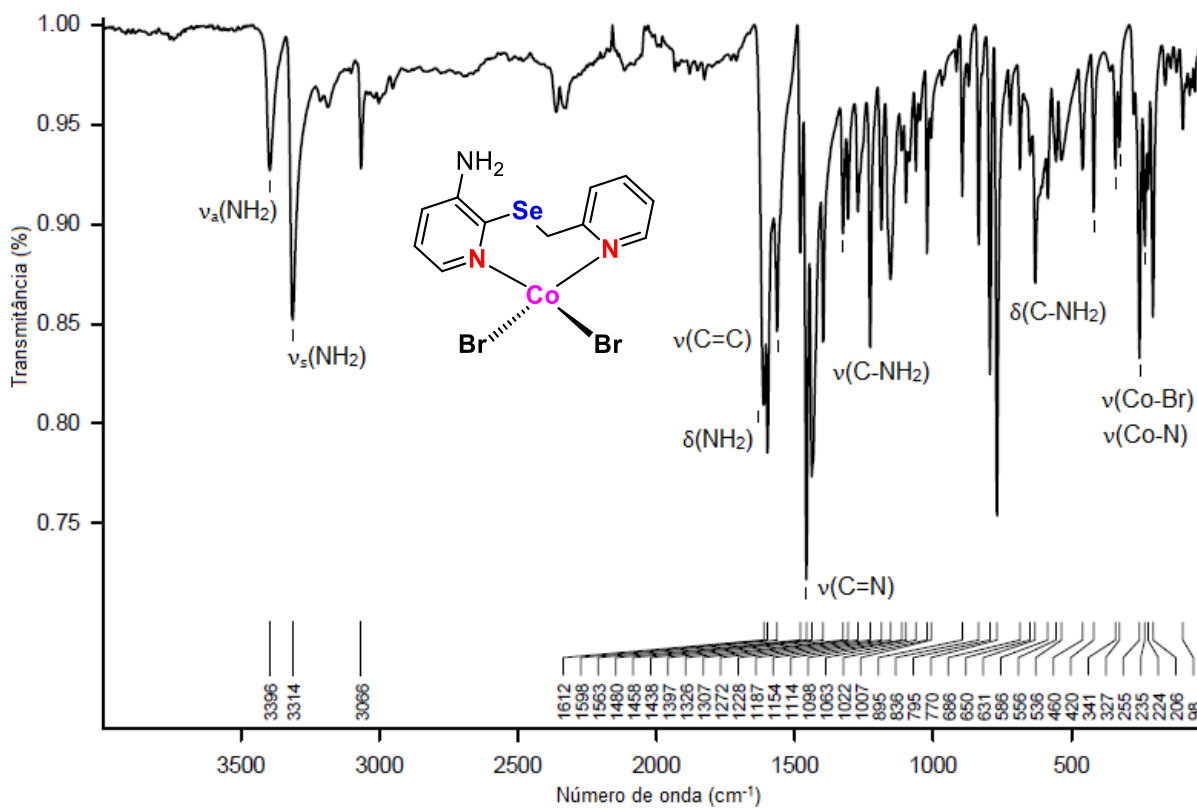
	5	6	7
Fórmula empírica	C ₂₂ H ₂₂ Cu ₂ I ₂ N ₆ Se ₂	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ SeZn	C ₂₄ H ₃₀ Cu ₂ N ₆ O ₁₂ S ₂ Se ₂
Massa molar (g·mol ⁻¹)	909,25	400,46	943,66
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	295,57
Radiação; λ (Å)	Cu Kα; 1,54178	Ag Kα; 0,56086	Ag Kα; 0,56086
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Triclínico, P $\bar{1}$	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	13,4021(6)	7,6948(8)	18,674(2)
b (Å)	14,4678(6)	7,7787(8)	8,9715(9)
c (Å)	13,7421(6)	12,7007(14)	22,390(2)
α (°)	90	98,027(3)	90
β (°)	91,266(2)	91,224(3)	110,418(3)
γ (°)	90	112,402(3)	90
Volume (Å ³)	2663,9(2)	693,64(13)	3515,4(6)
Z; densidade calculada (g·cm ⁻³)	4; 2,267	2; 1,917	4; 1,783
Coeficiente de abs. Linear (mm ⁻¹)	23,480	2,507	1,830
F(000)	1712	392	1180
Tamanho do cristal (mm)	0,105 x 0,100 x 0,057	0,171 x 0,116 x 0,077	0,104 x 0,102 x 0,045
Região de varredura angular θ (°)	4,498 a 72,669	2,267 a 23,568	4,656 a 47,296
Região de varredura dos índices	-16 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 17 -16 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -18 ≤ l ≤ 18	-26 ≤ h ≤ 26 -12 ≤ k ≤ 12 -31 ≤ l ≤ 31
Núm. de refl. coletados	15818	15957	33894
Núm. de refl. independentes [R(int)]	2618 [0,0567]	4192 [0,1096]	5371 [0,2382]
Integralidade da medida (%)	99,3	99,9	99,8
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,533 e 0,754	0,651 e 0,745	0,608 e 0,745
Dados/restrições/parâmetros	2618 / 0 / 156	4192 / 183 / 171	5371 / 5 / 228
Goodness-of-fit em F^2	1,081	1,026	1,088
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0801 wR ₂ = 0,2709	R ₁ = 0,0696 wR ₂ = 0,1655	R ₁ = 0,0993 wR ₂ = 0,2146
Índices R (todos os dados)'	R ₁ = 0,0859 wR ₂ = 0,2778	R ₁ = 0,1577 wR ₂ = 0,2011	R ₁ = 0,1886 wR ₂ = 0,2479
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	2,757 e -1,466	1,118 e -0,867	2,10 e -0,74

'R = $|F_0 - F_c| / |F_0|$; wR₂ = $[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_0^2]^{-1/2}$

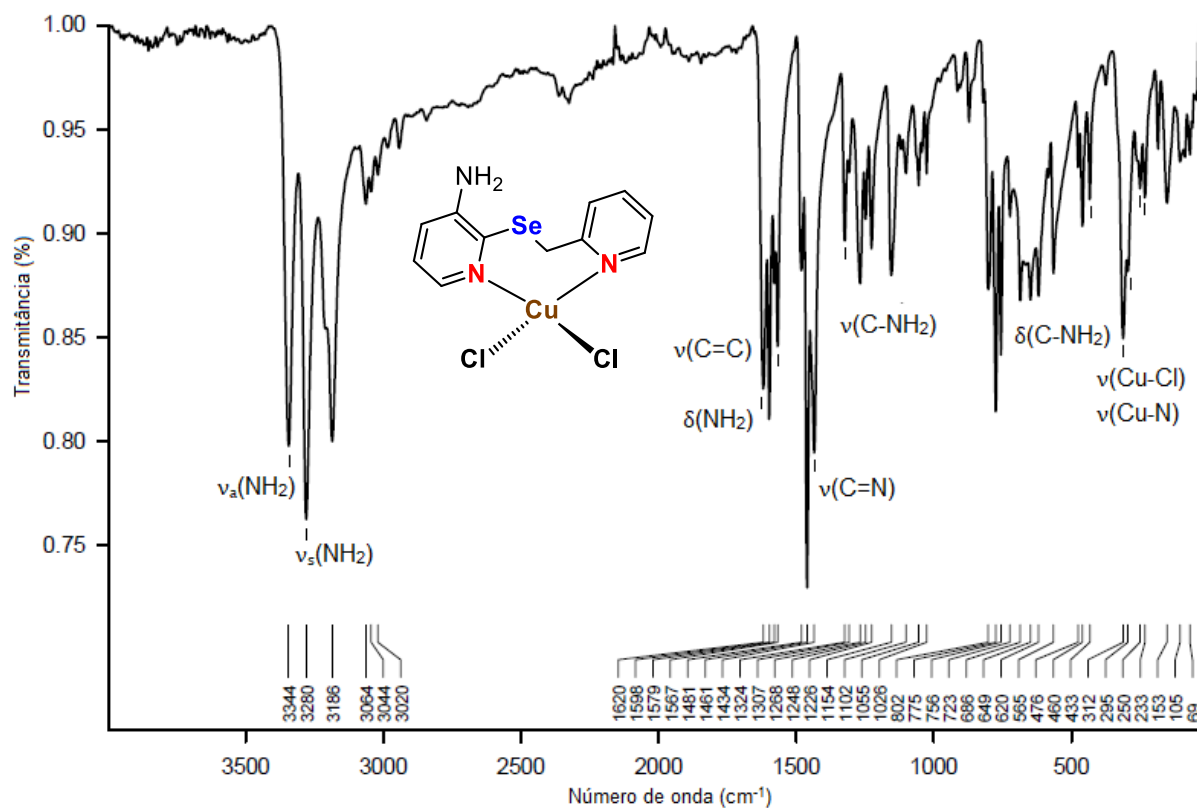
Fonte: Elaborada pelo autor.

ANEXOS C – ESPECTROS DE FT-IR

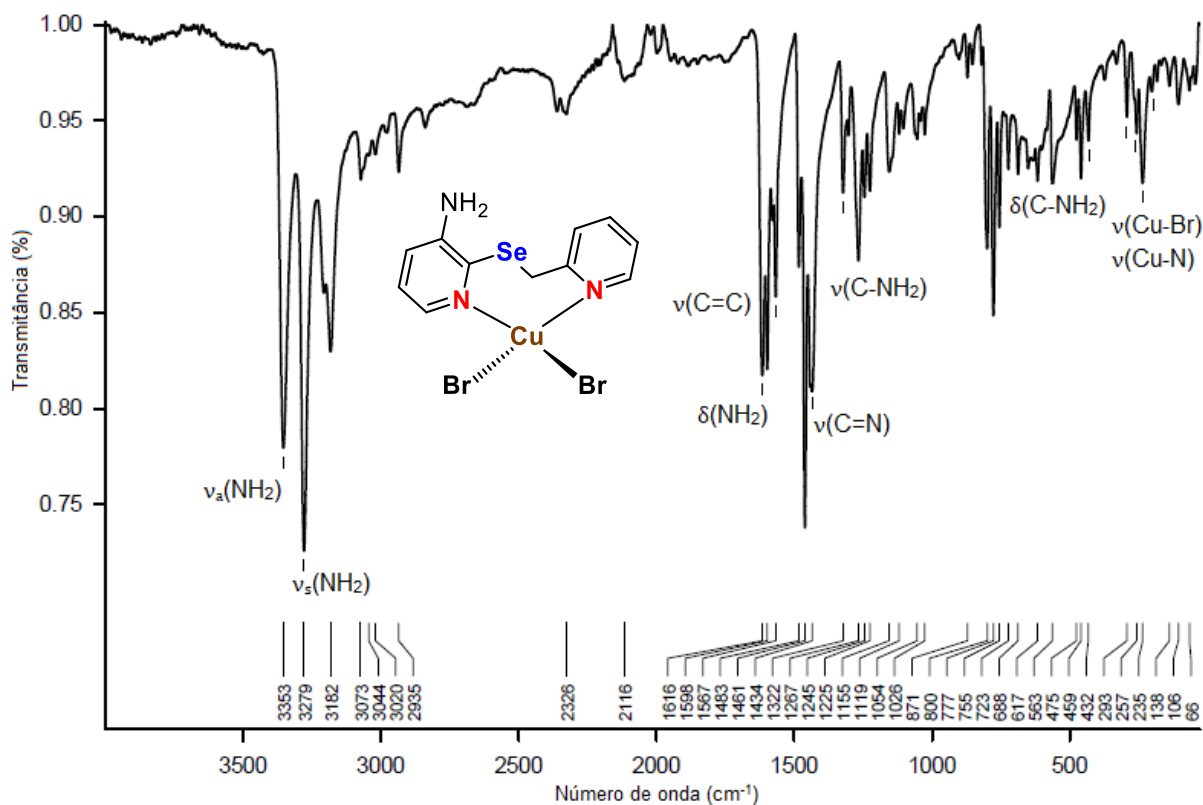
ANEXO C1 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 2.



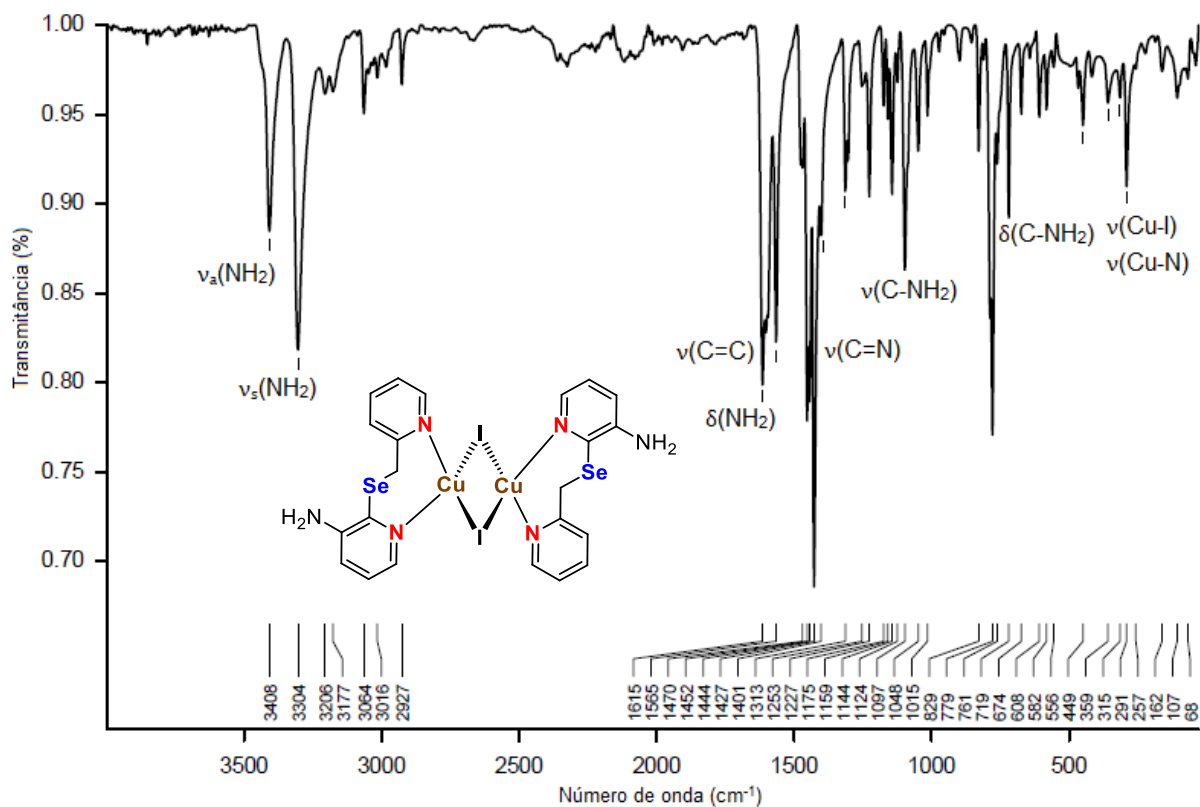
ANEXO C2 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 3.



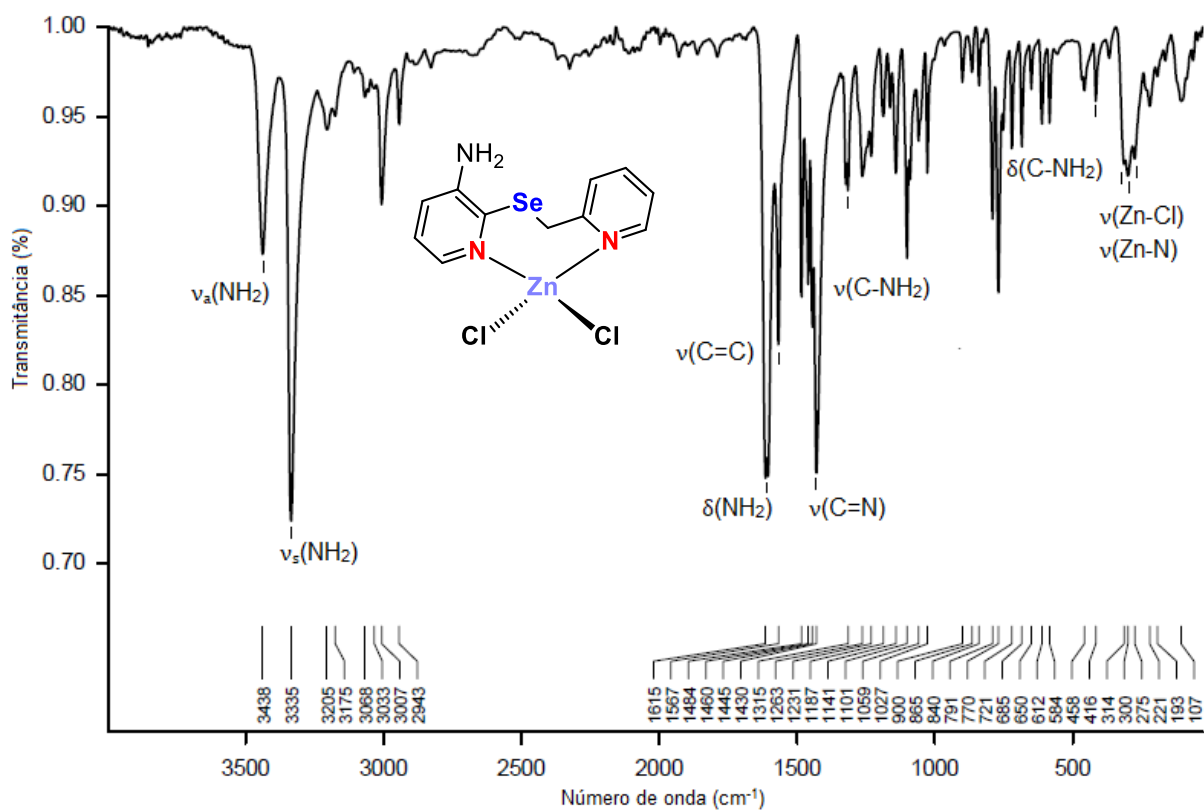
ANEXO C3 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 4.



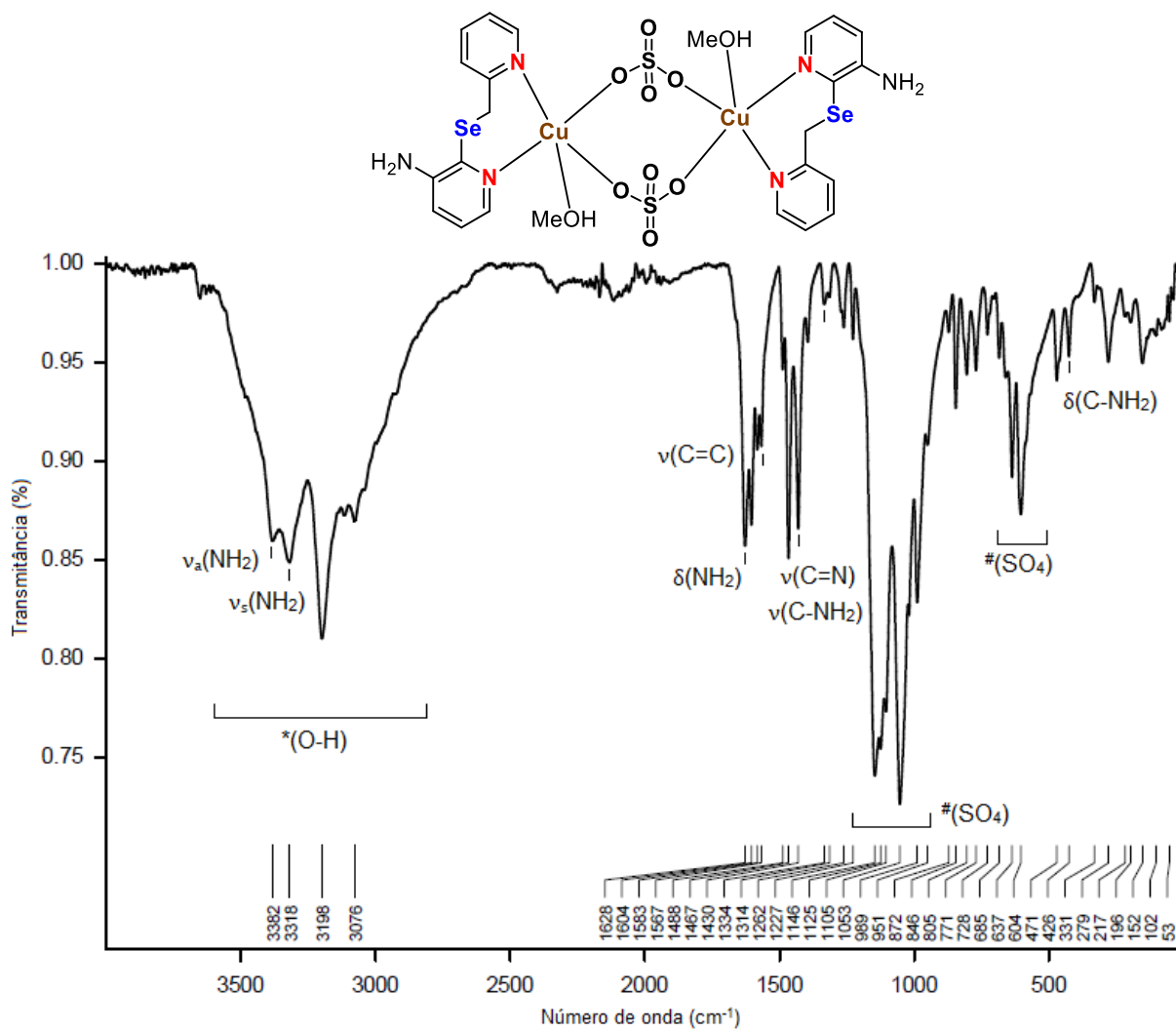
ANEXO C4 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 5.



ANEXO C5 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 6.



ANEXO C6 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 7.



ANEXO C7 – ESPECTRO DE FT-IR DO COMPLEXO 8

